

马坑铁矿床稀土元素地球化学研究

葛朝华 韩 发

(中国地质科学院矿床地质研究所)

引 言

七十年代以来,许多研究者对马坑铁矿进行过深入的研究。关于该矿床的形成机制,特别是含矿建造中一套中一基性岩石和矿体底板岩石的成因,以及矿石的形成方式等问题,曾引起研究者们的特别关注,并开展了热烈讨论。笔者曾对该矿床的地质-地球化学特征进行了较为详细的研究,并指出它是与石炭纪海底火山活动有关的喷气-热液沉积矿床,成矿流体来源于地热对流海水与玄武岩的反应^{[1][2][3]}。本文是上述研究的继续和深入,目的在于为该矿床的海底热液沉积成因模式提供进一步证据。

本文对含矿建造中的玄武岩、矿体底板交代岩、磁铁矿矿石以及矿床邻近的花岗岩、下石炭统林地组石英砂岩等共十件样品的稀土元素组成特征进行了研究。样品的稀土元素分析采用中子活化、放射性化学分离、能谱分析技术,分析精度最大误差小于20%。有关分析技术的详细内容另见专文报导。进行稀土元素标准化的球粒陨石稀土元素组成,采用赫尔曼(1971) 22个样品的平均值^①(ppm): La—0.32, Ce—0.94, Pr—0.12, Nd—0.60, Sm—0.20, Eu—0.073, Gd—0.31, Tb—0.050, Dy—0.31, Ho—0.073, Er—0.21, Tm—0.033, Yb—0.19, Lu—0.031。

一、样品的地质产状及其特征

马坑铁矿含矿建造自上而下划分为:(1)碳酸盐岩-安山岩,(2)碳酸盐岩-玄武岩-钙质铁矿(小矿体),(3)玄武岩-硅质铁矿(主矿体),(4)玄武岩及其交代岩等四个组合。其时代为下石炭世末期到下二叠世早期。分析样品的采集位置及它们的简要特征见表1。分析样品的主元素化学成分列于表2。

二、稀土元素分析结果及其地球化学研究

稀土元素分析结果及某些参数见表3。经球粒陨石标准化的稀土元素组成型式分别绘于图1、2、3、4。

① 袁忠信,1981年,“稀土元素及其在岩石成因研究上的应用简介”。

样品位置及主要特征

表 1

样号	名 称	位 置	简 要 特 征
M ₁	次闪石玄武岩	第四组合, CK44—154.4米	主要由普通角闪石(含量50—65%)和斜长石(含钙长石分子数50—68%, 含量35—45%)组成,辉石只呈残留体见于角闪石核部,副矿物为磷灰石和 钛铁矿(已蚀变为白钛石)。不见橄榄石和磁铁矿。似斑状、嵌晶含长结构
M ₂	次闪石玄武岩	第三组合, CK606—668米	
M ₅	黑云母钾长石岩	第四组合, CK606—701.5米 CK637—637.5米	主要由黑云母和钾长石组成,含少量石英,残留大量绢云母,有时可见 绢云母化斜长石的晶体轮廓。含磷灰石和白钛石。具细粒变晶结构
M ₈	黑云母钾长石岩		
M ₉	石英钾长石岩	第四组合, CK637—697米	主要由石英和钾长石组成,含少量黑云母,局部残留少量绢云母。含磷 灰石和白钛石。具特有的“眼球状”交代结构,即形状各异的石英位于中 心,周围环绕着细晶钾长石。具交代变晶结构
M ₁₁	石英岩	第四组合, CK637—607米	除含少量钾长石外,几乎全部由石英组成。呈花岗变晶结构
M ₁₅	石英—磁铁矿	第三组合, CK607—676米	主要由石英和磁铁矿组成,不含碎屑矿物。具完好的条纹、条带状构造, 有时可见显微蠕状结构
M ₂₁	方解石—磁铁矿	第二组合, CK591—489米	由方解石和磁铁矿组成,具完好的条带状构造
M ₁₈	石英砂岩	林地村	主要由石英组成,胶结物为泥质。砂状结构,有时含砾
M ₂₀	正长石花岗岩	营舟岩体	主要由正长石、石英和更钠长石组成,含少量黑云母,副矿物以磁铁矿为主

样品主要元素化学成分(重量%)

