

层控夕卡岩及有关矿床形成过程的稀土元素行为 ——以安徽冬瓜山矿床为例*

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 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

2001-09-21 收稿, 2002-07-17 改回。

Ling QC and Liu CQ. 2003. REE behavior during formation of strata-bound skarn and related deposit: a case study of Dongguashan skarn deposit in Anhui province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 19(1):192-200

Abstract Systematic studies have been carried out on REE compositions of hydrothermal altered marbles, massive garnet skarns and ores, as well as garnet and quartz formed in multi-stage skarn and deposit formation. The results show that strata-bound skarn and its related Cu deposits were formed in a complex hydrothermal system during multi-stage infiltration metasomatism. The REE characteristics of skarns, however, are similar to those of the marbles. They were not simply inherited from the marble protolith, but were controlled by garnets, and the latter's were determined by the hydrothermal solutions participating infiltration metasomatism. The related hydrothermal fluids characterized with slightly right-hand dip REE patterns, are enriched in LREE and have strong negative Eu anomalies. The uptake of REE from hydrothermal fluid during garnet crystallization resulted in that garnet shared the similar REE patterns. REE in skarns were provided mainly by hydrothermal fluids associated with the emplacement of granodiorite plutons in the mining district. Based on the dimensional variation of REE in skarns combining with the structures of hosting strata, the transporting route and pattern of fluids involved in the formation of skarns and related deposits can be better understood. The present study demonstrates that extensive REE metasomatism can occur in hydrothermal system at shallow to intermediate depths and REE geochemistry are useful in discerning the origin of skarns and skarn-related deposits.

Key words REE behavior, Hydrothermal geochemistry, Strata-bound skarn, Dongguashan Cu(Au) deposit

摘要 对安徽省冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床中穿层方向上不同蚀变程度的大理岩、顺层方向上距岩体远近不同但垂向深度相近的块状石榴子石夕卡岩及其主矿物石榴子石、不同演化阶段的石英及矿石等到的 REE 特征进行了系统研究。结果显示:在穿层方向上,大理岩被交代的程度愈深其稀土总量(Σ REE)愈高, Eu 负异常愈显著;尽管,夕卡岩全岩的 REE 分布模式与原岩(大理岩)相似,但前者的稀土总量(Σ REE)远高于后者,且 Eu 异常更为显著,显然不是继承原岩的 REE 特征所致,而是受控于其主矿物石榴子石的 REE 特征,后者又由参与交代作用的岩浆热液 REE 所决定;热液中的 REE 具有缓和右倾型分布模式、LREE 富集、较显著的 Eu 负异常等基本特征;石榴子石晶体基本承袭了热液的 REE 特征。REE 的空间变化特征结合地层的构造特征可以揭示夕卡岩及相关矿体形成过程中流体的输运路径及运输方式。REE 的研究有助于深化对层控夕卡岩及其相关矿床形成过程的认识。

关键词 REE 行为; 流体地球化学; 层控夕卡岩; 冬瓜山 Cu(Au)矿床

中图法分类号 P618

* 科技部“九五”攀登预选项目(95-预-39)、国家自然科学基金重点项目(49633120)和国家杰出青年科学家基金项目(49625304)资助。
第一作者简介:凌其聪,男,1963年生,副教授,博士后,地球化学专业, E-mail: lingqicong@hotmail.com

有关夕卡岩形成过程中 REE 的行为已有了不少的研究。部分研究显示夕卡岩形成过程 REE 的变化很小或基本不变 (Giuliani *et al.*, 1987; Matthews *et al.*, 1996; Vander *et al.*, 1991)。相反, 部分研究则显示其形成过程中有强烈的 REE 活动 (Chen *et al.*, 1991; Jamtveit *et al.*, 1994; Whitney *et al.*, 1998 和 Boulvaist *et al.*, 2000)。这表明, 形成夕卡岩的热液-岩石相互作用中 REE 的行为极其复杂, 需要开展更多的研究。此外, 已有的研究涉及的夕卡岩是岩浆侵入体与碳酸盐地层通过接触交代作用而形成的接触带夕卡岩。在中国长江中下游广泛发育一种产状特殊、被称为“层控夕卡岩”的类型 (常印佛等, 1983, 1991), 该类夕卡岩发育的规模巨大, 一端与岩浆侵入体相接触或紧邻, 而另一端则远离岩体深入地层, 并与该区具重要经济价值的大型铜 (金) 矿床密切相关。有关这一类夕卡岩形成过程的 REE 行为特征未见报导。本文以冬瓜山层控夕卡岩型铜 (金) 矿床为例, 讨论这一特殊类型夕卡岩形成过程中的 REE 行为特征。

1 地质概况

冬瓜山层控夕卡岩型铜 (金) 矿床位于我国长江中下游多金属成矿带铜陵矿区, 是目前已发现的该类矿床中规模最大的一个矿床, 其地质特征兼具典型性和代表性 (常印佛等, 1991)。夕卡岩及相关矿体主要产于上石炭统黄龙组碳酸盐 (C₂h) 中, 夕卡岩体呈层状沿 C₂h 地层分布, 产状与地层一致, 延长超过 3000m (图 1a)。矿区范围内有关的岩浆岩主要有石英闪长岩和辉石闪长岩。与这些燕山期侵入体有关的

热变质作用和交代作用涉及的范围超过 20km² (常印佛等, 1991)。然而, 碳酸盐岩与侵入体接触带的夕卡岩并不发育。相反地, 顺 C₂h 地层则发育规模巨大的“层控夕卡岩”, 并广泛矿化而形成层控夕卡岩型铜 (金) 矿床。笔者通过对 12 个有代表性的探矿钻孔岩芯的详细观察, 注意到冬瓜山层控夕卡岩型铜 (金) 矿床内黄龙组 (C₂h) 上部厚层大理岩并未完全夕卡岩化, 可见到穿层方向上大理岩与夕卡岩之间呈渐变过渡关系: 未蚀变的大理岩几乎全部由方解石组成, 受蚀变的大理岩由方解石、石榴子石和透辉石等组成。从块状夕卡岩向外, 大理岩被交代的程度递减, 所含的石榴子石、透辉石等夕卡岩矿物迅速减少。此外, 宏观上看似一个单独夕卡岩体, 实际上是由若干近于平行、似层状, 厚度为 5~15m 的次一级小夕卡岩体群构成的 (凌其聪等, 2002)。夕卡岩体主要是石榴子石夕卡岩, 石榴子石含量一般达到 85% 以上, 最高可达 95% 以上, 其次为透辉石及少量的石英、方解石、硫化物和极少量的磷灰石等副矿物 (凌其聪, 1999)。

