

低级变质岩在热液蚀变过程中的微量元素地球化学行为——以赣东北银山地区双桥山群为例*

凌其聪^{1,2} 刘丛强¹

LING QiCong^{1,2} and LIU CongQiang¹

1. 中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学实验室, 贵阳 550002

2. 中国地质大学地球科学学院, 武汉 430074

1. Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Faculty of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2001-02-16 收稿, 2001-06-08 改回.

Ling QC and Liu CQ. 2002. Geochemical behavior of trace element during hydrothermal alteration in low-metamorphic rock: a case study for Shuangqiaoshan Group in Yinshan area, northwestern Jiangxi province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 18(1): 100—108

Abstract Rare earth elements and other trace elements in altered phyllite and its fresh counter part were determined in order to examine behavior of the trace elements during hydrothermal alteration in Shuangqishan group, a set of low-metamorphic rock in Yinshan polymetallic area of northwestern Jiangxi province. It is demonstrated that behavior of the trace elements during alteration were extremely complicated. The trace element characteristics are as follows: (1) Instead of being leached, REE contents were higher in the altered phyllite in a magnitude range from 8.6% to 54.8% than in their fresh counterparts, excepting samples on the contact with lower REE concentrations. Less than 45% of the increment REE contents were caused by the “condensed” effect of mass transferred of major elements such as Si, Na, Mg etc. removed from the rock, and larger than 55% of which should be responsible for the addition of REE into the rock from hydrothermal fluid that caused rock alteration. Significantly lower contents of REE in samples on the contacts of intrusion were ascribed to the dilution caused by much more higher contents of REE barren-mineral such as quartz, pyrite and sphalerite in the rock. (2) The acting hydrothermal fluid was characterized by low $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ ratios and in a reductive state, resulting in a less partition between LREE and HREE in altered phyllite and evident loss of Eu that caused by Eu^{3+} was reduced into more mobile Eu^{2+} and was removed from phyllite. Dissolution of feldspars may also be responsible for part of $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ ratio decreased in altered rock by causing selective mobility of LREE and removed out. (3) LIL elements such as Rb, Sr, Ba show different behavior due to their hosting phases changed in different ways. Hf, Th, U, V, Cr, Co, Nb, Mo, Ta and Zr show immobility during hydrothermal alteration. Y and Sc were carried off while the ore-forming elements such as Cu, Pb, Zn, Ag and Sn were introduced into altered phyllite by hydrothermal fluid during hydrothermal alteration.

Key words Low-metamorphic phyllite rock, Hydrothermal alteration, Geochemical behavior of trace element, Yinshan area

摘要 对江西银山地区双桥山群绢云母千枚岩及其原岩的稀土及微量元素的研究表明,热液蚀变过程中它们的地球化学行为十分复杂;热液蚀变作用并不使 REE 淋滤降低,反而导致 ΣREE 较其原岩普遍升高,但岩体接触带附近蚀变围岩的 ΣREE 则低于原岩。蚀变岩出现 Eu 亏损, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值降低。定量计算显示, ΣREE 总升幅中有 29%~45% 是由围岩质量迁移引起的表观浓缩效应,而另外的 55%~71% 则是流体带入了 REE;在绢云母千枚岩中绢云母可能是 REE 的主要寄主矿物相。REE 主要以吸附作用的形式固着在矿物的表面或含有可交换电价晶体结构层(四面体层和八面体层)的层面上;参与蚀变作用的热液 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值低, Eu 强正异常。流体 REE 的带入可能是造成蚀变围岩较原岩轻重稀土比值降低的主要因素。热液蚀变作用使岩石的 Eu 被还原成更易活动的 Eu^{2+} 而活化迁出,导致蚀变岩的 Eu 负异常更显著;围岩蚀变作用

* 科技部“九五”攀登预选项目(95-预-39)和国家杰出青年科学家基金项目(批准号:49625304)资助。

第一作者简介:凌其聪,男,1963年生,副教授,博士后,从事地球化学、矿床学及矿物学的科研及教学工作。

造成 Sr 普遍降低, Ba 显著升高, 而 Rb 含量相对稳定, 这是由其寄主矿物相的变化特征所致; Hf、Th、U、V、Cr、Co、Nb、Mo、Ta、Zr 表现为惰性, 成矿元素 Cu、Pb、Zn、Ag 和 Sn 等大量带入, Y、Sc 活化迁出。

关键词 低级变质岩; 热液蚀变作用; 微量元素地球化学行为; 银山地区

中图法分类号 P595

我国赣东北银山地区的双桥山群低绿片相变质岩(绢云母千枚岩)中产出著名的德兴超大型铜矿、银山大型-超大型多金属矿床和金山超大型金矿床等, 这些矿床的形成与双桥山群的热液蚀变作用密切相关。本文旨在通过对银山地区双桥山群绢云母千枚岩中微量元素特征进行较深入的研究, 揭示低级变质岩在热液蚀变过程中微量元素尤其是稀土元素的地球化学行为特征。

1 地质概况

银山地区中元古界双桥山群浅变质岩的主要岩性为绢云母千枚岩夹少量的砂质及凝灰质千枚岩(江西地勘局, 1996)。双桥山群是银山多金属矿床、金山金矿床等矿床的主要容矿围岩。

绢云母千枚岩具鳞片变晶结构, 主要由绢云母组成。此外, 含少量的石英、白云母和方解石, 夹少量的砂质及凝灰质物质。凝灰质物质主要由极细的石英、绢云母、长石(包括钠长石、钾长石和钙长石)组成。绢云母千枚岩的原岩为含砂质、碳质和凝灰质泥质岩。