表 2

样 品	M ₁ 次闪石 玄武岩	M ₂ 次闪石 玄武岩	M ₈ 黑云母钾 长石岩	M ₅ 黑云母钾 长石岩	M ₉ 石英钾 长石岩	M ₁₁ 石英岩	M ₁₅ 石英-磁铁 矿矿石	M ₂₁ 方解石-磁 铁铁矿石	M ₁₈ 石英砂岩	M ₂₀ 正长石 花岗岩
SiO ₂	48.59	49.74	55.30	57.57	75.44	96.82	7.81	6.49	93.86	74.29
TiO ₂	1.64	1.55	0.85	0.77	0.54	0.04	0.04	0.03	0.24	0.15
Al ₂ O ₃	13.52	13.47	19.03	22.58	10.08	1.36	0.57	0.22	2.43	12.89
Fe ₂ O ₃	1.54	2.08	2.24	1.10	0.53	0.06	61.09	46.31	1.01	1.17
FeO	11.20	8.67	7.10	2.85	2.02	0.14	28.25	19.41	0.48	0.91
MnO	0.30	0.53	0.16	0.08	0.11	0.01	0.28	1.56	0.02	0.04
MgO	7.71	7.42	1.17	1.27	2.19	0.04	0.30	6.10	0.28	0.47
CaO	10.11	9.72	0.64	0.51	1.02	0.03	0.98	8.65	0.04	1.24
Na ₂ O	1.83	2.13	4.04	1.12	1.92	0.03			0.04	3.44
K ₂ O	0.99	1.85	7.28	9.11	4.32	0.82			0.35	5.44
P ₂ O ₅	0.13	0.07	0.14	0.02	0.20	0.06			0.03	0.04
H ₂ O ⁺	1.21	1.48	1.71		1.18	0.10		1.50	0.65	0.58
H ₂ O ⁻			0.11		0.30	0.05		0.54	0.11	0.17
CO ₂		0.55						8.59		
ZnO							0.04	0.06		
灼 减		0.58		3.03						0.31
合 计	98.77	99.84	99.77	100.01	99.85	99.56	99.36	99.46	99.54	101.28

1. 玄武岩的稀土元素地球化学

马坑铁矿区的玄武岩, 主要分布于主矿体下盘, 其次产于主矿体之中。在主矿体之中的玄武岩与石英-磁铁矿层相间产出。在碳酸盐岩石中只见一层玄武岩。应区的玄武岩至少遭受过两次蚀变交代作用, 早期为普遍发育的次闪石化, 晚期为强烈的钾、硅质交代。蚀变作用致使能采到的最新鲜玄武岩样品也只不过是次闪石玄武岩, 并且伴有程度不同的绢云母化。尽管如此, 它们的主元素化学成分和稀土元素组成都与大洋脊玄武岩极其相似。

样品稀土元素组成(ppm)

表 3

	M ₁	M ₂	M ₃	M ₅	M ₆	M ₁₁	M ₁₅	M ₂₁	M ₁₈	M ₂₀
La	5.9	4.59	26	34	14.2	0.86	0.87	0.13	11	22.3
Ce	15.6	12.2	44	62	28	1.75	1.8	0.32	24	50
Pr	1.58	1.2	4.2	6.9	2.8	0.15	0.22	0.040	2.7	5.1
Nd	8.0	6.7	17.8	27	13	0.75	1.1	0.15	8.5	22.3
Sm	2.56	2.79	3.4	5.1	2.5	0.15	0.53	0.031	1.5	3.54
Eu	0.76	0.92	0.67	0.70	0.50	0.034	0.033	0.0059	0.14	0.589
Gd	3.65	3.0	2.2	2.6	2.1	0.13	0.47	未测出	1.0	5.0
Tb	0.55	0.50	0.44	0.40	0.29	0.018	0.065	0.0047	0.14	0.51
Ho	0.89	0.96	0.52	0.45	0.325	0.023	0.0867	0.0060	0.18	0.80
Er	2.07	2.18	1.4	1.6	0.849	未测	0.21	0.020	0.50	2.3
Tm	0.33	0.28	未测	未测	未测	未测	0.037	未测	0.068	未测
Yb	1.7	2.0	1.36	1.6	0.818	0.067	0.24	0.016	0.35	2.04
Lu	0.332	0.28	0.21	0.21	0.13	0.012	0.031	0.0030	0.054	0.31
ΣREE*	47.5	41.2	104.9	145	67.3	4.1	5.9	0.78	51	118.4
ΣLa—Eu	2.62	2.22	10.89	14.58	9.73	8.41	2.86	6.72	15.37	7.11
ΣGd—Lu	3.47	2.30	19.12	21.25	17.36	12.84	3.22	8.13	31.43	10.93
La/Yb	0.32	0.42	0.19	0.19	0.19	0.20	0.32	0.21	0.18	0.16
Sm/Nd	0.85	1.07	0.76	0.57	0.71	0.80	0.47	0.64	0.36	0.48