根据矿床地质特征和矿物组合, 区内夕卡岩及有关矿体的形成经历了以下几个阶段 (凌其聪, 1999): (1) 热变质阶段: 黄龙组碳酸盐受热变质形成大理岩, 主要是方解石等碳酸盐矿物经重结晶作用而变粗, 同时也出现了少量的石榴子石等硅酸盐矿物; (2) 夕卡岩阶段: 热液交代大理岩而形成夕卡岩; (3) 石英-硫化物阶段: 热液演化成成矿流体并交代夕卡岩矿物或充填于其中的裂隙形成石英-硫化物脉; (4) 碳酸盐阶段: 热液演化的末期充填于夕卡岩裂隙中形成方解石脉。

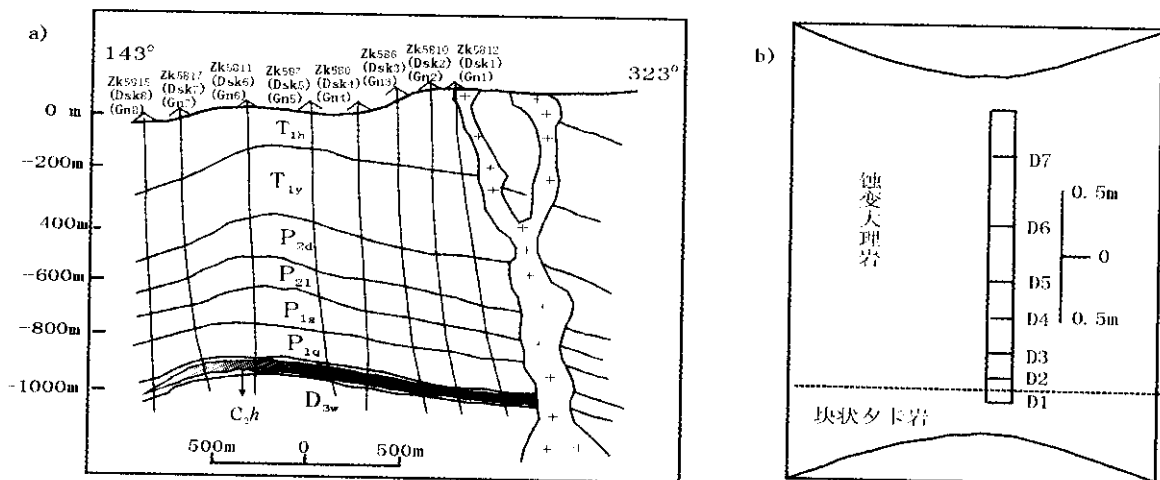


图 1 (a) 冬瓜山层控夕卡岩型铜 (金) 矿床地质剖面及顺层方向采样示意图; (b) 穿层方向上蚀变大理岩采样示意图, 钻孔编号为: ZK5811

Fig. 1 Simplified geological cross-section showing sample locations. (a) along the strata. (b) across the strata in the drill core No. ZK5811

2 样品采集和分析方法

2.1 样品采集

样品主要从探矿钻孔岩芯中采取(图 1a, 1b)。在穿层方向上从夕卡岩体向外采取不同蚀变程度的大理岩样品(D1-D7), 样品间距为 0.2~0.4m, 外部样品间距适当加宽。在顺层方向上, 从近岩体到远离岩体采取垂向深度相近的块状夕卡岩样品(DSK1-DSK8)。接触带附近岩体中非矿化石英脉和部分石英-硫化物脉采自-730m 中段探矿巷道内。

2.2 分析方法

岩(矿)石样品的主量元素用湿化学法测定。稀土及微量元素用 ICP-MS 法测定, 详细测样方法及过程见文献(Qi *et al.*, 2000)。REE 含量测试精度好于 7%, 其余微量元素的精度优于 10%。主量元素、稀土及微量元素含量测定在中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室完成。在双目镜下挑纯的石榴子石、石英单矿物经 X 射线衍射法检验纯度高于 98%。石榴子石矿物的主元素电子探针分析在中国地质大学(武汉)测试鉴定中心完成。

3 结果

3.1 稀土元素

在穿层方向上的 REE 具如下特征: 不同交代程度的大理岩样品 REE 球粒陨石标准化分布模式相似, 均为缓和的右倾型, LREE 富集(图 2a)。与原岩(C_2h)相比, 稀土总量(ΣREE)升高, 且交代程度越深, 其含量愈高(表 1, 图 3)。轻重稀土分异程度普遍提高, 原岩(La/Yb)_N 值为 7.02, 而受蚀变大理的(La/Yb)_N 值为 7.06 至 10.41。轻稀土内部的分异则不如原岩显著, 原岩的(La/Sm)_N 值为 6.05, 而受蚀变大理的(La/Sm)_N 值介于 3.04 与 4.60 之间。Eu 均表现为负异常, 蚀变大理岩异常更显著(Eu/Eu^* 值原岩为 0.79, 而蚀变大理岩为 0.44 至 0.72), 并且交代程度愈深, 负异常愈显著(表 1, 图 2)。

在顺层方向上, 夕卡岩全岩 REE 的含量(ΣREE)表现为靠近岩体其值增大的趋势, 但各样品的 ΣREE 值差别并不大(表 1)。REE 球粒陨石标准化分布模式表现了显著的相似性, 均为 REE 轻微富集的右倾型(图 2b)。Eu 均为较显著的负异常, 除 DSK1、DSK3 样品之外, 夕卡岩全岩的轻重稀土分异亦较明显, (La/Yb)_N 值为 7.45 至 12.07, 但分异程度无空间规律性变化。轻稀土内部分异不明显。

从对应的夕卡岩样品中挑出的石榴子石单矿物的 REE 总体特征与夕卡岩全岩的 REE 特征相似(表 2, 图 2c)。岩石中 REE 含量高则对应的石榴石单矿物样的 REE 含量亦高, 此外, 其轻重稀土分异, Eu 异常特征亦呈对应性变化。

3.2 主量元素和成矿元素

在穿层方向上, 主量元素具如下特征: 越靠近矿体样品 SiO_2 的含量越高, 往外则迅速降低(表 1, 图 3), 这与岩石中矿物组合的变化相吻合, 即越靠近矿体, 大理岩中石榴子石等硅酸盐矿物含量越大。Al 和 Fe 的含量呈反相关关系, 靠近岩体 Al 相对较高而 Fe 较低, 反之亦然。但在交代更弱的大理岩中则这种关系不明显, 可能是因远处受热液的影响较微弱所致。