银山矿区内双桥山群绢云母千枚岩因受岩浆活动的影响而普遍遭受热液蚀变作用, 表现为:(1)重结晶作用。原岩(指热液蚀变前的绢云母千枚岩, 下同。)受岩浆热液热力影响发生重结晶作用, 主要表现为绢云母粒径变粗。(2)热液蚀变。又分为面型蚀变和线型蚀变两种类型, 以前者为主。面型蚀变据其特征蚀变矿物组合可细分为石英绢云母化、碳酸盐化、高岭石化和绿泥石化, 其中以石英绢云母化最发育。这些蚀变类型以岩体为中心从内向外呈面型分带(图 1a)。线型蚀变主要有硅化、碳酸盐化和绿泥石化等, 沿岩层中的小裂隙和片理呈线状分布于矿脉及岩脉旁, 叠加于面型蚀变之上。研究区内采矿工程较完整地揭露了石英绢云母化带。

离矿区稍远处, 双桥山群绢云母千枚岩未受岩浆活动的影响, 保持了原岩的特征。因此, 银山地区成为通过对比低级变质岩的原岩与蚀变岩的微量元素特征来了解热液蚀变过程中这些元素地球化学行为的理想研究对象。

矿区内的火成岩体主要有流纹英安斑岩和英安斑岩, 两者同源同根, 均是深部隐伏岩浆房的产物(江西地勘局, 1996)。

前人(江西地勘局, 1996)的同位素、矿物流体包裹体等方面的研究显示, 本区的热液蚀变作用以岩体为中心, 从接触带向外, 发育从相对高温到相对低温的蚀变分带, 这些蚀变带是热液沿接触带构造上升的同时逐渐向围岩渗滤和扩

散的过程中, 通过水-岩反应而形成。同位素研究表明, 银山地区双桥山群的热液蚀变发生于燕山构造旋回早期, 在该时代之前未发生过明显的或有一定规模的蚀变作用, 成矿作用与热液蚀变作用同时或稍后, 因此, 两者有密切的成因联系。

2 样品采集及分析方法

2.1 样品采集

以主岩体(3[#]、13[#]岩体)为中心(图 1b), 从接触带向外取: 岩体→接触带围岩→向外不同蚀变程度的围岩(近岩体样品间距 2~3m, 向外采样品间距扩大为 5~15m); 室内对这些标本进行了细致的岩矿鉴定, 并选取有代表性的样品做化学成份分析。

每个测样以同一采样点的 3~4 块岩样组合混合加工, 最后缩分, 以确保测试数据的代表性。

需要特别说明的是, 前人关于本区的蚀变带划分是以钻孔取岩石样品作岩相及化学分析为基础的。在矿山工程中仅完整地揭示了石英绢云母化带, 该带为最主要的蚀变带, 以该蚀变带研究本区热液蚀变过程的微量元素行为特征应具有代表性。

2.2 分析方法

样品预加工处理选用手工方法。对岩石和矿石标本, 首先用钢钵、棒锤砸成细块, 再用玛瑙钵锤研细到成~200 目, 最后送实验室。石英样品, 选取石英含量大且呈粗粒团块的矿石, 细心除去与石英粘连的其它矿物, 研碎到 60~80 目在双目镜下挑纯, 最后用玛瑙钵锤研细到~200 目送测。碎样及磨细过程中, 每加工完一个样品后均用无水酒精仔细清洗钵体、棒锤及筛子, 严防样品之间相互污染。稀土及微量元素用 ICP-MS 法测定, 测样过程中以目前国际上认可的试样 AMH-1 和 OU-3 为标样作质量监控, 详细测样方法及过程见文献(Qi L. *et al.*, 2000)。REE 含量测试精度好于 5%。其余元素的精度优于 10%。主量元素用湿化学法测定。

3 结果

3.1 主量元素

表 1 显示, 蚀变围岩的主元素呈规律性变化, 除接触带样品的 Si 含量接近或稍高于原岩之外, 其余样品 Si、Na、Mg 均明显迁出。其中 Si 的含量越靠近岩体越高(图 2)。Fe

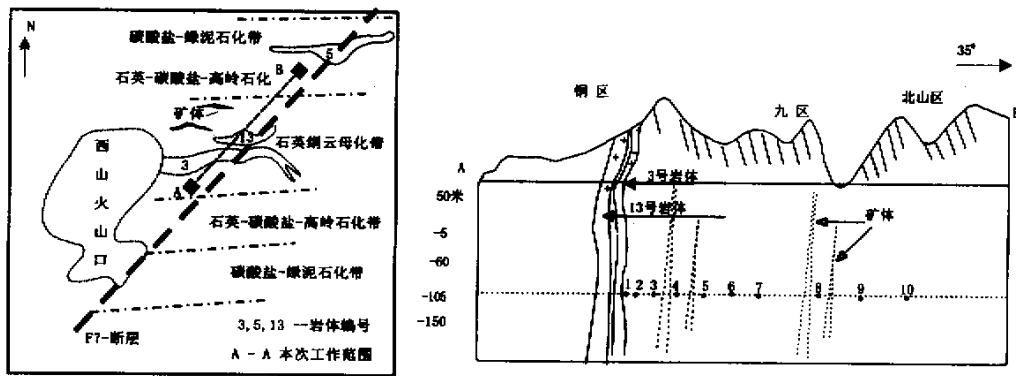


图 1 a. 矿区地质简图, 展示双桥山群千枚岩的蚀变带及岩体和矿体的空间位置关系; b. 主地质剖面上样品的分布. 其中的矿体采用虚线表示矿体并不在主剖面上揭露而是剖面投影.

Fig. 1 a. Geological sketch map of the Yinshan mining district, showing the alteration zone of phyllites and the spatial positions of intrusions and orebodies; b. the distribution of samples in the main geological profile. The dashed line stands for ore bodies, which are not revealed in the main geological profile, but are a profile projection.

