

德兴朱砂红斑岩铜矿热液蚀变作用及元素地球化学迁移规律*

王翠云^{1,2} 李晓峰^{1**} 肖荣³ 白艳萍² 杨锋² 毛伟¹ 蒋松坤⁴

WANG CuiYun^{1,2}, LI XiaoFeng^{1**}, XIAO Rong³, BAI YanPing², YANG Feng², MAO Wei¹ and JIANG SongKun⁴

1. 矿床地球化学国家重点实验室,中国科学院地球化学研究所,贵阳 550002

2. 桂林理工大学地球科学学院,桂林 541004

3. 湖南省地质调查研究院,长沙 410116

4. 江西铜业集团地勘工程有限公司,德兴 334224

1. State Key Laboratory for Geochemistry Research, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. College of Geological Sciences, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China

3. Hunan Institute of Geological Survey, Changsha 410116, China

4. Jiangxi Copper Ltd., Dexing 334224, China

2012-07-05 收稿, 2012-10-20 改回.

Wang CY, Li XF, Xiao R, Bai YP, Yang F, Mao W and Jiang SK. 2012. Elements mobilization of mineralized porphyry rocks during hydrothermal alteration at Zhushahong porphyry copper deposit, Dexing district, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12):3869–3886

Abstract Dexing copper ore field, one of the most typical porphyry deposits in South China, is composed of Zhushahong, Tongchang, Fujiawu ore deposits. Based on petrographic investigation of drill core samples, the mineralized granodiorite porphyries at Zhushahong deposit are divided into three altered rock types, namely, the biotite-potassium feldspar alteration type, chlorite alteration type, and quartz-sericite (muscovite) alteration type. The alteration intensity of the three types rock changes from low through intermediate to high in sequence. According to the immobility of Al_2O_3 , the Isocon analysis shows that during the hydrothermal alteration, the major elements (P_2O_5) as well as high field strength elements (e. g. Zr, Y, Nb, Ta and Hf) and transitional elements are almost immobile, while Na_2O and Sr are strongly depleted. Metallic elements of Cu, Pb and W dramatically move in, indicating that the hydrothermal fluid responsible for alteration and the ore-forming fluid may belong to the same fluid system. The chondrite-normalized REE distribution patterns of all samples show typical flat to listric-shaped patterns and reflect crystallization of amphibole. In terms of net element gain and loss, chlorite alteration rocks have undergone net REE loss, while the muscovite-quartz alteration porphyries shows great difference, the behavior of LREE/HREE is contingent on the samples. The Y/Ho ratios are similar to those of CI chondrite, which indicates that Y and Ho show a similar geochemical behaviour during hydrothermal alteration. The granodiorite porphyry rocks have high Sr/Y and La/Sm ratios and medium Sm/Yb ratios, indicating a magma source with the residual phases of amphibole and/or garnet.

Key words Hydrothermal alteration; Isocon analysis; Element behavior; Porphyry copper deposit; Zhushahong, Dexing

摘要 德兴铜矿是中国华南地区重要的大型斑岩铜矿,由朱砂红、铜厂和富家坞3个矿床组成。在系统的钻孔样岩相观察基础上,本文把德兴朱砂红花岗闪长斑岩划分为3种类型蚀变岩(钾化-黑云母化蚀变岩、绿泥石化蚀变岩、石英-绢(白)云母化蚀变岩),其主要标志性蚀变矿物依次为:钾长石(黑云母)→绿泥石→石英+绢(白)云母,且热液蚀变程度依次增强。

* 本文受国家基础研究发展规划项目(2012CB416705)、中国科学院“百人计划”项目、国家自然科学基金项目(41272112,40872065)和江西铜业集团地质勘查项目联合资助。

第一作者简介:王翠云,女,1988年生,硕士生,矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: wang1988cuiyun@163.com

** 通讯作者:李晓峰,男,研究员,主要从事矿床地质和地球化学的研究工作, E-mail: x-f-li@hotmail.com

以 Al_2O_3 作为不活动组分,通过 Isocon 分析法表明:随着热液蚀变作用的持续进行,蚀变程度的逐渐增强,主量元素(P_2O_5)行为较稳定, Na_2O 、 Sr 元素大量活化迁出;高场强元素 Hf、Th、U、V、Co、Nb、Ta 等表现为弱活动性或不活动性;成矿元素 Cu、Pb、W 显示出大量带入,表明热液流体和成矿流体可能属于同一流体系统。稀土元素均发生一定程度的活化迁移,其中绿泥石化蚀变岩的 LREE、HREE 均较原岩亏损,而石英-绢(白)云母化花岗岩闪长斑岩的 LREE、HREE 富集/亏损情况因样品而异,相对增量/减量变化幅度较大。各类蚀变花岗岩闪长斑岩球粒陨石化配分模式表现较一致,均为轻稀土相对于重稀土富集的右倾分布,极弱 Eu 负异常,曲线左陡右平缓,尾部轻微上翘,形似铲状,反映岩浆源区角闪石的分离结晶作用。蚀变花岗岩闪长斑岩的 Y/Ho 比值与球粒陨石的 Y/Ho 比值基本一致,表明 Y-Ho 在热液蚀变过程中未发生明显分离。弱蚀变花岗岩闪长斑岩具有较高 Sr/Y 比值、La/Sm 比值以及中等 Sm/Yb 比值,暗示源区残留相主要为角闪石 ± 石榴子石。

关键词 热液蚀变; Isocon 分析; 元素地球化学行为; 斑岩铜矿; 德兴朱砂红

中图法分类号 P595; P618.41

在热液蚀变作用过程中,主量元素的变化直接体现在岩石矿物组合的变化,而微量元素呈数量级增加或降低,反映热液交代微观作用(Whitbread and Moore, 2004)。因此,岩石地球化学数据中某些特定元素异常可用于识别手标本尺度无法观察到的矿物成分的变化,进而识别矿体周围的热液蚀变带。近几十年来,国外学者运用岩石地球化学手段(Pearce 元素比值法(简称 PER)、Isocon 法)来探讨矿床热液蚀变过程中蚀变矿物组合特征、元素组分的迁移规律(Urqueta *et al.*, 2009; Whitbread and Moore, 2004; Madeisky, 1995),如, Baumgartner and Olsen (1995) 采用 Isocon 法在研究美国 Bingham 斑岩铜矿钾化或绢云母化石英二长岩时,发现钾化带中 Ca、Na 发生酸淋滤,而 K 自身并未发生明显迁入。在蚀变过程中, Si、 H_2O 、S 不断迁入。Whitbread and Moore (2004) 采用 PER 法和 Isocon 法对澳大利亚 Elura 的 Zn-Pb-Ag 矿床中紧邻矿体的沉积岩的热液蚀变强度及蚀变产物的研究发现,热液蚀变作用过程中 Ag、As、K、Pb、Rb、Sb、Tl 和 Zn 大量迁移至围岩中,Na 则遭受强烈的淋滤。运用有效的岩石地球化学手段定量分析热液蚀变作用过程中元素的相对变化,尤其有利于认识斑岩型铜矿床热液蚀变强度,元素迁移规律及其成矿作用过程。

德兴斑岩铜矿位于江南造山带东段,赣东北深大断裂的北西侧(图1、图2)。德兴地区基本的地质构造格架由赣东北深大断裂带(由花桥构造杂岩带及茅桥蛇绿岩剪切带组成)、乐安江深大断裂带以及泗洲庙复式向斜三者构成。该区主要出露新元古代双桥山群千枚岩并夹少量基性凝灰岩。新元古代发生了怀玉地体和九岭地体的碰撞对接,并伴随一系列超基性和基性岩侵入和大规模的韧性剪切变形作用。随后,该地区的主要构造特征为板内构造环境。在中生代,由于受古太平洋板块向欧亚板块俯冲的影响,该地区发生了大规模的构造岩浆活动,并形成了一系列相应的金属矿产,主要有与花岗岩闪长斑岩有关的斑岩 Cu-Mo-Au 矿和与陆相次火山岩有关的 Cu-Au-Pb-Zn-Ag 矿床(李晓峰等,2012)。

朱砂红斑岩铜矿位于德兴铜厂斑岩铜矿的西北部,它们与富家坞斑岩铜矿构成了德兴斑岩铜矿田,从20世纪80年代开始,人们对德兴斑岩铜矿田的地质特征,如岩体地球化学特征、控矿-导矿构造、围岩地层、蚀变-矿化特征、成矿流体

来源与演化、成矿物质来源及其沉淀机制、成矿构造背景等进行了较为系统、详细的研究,并取得了丰硕的成果(Wang *et al.*, 2005; Li and Sasaki, 2007; 朱训等, 1983; 芮宗瑶等, 1984; 高凤志, 1992; 金章东等, 1999; 华仁民等, 2000; 朱金初等, 2002; 钱鹏等, 2003; 王强等, 2004; 左力艳等, 2007; 蒋少涌等, 2008; 李晓峰等, 2012),但由于露头条件的限制,这些研究多集中于铜厂斑岩铜矿,而对朱砂红斑岩铜矿和富家坞斑岩铜矿的研究涉及较少。2007年,江西铜业集团公司地质工程勘探公司在朱砂红进行了详细的地质勘探工作,钻孔勘探深度达万余米。本文在详细观察朱砂红矿区14个钻孔岩石样品的基础上,通过室内岩相学研究,依据岩石蚀变矿物组合、斑晶颗粒形态、残留程度等特征,初步划分了岩石蚀变类型,采用 Isocon 法探讨了热液蚀变过程中元素的迁移规律,并探讨了其 Sr/Y (La/Sm, Sm/Yb) 比值及其对成矿作用的指示意义。