在顺层方向上, 夕卡岩的主量元素的变化趋势与穿层方向上的情形类似: Al 和 Fe 的含量呈反相关关系, 靠近岩体 Al 相对较高而 Fe 较低, 反之亦然(表 1, 图 4)。这种现象显然与夕卡岩的主矿物石榴子石的成分变化特征有关: 在顺层方向上, 靠近岩体处石榴子石以钙铝榴石组分为主(如端员组分计算结果 Gn_1 钙铁榴石仅占 28%, 而钙铝榴石则为 66%), 而远离岩体则渐变为以钙铁榴石端员组分为主(端员组分计算结果 Gn_8 钙铁榴石高达 90%, 而钙铝榴石仅占 2%)。

主要成矿元素 Cu 的含量在穿层和顺层方向上有相似的变化趋势: 在穿层方向上, 愈靠近夕卡岩体 Cu 的含量越高(表 1, 图 3)。在顺层方向上, 越靠近岩体 Cu 的含量越高(表 1, 图 4)。

4 讨论

4.1 热液的 REE 特征

石英具稳定的架状型晶体结构, REE 不可能以类质同象混入形式进入石英晶格中(刘英俊等, 1984)。Rossman (1987)和 Norman 等(1989)推测石英中的 REE 可能主要赋存于其流体包裹体中。苏文超等(1998)的研究证实了这一认识。因此, 石英的 REE 特征可以代表其沉淀时流体的 REE 特征。

冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床中的石英主要有以下三种产状: 岩体与地层接触带附近的岩体中的无矿体石英脉、散布于夕卡岩主矿物粒间的粒状石英及石英硫化物脉。通过详细的岩相学、矿物流体包裹体的气液相化学成分、氢、氧、碳同位素及系统的温度、盐度测定证实, 接触带附近岩体中非矿化石英脉与夕卡岩矿物粒间石英为同一流体的同期产物, 其所代表的流体是与碳酸盐地层发生交代作用而形成夕卡岩的流体。因此, 非矿化石英脉中石英的 REE 特征可代表夕卡岩期的流体 REE 特征。而石英硫化物脉中的石英 REE 则代表石英硫化物阶段的流体 REE 特征。从表 3 可以看出, 夕卡岩阶段与石英硫化物阶段的流体的 REE 特征非常相似: 它们的 REE 球粒陨石标准化分布模式为缓和右倾型, 轻稀土富集(图 2d), Eu 具显著负异常, Eu/Eu^* 值为 0.43 至 0.55。轻重稀土分异较明显, (La/Yb)_N 值为 6.35 至 8.38, 但轻稀土内部分异不明显。夕卡岩阶段与石英硫化物

表 1 蚀变大理岩、夕卡岩的主量元素(%)、稀土元素(10^{-6})及成矿元素含量(10^{-6} ,%)Table 1 Major-element (%), REE(10^{-6}) and Cu (10^{-6} , %) concentrations of the altered marbles and skarns

