碧口地块磁铁石英岩元素地球化学特征 及铜矿床成因^{*}

Element Geochemical Characteristics of Magnetite Quartzite and Its Implication to Copper Deposit Origin in Bikou Block

丁振举1姚书振1刘丛强2周宗桂1杨明国1

(1 中国地质大学资源学院,湖北 武汉 430074; 2 中国科学院地球化学研究所,贵州 贵阳 550002) Ding Zhenju¹, Yao Shuzhen¹, Liu Congqiang², Zhou Zonggui¹, Yang Mingguo¹

(1 Faculty of Earth Resources of China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, Guizhou, China)

摘 要 碧口地块筏子坝铜矿磁铁石英岩具有富铁、贫铝和低稀土含量特征, PAAS 标准化的稀土配分曲线 具有 LREE 亏损、明显 Eu 异常和程度不等的 Ce 异常, Y/Ho 比值在 22~47 之间。大多数样品同时出现明显的 Eu 正异常与 Ce 负异常,表明磁铁石英岩原岩是海底高温流体和海水对流混合沉积的产物。基于 Ce/Ce*与 Y/Ho 之间明显的负相关关系预测的古海水 Ce/Ce*比值在 0.546 左右,相当于现代远海到大陆边缘之间过渡位置上。基 于上述分析,推断碧口地块磁铁石英岩容矿的火山岩铜矿床为喷流沉积-改造型铜矿床。

关键词 磁铁石英岩 地球化学特征 铜矿床 成因 碧口地块小

碧口地块磁铁石英岩是铜矿床的直接容矿岩石,已发现的铜矿床(点)或矿化现象多与此有关。磁铁石英岩与铜矿之间 空间上的紧密依存关系,一定程度上也反映了二者在成因上可能存在某种联系。因此,对赋矿磁铁石英岩的成因研究,有助 于澄清铜矿床的成因认识,有利于本区铜矿成矿规律的深入研究。本文拟以筏子坝铜矿为例,通过对磁铁石英岩元素地球化 学组成及特征的研究,对磁铁石英岩及与其相关的铜矿成因作出进一步讨论。

1 地质概况

碧口群火山岩系构造的研究证明,区域主导构造面理相当于S₁或S₂(陶洪祥等,1993),目前呈单斜构造样式的碧口火山岩,是经历了强烈压扁、剪切作用构造置换的结果。磁铁石英岩相对周围岩石具有不同的变形特征,前者主要表现为相对刚性块体和弱变形,内部以发育脆性裂隙为特征,而后者以强构造片理化带出现,局部发育变质分异层及进一步变形形成的无根褶皱,主要表现为强的塑性变形特征。磁铁石英岩因相对能干性及相对弱变形的行为,使矿石组构受周围变形影响较弱。根据对筏子坝铜矿的研究,矿石可划分为块状、脉状、浸染状和条带状4种。其中块状矿石主要由黄铜矿组成,条带状矿石以含铜的黄铁矿为主,与纯的磁铁石英岩呈过渡关系,浸染状矿石一般发育在块状矿石的两侧,脉状矿石主要由脉状石英和黄铁矿组成,主要充填于磁铁石英岩内部裂隙中。根据野外和室内镜下鉴定,矿化明显的分为两期,即早期以条带状含铜黄铁矿为主的矿化期,晚期以脉状黄铜矿为代表的矿化期,其中与脉状黄铜矿共生的脉状石英Ar-Ar坪年龄给出(211.3±1.1) Ma,Ar-Ar等时线年龄给出(206±6.1)Ma,表明脉状石英-硫化物为典型的后生成矿产物。对磁铁石英岩的镜下观察发现,石英与磁铁矿相对集中形成的层理依稀可见,用粉晶所做的XRD分析,证明磁铁石英岩矿物主要由石英和铁的氧化物矿物组成。

2 样品及元素分析

经研磨、粉碎到 200 目的全岩样品,分别进行了常量、微量、稀土元素分析,其中常量元素分析采用化学滴定法,微量、稀土元素含量用高精度ICP-MS测试。对稀土的分析采用了改进的实验流程,即首先将样品经HF、HNO₃加热溶解、加HNO₃

^{*} 本文得到国土资源部"九五"地质科技攻关项目(No: 9502004)和科技部"九五"攀登计划预选项目(No: 95-预-39)联合资助 第一作者简介 丁振举,男,1965年生,博士,副教授,从事矿床学的研究与教学工作。