1 朱砂红斑岩岩石学及其蚀变特征

朱砂红岩体地表出露为一群密集的岩枝和岩脉(图2)。各岩脉产状不一,形态多样,单个脉体长数米至450米,宽数十厘米至80米。西部有两个较大岩枝,地表出露面积之和为0.06 km^2 。这群岩脉至地下~200m标高处汇合出现一主岩体,有膨胀变大趋势,至-300m标高水平切面图上面积达0.35 km^2 。主岩体向NW340°方向倾伏,侧伏角60°~70°(朱训等, 1983)。已探明 Cu 储量 60.50M, Cu 品位 0.423%; 伴生 Mo 0.0097%; Au 0.1×10^{-6} ; Ag 1.94×10^{-6} 。矿石以细脉-浸染状为主,脉石矿物以石英、绢云母、绿泥石为主,并有少量的碳酸盐、硫酸盐等; 矿石矿物以黄铁矿、黄铜矿和辉钼矿为主,含有少量的砷黧铜矿和斑铜矿等。矿石以他形细粒结构为主,他形中、粗粒结构及自形半自形结构少见。金属硫化物之间交代结构发育,黄铁矿常被黄铜矿交代,呈交代残余结构、交代溶蚀结构及假晶假象结构等,黄铜矿和闪锌矿常构成固溶体分离结构,方铅矿则常充填于黄铜矿的孔隙中。

1.1 岩石学主要特征

朱砂红斑岩铜矿岩石类型主要有花岗岩闪长斑岩、石英闪

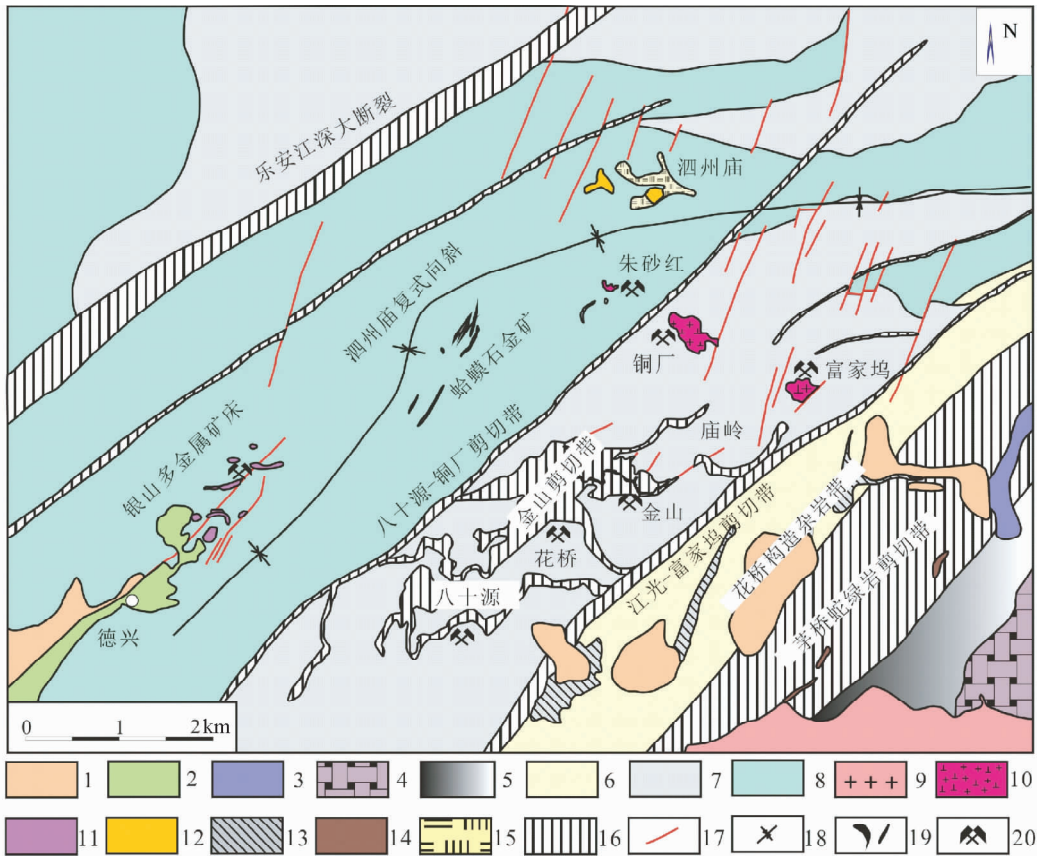


图1 江西德兴斑岩铜矿地质简图(据 Li and Sasaki, 2007, 有修改)

1-白垩系石溪组砂砾岩;2-下侏罗统鹅湖岭组角砾岩;3-下侏罗统林山组石英砂岩、泥页岩;4-寒武系河塘组硅质板岩、页岩;5-南华系志堂组变余凝灰岩、板岩;6-新元古界登山群凝灰质板岩、砂质板岩;7-新元古界双桥山上亚群千枚岩、泥砂质板岩;8-新元古界双桥山上亚群千枚岩、板岩;9-中侏罗世花岗岩;10-中侏罗世花岗闪长岩;11-早侏罗世次火山岩;12-古元古代辉石闪长岩;13-新元古代变碧角闪岩;14-新元古代超铁镁质岩;15-新元古代变余角闪辉石岩;16-剪切带;17-断裂;18-复式向斜;19-金矿;20-铜矿

Fig.1 Regional geological map of the Dexing porphyry copper deposit, Jiangxi Province, South China (modified after Li and Sasaki, 2007)

1-Cretaceous Shixi Formation sandy conglomerate; 2-Lower Jurassic Ehuling Formation breccia; 3-Jurassic Linshan Formation quartz sandstone, shale; 4-Cambrian Hetang Formation silicon slate, shale; 5-Nanhua system Zhitang Formation blastotuff, slate; 6-Neo-proterozoic Dengshan Group tuffaceous slate, sandy slate; 7-Lower Neo-proterozoic Shuangqiaoshan Subgroup phyllite, shale; 8-Upper Neo-proterozoic Shuangqiaoshan Subgroup phyllite, arenopelitic shale; 9-Middle Jurassic biotite granite; 10-Middle Jurassic granodiorite; 11-Early Jurassic subvolcanic rock; 12-Paleo-proterozoic pyroxenite diorite; 13-Neo-proterozoic metaspilite keratophyre; 14-Neo-proterozoic ultramafic rock; 15-Neo-proterozoic blastamphibole pyroxenite; 16-shear zone; 17-fault; 18-composite syncline; 19-gold ore bodies; 20-ore deposit

长玢岩和闪长(玢)岩(图3),其中侏罗纪花岗闪长斑岩(锆石 SHRIMP U-Pb 年龄为 $171.3 \pm 1.7\text{Ma}$, 李晓峰, 未发表资料)与铜钼矿化关系密切,是直接的含矿岩体,与围岩侵入接触关系明显,无明显的同化混染现象。而石英闪长玢岩和闪长岩与花岗闪长斑岩相伴生,分布于其边部,宽度由几厘米至几十厘米不等且矿化微弱。各类岩石特征如下。

花岗闪长斑岩 岩石呈灰白、黄绿-墨绿色,斑状结构、块状构造,基质具显微花岗结构。斑晶由斜长石、石英、黑云母、角闪石、钾长石组成,其中长石斑晶呈自形板状,粒径一般为 $2 \sim 3\text{mm}$,部分 $4 \sim 6\text{mm}$,多绢云母化、碳酸盐化,黑云母等暗色矿物斑晶呈自形和半自形柱状,多绿泥石化、碳酸盐

化。部分石英斑晶呈熔蚀浑圆状或港湾状。基质由微-细粒它形粒状结构的斜长石、石英和少量钾长石、黑云母微晶组成;副矿物主要有磁铁矿、磷灰石等。岩石中常发育有石英-(黄铜矿、辉钼矿)黄铁矿脉。

石英闪长玢岩(主要呈岩脉形式产出)岩石呈灰白-灰黑色,斑状结构、块状构造,基质具微晶结构,以钾化和黑云母化为主。斑晶由斜长石、黑云母、角闪石、石英组成,含量较多;基质由斜长石、黑云母微晶组成;副矿物主要有磷灰石、磁铁矿。岩石中发育有石英-钾长石脉、黑云母脉。

闪长岩或闪长玢岩 呈墨绿色-灰黑色,具半自形粒状结

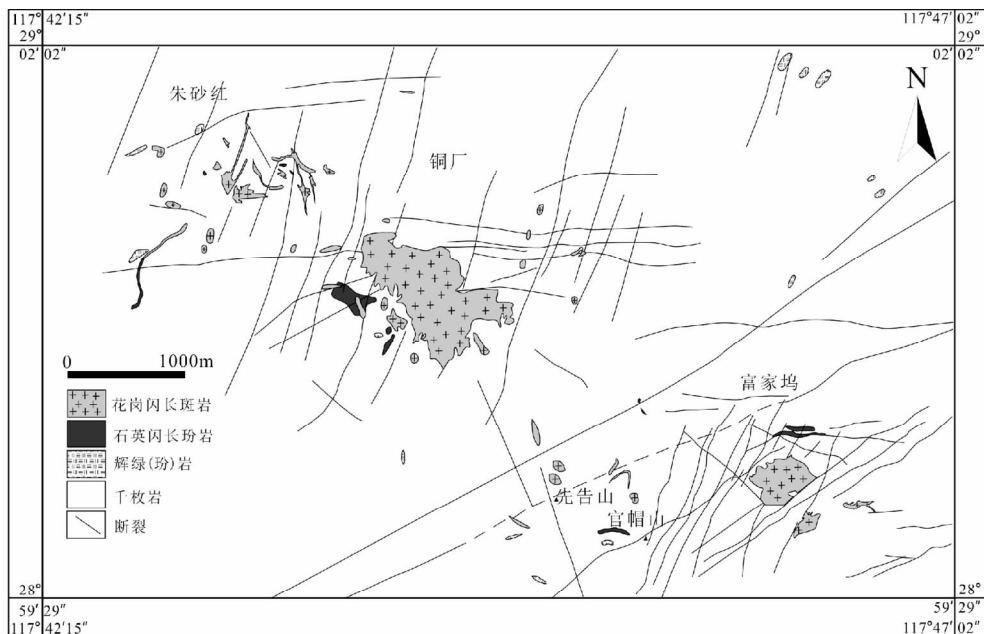


图2 德兴斑岩铜矿矿田地质图(据王翠云等,2012,有修改)