| | D1 | D2 | D3 | D4 | D5 | D6 | D7 | C _{2h} (6) | DSK1 | DSK2 | DSK3 | DSK4 | DSK5 | DSK6 | DSK7 | DSK8 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| SiO ₂ | 43.87 | 41.86 | 37.61 | 33.37 | 14.06 | 4.89 | 1.95 | 0.43 | 39.86 | 41.78 | 40.69 | 44.64 | 42.94 | 40.39 | 40.28 | 43.15 |
| TiO ₂ | 0.57 | 0.52 | 0.56 | 0.36 | 0.34 | 0.33 | 0.36 | 0.11 | 2.47 | 0.43 | 0.8 | 0.27 | 0.52 | 2.87 | 0.14 | 0.35 |
| Al ₂ O ₃ | 17.24 | 16.86 | 11.92 | 7.36 | 0.97 | 0.88 | 0.68 | 0.2 | 16.28 | 15.98 | 14.55 | 14.61 | 9.62 | 7.15 | 8.50 | 6.3 |
| FeO* | 10.11 | 11.89 | 13.60 | 15.00 | 0.51 | 0.65 | 0.96 | 0.68 | 5.48 | 8.8 | 7.55 | 8.26 | 14.33 | 13.65 | 15.02 | 14.74 |
| MnO | 0.03 | 0.41 | 0.4 | 0.38 | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.24 | 0.48 | 0.20 | 0.59 | 0.34 | 0.18 | 0.12 | 0.22 |
| MgO | 2.4 | 3.83 | 2.10 | 1.00 | 0.73 | 0.93 | 0.91 | 0.33 | 2.29 | 2.65 | 2.33 | 3.34 | 2.95 | 3.28 | 0.67 | 4.94 |
| CaO | 24.21 | 22.62 | 30.6 | 38.4 | 44.19 | 50.91 | 53.6 | 54.78 | 32.54 | 28.98 | 32.57 | 27.39 | 28.68 | 31.08 | 34.86 | 29.79 |
| Na ₂ O | 0.6 | 0.88 | 0.23 | 0.25 | 0.61 | 0.8 | 0.03 | 0.05 | 0.28 | 0.31 | 0.28 | 0.20 | 0.21 | 0.23 | 0.22 | 0.19 |
| K ₂ O | 0.26 | 0.42 | 0.61 | 0.44 | 0.24 | 0.41 | 0.07 | 0.04 | 0.24 | 0.26 | 0.61 | 0.44 | 0.07 | 0.41 | 0.12 | 0.26 |
| P ₂ O ₅ | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 0.03 | 0.03 | 0.01 | 0.01 | 0.04 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.03 |
| CO ₂ | 0.54 | 0.57 | 2.10 | 3.25 | 38.12 | 39.98 | 41.12 | 43.23 | | | | | | | | |
| Total | 99.85 | 99.89 | 99.79 | 99.83 | 99.84 | 99.84 | 99.71 | 99.91 | 99.72 | 99.72 | 99.61 | 99.76 | 99.69 | 99.26 | 99.96 | 99.97 |
| Cu | 842.49 | 644.66 | 199.18 | 54.05 | 52.05 | 20.62 | 21.41 | 17.54 | 0.22 | 0.13 | 0.12 | 0.08 | 0.06 | 0.03 | 0.03 | 0.01 |
| La | 21.94 | 14.21 | 6.16 | 3.33 | 2.11 | 2.12 | 1.57 | 1.25 | 23.82 | 27.43 | 33.41 | 26.23 | 24.35 | 25.64 | 21.39 | 22.55 |
| Ce | 47.10 | 28.12 | 12.64 | 6.75 | 3.71 | 4.66 | 3.71 | 2.12 | 38.40 | 54.74 | 56.49 | 51.36 | 48.80 | 47.83 | 48.03 | 43.41 |
| Pr | 5.11 | 3.64 | 1.33 | 1.02 | 0.66 | 0.54 | 0.48 | 0.18 | 4.34 | 6.71 | 5.08 | 6.15 | 6.39 | 5.05 | 5.64 | 4.94 |
| Nd | 18.65 | 11.66 | 4.50 | 3.29 | 2.03 | 1.64 | 1.62 | 0.56 | 33.32 | 22.17 | 15.32 | 22.92 | 23.14 | 19.72 | 22.39 | 18.3 |
| Sm | 4.28 | 2.12 | 0.87 | 0.69 | 0.31 | 0.29 | 0.32 | 0.13 | 8.61 | 5.68 | 2.47 | 4.25 | 4.51 | 3.81 | 4.72 | 3.6 |
| Eu | 0.59 | 0.31 | 0.14 | 0.13 | 0.06 | 0.07 | 0.07 | 0.04 | 1.58 | 0.97 | 0.46 | 0.68 | 1.01 | 0.67 | 0.91 | 0.62 |
| Gd | 3.83 | 1.88 | 0.75 | 0.61 | 0.28 | 0.31 | 0.26 | 0.15 | 9.68 | 4.38 | 3.69 | 3.65 | 3.68 | 3.98 | 3.9 | 2.81 |
| Tb | 0.56 | 0.29 | 0.10 | 0.08 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 1.50 | 0.62 | 0.66 | 0.49 | 0.41 | 0.63 | 0.57 | 0.38 |
| Dy | 3.02 | 1.70 | 0.84 | 0.43 | 0.24 | 0.29 | 0.25 | 0.23 | 8.16 | 3.32 | 4.97 | 2.63 | 2.14 | 3.85 | 3.09 | 1.99 |
| Ho | 0.65 | 0.31 | 0.16 | 0.10 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.05 | 1.64 | 0.63 | 1.19 | 0.51 | 1.00 | 0.86 | 0.60 | 0.40 |
| Er | 1.66 | 0.91 | 0.51 | 0.29 | 0.10 | 0.17 | 0.13 | 0.15 | 4.05 | 1.62 | 3.39 | 1.23 | 1.42 | 2.32 | 1.67 | 1.06 |
| Tm | 0.24 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.61 | 0.24 | 0.53 | 0.19 | 0.4 | 0.35 | 0.23 | 0.15 |
| Yb | 1.52 | 0.92 | 0.45 | 0.28 | 0.15 | 0.17 | 0.15 | 0.12 | 3.23 | 1.99 | 3.75 | 1.78 | 1.75 | 2.32 | 1.84 | 1.26 |
| Lu | 0.22 | 0.13 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.48 | 0.27 | 0.56 | 0.20 | 0.24 | 0.31 | 0.23 | 0.16 |
| Σ | 109.37 | 66.32 | 28.61 | 17.08 | 9.77 | 10.41 | 8.69 | 5.06 | 139.42 | 130.77 | 131.97 | 122.27 | 119.24 | 117.34 | 115.21 | 101.63 |
| Eu/Eu* | 0.44 | 0.47 | 0.52 | 0.60 | 0.61 | 0.71 | 0.72 | 0.79 | 0.53 | 0.57 | 0.47 | 0.52 | 0.74 | 0.52 | 0.63 | 0.58 |
| (La/Sm) _N | 3.22 | 4.22 | 4.45 | 3.04 | 4.28 | 4.60 | 3.09 | 6.05 | 1.74 | 3.04 | 8.51 | 3.88 | 3.40 | 4.23 | 2.85 | 3.94 |
| (La/Yb) _N | 9.73 | 10.41 | 9.23 | 8.02 | 9.48 | 8.41 | 7.06 | 7.02 | 4.97 | 9.29 | 6.01 | 9.93 | 9.38 | 7.45 | 7.84 | 12.07 |

Cu* : D1-D7 及 C_{1h} 中 Cu 的含量单位为: 10^{-6} , DSK1-DSK8 中 Cu 的含量单位为%; * [FeO*]—全铁 (Fe₂O₃+FeO);

样品由中国科学院地球化学研究所测定。稀土及微量元素测试者: 漆亮。主量元素测试者: 李荪蓉。

表 2 石榴子石主量元素(%)和稀土元素含量(10^{-6})Table 2 Major-element(%) and REE(10^{-6}) concentrations in garnets

| 取样岩石 样品号 | DSK1 Gn1 | DSK2 Gn2 | DSK3 Gn3 | DSK4 Gn4 | DSK5 Gn5 | DSK6 Gn6 | DSK7 Gn7 | DSK8 Gn8 |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| SiO ₂ | 37.68 | 38.05 | 37.96 | 37.40 | 38.61 | 38.13 | 37.90 | 38.37 |
| TiO ₂ | 0.45 | 0.67 | 0.78 | 0.45 | 0.37 | 0.41 | 0.38 | 0.28 |
| Al ₂ O ₃ | 17.23 | 14.90 | 16.96 | 14.20 | 10.26 | 0.65 | 5.07 | 0.69 |
| FeO* | 9.43 | 8.49 | 7.40 | 13.24 | 18.36 | 29.54 | 24.13 | 28.04 |
| MnO | 0.48 | 0.74 | 0.24 | 1.79 | 0.13 | 0.01 | 0.62 | 0.55 |
| MgO | 0.24 | 0.28 | 0.13 | 0.32 | 0.78 | 0.42 | 0.54 | 0.56 |
| CaO | 34.14 | 36.40 | 35.67 | 31.65 | 31.06 | 30.16 | 30.98 | 31.12 |
| Na ₂ O | 0.06 | 0.10 | 0.29 | 0.12 | 0.31 | 0.25 | 0.02 | 0.04 |
| K ₂ O | 0.10 | 0.18 | 0.24 | 0.14 | 0.07 | 0.15 | 0.05 | 0.22 |
| P ₂ O ₅ | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.08 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.07 |
| Total | 99.86 | 99.86 | 99.73 | 99.39 | 99.97 | 99.75 | 99.75 | 99.94 |
| La | 18.70 | 24.56 | 19.80 | 15.22 | 11.92 | 11.89 | 11.92 | 1.00 |
| Ce | 33.81 | 41.36 | 35.10 | 32.41 | 35.93 | 33.80 | 35.93 | 1.86 |
| Pr | 4.23 | 4.84 | 4.35 | 5.54 | 4.21 | 5.13 | 4.21 | 0.23 |
| Nd | 18.98 | 17.90 | 17.80 | 20.16 | 16.27 | 18.10 | 16.27 | 0.75 |
| Sm | 6.35 | 3.39 | 3.89 | 5.88 | 2.90 | 2.50 | 2.90 | 0.13 |
| Eu | 1.42 | 0.53 | 0.55 | 0.86 | 0.57 | 0.41 | 0.46 | 0.04 |
| Gd | 7.93 | 2.62 | 3.42 | 2.63 | 2.20 | 2.00 | 2.20 | 0.15 |
| Tb | 1.03 | 0.45 | 0.54 | 0.29 | 0.41 | 0.27 | 0.41 | 0.03 |
| Dy | 4.90 | 2.24 | 3.14 | 1.71 | 1.74 | 1.10 | 1.74 | 0.21 |
| Ho | 0.82 | 0.54 | 0.62 | 0.43 | 0.52 | 0.30 | 0.52 | 0.05 |
| Er | 2.32 | 1.17 | 1.84 | 0.78 | 1.04 | 0.60 | 1.04 | 0.12 |
| Tm | 0.32 | 0.19 | 0.26 | 0.10 | 0.21 | 0.09 | 0.21 | 0.02 |
| Yb | 1.82 | 1.37 | 1.71 | 0.98 | 1.00 | 0.67 | 1.00 | 0.12 |
| Lu | 0.30 | 0.19 | 0.24 | 0.11 | 0.13 | 0.10 | 0.13 | 0.02 |
| Σ | 102.93 | 101.35 | 93.26 | 87.10 | 79.05 | 76.96 | 78.94 | 4.73 |
| Eu/Eu* | 0.61 | 0.52 | 0.45 | 0.58 | 0.66 | 0.54 | 0.54 | 0.87 |
| (La/Sm) _N | 1.85 | 4.56 | 3.20 | 1.63 | 2.59 | 2.99 | 2.59 | 4.84 |
| (La/Yb) _N | 6.93 | 12.09 | 7.81 | 10.47 | 8.04 | 11.96 | 8.04 | 5.62 |