蒸干,后用 0.5 ml HCI、10 ml水溶解残渣和 40% NaOH(NaOH经Mg(OH)₂共沉淀提纯)调整溶液呈强碱性,再加入 5 ml 的三乙醇胺(络合Fe、Al等常量元素)加热至沸、冷却、过滤、沉淀浓缩稀土含量。用 1:1 的热HNO₃淋洗沉淀物,并对溶 液微热蒸至约 2 ml左右供ICP-MS测定。除Y之外的其它微量元素分析的熔样方法与传统方法相同,在此不再赘述。分析过 程中以Rh作内标,分析精度RSD <5%,相对误差 <10%,仪器型号为Finnigan MAT公司ELEMENT型高分辨率等离子质谱仪。

3 磁铁石英岩的元素地球化学组成特征及成因

3.1 常量元素组成

筏子坝磁铁石英岩SiO₂含量在 60%~90%之间, Fe₂O₃与FeO含量之和在 5.6%~39.39%之间,具有明显的富铁、贫铝和 极低的Al/(Al+Fe+Mn)比值(0.0001~0.035)特征,在Al-Fe-Mn三角图解中(图略)样品全部集中于Fe端员附近的热水沉 积区内,Al/(Al+Fe+Mn)比值都小于 0.03,与喷流成因的燧石或热水系统喷口附近的SiO₂堆积物比值接近,而明显小于页 岩和正常沉积硅岩的比值,指示筏子坝磁铁石英岩原岩可能为热水成因产物。



图 1 筏子坝铜矿磁铁石英岩稀土配分曲线 (PASS 为澳大利亚后太古代页岩)

3.2 稀土元素地球化学特征

筏子坝磁铁石英岩的稀土元素的含量较低,稀土总量 <10μg/g。PAAS标准化的稀土分布曲线(图1)有如下特征:所有 样品亏损轻稀土[(La/Sm)_N=0.102~0.646]],重稀土既有亏损型 [(Gd/Yb)_N=1.01~3.25]又有(Gd/Yb)_N=0.454~0.922)]。 除个别样品Ce为正异常之外,均显示负异常,同时样品的Eu均 显示程度不等的正异常,在总体上分别接近现代海底热水系统 喷口流体或现代大洋海水的分布型式(Taylor et al., 1985; Kinkhammer et al., 1994)。由于稀土元素具有类似的地球化学性 质与行为,岩石的稀土配分模式很少受成岩或成岩后地质地球 化学作用的影响。在某些特殊情况下,如当水/岩比很大且体系 的组成受流体缓冲控制的情况下,岩石的稀土元素配分可能会 发生明显的改变,但由于LREE相对HREE具有较大的离子半径, 在水-岩反应过程中岩石的LREE更易于被流体淋滤进入流体, 使被淋滤的岩石相对原岩趋向LREE的亏损,同时如果与岩石反

应的流体为还原性质,则当岩石的Eu³⁺将被还原为Eu²⁺时,因后者离子半径的增加、电荷数的减少,相比其它稀土元素更不 易被岩石吸附而可能被流体优先带出岩石,因而成岩后的流体/岩石的反应将会使岩石的Eu相对其它元素趋向亏损。同样如 果水-岩反应发生在氧化环境,则由于Ce³⁺被氧化成Ce⁴⁺而使岩石对Ce的吸附能力增强,流体对岩石的淋滤将使岩石Ce相对 其它元素趋向富集。换句话说,如果流体/岩石反应果真使岩石的稀土模式发生了改变,那么岩石的Eu正异常只能相对变小、 Ce负异常相对变弱,而不能使本身无Eu、Ce异常的岩石发育Eu正异常或Ce负异常。显然岩石较普遍的发育Eu正异常或Ce 负异常,并不是成岩后流体/岩石作用的结果,相反应是筏子坝磁铁石英岩本身特征的反映。