Fig.2 Geological map of porphyry copper deposits in Dexing district (modified after Wang *et al.*, 2012)

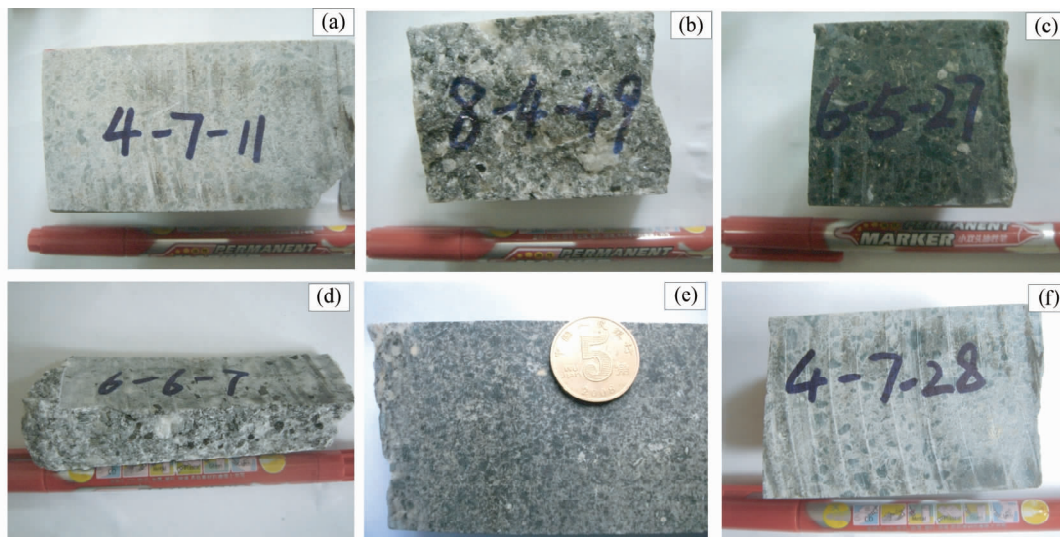


图3 朱砂红岩石标本照片

(a)-土黄色蚀变花岗岩闪长斑岩(墨绿色斑晶);(b)-石英闪长玢岩;(c)-墨绿色花岗岩闪长斑岩;(d)-钾化黑云母化石英闪长玢岩;(e)-闪长岩;(f)-灰绿色蚀变花岗岩闪长斑岩(墨绿色斑晶)

Fig.3 Photos of hand specimen of porphyries at the Zhushahong deposit

(a)-yellow altered granodiorite porphyry; (b)-quartz diorite porphyrite; (c)-dark green granodiorite porphyry; (d)-fresh quartz diorite porphyrite with biotitization and potash feldspathization; (e)-diorite; (f)-celadon altered granodiorite porphyry

构或斑状结构,由斜长石、暗色矿物(角闪石或黑云母)、石英组成,副矿物主要有磁铁矿、磷灰石。由于蚀变仅保留结构和极少量斜长石、暗色矿物成分及其外形。

1.2 热液蚀变与矿化

岩石岩相学观察可知,朱砂红斑岩铜矿热液蚀变作用具

有多阶段性,且蚀变类型主要有钾长石化、黑云母化、绿泥石化、硅化、绢云母化、白云母化、碳酸盐化,其中,钾硅酸盐化在朱砂红矿床中表现较弱,其中钾化主要分布在紧靠斑岩体接触带处的花岗岩闪长斑岩中,而黑云母化则主要分布在石英闪长玢岩中,绿泥石化和石英-绢云母化、碳酸盐化作用强烈,分布范围广,叠加在新鲜斑岩及早期蚀变组合上。根据

表 1 蚀变岩岩石矿物学特征

Table 1 Typical petrographic differences between the four types of alteration rock at the Zhushahong deposit

蚀变岩类型	Qtz	热液 Bt	Kfs	Srt	Ca	Chl	Ms	Mag	Cp	Py	蚀变特征
钾化黑云母化蚀变岩	---		---	---	-	-	-		-	-	斜长石的边缘或解理处发生钾化,其次为绢云母化,斑晶保留成分及外形,大多数可见清晰聚片双晶及环带结构。部分黑云母、角闪石则发生黑云母化,轻微绿泥石化,并析出磁铁矿。次生黑云母常呈细小鳞片状,颜色明亮
绿泥石化蚀变岩							-	---	---	---	斜长石边缘或解理处发生绢云母化、碳酸盐化,部分斑晶呈假晶形式产出,部分保留一定成分。黑云母等暗色矿物则发生绿泥石化,呈假晶形式产出,并析出细粒和针状次生金红石,浸染状黄铜矿、黄铁矿。石英斑晶常被熔蚀呈浑圆状、港湾状,石英基质具再生加大边
石英-绢(白)云母化蚀变岩								---	---	---	斜长石斑晶发生绢云母化、碳酸盐化,呈假晶形式产出,细小鳞片状绢云母发生重结晶作用,形成叶片状白云母,黑云母等暗色矿物边缘节理处白云母化、碳酸盐化,也呈假晶形式产出,其中蚀变白云母解理及其边缘往往分布有针状或细粒状的金红石。石英斑晶颗粒较大,或呈细脉状、浸染网状状石英集合体,部分脉中心常伴随黄铁矿化、黄铜矿化

Qtz-石英; Bt-黑云母; Kfs-钾长石; Srt-绢云母; Ca-碳酸盐矿物; Chl-绿泥石; Ms-白云母; Mag-磁铁矿; Cp-黄铜矿; Py-黄铁矿

主要	次要	少量	---:出现	-:少见
----	----	----	--------	------

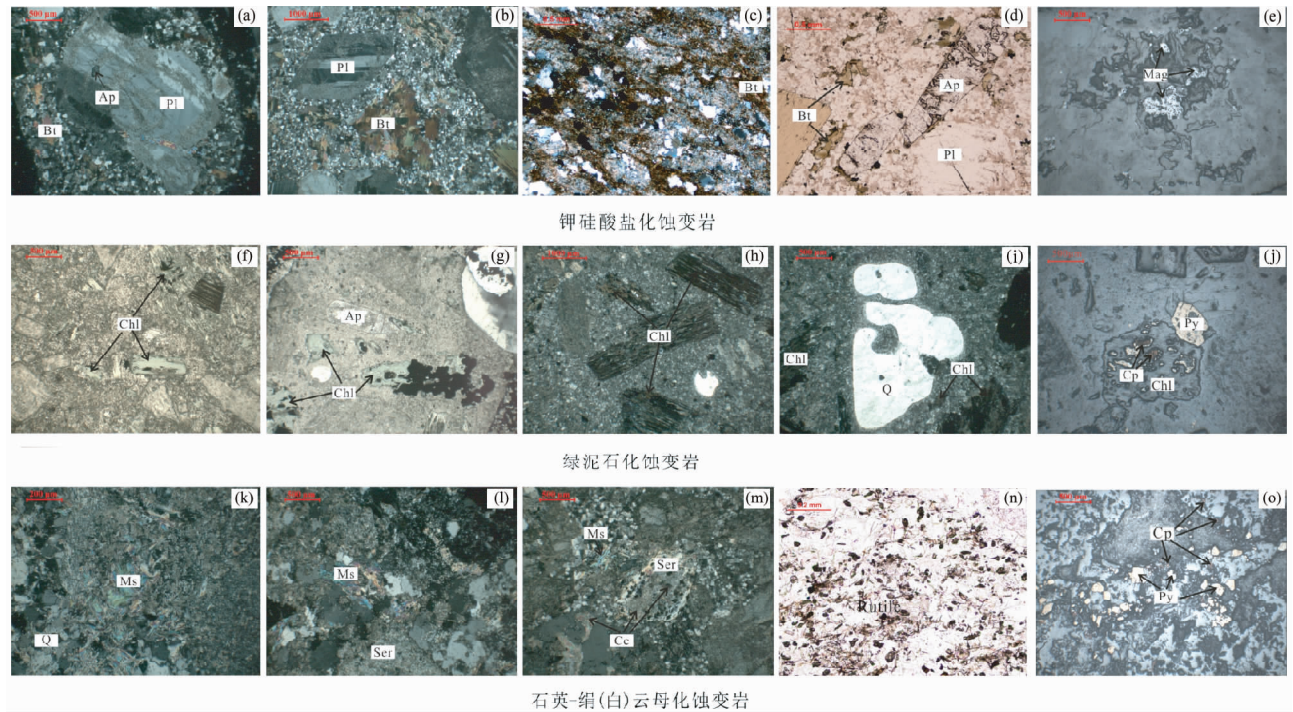


图 4 朱砂红蚀变岩岩石显微照片

(a)-斜长石斑晶具轻微绢云母化,包含有自形磷灰石;(b)-斜长石斑晶的聚片双晶;(c)-细小鳞片状热液黑云母;(d)-黑云母斑晶和磷灰石;(e)-磁铁矿;(f-h)-黑云母斑晶强烈绿泥石化;(i)-石英斑晶边缘被熔蚀;(j)-绿泥石化析出黄铁矿、黄铜矿;(k,l)-细小绢云母重结晶成叶片状白云母;(m)-黑云母斑晶碳酸盐化、绢云母化、白云母化;(n)-暗色矿物析出针状金红石;(o)-脉状、浸染状黄铁矿,稀疏浸染状黄铜矿