FeO* — 全铁(Fe₂O₃+FeO) 样品的稀土及微量元素由中国科学院地球化学研究所测定,测试者: 漆亮。

主量元素由中国地质大学测试中心电子探针室测定,测试者: 刘惠芳。

阶段的流体的 REE 特征相似,暗示后者是由前者演化而成,两者具同源性,这一点与用其它地球化学手段研究而得出的结论相吻合(凌其聪,1999)。

4.2 夕卡岩 REE 模式的成因

控制岩石中 REE 的丰度和分布模式的主要因素是其组

成矿物的种类及含量。为了查明夕卡岩富集 LREE 及其分布模式的成因,对夕卡岩中的主矿物石榴子石的主量元素及 REE 进行了分析。从表 1、2 可以看出,石榴子石 REE 含量高对应的夕卡岩全岩 REE 含量亦高,并且其轻重稀土分异特征、Eu 异常特征等亦相匹配,结合石榴子石的含量占夕卡岩矿物组成的绝大部分,可认为夕卡岩全岩的 REE 特征受

表 3 矿石、石英、方解石和闪长岩的稀土元素含量(10^{-6})Table 3 Major-element (%) and REE(10^{-6}) concentrations in ores, quartz, calcite and calcite

| 采样位置 | ZK5817 | ZK5811 | ZK580 | ZK5810 | -730 中段 | -730 中段 | ZK5817 | ZK5811 | ZK580 | ZK5810 | 综合* | -730 中段* |
|----------------------|--------|--------|-------|--------|---------|---------|--------|--------|-------|--------|--------|----------|
| 样品号 | Ore1 | Ore2 | Ore3 | Ore4 | Qz1 | Qz2 | Qz3 | Qz4 | Qz5 | Qz6 | Cc(3) | 石英闪长岩(2) |
| La | 5.28 | 2.52 | 1.31 | 1.18 | 1.42 | 1.48 | 1.13 | 0.87 | 0.61 | 0.69 | 25.32 | 45.63 |
| Ce | 10.31 | 4.86 | 3.24 | 2.46 | 2.23 | 2.43 | 1.45 | 1.37 | 0.93 | 0.77 | 51.59 | 85.64 |
| Pr | 1.06 | 0.68 | 0.35 | 0.35 | 0.25 | 0.26 | 0.14 | 0.14 | 0.10 | 0.10 | 6.03 | 9.64 |
| Nd | 4.32 | 2.38 | 1.40 | 1.51 | 1.13 | 0.99 | 0.65 | 0.52 | 0.40 | 0.45 | 24.68 | 34.58 |
| Sm | 0.67 | 0.53 | 0.46 | 0.38 | 0.35 | 0.32 | 0.17 | 0.17 | 0.11 | 0.11 | 5.37 | 6.57 |
| Eu | 0.14 | 0.12 | 0.11 | 0.08 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 1.81 | 1.64 |
| Gd | 0.62 | 0.65 | 0.51 | 0.4 | 0.43 | 0.34 | 0.23 | 0.19 | 0.25 | 0.18 | 4.50 | 4.58 |
| Tb | 0.08 | 0.15 | 0.09 | 0.09 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.65 | 0.70 |
| Dy | 0.36 | 1.12 | 0.45 | 0.47 | 0.39 | 0.50 | 0.17 | 0.27 | 0.33 | 0.17 | 3.43 | 3.99 |
| Ho | 0.08 | 0.25 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.13 | 0.04 | 0.05 | 0.07 | 0.04 | 0.59 | 0.69 |
| Er | 0.2 | 0.65 | 0.23 | 0.26 | 0.24 | 0.32 | 0.12 | 0.12 | 0.22 | 0.10 | 1.47 | 1.86 |
| Tm | 0.03 | 0.11 | 0.03 | 0.04 | 0.03 | 0.05 | 0.02 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 0.19 | 0.32 |
| Yb | 0.23 | 0.62 | 0.18 | 0.23 | 0.12 | 0.13 | 0.12 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 1.29 | 1.89 |
| Lu | 0.04 | 0.07 | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.17 | 0.30 |
| Σ | 23.42 | 14.71 | 8.50 | 7.58 | 6.86 | 7.11 | 4.33 | 3.87 | 3.21 | 2.74 | 127.09 | 198.04 |
| Eu/Eu* | 0.65 | 0.62 | 0.69 | 0.62 | 0.55 | 0.46 | 0.46 | 0.51 | 0.53 | 0.43 | 1.10 | 0.84 |
| (La/Sm) _N | 4.96 | 2.99 | 1.79 | 1.95 | 2.55 | 2.91 | 4.18 | 3.22 | 3.49 | 3.95 | 2.97 | 1.75 |
| (La/Yb) _N | 15.48 | 2.74 | 4.91 | 3.46 | 7.98 | 7.68 | 6.35 | 8.38 | 6.85 | 7.75 | 13.23 | 5.18 |