3.3 磁铁石英岩热水沉积属性

沉积岩的稀土组成一般来源于形成的溶液,而溶液的稀土一般由两部分组成,一部分作为溶解态存在于溶液中,另一部 分则呈吸附态寄存于悬浮颗粒表面,当有外来碎屑的机械混入时,还应考虑碎屑组分对沉积岩稀土组成的影响。在海相环境 中陆源碎屑一般主要沉淀在滨-浅海,虽有少部分物质可以沉淀在半深海-深海的位置,但由于陆源碎屑一般不具 Eu 正异常, 所以陆源碎屑混入磁铁石英岩的可能性比较小。由于溶液中悬浮颗粒/流体之间作用,并不改变溶液的总稀土组成,因而沉 积岩稀土组成应主要取决于其沉淀时溶液的稀土成分变化。Eu、Ce 作为两个变价元素,其异常分别仅出现于相对还原或氧 化的环境,二者的同时出现显然不单是由环境的氧化-还原条件变化引起的。在氧化条件下 Ce 由于价态变化可与相邻元素产 生分异而形成 Ce 异常,此时因为 Eu 并不发生价态改变,Eu 与相邻元素并不发生元素分异,因此氧化作用仅可以产生 Ce 的异常而不能产生 Eu 异常。同样的道理,还原作用可以使 Eu 通过与相邻元素的分异形成异常,但 Ce 则不能。因此 Eu 正 异常、Ce 负异常在磁铁石英岩中同时出现,唯一的可能就是磁铁石英岩原岩沉淀时两种不同性质的流体发生了混合作用, 即显示 Eu 正异常的流体和显示 Ce 负异常的流体混合。 溶液中Eu异常的产生与其主要以Eu²⁺存在有关。根据溶液中Eu²⁺/Eu³⁺氧化-还原平衡时f₀₂与温度、压力、pH值关系的研 究,f₀₂随温度的升高而快速增大,随pH值的变大而略有增加,随压力的增大略有下降,而在温度较高时Eu²⁺离子可以在相 对氧化的环境下存在(Bau,1991; Sverjensky,1984),显示温度对Eu²⁺/Eu³⁺平衡具有重要的控制作用,较高的流体温度有 利于Eu²⁺离子的存在。Eu正异常被认为与流体还原条件下Eu主要以Eu²⁺存在及热水系统岩石对Eu²⁺吸附相对相邻的三价稀 土离子较弱(Bau,1991)、与高温条件下Eu²⁺与Cl⁻的优先络合(Hass et al.,1995)或吸附与络合的共同作用(Bach et al.,1998) 有关,或者通过流体与岩石高温条件下的离子交换反应,使流体从反应的岩石或矿物中继承其富Eu特征有关(Kinkhammer et al.,1994)。虽然目前对流体产生Eu正异常的机制尚有不同的认识,但流体具有较高的温度是流体产生Eu正异常的重要条件。 现代海底热水系统流体的稀土元素组成调查也已表明,Eu正异常是海底高温热水系统流体的重要标志(Kinkhammer et al., 1994)。因此Eu正异常在磁铁石英岩的发育指示其形成与高温流体的参与有关。同时,对现代大洋海水稀土组成研究所揭示 出的明显Ce负异常特征,表明海水混入可能是磁铁石英岩发育Ce负异常的重要原因之一。因此磁铁石英岩同时发育Eu正异 常、Ce负异常应是较高温度的流体与海水对流混合作用的结果,原岩沉积即与不同流体在海底附近的混合有关。

4 磁铁石英岩 Y/Ho 值特征及古海水 Ce 异常

Y与Ho是电荷数相等、离子半径几乎一致的一对元素,具有非常类似的地球化学性质与行为,在地质地球化学作用过程中二者比值通常不发生明显的改变,因此由幔源或未经强烈分异的幔源衍生的碎屑岩大都表现出接近球粒陨石的Y/Ho比值特征(25~30)。近年来随着对流体元素地球化学行为研究的重视,初步结果已经显示出在硅酸盐体系适用的某些理论或定律,当被扩展到解释流体体系元素行为时受到了极大的限制,元素在流体体系与硅酸盐体系表现出不同的地球化学行为。如热液萤石的Y/Ho比值明显高于球粒陨石,而菱铁矿的Y/Ho比值低于球粒陨石,反映出以F⁻为主要阴离子的溶液中,Y与Ho表现出了不同的络合行为。现代海底黑烟囱流体的Y/Ho比值在28~30之间,与球粒陨石 比值接近,海水的Y/Ho比值远远高于球粒陨石,白烟囱及扩散流相对黑烟囱流体因具有较高的海水组分比例Y/Ho比值大于 30(Bau et al., 1998; Douville et al., 1999)。对铁氧化物研究也已证明,由于铁氧化物对稀土的吸附强度高于Y,使流体的稀 土被优先吸附,导致水成的铁氧化物和热液成因的铁氧化物Y/Ho比值分别低于海水或热水流体的比值(Bau et al., 1998, 1999)。这些事实说明流体的参与是导致元素地球化学行为发生改变及分异的重要原因。因此岩石的Y/Ho比值及其变化规律成为示踪有关流体性质及水岩作用特点的又一重要参数。