Fig. 4 Microphotographs of porphyries at the Zhushahong deposit

(a)-plagioclase with sericite alteration and apatite; (b)-plagioclase with twin polysynthetic; (c)-newly formed small-scales biotite; (d)-biotite and apatite; (e)-magnetite; (f-h)-biotite with intensely chloritization; (i)-quartz with melting corrosion structure; (j)-biotite with intensely chloritization and exhalation of pyrite and chalcopyrite; (k, l)-small sericite recrystallized into leaf shap muscovitization; (m)-biotite with intensely muscovitization, carbonatization, sericitization; (n)-needlelike rutile; (o)-pyrite vein and chalcopyrite

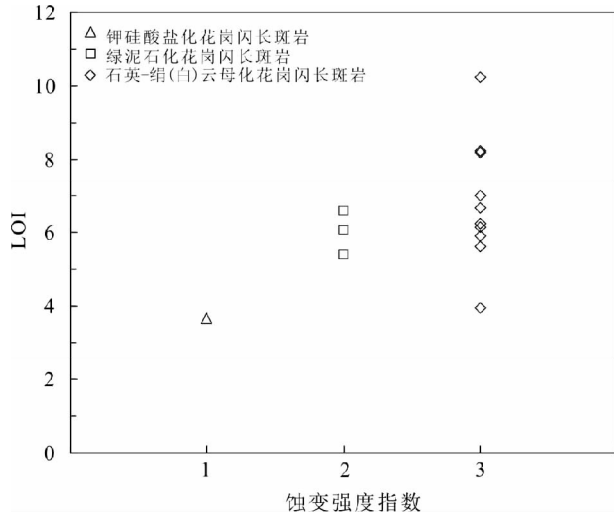


图5 LOI-蚀变强度指数图解

Fig. 5 Plots of LOI vs. alteration intensity index for the altered granodiorite porphyries

岩石中典型蚀变矿物组合、斑晶形态特征及残留程度等(见表1、图4),划分蚀变强度指数1、2、3,其中1代表热液蚀变程度较弱,原岩斑晶外形轮廓清晰可辨,斜长石斑晶的聚片双晶及环带构造清晰可见,蚀变矿物总量10%~30%;2代表热液蚀变程度为中等,暗色矿物斑晶成分已发生改变,以假晶形式出现,外形轮廓尚可辨,斜长石斑晶成分部分保留,聚片双晶及环带构造模糊化,蚀变矿物总量30%~80%;3代表蚀变程度最强,原岩斑状结构已被全面改造,残留斑晶难辨,蚀变矿物总量大于80%。与蚀变强度指数相对应的蚀变岩依次为钾质硅酸盐化花岗闪长斑岩、绿泥石化花岗闪长斑岩和石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩。这3类蚀变岩的标志性蚀变矿物依次为:钾长石(黑云母)→绿泥石→石英+绢(白)云母,蚀变程度显现出由弱至强的变化趋势,这与其烧失量(LOI)呈现出逐渐增大的趋势现象(图5)相一致。与不同类型蚀变岩石相对应,朱砂红斑岩铜矿可划分为四个热液蚀变阶段。

(1) 钾质硅酸盐阶段:该阶段蚀变发生在成矿作用早期,主要蚀变矿物为:钾长石+黑云母+磁铁矿。钾化交代作用主要沿斜长石的边缘、解理和裂隙进行,蚀变形成的钾长石为肉红色及褐色,有时可形成钾长石脉,有时可见磁铁矿脉。热液黑云母常呈不规则细小鳞片状,颜色明亮,解理不发育(图4c)。

(2) 绿泥石化阶段:该阶段是蚀变矿化的过渡阶段,主要表现为早期的暗色矿物和长石类矿物部分或完全发生水解,斜长石逐渐转变为绢云母,角闪石或黑云母被绿泥石交代。绿泥石化交代作用主要沿黑云母、角闪石的边缘及解理进行,多呈黑云母或角闪石的假象出现,析出磁铁矿(发生一定的赤铁矿化)、针状和细粒状金红石,并伴随黄铁矿、黄铜矿的沉淀(图4h)。且伴随着绿泥石化的增强,黄铜矿化也明

显增强。石英颗粒普遍再生加大,呈单体或细小集合体嵌布于绢云母间或分布于其边缘。

(3) 石英-绢(白)云母化阶段:该阶段蚀变矿物组合为白云母+石英+绢云母+黄铁矿+黄铜矿。此阶段的硅化主要是石英边缘次生加大,颗粒较大。白云母可划分为2个世代:一代白云母一般由黑云母和角闪石蚀变形成(图4m),其解理内或晶体边缘,局部分布有细粒次生金红石,二代白云母则由基质绢云母重结晶形成,呈叶片状集合体产出(图4k),相应的矿化为黄铁矿化、黄铜矿化。此阶段的硅化与矿化密切相关,石英集合体呈细脉状、浸染网脉状,常伴随黄铁矿化、黄铜矿化,部分脉边缘发育绢云母晕。此外,绢云母化在野外可识别出2种类型:一种呈绿色-灰绿色,较常见;另一种呈灰白色,少见。

(4) 碳酸盐化阶段:此阶段蚀变发生在成矿作用晚期。主要蚀变矿物为:石英+碳酸盐矿物。碳酸盐交代作用主要以交代黑云母和长石类矿物,以及交代早期形成蚀变矿物,常呈细粒集合体散布于蚀变岩石内,或沿裂隙充填交代呈脉状产出,伴有浸染状或脉状黄铁矿化、赤铁矿化。

2 分析方法

2.1 岩石化学成分分析

本文采集的样品主要为4、6、8号勘探线的钻孔样。首先,对要分析测试的样品进行切片观察,在观察样品的蚀变程度的基础上,挑选出代表性的样品进行岩石化学成分分析,样品分析在加拿大 Actlab 实验室完成(表2)。

2.2 Isocon 分析

本文主要采用 Isocon 方法对不同热液蚀变阶段,元素的迁移规律进行研究分析。Isocon 法(简称 IA)是应用质量平衡等式来对比热液蚀变前后元素组分含量浓度的变化情况(Gresens, 1967),其关键在于未蚀变或轻微蚀变岩及不活动元素的选择。近几十年来,在国外 Isocon 分析法已广泛地运用于热液蚀变的研究,并取得了一定成果(Grant, 1986; Cail and Cline, 2001; Mori *et al.*, 2003)。根据 Grant (1986)的归纳,Gresens (1967)提出的有关交代岩代蚀变作用中的组分-体积变化关系可用以下公式表达(Grant, 2005):

$$C_i = M^0/M^A \cdot (C_{ref} + \Delta C_i) \quad (1)$$

基于 M^0/M^A 比值为常数,对于不活动组分,其 $\Delta C_i = 0$,由此可得

$$I_i = (M^0/M^A) I_{ref} \quad (2)$$

而对于活动元素而言,由式1和式2可知:

$$\Delta C_i = (M^A/M^0) C_i - C_{ref} \quad (3)$$

因此,根据以上公式,推导出蚀变岩中活动元素的相对净增/减量 $\Delta E(\%)$,即 $\Delta C_i/C_{ref}$:

$$\Delta E = 100 \cdot \left[\frac{C_i}{(I_i/I_{ref}) \cdot C_{ref}} - 1 \right] \quad (4)$$

表 2 朱砂红矿区含斑岩主微量元素组成及特征值(主量元素:wt%; 稀土和微量元素: $\times 10^{-6}$)Table 2 Analytical results of whole-rock major and trace elements of ore-bearing porphyries at the Zhushahong deposit (Major elements: wt%; Trace elements: $\times 10^{-6}$)