* 稀土元素总量中的Dy及部分样品的Tm、Er含量用内插法求得。

马坑玄武岩的 Rb-Sr 等时线同位素地质年龄为 364 ± 46 百万年, $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.7097 \pm 0.0017$ 。马坑玄武岩主元素分析数据(15个样品平均)除 K_2O 略有偏高外, 与大洋玄武岩平均值极其相似^[3]。在 P_2O_5 - TiO_2 关系图解中, 除一个样品偏离外, 其余14个样品均落在大洋脊玄武岩区(图5)。 K_2O 的偏高是绢云母化引起的。在玄武岩与海水相互作用引起岩石蚀变的同时, 也造成了 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值的增高。

马坑玄武岩的稀土元素组成型式与大洋脊玄武岩相似, 而与大陆玄武岩有显著的差别(图1)。与大洋脊玄武岩相比, La、Ce 有所抬高, 这与岩石遭受蚀变有关。G. 汤姆森(1973)在研究南太平洋深海玄武岩时发现, 受低温蚀变的玄武岩不但主元素和某些痕量元素有较大变化, 稀土元素也发生一些变化, 最明显的变化是蚀变部分与新鲜部分相比 La、Ce 可以增高0.5—10倍^[8]。这一现象从岩石的矿物成分变化也很容易加以解释。大量的研究表明, 玄武岩中辉石与角闪石对轻、重稀土元素的富集能力有较大差别, 角闪石相对辉石更易富集 La、Ce。

Sm/Nd 比值是反映物质来源的一个重要参数。地球的初始比为0.308, 球粒陨石为0.319, 大洋玄武岩为0.234—0.425, 而来源于壳层的花岗岩类岩石及各类沉积岩一般远小于0.3。

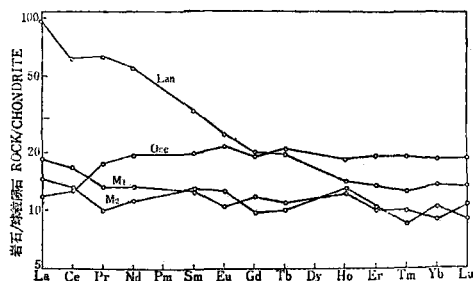


图 1 马坑玄武岩稀土元素组成型式与世界大洋、大陆玄武岩对照

M₁、M₂—马坑次闪石玄武岩；Oce—大洋脊 拉斑玄武岩（12个样平均，据 F. A. 弗雷等，1968）；Lan—大陆拉斑玄武岩（282个样平均，据 F. A. 弗雷等）⁽⁶⁾

Fig. 1. Diagram contrasting chondrite normalized REE patterns of Makeng basalts with those of oceanic and continental basalts. M₁, M₂—subamphibole basalts from Makeng; Oce—Ocean ridge tholeiites (averages of 12 samples); Lan—continental tholeiites (averages of 282 samples).

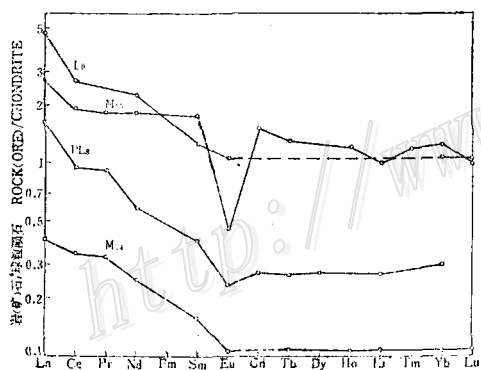


图 3 马坑铁矿石的稀土元素组成型式与某些显生宙铁建造及灰岩对照

M₁₅—石英-磁铁矿矿石；M₂₁—方解石-磁铁矿矿石；L₉—加拿大硅酸盐-碳酸盐相铁建造（据 B. J. 弗赖尔，1977）；PL₈—澳大利亚坎宁盆地石炭纪灰岩（据 W. B. 南斯等，1976）

Fig. 3. Diagram contrasting chondrite normalized REE patterns of iron formation from Makeng with those of Phanerozoic iron formation and limestone.

M₁₅—quartz-magnetite ore; M₂₁—calcite-magnetite ore; L₉—iron formation of silicate-carbonate facies from Canada; PL₈—Carboniferous limestone from Canning basin, Australia.

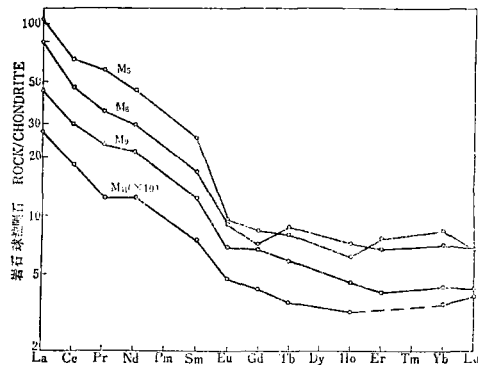


图 2 马坑钾、硅质交代岩石的稀土元素组成型式

M₅、M₆—黑云母钾长石岩；M₉—石英钾长石岩；M₁₁—石英岩

Fig. 2. Chondrite normalized REE Patterns of the potassium and siliceous metasomatic rocks from Makeng.