由于热水沉积物的稀土主要来源于与流体反应的岩石,因此热水沉积物的Y/Ho比值自然受源区岩石控制。同时从前面的讨论看出流体中占有势的阴离子种类、颗粒的吸附作用以及不同流体的混合等也是影响沉积物Y/Ho比值变化的因素。筏子坝磁铁石英岩的Y/Ho比值在22~47之间,围岩火山岩的Y/Ho比值为25~29(平均26.9),二者存在一定的偏差,说明形成磁铁石英岩的流体组成不完全受火山岩控制。由于磁铁石英岩主要由石英和铁的氧化物矿物组成,因此其Y/Ho比值分异不应与络合行为的差异有关。铁氧化物对流体稀土的优先吸附,可导致其Y/Ho比值减小,但除2个样品的Y/Ho比值小于25之外,其余都大于25,因此吸附作用也不可能是磁铁石英岩Y/Ho比值变化的主导因素。从上面讨论的磁铁石英岩Eu、Ce异常特征,已经证明磁铁石英岩为相对高温的流体与海水通过混合作用沉淀的产物,因此Y/Ho的变化也可能与混合作用有关。当两种流体发生混合时,沉淀出的铁氧化物一方面会继承流体的Y/Ho比值转征,同时颗粒表面发生的瞬时吸附又会导致其Y/Ho比值发生变化,也就是说铁氧化物的Y/Ho比值实质上受体系流体Y/Ho比值变化与吸附导致的Y/Ho比值变化的双重控制,铁氧化物的Y/Ho比值的变化实质上反映两个过程瞬时竞争的效应变化。

现代大洋海水具有明显的Ce负异常、高的Y/Ho比值,而海底黑烟囱流体具有弱的Ce负异常和近球粒陨石比值特征,当海水与黑烟囱流体发生二端员混合时,混合流体Ce/Ce*、Y/Ho比值将随海水组分的增加分别变小和变大,二者应呈负相关变化关系。由筏子坝磁铁石英岩Y/Ho与Ce/Ce*的关系(图 2)可以看出,二者存在着明显的负相关关系(相关系数为一0.634),反映铁氧化物沉淀过程中海水端员(具有高Y/Ho比值和小的Ce/Ce*比值)和热水流体(高Ce/Ce*比值和小Y/Ho比值)二端员比例的变化特征。由于铁氧化物对Ce⁴⁺的吸附强于其它的三价稀土离子,故对流体的吸附将降低铁氧化物的Ce负异常强度(Ce/Ce*值变大),具有弱Ce负异常或正异常的样品可能与此有关。因为Y/Ho比值变化与环境的氧化还原条件变化关系不大,且成岩及成岩后地质地球化学作用不会明显改变岩石的比值特征,因此可借助于上述关系来预测铁氧化

第21卷 增刊

物沉淀时与海水端员最接近 Ce/Ce*。将筏子坝磁铁石英岩 Y/Ho 比值的最大值 47.3 代入回归方程,可以得出对应的 Ce/Ce*=0.546,该值可以代表氧化物沉淀场所周围古海水 Ce/Ce*比值的上限,该值介于远洋海与陆缘海海水 Ce 异常值 之间,反映处于二者过渡的位置上。

5 结 论

碧口地块铜矿床赋矿磁铁石英岩原岩为古海底热水喷流 沉积岩,其沉淀过程受古海底热水流体与海水的混合控制, 形成于大陆边缘与远洋海盆过渡位置上。基于磁铁石英岩的 上述研究结论,可以断定碧口地块火山岩硫化物矿床曾经历 过海底火山热液喷流沉积成矿过程,矿床应属喷流沉积-改造 型矿床。



图 2 筏子坝铜矿磁铁石英岩 Y/Ho 与 Ce/Ce*协变关系



陶洪祥,何恢亚,王全庆,等.1993. 杨子板块北缘构造演化史. 西安:西北大学出版社.

- Bach W, Irber W. 1998. Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex: evidence from geochemical data and leaching experiments. Chemical Geology, 151:309~326.
- Bau M, Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atllantic Ridge: implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. Chemical Geology, 155: 77~90.
- Bau M, Usui A, Pracejus B et al. 1998. Geochemistry of low-temperature water-rock interaction: evidence from natural waters, andesite, and iron-oxyhydroxide precipitates at Nishiki-numa iron-spring, Hokkaido, Japan. Chemical Geology, 151: 293-307.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of the oxidation state of europium. Chemical Geology, 93: 219~230.
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L et al. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. Geochim Cosmochim Acta, 63(5): 627~643.
- Hass J R, Shock E L, Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperature. Geochim Cosmochim Acta, 59(21): 4329~4350.
- Kinkhammer G P, Elderfield , Edmond J M et al. 1994. Geochemical implications of rare element patterns in hydrothermal fluid from mid-ocean ridges. Geochim Cosmochim Acta, 58(23): 5105~5113.

Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. Earth Planet Sci Lett, 67: 70~78.

Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: its composition and evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publications.