岩性		花岗岩长斑岩														
样品号	检测限	测试方法	弱钾质硅酸盐蚀变岩 (视为原岩)						石英-绢(白)云母化蚀变岩							
			ZSH-31	ZSH-23	ZK4-7-28	ZK8-4-57	ZK6-8-45	ZK6-5-27	ZK8-3-52	ZK6-5-24	ZK6-5-46	ZSH-5	ZK6-8-30	ZK4-7-11	ZK6-8-28	ZK6-5-19
SiO ₂	0.01	FUS-ICP	61.51	61.23	62.01	61.56	61.81	56.51	61.11	61.21	63.3	67.86	59.72	56.58	61.21	56.09
Al ₂ O ₃	0.01	FUS-ICP	15.33	14.85	15.19	15.33	15.99	16.91	15.34	15.28	16.63	15.66	17.3	14.97	16.59	15.88
FeO	0.01	TITR	2.71	4.86	3.62	3.29	4.41	4.63	2.88	1.56	1.82	2.53	2.72	3.52	3.09	3.11
Fe ₂ O ₃	0.01	FUS-ICP	1.08	0.71	1.9	0.35	0.31	1.75	1.48	0.55	1.44	0.75	0.75	0.79	0.16	1.3
MnO	0.001	FUS-ICP	0.017	0.028	0.04	0.032	0.026	0.149	0.048	0.101	0.032	0.02	0.052	0.076	0.036	0.141
MgO	0.01	FUS-ICP	2.65	2.64	3.18	2.57	2.73	4.33	2.93	2.73	1.79	2.14	2.13	2.26	2.16	3.65
CaO	0.01	FUS-ICP	3.76	2.72	2.64	4.62	3.5	2.46	3.44	5.94	2.28	0.79	3.68	5.28	4.06	5.73
Na ₂ O	0.01	FUS-ICP	3.4	2.8	0.45	0.68	0.48	0.22	0.33	0.25	1.55	0.37	0.87	1.06	0.63	0.18
K ₂ O	0.01	FUS-ICP	3.21	2.06	2.47	4.53	3.72	3.22	3.3	3.79	4.51	4.23	4.12	2.8	3.77	3.26
TiO ₂	0.001	FUS-ICP	0.508	0.426	0.477	0.474	0.405	0.58	0.625	0.424	0.462	0.48	0.639	0.475	0.696	0.63
P ₂ O ₅	0.01	FUS-ICP	0.27	0.26	0.27	0.21	0.25	0.3	0.28	0.21	0.19	0.25	0.25	0.25	0.25	0.33
LOI		FUS-ICP	3.68	5.39	6.05	6.56	6.25	6.99	5.91	8.19	5.64	3.96	6.15	10.25	6.69	8.23
Total	0.01	FUS-ICP	98.42	98.51	98.71	100.6	100.4	98.58	98.00	100.4	99.86	99.32	98.69	98.70	99.69	98.89
Sc	1	FUS-ICP	10	9	11	10	9	14	15	11	9	9	13	10	14	16
Be	1	FUS-ICP	2	1	2	1	2	1	2	2	2	2	1	2	2	2
V	5	FUS-ICP	98	86	104	93	85	120	128	102	86	84	119	86	123	120
Cr	20	FUS-MS	50	60	70	60	60	100	90	70	60	50	70	50	80	120
Co	1	FUS-MS	9	10	12	6	10	15	12	2	5	9	7	6	9	9
Ni	20	FUS-MS	30	20	30	< 20	20	40	30	20	< 20	20	30	< 20	40	30
Cu	10	FUS-MS	30	480	170	180	1400	370	3510	310	180	420	2740	130	530	580
Ga	1	FUS-MS	19	16	18	19	20	20	18	16	17	19	18	17	18	16
Ge	0.5	FUS-MS	1.4	1.5	2.1	2.2	2.4	2.1	2.2	1.9	1.9	2.8	1.9	2	2.3	3.4
As	5	FUS-MS	11	12	11	< 5	34	12	18	16	6	15	7	6	9	36
Rb	1	FUS-MS	102	90	83	191	125	126	122	113	203	154	125	113	125	108
Sr	2	FUS-ICP	788	1479	365	345	213	162	251	395	107	93	179	211	136	340
Y	0.5	FUS-MS	15.4	10.6	11.3	11.6	10.7	13.2	16	17.7	7.6	12.8	14.8	10.7	17.4	14.5
Zr	1	FUS-MS	159	150	153	179	165	161	164	130	154	167	189	159	198	174
Nb	0.2	FUS-MS	11.6	11.5	10.8	11.2	11	11.5	11.4	8.9	10.3	11.9	11.7	9.2	11.2	10.9
Sn	1	FUS-MS	2	4	1	1	1	2	2	1	< 1	1	1	2	1	2
Sb	0.2	FUS-MS	< 0.2	3.7	7.6	4.7	11	3.4	3.4	7	7.3	20.8	3.7	5.7	5.9	38.4

续表 2

Continued Table 2

岩性		花岗岩长斑岩																				
蚀变岩类型		弱钾质硅酸盐化蚀变岩 (视为原岩)							绿泥石化蚀变岩							石英-绢(白)云母化蚀变岩						
Cs	0.1	FUS-MS	7.4	14.1	26.2	21.5	38.6	23	20	34.4	26.1	27.1	32.6	40.2	36.8	16.2						
Ba	3	FUS-ICP	1060	951	1477	2352	774	1025	1195	1418	161	240	670	564	645	683						
Bi	0.1	FUS-MS	< 0.1	3.8	0.3	0.4	0.4	< 0.1	0.3	0.3	0.2	< 0.1	0.1	0.2	< 0.1	0.7						
La	0.05	FUS-MS	51.4	42.2	48	35.6	40.2	57.9	55	55.7	20.7	94.4	41.8	34.6	52.5	56.4						
Ce	0.05	FUS-MS	81.9	65.3	82.8	61.3	67.6	99.9	95.9	90.7	36.6	141	70.9	58.3	89.4	99.5						
Pr	0.01	FUS-MS	8.05	6.57	7.64	5.64	6.13	9.42	8.99	8.14	3.44	13.4	6.56	5.29	8.27	9.56						
Nd	0.05	FUS-MS	26.9	22.8	26.2	20	21.5	32.6	31.4	27.2	12.2	43.7	22.5	18.5	29.3	34.4						
Sm	0.01	FUS-MS	4.49	3.68	4.3	3.46	3.26	5.76	5.2	4.56	2.14	6.03	4.01	3.21	4.77	6.4						
Eu	0.005	FUS-MS	1.05	1.14	1.08	0.884	0.972	1.42	1.34	1.26	0.604	1.34	1.05	1.04	1.17	1.55						
Gd	0.01	FUS-MS	3.34	2.84	3.34	2.67	2.73	4.28	4.09	4.05	1.73	3.89	3.4	2.67	4.05	5.44						
Tb	0.01	FUS-MS	0.48	0.39	0.42	0.38	0.36	0.54	0.58	0.61	0.24	0.49	0.49	0.37	0.6	0.74						
Dy	0.01	FUS-MS	2.65	2.09	2.12	2.05	1.89	2.71	3.09	3.43	1.35	2.4	2.7	1.91	3.26	3.56						
Ho	0.01	FUS-MS	0.52	0.39	0.4	0.4	0.36	0.47	0.59	0.63	0.25	0.43	0.51	0.37	0.63	0.58						
Er	0.01	FUS-MS	1.44	1.1	1.14	1.1	0.96	1.24	1.65	1.71	0.72	1.19	1.44	1.04	1.81	1.49						
Tm	0.005	FUS-MS	0.218	0.159	0.169	0.162	0.144	0.187	0.254	0.243	0.113	0.156	0.215	0.156	0.277	0.226						
Yb	0.01	FUS-MS	1.41	1.09	1.11	1.09	0.93	1.27	1.73	1.55	0.8	0.98	1.41	1.06	1.87	1.61						
Lu	0.002	FUS-MS	0.201	0.15	0.179	0.175	0.153	0.211	0.271	0.231	0.135	0.141	0.226	0.175	0.29	0.267						
Hf	0.1	FUS-MS	3.7	3.2	3.2	3.6	3.6	3.4	3.5	2.7	3.3	3.9	3.9	3.2	4.3	3.6						
Ta	0.01	FUS-MS	0.87	0.61	0.84	0.81	0.97	0.88	0.88	0.76	0.86	1.09	0.94	0.69	0.86	0.86						
W	0.5	FUS-MS	0.7	19.9	1.6	35.7	6.9	16.9	3	2.9	8.1	100	12.8	6.4	7.6	36.4						
Tl	0.05	FUS-MS	0.58	0.33	0.6	1.17	0.89	0.91	0.96	0.77	1.17	0.88	0.85	0.84	0.84	0.79						
Pb	5	FUS-MS	6	14	9	< 5	< 5	7	12	11	7	8	10	9	7	14						
Th	0.05	FUS-MS	17.8	16.8	18.7	19.9	20.9	19.7	17.7	17.5	18.5	26.4	18.7	16.4	15.2	16.7						
U	0.01	FUS-MS	2.64	5.07	5.61	3.59	2.34	5.29	2.96	1.85	3.31	3.96	1.79	4.58	1.62	2.6						
ΣREE			184.1	149.9	178.9	134.9	147.2	217.9	210.1	200.0	81.02	309.6	157.2	128.7	198.2	221.7						
LREE			173.8	141.7	170.0	126.9	139.7	207.0	197.8	187.6	75.68	299.9	146.8	120.9	185.4	207.8						
HREE			10.26	8.21	8.88	8.03	7.53	10.91	12.26	12.45	5.34	9.68	10.39	7.75	12.79	13.91						
LREE/HREE			16.94	17.26	19.15	15.81	18.55	18.98	16.14	15.06	14.18	30.99	14.13	15.6	14.5	14.94						
(La/Yb) _N			26.15	27.77	31.02	23.43	31.01	32.7	22.8	25.78	18.56	69.09	21.26	23.41	20.14	25.13						
Eu/Eu*			0.83	1.08	0.87	0.89	1	0.87	0.89	0.9	0.96	0.85	0.87	1.09	0.81	0.8						
La/Sm			11.45	11.47	11.16	10.29	12.33	10.05	10.58	12.21	9.67	15.66	10.42	10.78	11.01	8.81						

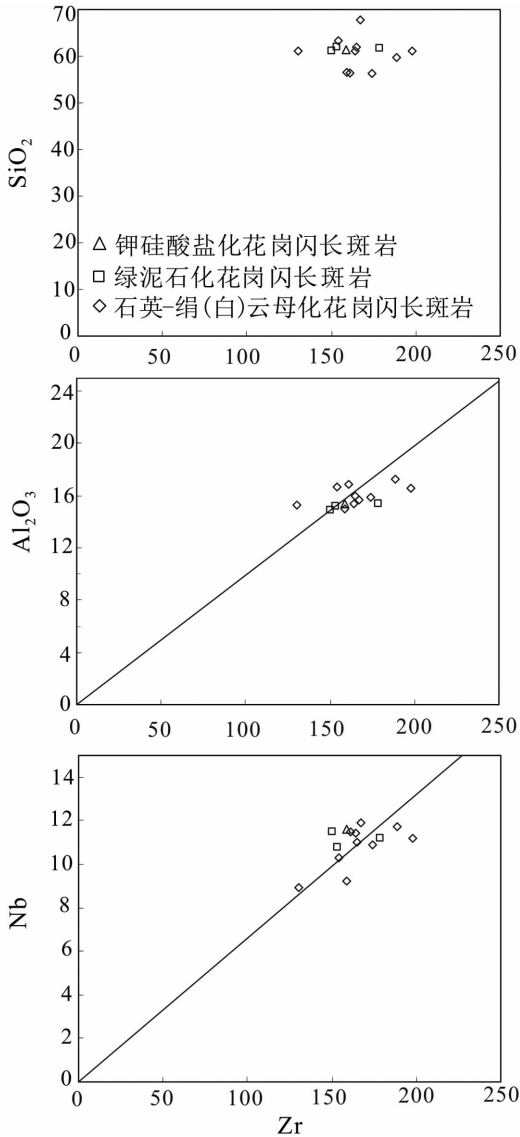


图6 不活动组分判别图解

Fig. 6 Harker diagram for discriminated immobile elements

其中式1、式2、式3及式4中: I 为样品中不活动元素的含量;下标 i 代表蚀变岩石样品,下标 ref 代表相对未蚀变的样品; C_i 和 C_{ref} 分别是蚀变岩和未蚀变岩样品中活动元素的浓度; M^0 、 M^A -岩石蚀变前后等值质量; ΔC_i 为热液蚀变前后元素组分“ i ”浓度的变化值。