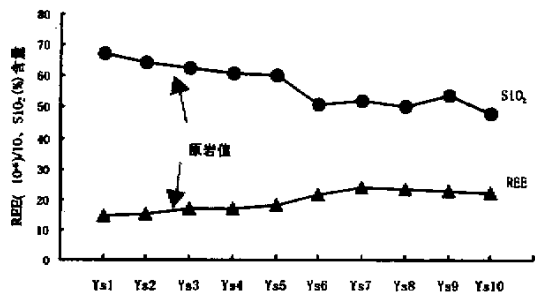


图 2 蚀变围岩中 Si、 Σ REE 含量的变化趋势

Fig. 2 Variation diagrams of Si and Σ REE in altered sericite-phyllite around the intrusion in Yinshan deposit

明显带入, K、Ca、Al 基本不变, Mn 变化无明显规律. 此外, Ti 有明显迁出, 表明在热液蚀变条件下, 通常被认为是不活动元素的 Ti 亦可活化迁移.

3.2 微量元素

微量元素具如下特征(见表 2):

(1) 大离子亲石元素(LILE): Rb、Sr、Ba 的行为不一致. Rb 含量相对稳定(稍有升高), Sr 普遍地比原岩降低, 而 Ba 普遍升高.

(2) 蚀变岩的 Zr、Hf、Th、U、V、Cr、Co、Nb、Mo 和 Ta 总体上较原岩有所提高, 但变化很小, 尤其是 Zr、Hf、Th 含量相当稳定.

(3) 蚀变围岩中成矿元素 Cu、Pb、Zn、Ag 和 Sn 与原岩相比含量极其显著地升高. Y、Sc 下降, W 变化规律性不明显.

3.3 稀土元素

表 2 中样品 Ys1 至 Ys10 是从岩体的接触带向外逐渐远离岩体分布. 表中清晰地显示, 蚀变围岩:

(1) 总稀土含量(Σ REE)从岩体接触带向外有逐渐升高的趋势(图 2), 除了接触带上及其紧邻处的样品(Ys1、Ys2)的值低于原岩外, 其余样品中均比原岩提高, 增幅达 8.6%~54.8%.

(2) Σ LREE/ Σ HREE、 $(Ce/Yb)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 等能反映轻重稀土分异特征的参数值一致显示了较明显的轻重稀土之间的分异, 并且, 从接触带往外有增大的趋势, $(Ce/Yb)_N$ 值从 4.41 增至 6.23. 但参数值普遍较原岩降低($(Ce/Yb)_N = 6.77$).

(3) δCe 值均为 1 左右, 无 Ce 异常; δEu 值介于 0.65~0.81 之间, Eu 表现为弱到稍强的负异常, 与原岩相似. 但负异常程度比原岩有所扩大, 并且, 从近岩体到远离岩体负异常有降低的趋势.

(4) 蚀变岩与原岩的 REE 球粒陨石标准化配分模式曲线变化趋势相似, 均为右倾型, 富轻稀土, Eu 负异常, 但蚀变围岩的曲线几乎全分布于原岩之上(图 3), 在用原岩标准化稀土元素分布图上表现得更为清晰, 蚀变岩的曲线几乎全在 1 以上(图 4). 图 4 同时清晰地展示了蚀变岩与原岩在轻重稀土分异上的差别, 即相对于原岩而言, 其蚀变岩适度富集重稀土(HREE).

表1 银山地区绢云母千枚岩主要元素(%)测试数据

Table 1 Major element compositions (%) of phyllite in Yinshan deposit

	与岩体的距离逐渐增大 ←-----→ 岩体与围岩的接触带										
	原岩(3)①	Ys10	Ys9	Ys8	Ys7	Ys6	Ys5	Ys4	Ys3	Ys2	Ys1
SiO ₂	63.9	47.75	53.7	50.00	51.96	51.04	59.88	60.58	62.48	63.97	67.36
TiO ₂	0.82	1.02	0.001	0.002	0.30	0.37	0.57	0.001	0.001	0.40	0.002
Al ₂ O ₃	16.42	17.01	17.95	14.17	20.31	22.86	15.99	22.2	16.77	17.95	16.06
Fe ₂ O ₃	1.54	1.63	13.18	19.28	4.33	4.74	4.48	5.63	7.26	1.10	5.39
FeO	5.77	11.67	1.12	0.72	6.57	4.66	5.02	1.07	0.84	4.10	0.81
MnO	0.1	0.34	0.07	0.01	1.49	1.26	0.45	0.03	0.02	0.01	0.01
MgO	1.98	4.80	0.8	0.2	2.90	2.10	1.05	0.6	0.4	0.60	0.3
CaO	0.5	4.90	0.1	0.1	0.90	0.60	0.32	0.2	0.4	0.50	0.2
Na ₂ O	0.64	1.39	0.12	0.15	0.30	0.26	0.08	0.18	0.15	0.09	0.1
K ₂ O	4.34	1.00	4.53	3.14	4.17	5.60	4.80	5.1	4.31	5.90	4.19
P ₂ O ₅	0.1	0.23	0.001	0.001	0.08	0.25	0.50	0.001	0.002	0.12	0.001
烧失量	3.52	7.69	8.07	12.1	5.92	5.97	6.30	3.88	6.97	4.50	4.9
合计	99.63	99.43	99.642	99.873	99.23	99.71	99.44	99.47	99.60	99.24	99.32