Ore1-4: 夕卡岩型矿石, Qz1-2: 非矿化石英脉中的石英, Qz3-6: 石英硫化物脉中的石英, Cc: 方解石脉中的方解石。

* 三个样品分别采自钻孔: ZK5815, ZK5811 和 ZK5810; 石英闪长岩的原始数据引自凌其聪博士论文(凌其聪, 1999)。

石榴子石的控制。

那么,石榴子石的 REE 特征又是受何因素控制呢。研究表明(Alderton *et al.* 1980; Humphris, 1984; Chen, *et al.* 1992), 夕卡岩形成过程 REE 的重新分配受三个因素控制: (1)原岩中的 REE 浓度; (2)流体相的 REE 浓度; (3)REE 寄主的次生矿物相在蚀变作用中释放 REE 的能力。

在热变质阶段,体系处于相对封闭状态,流体/岩石比值较低,因此,流体对岩石体系的 REE 影响很小。就冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的石灰质碳酸盐地层而言,在热变质形成大理岩阶段,其产物的 REE 丰度及 REE 模式特征主要受控于原岩(C₂h)。在冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床中,夕卡岩全岩的 REE 分布模式曲线特征尽管与原岩的特征相似,但二者在 REE 总量、轻重稀土分异程度((La/Yb)_N 值)、Eu 异常特征等方面差异很大,显然,夕卡岩的 REE 特征并非继承自原岩。而且,大理岩 REE 总量很低,故交代作用形成的夕卡岩中的 REE 大部分由流体带入,因而,其 REE 特征应主要受流体 REE 特征的控制。

夕卡岩阶段流体作用于大理岩而形成的新矿物主要是

石榴子石。在石榴子石晶体结构中,具八次配位的 Ca²⁺ 的离子半径为 $r_{Ca^{2+}} = 0.120nm$, 与同样具八次配位的 LREE 离子半径相近(赵爱醒等, 1995), 因而, LREE 相对于 HREE 更易于以类质同像置换 Ca²⁺ 的形式进入晶格, 这可能是部分石榴子石样品(Gn₂, Gn₄ 和 Gn₆)较强烈富集轻稀土的主要原因, 因为, 这些样品的轻重稀土分异要比流体强得多。而其余样品的 REE 特征与流体的 REE 特征很相似, 可能主要受流体 REE 特征的控制。

由于 Eu 的可变价性, 热液中 Eu 的地球化学行为要比其它 REE 更难预测, 因此, 对热液矿物中 Eu 异常的解释还很不一致。Culler and Graf(1984)提出, 次生矿物中 Eu 异常或者由矿物沉淀过程中 REE 的分异作用或是由矿物沉淀出来的溶液本身已具 Eu 异常。以热力学计算为基础, Sverjensky (1984)指出, 在大多数热液和变质作用条件下, Eu 在流体中应为二价, 多数矿物或优先吸纳 Eu²⁺ 或排斥 Eu²⁺, 因此 Eu²⁺ 能相对于其它 REE 发生分异。然而, Cressey (1987)在解释 Arran 夕卡岩矿物的 Eu 异常时, 更侧重于溶液的氧化-还原条件。冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的主

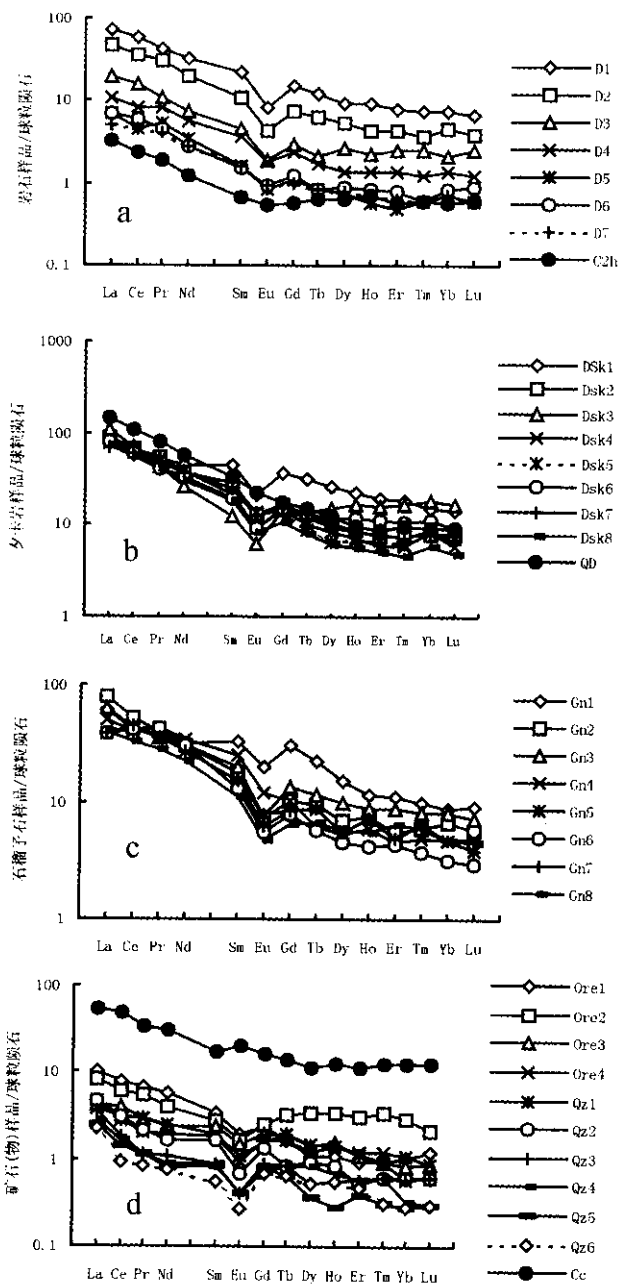


图2 (a) 穿层方向上蚀变大理岩及原岩 REE 球粒陨石标准化分布模式; (b) 顺层方向上夕卡岩全岩及闪长岩 (QD) 的 REE 球粒陨石标准化分布模式; (c) 顺层方向上石榴子石的 REE 球粒陨石标准化分布模式; (d) 矿石、不同阶段石英和方解石 REE 球粒陨石标准化分布模式。球粒陨石稀土元素数据引用 Boynton (1984)