M₅, M₆—biotite potassium feldspar rock; M₉—quartz potassium feldspar rock; M₁₁—quartzite.

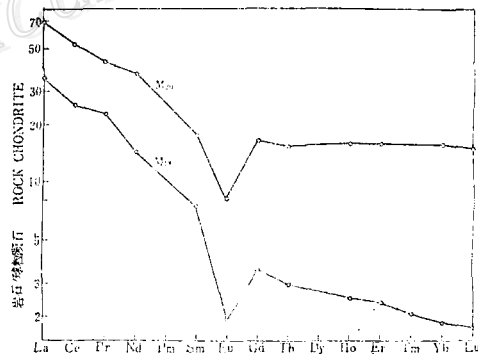


图 4 马坑花岗岩和石英砂岩的稀土元素组成型式

M₁₈—石英砂岩；M₂₀—正长石花岗岩

Fig. 4. Chondrite-normalized REE patterns of granite and quartzose sandstone from Makeng.

M₁₈—quartzose sandstone; M₂₀—orthoclase granite.

马坑两个玄武岩样品的Sm/Nd比值分别为0.32和0.42,说明它们来源于地幔。

2. 钾、硅质交代岩的稀土元素地球化学

在马坑铁矿主矿体之下,厚度达350米以上的一套富钾和富硅质岩石,以往人们一直把它与区域地层中的下石炭统林地组砂砾岩、砂岩、粉砂岩等同对待。笔者对这套岩石的一系列宏观及微观地质地球化学特征进行过较广泛的研究^[3],指出这套岩石并非林地组沉积岩,而是由以玄武岩为主的中—基性火山岩经富钾硅质溶液交代而成的交代岩石。其典型化的交代柱结构从原岩到交代中心分别为:次闪石玄武岩—绿泥石绢云母岩—黑云母(石英)钾长石岩—石英钾长石岩—石英岩。从另外一个角度来看,也可以说钾质交代作用在先,硅质交代叠加在钾质交代岩之上。

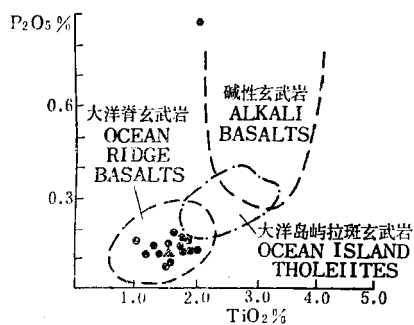


图5 区分不同类型玄武岩的 P_2O_5 - TiO_2 图解
(据J. M. 罗德斯, 1973)^[7]

圆点为马坑玄武岩样品, 三角为马坑15个玄武岩样品平均

Fig. 5. P_2O_5 - TiO_2 diagram differentiating various basalts.
basalts from Makeng; Δ average of 15 basalts from Makeng.

相对于次闪石玄武岩各类交代岩石主

元素化学成分变化(g/100cm³) 表4

	M_8	M_5	M_9	M_{11}
SiO_2	+ 8.85	+ 15.24	+ 61.66	+ 105.14
TiO_2	- 2.75	- 3.00	- 3.74	- 5.20
Al_2O_3	+ 13.40	+ 23.93	- 14.52	- 40.11
Fe_2O_3	+ 1.76	- 1.69	- 3.45	- 4.83
FeO	- 43.64	- 27.74	- 34.43	- 35.91
MnO	- 0.48	- 0.72	- 0.64	- 0.93
MgO	- 21.48	- 21.18	- 18.61	- 24.88
CaO	- 30.85	- 31.24	- 29.81	- 32.69
Na_2O	+ 6.23	- 2.56	- 0.35	- 5.84
K_2O	+ 18.70	+ 24.13	+ 9.36	- 0.96
P_2O_5	0	- 0.36	+ 0.16	- 0.26
H_2O	+ 1.56	+ 5.19	+ 0.39	- 3.49

+ 为带人, - 为带出

在强烈渗滤交代作用条件下,大多数元素是充分活动组分。因而导致交代岩的主元素化学成分变化甚大。从23个分析结果看, SiO_2 的含量从51.78%连续变化到96.82%^[3]。主元素化学成分变化见表4。从表4不难看出,钾质交代带入大量的 K_2O 、 Al_2O_3 和 H_2O ,硅质交代主要带入 SiO_2 ,其它元素遭到淋滤。