* 样品由中国科学院地球化学研究所化学分析室测定, 测试者: 李荪蓉。①原岩括号内数据为样品数。

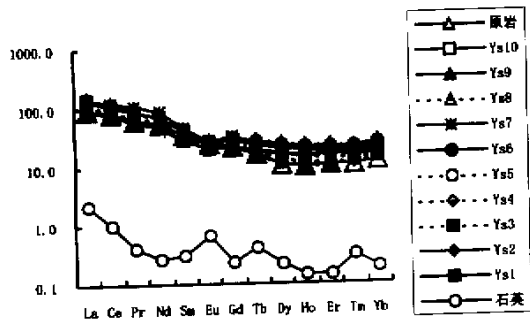


图3 蚀变围岩及其原岩的稀土元素配分模式图

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of altered sericite-phyllite and its original rocks in Yinshan deposit

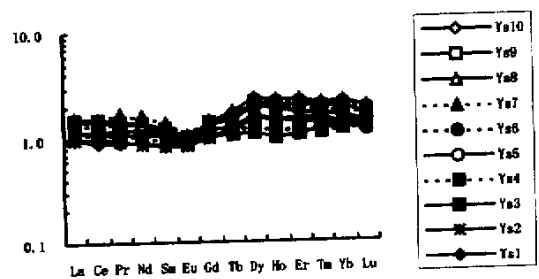


图4 蚀变围岩以原岩标准化的稀土元素分布曲线图

Fig. 4 Average original rocks normalized diagram of REE in altered wallrock in Yinshan deposit

4 讨论

4.1 制约微量元素活动性的因素及判别微量元素活动性的依据

在热液蚀变作用条件下, 导致岩石体系微量元素活动性有两种可能的机制: 一是离子交换, 即在流体与矿物之间发生离子交换; 二是富含微量元素的矿物相发生分解。在前一种情形下, 矿物在流体中保持稳定, 微量元素的离子主要通过扩散方式实现矿物与流体之间的离子交换, 交换速率完全取决于离子在矿物中的扩散速率。尽管, 目前尚未能准确知道微量元素离子在矿物中的扩散速率, 但已有的研究表明, 这种扩散是一种非常缓慢的过程(Campbell, *et al.* 1984), 因此, 离子交换不大可能成为岩石体系中微量元素活动性的主要机制。后一种过程则取决于富含微量元素的矿物相在流体中的稳定性。当微量元素的活动性是由矿物的分解引起

时, 则其活动的程度受矿物的性质、流体的化学组成及流体的热力学性质等三方面的制约。

Campbell *et al.*, (1984)指出, 确认微量元素的活动性有两个前提条件: 一、岩石蚀变前和蚀变后的微量元素浓度精确测定; 二、确定微量元素的绝对浓度和元素比值是否改变。发生活动的元素其绝对浓度和元素比值必然是改变的。第一点易于理解。至于第二点可以这样理解, 不管元素的活动性是由离子交换还是矿物分解引起, 因微量元素之间具不同的地球化学性质, 必将导致表现为不同的活动性, 元素活动性差异最终表现为元素的比值在蚀变前后发生了变化。

4.2 银山地区双桥山群变质岩热液蚀变中的质量迁移及元素活动

蚀变岩石体系中质量迁移的研究, Gresens 首先开展了创造性工作并导出了著名的 Gresens 方程(Gresens, 1967), Grant(1986)以此为基础, 得到了“等浓度线”方程, 为质量迁