Fig. 2 (a) Chondrite-normalized REE patterns of altered and fresh marbles across the strata. (b) REE pattern of skarn distribution along the strata. (c) REE patterns of garnets distribute along the strata. (d) REE patterns of ores, calcite and multistages quartz

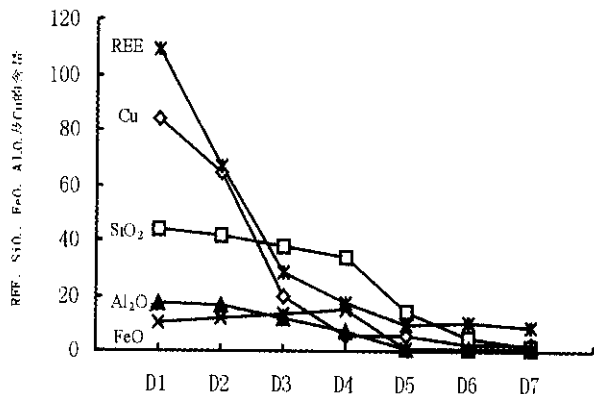


图3 穿层方向上蚀变大理岩的 REE、FeO、Al₂O₃ 和 Cu 含量的变化趋势

Fig. 3 Evolution of REE, FeO, Al₂O₃ and Cu in altered marbles across the strata

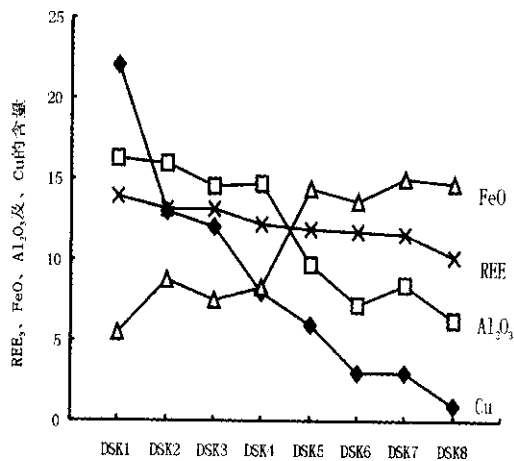


图4 顺层方向上夕卡岩的 SiO₂、Al₂O₃、FeO、REE 和 Cu 含量的变化趋势

Fig. 4 Evolution of SiO₂, Al₂O₃, FeO, REE, and Cu in skarns distribution along the strata

要夕卡岩矿物石榴子石均表现为较明显的 Eu 负异常,夕卡岩本身亦为负异常。上文的研究表明,石榴子石的 REE 特征主要受流体 REE 特征的影响,本矿床流体的 REE 具 Eu 的负异常特征。因此,石榴子石的 Eu 负异常应主要由流体的特征所致。此外,流体演化到最后阶段的产物方解石具有互补性的 Eu 正异常(表 3),所以流体 REE 分异作用亦可能产生一定的影响。这与本矿床的流体具有弱还原性质相吻合(凌其聪,1999)。

值得指出的是,据 Whitney 等(1998)和赵斌等(1999)的研究结果,夕卡岩及石榴子石的 REE 既有 HREE 富集型,又有 LREE 富集型,还有折线型。这些不同的 REE 特征有的可用晶体化学控制来解释,有的可用 REE 的分异作用来

解释,而有的则是多种因素联合作用的结果。这表明,REE在地质作用过程中尤其是有流体参与的地质作用过程中其行为极其复杂。冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的夕卡岩及其主要矿物石榴子石REE的特征之所以表现得相对单一,可能与本区流体作用过程中矿物组合变化较为简单有关。

4.3 REE的来源及夕卡岩REE特征的成因意义

上文的讨论清晰地表明,热液的REE是影响夕卡岩REE特征的根本因素。刘裕庆等(1984)对冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的进行了系统的H、O、C、Sr同位素的研究,凌其聪(1999)对矿物流体包裹体的温度、盐度及流体的H、O、C同位素开展了研究。这些研究结果表明,形成冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的夕卡岩及其铜矿体的流体以岩浆成因为主。此外,夕卡岩全岩、夕卡岩型矿石、热液的REE基本特征与相关的岩浆岩体的REE也存在一定的相似性(表3,图2b)。结合夕卡岩的REE表现出从近岩体到远离岩体具规律性变化特征及原岩REE丰度很低等方面,可推论冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的REE主要来自岩体,是在岩浆演化的后期进入岩浆热液体系。

关于冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的夕卡岩及铜矿床的成因有不同的观点。常印佛等(1983,1991)提出层控式夕卡岩的成因模式。刘裕庆等(1984)提出沉积-热液叠加改造的多期多阶段层控矿床成矿模式。岳文浙等(1993)和周涛发等(2000)提出受断裂控制的海底喷气或热泉成矿模式。吴言昌(1992)和赵斌等(1999)提出其中的夕卡岩及矿床是岩浆成因。Pan等(1999)根据其野外产状及同位素特征提出是碳酸盐交代成因。本文的研究显示,夕卡岩的REE特征与大理岩被交代的程度呈对应规律性变化。并且,夕卡岩的主矿物石榴子石以富集轻稀土型这是典型的“交代成因型”的REE模式(Gressey, 1987; Kato, 1989; 赵斌等, 1999)。因此,REE特征亦反映了夕卡岩及其相关矿体的交代成因。这一结论与冬瓜山层控夕卡岩型铜(金)矿床的以下特征相吻合:(1)夕卡岩型矿石与非矿夕卡岩是一种渐变的过渡关系,只能通过化学分析Cu的品位之后才能圈定界线。换言之,夕卡岩的矿与非矿的区别在于两者Cu含量的高低。(2)黄铜矿主要呈交代夕卡岩主矿物的形式出现(凌其聪,1999)。

另外,夕卡岩REE特征在空间上的变化,结合地层具有多层层间滑脱构造或层间断裂的特征,尚可揭示夕卡岩及相关矿体形成过程中流体的输运路径及输运方式(Ling, 2002):顺层方向上,由于层间断裂或顺层滑脱构造的存在,流体以较快速的平流和动力弥散作用为主,REE随流体输运,因此,流体与大理岩交代作用而形成的块状夕卡岩中的REE含量总体差异不大,导致顺层方向上,从近岩体到远离岩体垂向深度相近的夕卡岩样品REE的含量相差不大(表1);穿层方向上以缓慢的渗滤扩散交代作用为主,流体输运

过程中伴随发生的交代作用使REE有充分时间进入新形成的矿物(主要是石榴子石),流体中的REE含量逐渐降低,导致穿层方向上,蚀变大理岩REE含量从近夕卡岩体向外逐渐降低。