根据元素的 C_i 、 C_{ref} 值进行双变量投图,图中由系列不活动元素组分投点定义出的经过原点的线性回归线即为 Isocon 线,该直线的斜度值= M^0/M^A ,且此值的获得基于以下假设条件:1)假设热液蚀变过程中物质质量或体积守恒;2)假设某一种元素组分具有不活动性;3) I_i/I_{ref} 数据的聚敛性;4)在 Isocon 图中不活动元素组分投点能够拟合成分式为 $y=kx$ 的直线。无论是原岩还是蚀变岩中不活动的不相容元素的投影点均能分布在同一线性回归线上或附近,且其元素比

值均保持不变(Maclean and Kranidiotis, 1987)。对于每一种含 Si 单元(如花岗闪长斑岩)来说,Zr 化学性质均是相当稳定的(Maclean and Kranidiotis, 1987; Urqueta *et al.*, 2009),其浓度含量的变化可作为岩浆分异的指标。本文选择 Zr 作为判别岩石中不活动组分的双变量图解的基础元素。图6显示 Al_2O_3 -Zr、Nb-Zr的岩石投影点大致能拟合为经过坐标原点的直线,因此初步判定 Al_2O_3 、Nb为不活动元素。

3 分析结果

3.1 热液蚀变过程中元素的迁移

采用 Isocon 法投图时,首先根据岩浆岩中不活动元素组分(如 Zr、 Al_2O_3 等)确定 Isocon 线,并以此线为判别元素组分在热液蚀变过程中富集或亏损的基线。在 Isocon 图解中不活动元素组分投影点往往位于 Isocon 线上或附近,代表其在热液蚀变前后没有或基本没有迁移;位于 Isocon 直线上方的元素组分在热液蚀变过程中有所富集;位于 Isocon 线下方的元素组分则有所亏损(Grant, 1986, 2005)。本文参照 Grant (1986, 2005)、Mori *et al.* (2003)所述进行数据处理并得表3,以 Al_2O_3 为不活动组分,拟做 Isocon 直线(图7中的实线)。

图7显示绿泥石化花岗闪长斑岩中主量元素 CaO、 K_2O 、 Na_2O 组分明显减少, Fe_2O_3 、MgO 则显示小幅度的增加,可能是黑云母绿泥石化引起的;微量元素中除 Cr 显示小幅度增加,Y 则显示小幅度减少,成矿元素 Cu、Pb、W 则有一定的富集,REE 显示小幅度亏损外,其余元素(如 Hf、Th、U、V、Co、Nb、Ta 等)均无明显增加或减少。而石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩中主量元素 Na_2O 组分显示大幅度的减少, K_2O 显示小幅度增加外,其余却无明显增加或减少;虽有少数微量元素(Hf、Th、U、V、Co、Nb、Ta 等)无明显活动性,但绝大多数微量元素发生了不同程度的迁移,其中 Cr 显示出明显增加,Sr 显示出大幅度的减少,但 Ge、Sc、Tl、Cs 发生明显富集,成矿元素 Cu、Pb、W、As 则显著地富集,REE 亦分布在 Isocon 线之上或附近。

总之,随着热液蚀变作用的持续进行;CaO、 K_2O 被少量带入, Na_2O 被活化迁出; FeO 、 Fe_2O_3 、MgO 组分为无规律性。微量元素 Hf、Th、U、V、Co、Nb、Ta 等表现为弱活动性或不活动性;Sr 被大量活化迁出;而 Ge、Sc、Tl、Cr、Rb、Cs 被带入;成矿元素 Cu、Pb、W 等被大量带入。

3.2 REE 净增量/减量

Isocon 图中 REE 仅显示出极其轻微的亏损。为了进一步探究蚀变岩 REE 行为特征,本文根据前文式3计算并用图解表示每个蚀变岩的 REE 与原岩相比的净增/减量 $\Delta E(\%)$ 变化情况。图8显示绿泥石化花岗闪长斑岩的 LREE、HREE 均较原岩亏损,但 HREE 亏损幅度相当,而 LREE 的亏损程度则有所差异。石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩与原岩相

表3 蚀变岩 Isocon 分析数据

Table 3 Isocon analysis of alteration rocks at the Zhushahong deposit

元素组分	C_{ref}	绿泥石化样品组						石英-绢(白)云母化样品组					
		C_i^1	ΔC_i	C_i^1/C_{ref}	scale	C_{ref}'	$C_i^{1'}$	C_i^2	ΔC_i	C_i^2/C_{ref}	scale	C_{ref}'	$C_i^{2'}$
SiO ₂	61.51	61.62	0.11	1.00	1.46	90.00	90.16	61.86	0.35	1.01	1.46	90.00	90.51
Al ₂ O ₃	15.33	15.02	-0.31	0.98	5.74	88.00	86.22	15.81	0.48	1.03	5.74	88.00	90.76
CaO	3.76	2.68	-1.08	0.71	22.87	86.00	61.30	3.79	0.03	1.01	22.87	86.00	86.69
LOI2	3.68	5.72	2.04	1.55	22.83	84.00	130.57	6.50	2.82	1.77	22.83	84.00	148.31
Na ₂ O	3.40	1.63	-1.78	0.48	24.12	82.00	39.19	0.65	-2.75	0.19	24.12	82.00	15.74
K ₂ O	3.21	2.27	-0.95	0.71	24.92	80.00	56.45	3.83	0.62	1.19	24.92	80.00	95.45
FeO	2.71	4.24	1.53	1.56	28.78	78.00	122.04	2.67	-0.04	0.98	28.78	78.00	76.78
MgO	2.65	2.91	0.26	1.10	28.68	76.00	83.46	2.55	-0.11	0.96	28.68	76.00	72.99
Fe ₂ O ₃	1.08	1.31	0.23	1.21	68.52	74.00	89.42	0.95	-0.14	0.88	68.52	74.00	64.75
TiO ₂	0.51	0.45	-0.06	0.89	141.73	72.00	63.99	0.48	-0.03	0.94	141.73	72.00	67.89
P ₂ O ₅	0.27	0.27	-0.01	0.98	259.26	70.00	68.70	0.23	-0.04	0.86	259.26	70.00	60.28
MnO	0.02	0.03	0.02	2.00	470.59	8.00	16.00	0.05	0.03	3.04	470.59	8.00	24.35
Ba	1060	1214	154	1.15	0.06	68.00	77.88	887	-173.00	0.84	0.06	68.00	56.90
Sr	788	922	134	1.17	0.08	66.00	77.22	241.50	-546.50	0.31	0.08	66.00	20.23
Zr	159	151.5	-7.50	0.95	0.40	64.00	60.98	153.25	-5.75	0.96	0.40	64.00	61.69
Rb	102	86.5	-15.50	0.85	0.61	62.00	52.58	140.75	38.75	1.38	0.61	62.00	85.55
V	98	95	-3.00	0.97	0.61	60.00	58.16	100.25	2.25	1.02	0.61	60.00	61.38
Cr	50	65	15.00	1.30	1.16	58.00	75.40	70	20.00	1.40	1.16	58.00	81.20
Ni	30	25	-5.00	0.83	1.87	56.00	46.67	23.33	-6.67	0.78	1.87	56.00	43.56
Cu	30	325	295.00	10.83	0.13	4.00	43.33	1350	1320.00	45.00	0.07	2.00	90.00
Ga	19	17	-2.00	0.89	2.84	54.00	48.32	17.75	-1.25	0.93	2.84	54.00	50.45
Th	17.8	17.75	-0.05	1.00	2.92	52.00	51.85	18.65	0.85	1.05	2.92	52.00	54.48
Y	15.4	10.95	-4.45	0.71	3.25	50.00	35.55	13	-2.40	0.84	3.25	50.00	42.21
Nb	11.6	11.15	-0.45	0.96	4.14	48.00	46.14	10.40	-1.20	0.90	4.14	48.00	43.03
As	11	11.5	0.50	1.05	4.18	46.00	48.09	18.50	7.50	1.68	4.18	46.00	77.36
Sc	10	10	0.00	1.00	4.40	44.00	44.00	11	1.00	1.10	4.40	44.00	48.40
Co	9	11	2.00	1.22	4.67	42.00	51.33	7.25	-1.75	0.81	4.67	42.00	33.83
Cs	7.4	20.15	12.75	2.72	0.81	6.00	16.34	29.78	22.38	4.02	0.81	6.00	24.14
Pb	6	11.5	5.50	1.92	6.67	40.00	76.67	10	4.00	1.67	6.67	40.00	66.67
Hf	3.7	3.2	-0.50	0.86	10.27	38.00	32.86	3.28	-0.43	0.89	10.27	38.00	33.64
U	2.64	5.34	2.70	2.02	3.79	10.00	20.23	2.62	-0.02	0.99	13.64	36.00	35.66
Be	2	1.5	-0.50	0.75	18.00	36.00	27.00	2	0.00	1.00	17.00	34.00	34.00
Sn	2	2.5	0.50	1.25	17.00	34.00	42.50	1.33	-0.67	0.67	16.00	32.00	21.33
Ge	1.4	1.8	0.40	1.29	22.86	32.00	41.14	2.1	0.70	1.50	21.43	30.00	45.00
Ta	0.87	0.73	-0.15	0.83	34.48	30.00	25.00	0.87	0.00	1.00	32.18	28.00	27.92
W	0.7	10.75	10.05	15.36	2.86	2.00	30.71	5.23	4.53	7.46	5.71	4.00	29.86
Tl	0.58	0.47	-0.12	0.80	48.28	28.00	22.45	0.95	0.37	1.63	44.83	26.00	42.47
Ce	81.9	74.05	-7.85	0.90	0.32	26.00	23.51	72.7	-9.20	0.89	0.29	24.00	21.30
La	51.4	45.1	-6.30	0.88	0.49	25.00	21.94	42.9	-8.50	0.83	0.45	23.00	19.20
Nd	26.9	24.5	-2.40	0.91	0.89	24.00	21.86	23.08	-3.83	0.86	0.82	22.00	18.87
Pr	8.05	7.11	-0.95	0.88	2.86	23.00	20.30	6.68	-1.38	0.83	2.61	21.00	17.41
Sm	4.49	3.99	-0.50	0.89	4.90	22.00	19.55	3.79	-0.70	0.84	4.45	20.00	16.88
Gd	3.34	3.09	-0.25	0.93	6.29	21.00	19.43	3.15	-0.19	0.94	5.69	19.00	17.92
Dy	2.65	2.11	-0.55	0.79	7.55	20.00	15.89	2.44	-0.21	0.92	6.79	18.00	16.57
Er	1.44	1.12	-0.32	0.78	13.19	19.00	14.78	1.26	-0.18	0.88	11.81	17.00	14.88
Yb	1.41	1.1	-0.31	0.78	12.77	18.00	14.04	1.25	-0.16	0.89	11.35	16.00	14.21
Eu	1.05	1.11	0.06	1.06	16.19	17.00	17.97	1.04	-0.01	0.99	14.29	15.00	14.91
Ho	0.52	0.40	-0.13	0.76	30.77	16.00	12.15	0.46	-0.06	0.88	26.92	14.00	12.32
Tb	0.48	0.41	-0.08	0.84	31.25	15.00	12.66	0.45	-0.03	0.93	27.08	13.00	12.12
Tm	0.22	0.16	-0.05	0.75	64.22	14.00	10.53	0.19	-0.03	0.86	55.05	12.00	10.38
Lu	0.201	0.16	-0.04	0.82	64.68	13.00	10.64	0.20	0.00	0.98	54.73	11.00	10.81