表2 蚀变绢云母千枚岩及其原岩、石英脉的稀土及微量元素分析数据($\times 10^{-6}$)及部分计算参数值

	原岩(3)	Ys10	Ys9	Ys8	Ys7	Ys6	Ys5	Ys4	Ys3	Ys2	Ys1	石英(4)
La	29.34	42.72	43.59	45.53	40.44	39.56	34.04	32.44	33.72	28.33	28.23	0.34
Ce	63.83	91.63	95.53	98.38	98.31	86.95	73.79	71.08	69.43	62.00	58.35	0.63
Pr	7.29	10.10	10.53	10.75	12.61	10.64	8.59	8.00	7.89	6.84	6.72	0.07
Nd	30.45	40.91	42.23	41.57	50.15	41.90	35.67	30.82	32.21	26.56	27.12	0.14
Sm	6.64	7.73	8.22	7.85	9.10	8.04	7.07	6.29	7.16	5.47	5.56	0.05
Eu	1.73	1.72	1.79	1.79	1.86	1.79	1.65	1.49	1.48	1.45	1.85	0.03
Gd	5.49	7.37	7.66	7.57	8.12	7.61	6.48	5.68	5.94	5.33	5.53	0.04
Tb	0.73	1.07	1.11	1.28	1.15	1.19	0.92	0.79	0.76	0.83	0.88	0.01
Dy	3.28	6.49	6.98	7.77	6.82	7.38	5.38	4.32	3.69	4.96	5.08	0.07
Ho	0.71	1.30	1.41	1.61	1.36	1.51	1.03	0.81	0.69	1.04	0.98	0.01
Er	2.12	3.61	4.29	4.74	4.00	4.51	2.91	2.55	2.23	3.26	3.23	0.06
Tm	0.33	0.55	0.63	0.69	0.58	0.66	0.45	0.37	0.39	0.49	0.47	0.01
Yb	2.44	3.82	4.59	5.32	4.37	4.96	3.10	2.95	2.96	3.34	3.42	0.07
Lu	0.37	0.53	0.61	0.72	0.61	0.67	0.43	0.46	0.47	0.49	0.49	0.01
Rb	154.75	159.90	157.96	190.92	155.91	174.44	147.42	172.68	181.93	161.75	156.16	1.11
Sr	156.77	86.99	154.20	111.63	148.57	132.91	113.36	177.89	171.93	64.10	168.70	2.14
Y	29.62	33.21	37.17	41.14	35.36	39.16	26.95	21.45	18.19	27.04	26.76	0.61
Zr	168.56	226.33	226.85	236.38	243.78	239.11	218.21	219.52	228.23	219.58	215.98	1.92
Ba	394.24	728.00	615.49	655.45	695.49	635.47	815.36	698.34	589.19	758.55	810.47	—
Hf	5.34	7.20	8.24	9.47	8.06	8.85	6.05	6.96	7.56	7.08	6.61	0.04
Th	7.58	11.00	12.25	13.56	12.88	12.91	8.64	11.46	12.59	9.80	9.53	0.11
U	1.58	2.31	2.48	2.77	2.50	2.62	1.94	2.73	4.04	2.46	3.67	0.02
Sc	31.82	17.98	22.48	22.72	17.98	22.60	13.42	17.37	18.32	16.68	16.27	n.d.
V	85.23	113.14	134.98	138.67	113.14	136.82	62.79	122.96	139.97	108.40	87.81	n.d.
Cr	70.54	96.04	112.14	130.47	96.04	121.30	114.63	111.76	134.20	75.41	95.52	n.d.
Co	16.47	16.92	20.39	25.09	16.92	22.74	10.81	12.73	13.12	13.13	11.73	n.d.
Ni	53.91	35.81	37.58	41.62	35.81	39.60	10.97	26.49	19.46	24.46	18.02	n.d.
Cu	46.82	91.61	90.56	58.41	91.61	74.49	223.44	179.42	407.78	326.57	690.97	n.d.
Ag	0.14	0.57	0.85	2.35	0.57	1.60	15.58	1.82	2.93	26.46	3.13	n.d.
Pb	17.46	50.41	56.10	248.48	50.41	152.29	786.23	116.75	43.41	734.46	161.54	n.d.
Zn	98.66	136.40	162.42	772.09	136.40	467.26	845.33	129.68	47.06	654.67	320.93	n.d.
As	21.12	15.53	36.69	60.84	15.53	48.76	560.00	422.69	679.61	702.33	730.87	n.d.
Se	5.13	4.79	5.07	9.23	4.79	1.23	7.15	6.75	7.20	3.34	4.65	n.d.
Nb	7.61	11.99	15.20	18.22	11.99	16.71	8.90	11.21	11.60	12.38	9.63	n.d.
Mo	0.51	0.95	0.54	0.90	0.95	0.72	2.54	1.06	0.54	0.50	0.75	n.d.
Cd	0.48	0.33	0.52	1.41	0.33	0.96	59.52	1.47	0.47	44.95	0.61	n.d.
Sn	3.98	7.79	10.45	8.98	7.79	9.71	15.11	49.12	15.98	19.72	15.53	n.d.
Ta	0.52	9.74	7.01	5.08	0.82	1.12	0.60	0.78	0.80	0.89	0.61	n.d.
W	2.79	0.82	1.08	1.16	1.50	3.68	13.46	71.02	50.43	15.94	24.73	n.d.
ΣREE	154.75	219.53	229.17	235.57	239.48	217.37	181.51	168.05	169.02	150.39	147.91	1.54
ΣLREE/ ΣHREE	24.89	21.82	18.95	17.11	21.08	16.58	22.07	22.49	23.68	16.32	15.82	7.87
δCe	1.02	1.03	1.04	1.04	1.04	1.00	1.01	1.03	0.99	1.04	0.99	0.93
δEu	0.85	0.69	0.68	0.70	0.65	0.69	0.73	0.75	0.68	0.81	1.01	1.99
(La/Sm) _N	2.78	3.48	3.33	3.65	2.80	3.10	3.03	3.24	2.96	3.26	3.19	4.28
(La/Yb) _N	8.11	7.55	6.40	5.77	6.24	5.38	7.40	7.41	7.68	5.72	5.57	3.27
(Ce/Yb) _N	6.77	6.21	5.38	4.78	5.82	4.53	6.16	6.23	6.07	4.80	4.41	2.33

样品由中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室 ICP-MS 室测试。测试者：漆亮。

表中“n.d.”表示未测定；“-”表示低于检出限；括号内的数值为样品数。

表3 绢云母千枚岩各稀土元素及微量元素与 Zr 的比值

Table 3 Variation of trace-element / Zr ratios between altered wallrock and its original values in Yinshan area