5 结论

(1)冬瓜山层控夕卡岩及其相关的矿床是由大理岩受多期多阶段热液的渗滤交代作用而形成。夕卡岩的REE基本特征受控于其主矿物石榴子石的REE特征,后者又由参与交代作用的岩浆热液REE所决定。(2)参与反应的热液中REE具有缓和右倾型分布模式、LREE富集、较强烈的Eu负异常等基本特征。石榴子石晶体基本承袭了热液的REE特征。(3)REE的空间变化特征结合地层的构造特征还可以揭示夕卡岩及相关矿体形成过程中流体的输运路径及输运方式。REE的研究亦有助于阐明层控夕卡岩及其相关矿体的成因。

致谢 安徽321地质队允许我们详细观察了那些保存良好、十分珍贵的钻孔岩芯和原始地质编录资料,并允许我们系统采样。黄许陈、许发友和姜章平高工对野外地质工作给予指导,狮子山铜矿地测科全体同仁对井下采样鼎力相助。两位审稿专家提出了有益的修改意见,使论文质量得到提高。借此诚致谢意。

References

- Alderton D H M., Pearce J A and Potts P J. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 149-165
- Chang Y-F, Liu X-P, Wu Y-C. 1991. The Copper-Iron Belt of the Lower and Middle Reaches of the Yangtze River. Beijing: Geological Publishing House. 1-158 (in Chinese with English abstract)
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of rare earth elements: meteorite studies. *Dev. Geochem.* 2, 63-114
- Chen J, Halls C and Stanley C J. 1992. Rare earth elements and patterns in major skarn minerals from Shizhuyuan W, Sn, Bi and Mo deposit, South China. *Geoch. J.* 26; 147-158
- Cressey G. 1987. Skarn formation between metachak and agglomerate in the central Ring Complex, Isle of Arran, Scotland. *Mineral Mag. J.* 51(2): 231-246
- Cullers R L and Gra J L 1984. Rare earth elements in igneous rocks of the continental crust: intermediate and silicic rock-ore petrogenesis. *Rare Earth Element Geochemistry* (ed. P. Henderson), pp. 275-316, Elsevier Science Publishers, the Netherlands
- Humphris S E. 1984. The mobility of the rare earth elements in the continental crust: intermediate and silicic rock-ore petrogenesis.

- Rare Earth Element Geochemistry (ed. P. Henderson), pp. 317—340, Elsevier Science Publishers, the Netherlands
- Ling Q-C. 1999. Dynamics of ore-forming processes of stratabound skarn copper deposits in Tongling, Anhui Province of China. Unpublished Ph. D. thesis, China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with extended abstract)
- Ling Q-C and Liu C-Q. 2001. Behavior of rare-earth elements in fluid-rock interaction: A review *Acta Mineralogica Sinica* No. 3: 80—88 (Chinese with English abstract)
- Ling Q-C, Liu C-Q. and Bao Z-Y *et al.* 2002. Analytical Solutions for Ore Fluid Transport in Fractured Rocks: A Case Study on Ore-forming Processes of the Stratabound Skarn Copper Deposits in China. *IMA Appl. Math. J.*, 67(3):1—20
- Liu Y-J, Cao L-M and Li Z-L *et al.* 1984. Elements geochemistry. The Publishing House of Science, Beijing: 6—215
- Liu Y-O, Liu Z-L and Yang C-X. 1984. Stable isotope studies of the Dongguashan copper deposit in Tongling prefecture, Anhui province. *Bulletin of the Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences.* No. 1: 70—101
- Norman D I, Kyle P R and Baron C. 1989. Analysis of trace elements including rare earth elements in fluid inclusion liquid. *Econ. Geol.*, 84: 162—166
- Pan Y, Dong P. 1999. The lower Changjiang (Yangtzi / Yangtze River) met allogenic belt, east central China: intrusion- and wall rock-hosted Cu-Fe-Au, Mo, Zn Pb, Ag deposits. *Ore Geol. Rev.* 15:177—242
- 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
- Rossmann G R, Weis D and Wasserburg G J. 1987. Rb, Sr, Nd and Sm concentration in quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 2325—2329
- Sverjensky D A. 1984. Europium equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 70—78
- Su W-C, Qi L and Hu R-Zh. *et al.* 1998. Determination of rare earth elements in fluid inclusions by ICP-MS. *Chinese Science Bulletin*, 43(10): 1094 — 1098
- Wu Y-C. 1992. Discussion on the magmatic skarn: A new found type of skarn. *Anhui Geology*, 2(1): 12—26 (in Chinese with English abstract)
- Zhao A-X. and Pan T-H. 1992. *Chemistry of Crystals*. Publishing house of China University of Geosciences, Wuhan, pp. 185. (in Chinese)
- Zhao B, Zhao J-S and Liu H-C. 1999. REE geochemistry for vein calcareous skarns from some iron-copper (gold) deposits along the Middle-Lower Reaches of the Yangtze River. *Geochimica*, 28:113 —125 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 常印佛, 刘学圭. 1983. 关于层控式夕卡岩型矿床—以安徽省内下扬子拗陷中一些矿床为例. *矿床地质*. 2(1):8—17
- 常印佛, 刘湘培和吴宜昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带. 地质出版社, 北京: 1—158
- 凌其聪. 1999. 层控夕卡岩型铜(金)矿床的成矿作用动力学研究. 中国地质大学博士学位论文, 武汉: 32—35
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 1984. 元素地球化学. 科学出版社, 北京: 6—215
- 刘裕庆, 刘兆廉和杨成兴. 1984. 铜陵地区冬瓜山铜矿的稳定同位素研究. *中国科学院矿床地质研究所所刊*, 年第1号: 70—101
- 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠等. 1998. 流体包裹体中稀土元素的 ICP-MS 分析研究. *科学通报*, 43(10): 1094 — 1098
- 岳文浙和业治铮. 1993. 长江中下游威宁期沉积地质与块状硫化物矿床. 地质出版社, 北京: 9—126
- 赵爱醒, 潘铁虹. 1995. 矿物晶体化学. 中国地质大学出版社(武汉): 185
- 赵斌, 赵劲松和刘海臣. 1999. 长江中下游地区若干 Cu(Au)、Cu—Fe(Au)和 Fe 矿床中钙质夕卡岩的稀土元素地球化学. *地球化学*, 28(2): 113—125
- 周涛发. 2000. 长江中下游两个系列铜金矿床. *中国科学 D 辑*, Vol. 30(增刊): 124