伴随主元素变化,稀土元素的丰度及其组成型式发生很大变化(表3、图2)。钾质交代过程稀土元素丰度增高(从44ppm增至145ppm),且以富集轻稀土元素为特征,重稀土元素微受淋失。前已述及,硅质交代只是钾质交代岩的硅化过程,稀土元素随主元素的大量淋失也一起被淋失,即随着硅化强度的增强,稀土元素丰度急剧下降(样品 M_{41} 仅含4ppm)。尽管交代作用类型和强度不同引起了主元素化学成分的多变,但稀土元素组成型式却非常一致。这说明它们的来源和成因是一致的。

交代岩稀土元素组成的特征主要受原岩的稀土元素组成,交代溶液的稀土元素组成,交代岩的矿物组成,以及交代过程的物理化学条件等因素控制。马坑钾质交代岩富集轻稀土元素的原因是很清楚的。一方面是来源于壳层富集轻稀土元素的富钾的硅质交代溶液,另一方面钾质交代岩的主要组成矿物是黑云母、绢云母、钾长石,它们都是易于富集轻稀土元素的

矿物。众所周知,在云母类矿物中,稀土元素最易取代12配位的阳离子,而镧系收缩又引起轻稀土元素离子半径大于重稀土元素,因而使轻稀土元素较之重稀土元素更易被云母类矿物所富集。同时相对于交代原岩来讲,钾长石较之基性斜长石也更易富集轻稀土元素。马坑四个交代岩样品的Sm/Nd比值为0.19—0.20,与玄武岩相比有明显降低,正说明是遭到了壳层稀土元素混染的结果。

这组交代岩石的稀土元素组成型式与林地组沉积砂岩有明显不同,后者有明显的Eu负异常。这说明它们的成因有本质上的差异。 M_{11} 与 M_{18} 的主元素化学基本相似,但它们的稀土元素丰度相差之大,以及某些参数的明显不同,都反应其形成环境有显著差别。

3. 铁矿石的稀土元素地球化学

马坑铁矿床的矿体由上、下两部分组成。下部称主矿体,呈层状纵贯全矿区,连续延伸达数公里。主矿体由石英-磁铁矿层和玄武岩相间组成。上部为小矿体,由数层断续出现的似层状、透镜状矿体组成,主要矿石类型为方解石-磁铁矿、透辉石-磁铁矿、萤石-磁铁矿。矿体与围岩整合接触。各类矿石均发育具韵律性特征的条纹、条带状构造。石英-磁铁矿和萤石-磁铁矿矿石中可见磁铁矿的显微鲕粒结构。主矿体矿石的Rb-Sr等时线同位素地质年龄为 346 ± 68 百万年, $Sr^{87}/Sr^{86} = 0.7060 \pm 0.0032$ 。

两个矿石样品的稀土元素组成型式见图3。它们之间存在较大差别,石英-磁铁矿的稀土元素组成型式具明显的Eu负异常,但轻、重稀土元素没有发生明显的分馏, $\Sigma La-Eu/\Sigma Gd-Lu$ 比值为2.86,与本区玄武岩一致。而方解石-磁铁矿的Eu负异常则不明显,但却显著富集轻稀土元素, $\Sigma La-Eu/\Sigma Gd-Lu$ 比值为6.72,远大于石英-磁铁矿。

有关影响化学沉积成因铁矿石稀土元素组成型式的因素,很多学者都进行过研究。B. J. 弗赖尔(1977)强调铁建造Eu的行为表现出时间的依从性,指出太古代的化学沉积物均有Eu正异常,而晚元古代和显生宙则表现出他们与同时期沉积碎屑物有同样大小的Eu亏损^[9]。J. L. 小格拉夫(1978)认为,铁建造的稀土元素组成型式与铁源溶液稀土元素组成,同期海水稀土元素组成及其与溶液的混合程度,铁建造的矿物组分以及形成过程等因素有关^[10]。笔者赞同他们的认识,并认为起决定作用的因素是成矿流体的稀土元素组成及进入沉积环境后介质的物理化学条件。

马坑铁矿两个铁矿石样品的稀土元素浓度低,一是它们均为化学沉积物没有碎屑物的混入,另外是铁矿石本身不含可富集稀土元素的铝硅酸盐矿物。方解石-磁铁矿的稀土元素丰度更低的原因,可能是它在萤石-磁铁矿、透辉石-磁铁矿沉淀之后,演化到最晚阶段稀土元素已大量消耗而造成的。