	原岩	Ys10	Ys9	Ys8	Ys7	Ys6	Ys5	Ys4	Ys3	Ys2	Ys1
La	17.4	18.9	19.2	19.3	16.6	16.5	15.6	14.8	14.8	12.9	13.1
Ce	37.9	40.5	42.1	41.6	40.3	36.4	33.8	32.4	30.4	28.2	27.0
Pr	4.3	4.5	4.6	4.5	5.2	4.4	3.9	3.6	3.5	3.1	3.1
Nd	18.1	18.1	18.6	17.6	20.6	17.5	16.3	14.0	14.1	12.1	12.6
Sm	3.9	3.4	3.6	3.3	3.7	3.4	3.2	2.9	3.1	2.5	2.6
Eu	1.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	0.6	0.7	0.9
Gd	3.3	3.3	3.4	3.2	3.3	3.2	3.0	2.6	2.6	2.4	2.6
Tb	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4
Dy	1.9	2.9	3.1	3.3	2.8	3.1	2.5	2.0	1.6	2.3	2.4
Ho	0.4	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3	0.5	0.5
Er	1.3	1.6	1.9	2.0	1.6	1.9	1.3	1.2	1.0	1.5	1.5
Tm	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Yb	1.4	1.7	2.0	2.3	1.8	2.1	1.4	1.3	1.3	1.5	1.6
Lu	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Rb	91.8	70.6	69.6	80.8	64.0	73.0	67.6	78.7	79.7	73.7	72.3
Sr	93.0	38.4	68.0	47.2	60.9	55.6	51.9	81.0	75.3	29.2	78.1
Y	17.6	14.7	16.4	17.4	14.5	16.4	12.4	9.8	8.0	12.3	12.4
Ba	233.9	321.7	271.3	277.3	285.3	265.8	373.7	318.1	258.2	345.5	375.3
Hf	3.2	3.2	3.6	4.0	3.3	3.7	2.8	3.2	3.3	3.2	3.1
Th	4.5	4.9	5.4	5.7	5.3	5.4	4.0	5.2	5.5	4.5	4.4
U	0.9	1.0	1.1	1.2	1.0	1.1	0.9	1.2	1.8	1.1	1.7
Sc	18.9	7.9	9.9	9.6	7.4	9.5	6.2	7.9	8.0	7.6	7.5
V	50.6	50.0	59.5	58.7	46.4	57.2	28.8	56.0	61.3	49.4	40.7
Cr	41.8	42.4	49.4	55.2	39.4	50.7	52.5	50.9	58.8	34.3	44.2
Co	9.8	7.5	9.0	10.6	6.9	9.5	5.0	5.8	5.7	6.0	5.4
Ni	32.0	15.8	16.6	17.6	14.7	16.6	5.0	12.1	8.5	11.1	8.3
Cu	27.8	40.5	39.9	24.7	37.6	31.2	102.4	81.7	178.7	148.7	319.9
Ag	0.1	0.3	0.4	1.0	0.2	0.7	7.1	0.8	1.3	12.1	1.4
Pb	10.4	22.3	24.7	105.1	20.7	63.7	360.3	53.2	19.0	334.5	74.8
Zn	58.5	60.3	71.6	326.6	56.0	195.4	387.4	59.1	20.6	298.1	148.6
As	12.5	6.9	16.2	25.7	6.4	20.4	256.6	192.6	297.8	319.9	338.4
Se	3.0	2.1	2.2	3.9	2.0	0.5	3.3	3.1	3.2	1.5	2.2
Nb	4.5	5.3	6.7	7.7	4.9	7.0	4.1	5.1	5.1	5.6	4.5
Mo	0.3	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3	1.2	0.5	0.2	0.2	0.3
Cd	0.3	0.1	0.2	0.6	0.1	0.4	27.3	0.7	0.2	20.5	0.3
Sn	2.4	3.4	4.6	3.8	3.2	4.1	6.9	22.4	7.0	9.0	7.2
Ta	0.3	4.3	3.1	2.1	0.3	0.5	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3
W	1.7	0.4	0.5	0.5	0.6	1.5	6.2	32.4	22.1	7.3	11.5

移研究提供了新的方法。这些方法能较好地用于定量研究岩石蚀变过程质量及组份浓度得失,因而被广泛引用。类似地, Ague(1991)在他的研究中根据质量平衡原理导出了定量计算岩石体系质量迁移简便的计算公式:

$$T_i = \left[\frac{\text{蚀变后的质量} - \text{蚀变前的质量}}{\text{蚀变前的质量}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$\tau_j^i = (C_i^o C_j^f / C_i^f C_j^o - 1) \times 100 \quad (2)$$

T_i 是以不活动元素*i*为参照的岩石体系总质量变化的百分数; τ_j^i 活动组份(元素)*j*的质量变化的百分数; C_i^o 、 C_j^o 和 C_j^f 、 C_i^f 为不活动的参照组份(元素)*i*和活动组份(元素)*j*分别在初始和终了状态的浓度。

上述公式的应用前提为:(1)必须确知原岩的组成;(2)能确定不活动的参照元素。

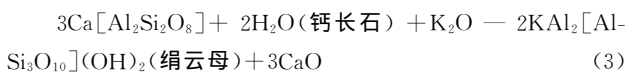
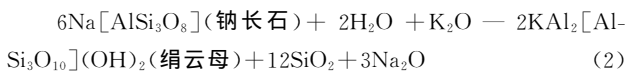
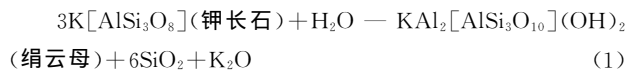
4.2.1 原岩组成的确定

对于银山地区,前人通过大量细致的地质地球化学研究得出如下结论(江西地勘局,1996):银山地区双桥山群在燕山构造旋回早期时因岩浆活动而发生热液蚀变,同时导致成矿。在该时代之前未发生过明显的或有一定规模的蚀变作用。笔者据此认为区内离岩体远处的未蚀变的区域变质绢云母千枚岩是蚀变岩的原岩。其主量化学元素组成如表1所示。

4.2.2 岩石体系质量迁移及元素活动性

从第3节的讨论中已看到,银山地区千枚岩在热液蚀变中微量元素发生了不同的变化。然而,单凭岩石中微量元素蚀变前后浓度的增减,还不能说明它们是否迁出或带入。因为主量元素的迁出或加入,会造成不活动微量元素的“浓集”或“稀释”,而出现表观富集或表观亏损现象。要了解原岩中的微量元素是否活动可以考察:(1)它们是否被“浓集”或“稀释”;(2)具标志性的元素比值是否存在一定规模的变化。以面逐一讨论。

表1显示,Si、Ti、Na、Mg有一定的迁出,以Si的迁出占主导,Al、K、Mn、Ca、Fe除个别样品外,总体相对恒定。这些特点是蚀变过程的矿物组合变化所致。据矿物组合的变化特征,岩石体系主要发生以下化学反应:



第(1)个化学反应造成岩石Si和K的迁出,第(2)个反应引起岩石Si和Na的流失和K的迁入;第(3)个反应导致Ca的流失和K的迁入。综合起来,经蚀变后应出现Si、Na、Ca的亏损,K、Al、Mn等则基本不变。但由于Ca又以细粒方解石的形式沉淀于千枚岩的片理面上,实际上并未造成岩石的Ca的明显亏损。表1的分析结果中出现的Fe增盈可能是因流体带入了Fe并以黄铁矿的形式沉淀所致,因为观察表明,蚀变围岩均有不同程度的黄铁矿化。

以上从矿物组合变化导致的主元素含量的变化与样品化学分析结果相吻合。至于Ti,由于它的赋存状态尚不清楚,它迁出的具体机制不明,但有关Ti在许多热液蚀变过程中表现为活动元素的实例不胜枚举。

如上所述,热液蚀变过程确实迁出了Si、Na、Mg等部分主量元素,从而造成了REE一定程度的“浓集”效应。利用上面给出的Ague建立的公式(1),据表2数据,并以Zr为参照元素进行计算,本矿床的热液蚀变过程中,绢云母千枚岩总体质量损失仅为28.1%~44.6%。蚀变围岩REE含量的总升幅的55%~91%以上由热液带入REE所致。

表3列出了各稀土元素及微量元素与Zr的比值。选择Zr作为对比是因为:(1)可以确认Zr在本矿床的热液蚀变过程中活动性最小;(2)Zr与REE之间的地球化学性质差别大,可借以对比不同REE之间的相对活动性。

表3显示,Rb/Zr值变化很小,表明蚀变过程中Rb基本不活动,可能是因为Rb主要赋存于含K矿物中,而绢云母千枚岩中含K矿物主要是绢云母,绢云母仅发生热变质重晶石,不造成化学成分大的改变,Rb无法迁出。Sr/Zr值在蚀变围岩中比原岩低,表明Sr迁出,这与Sr主要以替代Ca出现于斜长石中有关。Ba/Zr值明显增大,显示Ba有较大的带

入,这可能与本区出现重晶石化有关,前人(江西地勘局,1996)研究中偶见重晶石化。可见,本矿床中大离子亲石元素(LIL)由于寄主矿物在蚀变过程中的表现不同而显示了很不一致的行为特征,这一点与很多实例中Rb、Sr、Ba同时表现为活动性不同。

微量元素Hf、Th、U、V、Cr、Co、Nb、Mo、Ta与Zr的比值则基本不变,表明这些元素在本矿床的热液蚀变过程中的活动性极小或不活动。Y/Zr、Sc/Zr值明显降低,表明它们在热液蚀变过程中被活化迁出。

成矿元素Cu、Pb、Zn、Ag和Sn与Zr的值显著地增大,表明热液蚀变带入了这些成矿元素,这与上文提到的引起围岩蚀变的热液与成矿流体是同一体系的认识相一致。

稀土元素中,MREE和HREE与Zr的比值基本上不变化,而LREE与Zr的比值则普遍有所降低。造成这种现象有两种可能的原因:一是岩石出现了LREE的选择性活化迁移;二是流体带入了部分REE,其LREE亏损或 Σ LREE/ Σ HREE值较低。

关于轻稀土选择性活化迁移的可能性,上文已指出,银山地区绢云母千枚岩在蚀变作用过程中有部分矿物发生分解,因此,可能造成了部分轻稀土的选择性活化迁移,但从其规模上看不可能是主要因素。至于流体REE加入所产生的影响将在下一节进一步讨论。

Eu/Zr值则一致地表现为所有蚀变围岩样品均下降,并且Eu的负异常亦更显著。导致这种现象亦有两种可能的因素:一蚀变过程Eu选择性活化迁移;二是流体带入了REE具有更低的Eu负异常。由于这两方面均涉及参与蚀变作用的流体性质和特征,故留待下一节一并讨论。

4.3 流体性质及其对蚀变岩石的影响

前人的研究(林德松等,1993)表明,银山矿床参与热液蚀变的流体是一偏酸性(pH=4~5.37,均值为4.87),具还原性(Eh=-1.12eV)流体。类似这种条件下的流体有利于Eu以更具活动性的Eu²⁺形式出现(Bau,1989)。Campbell等(1984)的研究显示,Eu²⁺比Eu³⁺具更强的活动性,亦较其它三价REE更易活化迁移。Lipin等(1989)综合前人的研究成果后指出,Eu²⁺的性质和行为与其它三价稀土元素有显著差异,它的行为特征与Sr非常相似。据此,笔者认为,是热液蚀变作用造成了Eu活化迁出,从而导致前文所述的蚀变围岩的Eu含量的降低和Eu负异常扩大的现象。

石英具稳定的架状型晶格,稀土元素不可能以类质同象混入形式进入石英晶体结构中(刘英俊等,1984)。因而,石英中的稀土元素应主要赋存于其中的流体包裹体内(Rossmann, *et al.*, 1987; Norman, *et al.*, 1989)。显然,石英的稀土元素特征可近似地反映石英沉淀时流体的稀土元素特征(Rossmann, *et al.*, 1987)。表2中的石英是从矿脉中分离出来的,前已论及本区成矿流体与热液蚀变的流体为同一体系,石英所代表的成矿流体特征同样反映了参与热液蚀变

作用的流体特征。

表 2 显示,石英的 REE 含量很低,具微弱的轻稀土富集, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值为 7.87, $(\text{Ce}/\text{Yb})_N$ 值仅为 2.33, 明显低于围岩 ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 24.89$, $(\text{Ce}/\text{Yb})_N = 6.77$)。此外,无 Ce 异常, Eu 具强烈的正异常特征, δEu 值高达 1.99。

因此,蚀变过程中流体 REE 的加入是导致蚀变围岩出现前文所提到的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值降低的主要因素。

4.4 岩体接触带蚀变围岩 REE 含量低的原因

镜下观察表明,接触带及其紧邻的围岩中有大量微米级(一般脉幅为 3–8 μm)的石英细脉或石英+硫化物(如黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等)细脉分布。同时,以散布状出现的石英颗粒的粒径也比远离岩体的围岩中的大得多。距离稍远则石英细脉减少且脉幅变细,分散状的石英颗粒也变得更细,再往外,则很少能观察到石英细脉,而分散状的石英颗粒就更细小,这种现象在银山地区非常典型。因此,岩体的接触带及其紧邻的蚀变围岩的 REE 明显偏低的现象实际上是石英、硫化物的“稀释”作用造成的表观亏损现象。

4.5 稀土元素的主要寄主矿物及其沉淀机制

据本次的详细镜下观察,并未观察到磷灰石、锆石和金红石等能富集 REE 的矿物。前人(江西地勘局,1996)的研究偶见极少量的磷灰石、锆石和金红石,这表明这些矿物即使存在,数量亦非常稀少,不大可能成为 REE 的主要寄主矿物,而岩石的次要矿物石英又不具 REE 的亲合性。因此,围岩中的绢云母可能是 REE 的主要寄主矿物。Roaldset(1975)的研究表明:(1)岩石中 REE 含量很高,但从中分离出的云母类层状硅酸盐矿物中的 REE 含量却可很低,原因是岩石中出现了较多的磷灰石、锆石和金红石等具较强的 REE 富集能力的矿物,表明云母类层状结构硅酸盐矿物的晶格对 REE 的聚合力并不强。(2)当岩石中不出现更易富集稀土的矿物时,云母类的层状硅酸盐矿物的 REE 含量很高,但 REE 并不大量进入矿物的晶格中,而是主要以吸附作用的形式固着在矿物的表面或含有可交换电价晶体结构层(四面体层和八面体层)的层面上,其结合力并不强。利用化学试剂 EDTA 冲洗便可淋出最高可达 90% 的 REE 含量。据此推论银山地区的双桥山群容矿围岩中 REE 主要赋存于绢云母之中。

5 结论

(1)热液蚀变作用导致双桥山群浅变质岩 ΣREE 普遍升高,但岩体接触带上及紧邻样品低于原岩。 ΣREE 的总升幅中有 29%~45% 是岩石体系的质量迁移造成的表观浓缩效应,而 55%~71% 的增幅则因流体带入了 REE。岩体的接触

带及其紧邻的蚀变围岩的 REE 含量明显偏低,主要是含大量石英、硫化物等矿物而被稀释,是一种表观亏损现象。

(2)引起岩石蚀变的热液的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值低、Eu 强正异常。流体 REE 的带入可能是造成蚀变围岩较原岩轻重稀土比值降低的主要因素。在热液蚀变作用造成 Eu^{3+} 被还原成更易活动的 Eu^{2+} 而活化迁出,从而使蚀变岩的 Eu 负异常更显著。

(3)蚀变作用过程中,大离子亲石元素 Rb、Sr、Ba 表现出不同的地球化学行为,是缘于其主要寄主矿物的变化特征不同; Hf、Th、U、V、Cr、Co、Nb、Mo、Ta 与 Zr 表现为惰性;成矿元素 Cu、Pb、Zn、Ag 和 Sn 等显著带入; Y、Sc 活化迁出。

野外工作得到银山矿床地测科全体成员的大力协助,尤其是张锦章高工、刘盛祥高工鼎力相助和支持,在这些表示衷心感谢。

References

- Ague J J. 1991. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites. *Geology*, 19: 855–858
- Bau M. 1989. Rare earth elements mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, 93: 219–230. 455–469
- Campbell I H, Leshner C M, Coad P, Franklin J M, Gorton M P and Thurston P C. 1984. Rare earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn-sulfide deposits. *Chem. Geol.*, 45: 181–202
- Grant J A. 1986. The isocon diagram: A simple solution to Gresen' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81: 1976–1982
- Gresens R L. 1967. Composition-volume relations of metasomatism. *Chem. Geol.*, 2: 116–132
- Jiangxi geologic exploration Bureau. 1996. Yinshan Cu-Pb-Zn-Au-Ag deposit in Jiangxi Province. Beijing: Geological Publishing House, 1–380. (in Chinese.)
- Lipin B R and Mckay G A (Eds). 1989. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. Mineralogical Society of America, 201–225
- Lin D S and He G C. 1990. A study of fluid inclusions of mineral in Yinshan deposit in Jiangxi. *Mineral Resources and Geology*, 3: 50–58. (in Chinese)
- Liu Y J, Cao L M and Li Z L. 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 6–215. (in Chinese)
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geol. Rev.*, 7: 25–41, 99
- Norman D I, Kyle P R and Baron C. 1989. Analysis of trace elements including rare earth elements in fluid inclusion liquid. *E-*

con. Geol., 84: 162—166

Qi L, Hu J and Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51: 507—513

Roadset E. 1975. Rare-earth element distribution in some Precambrian rocks and their phyllosilicates, Numedal, Norway. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39: 16

Rossmann G R, Wei's D and Wasserburg G J. 1987. Rb, Sr, Nd and Sm concentration in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2325—2329

Xiong Y L, Zhai Y S. 1991. The mobility of rare-earth elements

during hydrothermal activity: a review. *Chin. J. Geochem.*, 1991, 10(4): 295—306

附中文参考文献

江西地质勘察局〈江西银山铜铅锌金银矿床〉编写组. 1996. 江西银山铜铅锌金银矿床. 北京:地质出版社, :1—380

林德松, 何国朝. 1993. 江西银山矿床矿物包裹体研究. *矿产与地质*, 17(3):50—58

刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 6—215