石英-磁铁矿除具明显的Eu负异常外,其稀土元素组成型式与玄武岩极其相似,只不过是丰度稍低而已。 La/Yb 比值为3.22, Sm/Nd 比值为0.32,与玄武岩相同。这表明它与玄武岩有密切的成因联系。从地质产状上看,石英-磁铁矿只严格产于玄武岩层之间,整个主矿体中没有陆源的物质。Eu负异常的出现是由当时沉积环境的物理化学条件所限定的。研究表明,马坑铁矿的成矿元素是从玄武岩中淋滤出来的。石英-磁铁矿的形成温度为180—230℃(经矿物气液包体均一法、爆裂法测温,氧同位素平衡地质温度综合测定),并根据流体含盐度-温度和海水深度之间关系所确定的流体到达海底最大深度的沸腾曲线(J. O. 里奇, 1974)判断,成矿时的水深至少要大于200米,介质的pH值为偏酸性。这种成矿的热流

体层可以稳定于海底而不与正常海水相混合, 长期保持一个偏酸性的较还原沉积环境。在此条件下, 有助于使铕呈 Eu^{2+} 状态存在。由于 Eu^{2+} 具有较大的离子半径($1.32 \text{ \AA}$)和低的离子电位(1.5), 而与其余三价稀土元素离子发生分离。沉积的石英-磁铁矿基本不含有利于 Eu^{2+} 进入的铝硅酸盐矿物, 而磁铁矿和石英也都不利于 Eu^{2+} 进入, Eu^{2+} 可能与 F^- 、 HCO_3^- 等结合成络合物残留于溶液中, 在更晚期合适的条件下沉淀。石英-磁铁矿中明显Eu负异常的另一解释是从玄武岩中淋滤出来的铁源溶液本身就存在Eu的亏损, 但这是不可能的。因为玄武岩中富集Eu的斜长石、角闪石等矿物在被交代时几乎全部解体, 事实上交代岩的产物中都没有形成Eu的富集, 相反却出现程度不同的Eu负异常。

方解石-磁铁矿的稀土元素组成型式除不具明显的Eu负异常外, 还以富集轻稀土元素为特征。显而易见, 大量碳酸盐矿物沉淀表明方解石-磁铁矿沉淀的环境为偏碱性。在一个偏碱性而又不是强还原的介质中, Eu有利于呈 Eu^{3+} 状态存在, 因而不易与其它三价稀土元素发生分离, 要么一起沉淀, 要么共同被保留于溶液中。这可能是碳酸盐相铁建造乃至灰岩等沉积岩不具明显Eu负异常的原因所在。图3还列举了加拿大硅酸盐-碳酸盐相铁建造和澳大利亚西北部坎宁盆地石炭系灰岩的稀土元素组成型式。这似乎可以说明, 产于碳酸盐沉积环境的沉积物具有大体一致的稀土元素组成型式。上部方解石-磁铁矿与底部石英-磁铁矿相比, 轻稀土元素富集, Sm/Nd 比值降低(由0.32降至0.21), 恰好都说明方解石-磁铁矿的沉积受到壳层稀土元素组成的混合。这一点从矿石的液态包体氢同位素、矿物中碳、氧同位素的测定值得到佐证。沉积的条带状方解石磁铁矿包体水 $\delta\text{D} = -26.5 \sim -37.8\text{‰}$ SMOW, 通过测量到的磁铁矿和方解石中的 $\delta^{18}\text{O}$ 值求得共生水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 4.6\text{‰}$ SMOW, 流体中 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C} = -3.66\text{‰}$ PDB。这些结果都充分反映了成矿流体有海水的参予。

另外, 方解石-磁铁矿富集轻稀土元素的特征, 可从轻、重稀土元素在溶液中的地球化学行为差异得到解释。在低于 300°C 的碱性-碳酸介质中, 重稀土元素的络合物溶解度大, 在溶液中比较稳定, 而轻稀土元素的络合物溶解度相对要小, 易于沉淀。因此, 在低于 300°C 的碱性介质中可以发生轻、重稀土元素的分离^[4]。同样道理, 在酸性介质中, 重稀土元素易于优先沉淀, 这是马坑石英-磁铁矿较方解石-磁铁矿相对富集重稀土元素的原因。

尽管马坑铁矿属海底化学沉积成因, 但两个样品的稀土元素组成型式都没有出现明显的Ce负异常。与现代海水及其“冷水”沉积物明显不同, 后者具明显的Ce负异常。这说明它们除了可能的来源不同外, 其形成环境的差别恐怕是更重要的因素。海相冷水沉积物Ce负常的出现, 一是受海水的稀土元素组成所制约, 另一方面在碱性介质和较高氧化电位情况下, Ce^{3+} 可以氧化成 Ce^{4+} (氧化还原电位仅0.3伏), Ce^{4+} 由于其离子半径明显减小, 离子电位明显增加而导致与其附近相邻的三价稀土离子相分离。而在喷气热液沉积条件下形成的铁建造, 由于底层成矿流体与上面海水不相混合或很少混合, 使介质保持偏酸性或较还原的条件。在酸性介质中 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} 的氧化还原电位为1.3—1.7伏, 则不易使 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 所以不产生铈与相邻稀土元素的分离。因而不形成明显的Ce负异常。

由于花岗岩与本矿床没有直接的成因联系, 因而只分析了一个样品, 它的稀土元素组成富集轻稀土元素和具中等Eu负异常型(图4)。按王中刚等(1980)对中国华南花岗岩稀土元素组成型式分类, 属第二类型花岗岩, 其成因为再生花岗岩^[5]。

结 论

通过对马坑铁矿含矿建造的岩石、矿石的稀土元素丰度及其组成型式的研究,可以得出如下几点结论:

1. 马坑铁矿玄武岩的主元素化学特征和稀土元素组成型式与大洋脊玄武岩较一致。 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 比值和La、Ce含量的偏高可能是与海水相互反应引起玄武岩的蚀变而造成的。
 2. 钾硅质交代岩虽然具有极其多变的主元素化学成分,但其稀土元素组成型式非常一致。与原岩玄武岩相比,它明显富集了轻稀土元素,La/Yb比值由2.89增至17.64,Sm/Nd比值由0.37降至0.19,表明交代溶液来自壳源。钾交代过程随主元素 K_2O 、 Al_2O_3 的增加,稀土元素丰度随之增加,La/Yb比值也增加,但重稀土元素丰度变化不大。硅质交代过程随 SiO_2 的增加,稀土元素淋滤的程度增强,但La/Yb比值趋于减小。
 3. 交代岩与本区林地组沉积砂岩的稀土元素组成迥然不同,表明两者成因不同。
 4. 马坑石英-磁铁矿的稀土元素组成型式,除具明显的Eu负异常外,与玄武岩很相似,具大小相近的La/Yb、Sm/Nd、 $\Sigma\text{La}-\text{Eu}/\Sigma\text{Gd}-\text{Lu}$ 比值。Eu负异常的出现可能主要受沉积介质的物理化学条件所制约。方解石-磁铁矿的稀土元素丰度极低,但其稀土元素组成型式与某些碳酸盐相铁建造乃至灰岩一致。
 5. 与现代海水和洋底沉积物不同,马坑铁矿石的稀土元素均不出现明显的Ce负异常。研究结果表明,海底喷气热液沉积成因铁建造的稀土元素组成型式不受当时海水稀土元素组成支配,主要由成矿流体的稀土元素组成及沉积环境的物理化学条件、沉积相等因素控制。
- 该项研究工作的稀土元素分析由中国科学院原子能研究所潘素京完成,主元素化学分析由中国地质科学院测试研究所汪燕秋等完成,同位素地质年龄由中国地质科学院地质研究所张宗清测定。本文承黄蕴慧、袁忠信副研究员审阅,并提出了宝贵意见。作者在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 葛朝华、韩发、邹天人、陈德潜 1981 马坑铁火山沉积成因探讨 中国地质科学院院报 第3期
- [2] 韩发、葛朝华 1983 马坑铁矿——一个海相火山热液-沉积铁矿床 中国科学B辑 第3期
- [3] 韩发、葛朝华 1983 福建马坑铁矿床海底火山热液-沉积成因的地质-地球化学特征 中国地质科学院矿床地质研究所所刊 第2期
- [4] 赵振华 1982 稀土元素地球化学研究方法 地质地球化学 第1期
- [5] 王中刚、赵振华、赵惠兰 1980 华南花岗岩的稀土元素分布模式 地球化学 第1期
- [6] Frey, F. A., Haskin, M. A., Poetz, J. A. and Haskin, L. A., 1968, Rare earth abundances in some basic rocks. *Journal Geophysical Research*, Vol. 73, No. 18.
- [7] Rhodes, J. M., 1973, Major and trace element chemistry of basalts from leg 9 of the deep sea drilling project. *Transactions, American Geophysical Union*, Vol. 54, No. 11, pp. 1014-1015.
- [8] Thompson, G., 1973, A Geochemical study of the low-temperature interaction of seawater and oceanic igneous rocks. *Transaction, American Geophysical Union*, Vol. 54, No. 11, pp. 1015-1019.
- [9] Fryer, B. J., 1977, Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 41, No. 3, pp. 361-367,

- [10] Joseph, L. Graf, Jr., 1978, Rare earth elements, iron formation and sea water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 42, No. 12, pp. 1845-1850.

GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN THE MAKENG IRON DEPOSIT

Ge Chaohua and Han Fa

(*Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences*)

Abstract

Geochemical studies of REE furnish further evidence for the submarine hydrothermal-sedimentary origin of Makeng iron deposit proposed previously by the authors. Basalt from ore-bearing volcanic-carbonate rock formation is very similar to oceanic ridge basalt in major elements and REE pattern. It has whole rock Rb-Sr isochron ages of 364 ± 46 m.y., $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ ratios of 0.7097 ± 0.0017 and Sm/Nd ratios of 0.32—0.42. The slightly heightened La and Ce contents and $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ ratios may be attributed to alteration.

The K- and Si- rich metasomatic rocks underlying the main orebody have extremely variable major elements but comparatively stable REE pattern. They are apparently enriched in light REE as compared with the original basalt, with La/Yb increased from 2.98 to 17.64 and Sm/Nd from 0.37 to 0.19, suggesting the derivation of metasomatic fluids from the crust. During the K-metasomatism, the total REE abundances and La/Yb ratios were evidently getting higher with the increase of K_2O and Al_2O_3 , accompanied, however, by only slight variation in heavy REE; in the process of Si-metasomatism, a sharp decrease in REE abundances took place with the increasing SiO_2 content. The metasomatic rocks obviously differ from Lower Carboniferous sandstone in REE composition, implying diverse origin for them. Investigation reveals that REE patterns of metasomatic rocks depend predominantly on such factors as REE patterns of original rocks and metasomatic fluids, and mineral composition of metasomatic rocks.

The lower part of the deposit or the major ore body of quartz-magnetite occurring in basalt is noticeably different in REE pattern from the upper part minor ore bodies of calcite-magnetite present in carbonate rocks. The major ore body quite coincides with basalt in REE pattern except for its distinct negative Eu anomaly governed chiefly by physico-chemical conditions of sedimentary

media; light and heavy REE it contained underwent no apparent fractionation with $\Sigma\text{La}-\text{Eu}/\Sigma\text{Gd}-\text{Lu}$ being 2.86 and Sm/Nd 0.32; its Rb-Sr whole rock isochron age is $346 \pm 68\text{m. y.}$ and $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 0.7060 ± 0.003 . All this points to its intimate genetic relationship with the basalt. The calcite-magnetite minor ore bodies have extraordinarily low total REE contents but remarkably enriched light REE ($\Sigma\text{La}-\text{Eu}/\Sigma\text{Gd}-\text{Lu}=6.72$); they bear striking similarity with some iron formations of carbonate facies or even limestones in REE pattern. In contrast with the recent seawater and sea floor sediments, no marked negative Ce anomalies are observed in the Makeng iron ores. Studies show that, rather than being governed by contemporaneous sea waters, the REE pattern of the submarine hydrothermal-sedimentary iron formations are principally controlled by REE composition of ore-forming fluids, physico-chemical conditions of sedimentary environment, sedimentary facies and some other factors.

加拿大矿床学家Dr. D. F. Sangster在京讲学

DR. D. F. SANGSTER, A WELL-KNOWN CANADIAN ECONOMIC GEOLOGISTS, GAVE LECTURES IN BEIJING IN JANUARY 1984.

应中国地质科学院矿床地质研究所名誉所长宋叔和先生邀请, 加拿大地调所著名矿床学家 Dr. D. F. Sangster 于 1984 年 1 月 5 日至 18 日在北京讲学, 然后赴湖南水口山和广东凡口铅锌矿作野外地质考察。

Dr. D. F. Sangster 此次讲学的主要内容有: ①加拿大层控矿床地质特征; ②火山块状硫化物矿床地质特征及成矿模式; ③结合现代海底热卤水系统, 阐述以沉积岩为容矿岩石的喷气矿床的地质特征及成矿模式; ④密西西比河谷型铅锌矿床和砂岩型铅锌矿床的地质特征及成矿机制; ⑤沙利文、松点等典型矿床实例; ⑥当今国际上矿床学界的各种学术思想及发展动向, 着重讲述了应用层控矿床理论指导找矿勘探工作的具体实例。

整个讲学过程中, 桑斯特博士以丰富的资料、大量的图件和照片, 向听众介绍了各类典型矿床产出的地质背景、地质特征、成矿物质来源、矿质携带和运移方式及成矿模式。同时也指出了应用成矿理论指导找矿的重要性。他的讲学既有理论又有实践, 收到了良好的效果, 给听众留下了深刻的印象。桑斯特博士还和来自 60 多个单位的 120 多名专家、学者进行了热烈而广泛的学术讨论。