注： C_{ref} 和 C_{ref}' 代表蚀变相对较弱的样品(ZSH-31)元素含量原始值和按比例计算过后的值； C_i^1 和 $C_i^{1'}$ 分别代表绿泥石化样品(ZSH-23, ZK4-7-28和ZK8-4-57)的元素含量原始平均值和按比例计算过后的平均值； C_i^2 和 $C_i^{2'}$ 分别代表石英-绢(白)云母化样品(ZK6-8-45, ZK6-5-27, ZK8-3-52, ZK6-5-46和ZK6-5-24)的元素含量原始平均值和按比例计算过后的平均值。元素和氧化物组分含量根据Grant(2005)、Mori(2003)的方法确定scale(比例)进行投点

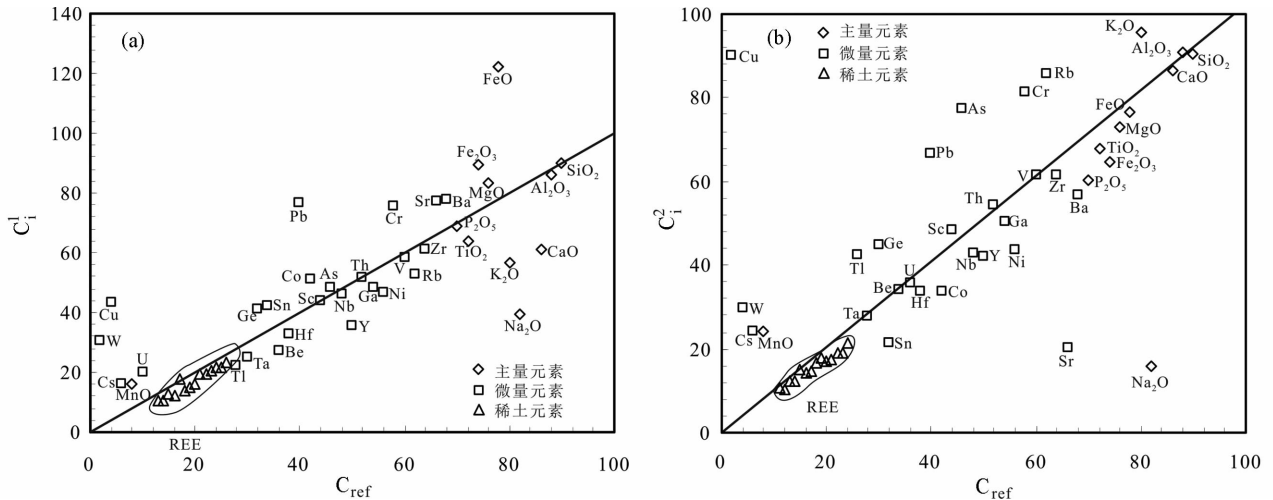


图7 蚀变花岗闪长斑岩 Isocon 图解

参照 Grant (1986, 2005) 的方法, 以 Al_2O_3 作为不活动组分分析元素的迁入或迁出。其中 C_{ref} 代表蚀变相对较弱的样品 (ZSH-31) 元素含量值, C_1^1 和 C_1^2 分别代表绿泥石化样品 (ZSH-23, ZK4-7-28 和 ZK8-4-57) 和石英-绢 (白) 云母样品 (ZK6-8-45, ZK6-5-27, ZK8-3-52, ZK6-5-46 和 ZK6-5-24) 的元素含量平均值。元素和氧化物组分含量根据 Grant (2005)、Mori *et al.* (2003) 的方法确定 scale (比例) 进行投点

Fig. 7 Isocon diagram after Grant (1986, 2005) showing elemental gains and losses based on the immobility of Al_2O_3

C_{ref} is the value of relatively fresh/weakly altered samples (ZSH-31) and C_1^1 and C_1^2 are the average of chloritization samples (ZSH-23, ZK4-7-28 and ZK8-4-57) and quartz-sericite (muscovite) alteration samples (ZK6-8-45, ZK6-5-27, ZK8-3-52, ZK6-5-46 and ZK6-5-24). Note that elemental and oxide concentrations are scaled to fit the diagram following methods similar to Grant (2005) and Mori *et al.* (2003)

比 REE 活化强烈, 且 LREE、HREE 富集/亏损情况因样品而异, 不存在明显的规律性。其中 ZSH-5、ZK6-5-27 样品的 LREE 呈现出强烈富集, 而 HREE 则强烈亏损; ZK6-8-28 样品 LREE 轻微亏损, HREE 却强烈富集, ZK6-8-30、ZK4-7-11、ZK6-5-46、ZK6-8-45 样品 LREE、HREE 均表现为亏损。ZK6-5-24、ZK8-3-52、ZK6-5-19 样品 LREE、HREE 则均表现为富集, 而且对于 LREE、HREE 表现行为一致 (既均富集或均亏损) 的样品, 其相对增量/减量幅度较为相似。由此可见, 矿区蚀变花岗闪长斑岩的稀土元素在热液蚀变过程中确实活化迁移, 且其活动性随着蚀变强度增强而增大, LREE、HREE 富集/亏损情况因样品而异。

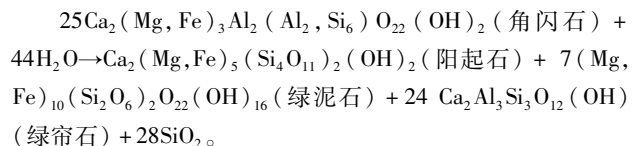
4 讨论

4.1 热液蚀变作用过程中主量元素的行为特征

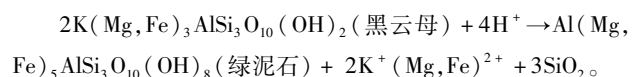
本文研究表明, 在德兴朱砂红矿区花岗闪长斑岩中, 随着热液蚀变作用的持续进行, SiO_2 与新鲜斑岩相比, 无明显的变化, 这与镜下观察石英-绢 (白) 云母化花岗闪长斑岩中次生石英含量占蚀变岩石体积的 10% ~ 30% 现象相悖, 这主要是因为次生石英主要是长石、角闪石及云母类矿物遭受热液蚀变过程中游离出来过剩的 SiO_2 , 造成 SiO_2 热液蚀变过程中表观上不变的假象。由于长石类矿物大量水解, Na_2O 大量活化迁出; 随着含钾云母族矿物逐渐增加, K_2O 少量带入, 且随着 K_2O 的交代能力进一步加强, 含钾矿物仍以绢云

母为主, 但常伴有白云母出现, 而且在 K_2O 为主的碱交代作用下, 石英斑晶边缘常被熔蚀; FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 组分为无规律性, 表明部分元素 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) 赋存于多种矿物中, 或部分元素 (Mg) 不赋存于蚀变矿物中, 进而消失于热液系统中。值得注意的是, 由于原生矿物与次生矿物间元素存在内部交换作用, 因此主量元素中除了 Na 元素之外, 其余含量变化均较小。以上结论主要基于以下化学公式:

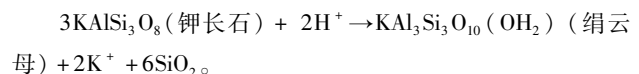
绿泥石化主要表现为角闪石和黑云母被绿泥石、绿帘石等交代, 主要影响 Fe、Mg 的元素行为, 其中角闪石的绿泥石化:



黑云母绿泥石化是黑云母的 H^+ 与其他阳离子交换形成绿泥石:



然而绢云母化主要有两种表现形式, 主要控制 Na、K 元素行为。一种形式实质上是氢的交代作用:



另一种形式是由热液带入 K 交代斜长石, 形成绢云母和石英, 而且绢云母化时常会伴随黄铁矿生成。:

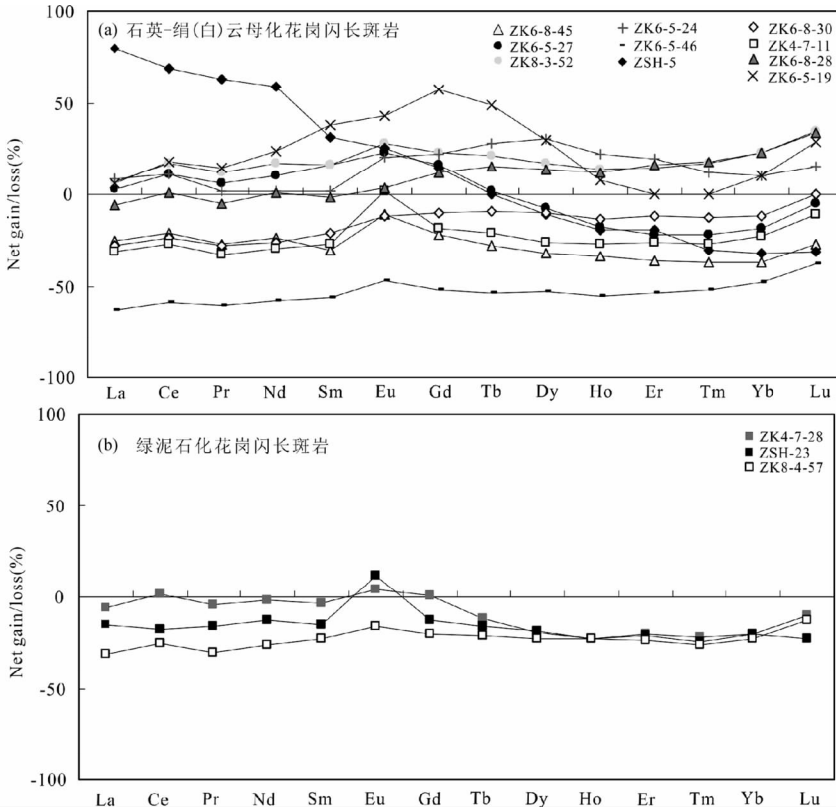


图8 蚀变花岗闪长斑岩 REE 净增/减量

(a)-石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩;(b)-绿泥石化花岗闪长斑岩

Fig. 8 Calculated net gain/loss in REE (percentage of initial content) in altered granodiorite

(a)-quartz-sericite (muscovite) alteration samples ; (b)-chloritic samples

$3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (钠长石) + K^+ + 2H^+ → $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}_2)$
(绢云母) + 6SiO_2 (石英) + 3Na^+ 。

$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2$ (黄铁矿) + $\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+$ 。

随着流体与围岩的交代作用逐步增强,鳞片状的绢云母发生重结晶作用,转变成叶片状白云母,并失去一部分结构水。

4.2 热液蚀变作用过程中微量元素行为特征

热液蚀变过程中微量元素的活化有两种可能的机制:一是热液与矿物之间的离子交换;二是含微量元素的矿物的溶解。前者取决于元素在矿物中的扩散速率,而元素的扩散速率极低,因而,离子交换不可能是微量元素活化的主要机制,而应是后者 (Campbell *et al.*, 1984; Rubin *et al.*, 1993; Jiang, 2000; Jiang *et al.*, 2005)。因此要了解微量元素的行为特征,必须先了解其在各主要矿物的赋存情况。其中 Sr 与 Na、Ca 类似,主要赋存于斜长石中;Ta、REE (Ce-Lu) 赋存于榍石中;Ba、Rb 和 Cs 与 K 的化学性质相似,主要赋存于钾长石和黑云母中 (Fourcade and Allegre, 1981; Noyes *et al.*, 1983)。Sc 主要存在于角闪石和黑云母中 (Fourcade and Allegre, 1981; Noyes *et al.*, 1983; Sawka, 1988; Sawka *et*

al., 1990)。Zr 和 Hf 主要受锆石控制 (Rubin *et al.*, 1993; Jiang, 2000; Jiang *et al.*, 2005), Th 和 U 主要分布于榍石、锆石、褐帘石中 (Gromet and Silver, 1983)。

其次,不同蚀变阶段的流体性质 (P - T 、pH、溶液化学等) 也会对微量元素的活动产生较大影响。一般认为斑岩铜矿体系中钾硅酸盐化蚀变流体主要为来自深部与斑岩同源的高温、高盐度、高 pH 值、水/岩值低岩浆派生流体;而随后石英-绢云母化阶段有一定的大气降水参与,为大气降水和岩浆水的混合液, pH 值较低,水/岩值高;大气降水的加入量越向后期越大,到晚期碳酸盐化阶段能占主导地位 (朱训等, 1983)。高场强元素可在较大范围的 P - T 条件下显示出活动性,而流体中高 F 含量会使高场强元素的活动性显著提高 (Jiang *et al.*, 2005)。水/岩值升高、温度和 pH 值的降低为特征,可以促使 REE 表现出显著的活动性 (Palacios *et al.*, 1986; Shneider *et al.*, 1988)。由此可知,石英-绢云母化阶段流体的水/岩值增高、弱酸性-酸性,有利于微量元素的活化迁移,这与图 7 显示石英-绢(白)云母样品的活化迁移的微量元素种类较多,且与 Isocon 线的偏移度较大相一致。

无论是绿泥石化样品还是石英-绢(白)云母化样品,高场强元素 Hf、Th、U、V、Co、Nb、Ta 主要赋存于某些化学性质稳定的副矿物中,均显示出相似的不活动性或弱活动性。由

于这些元素含量极低,实验中随机分析误差或许会引起样品分析值的相对波动性,所以在解释那些位于检测限附近的元素时需谨慎,而且这些元素含量出现轻微的变化,可能是在母岩中的含量差异远大于由热液蚀变作用引起的蚀变前后含量差异引起的。而微量元素 Sr 主要以替代 Ca 形式出现于斜长石中,其大幅度减少可能是由长石类矿物发生分解引起的;Rb、Cs 与 K 化学性质类似,随着含钾矿物(绢云母)的不断形成而逐渐富集。Cr 元素倾向于赋存在抗风化力强的重矿物相(金红石)中,而这些重矿物主要富集于强蚀变岩中,因此石英-白云母化岩中的 Cr 元素明显位于 Isocon 线的上部。成矿元素 Cu、Pb、W 与原岩相比则显著地富集,表明热液蚀变带入了这些成矿元素,由此推测引起围岩蚀变的热液与成矿流体可能是同一体系,而且石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩中带入量最大,说明朱砂红矿床的铜矿化与硅化-白云母化最为密切。

此外,主量元素的迁出或加入会引起“浓缩”或“稀释”效应,可能导致不活动微量元素出现表观富集或表观亏损现象(Campbell *et al.*, 1984)。而斑岩铜矿系统元素大量的迁出有可能是石英的显著增多引起的稀释效应, Van Dongen *et al.* (2010) 研究发现蚀变岩体中 SiO₂ 的增量(约为 10%) 远小于而 REE 的减量(30%), 认为由稀释效应引起微量元素表观亏损作用不大,而在本次研究中 SiO₂ 含量无明显变化,因此亦初步判定石英稀释作用引起元素的强烈亏损可能性较小。

4.3 热液蚀变作用过程中稀土元素行为特征

矿区钾质硅酸盐化花岗闪长斑岩 Σ REE 约为 184.1×10^{-6} , 轻重稀土比值较大, LREE/HREE 约为 16.94, $(La/Yb)_N$ 约为 26.15, Eu/Eu^* 约为 0.83。绿泥石化花岗闪长斑岩 Σ REE 为 $149.9 \times 10^{-6} \sim 178.9 \times 10^{-6}$, 平均值为 164.4×10^{-6} , 轻重稀土比值较大, LREE/HREE = 17.26 ~ 19.15, 平均值为 18.21, $(La/Yb)_N = 27.77 \sim 31.02$, 平均值为 29.39, $Eu/Eu^* = 0.87 \sim 1.08$, 平均值为 0.97。石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩 Σ REE 变化范围较大($81.02 \times 10^{-6} \sim 309.6 \times 10^{-6}$), 平均值为 187.2×10^{-6} , 轻重稀土比值变化范围也较大, LREE/HREE = 14.13 ~ 30.99, 平均值为 17.31, $(La/Yb)_N = 18.56 \sim 69.09$, 平均值为 28.99, $Eu/Eu^* = 0.81 \sim 1.08$, 平均值为 0.90。

整体而言,无论蚀变强弱,绝大多数岩石稀土元素具有如下相似特点:①稀土总量 Σ REE 普遍较高;②轻稀土相对富集,重稀土则相对亏损,轻/重稀土明显分馏;③极弱的 Eu 负异常。尽管各类蚀变岩 Σ REE 变化很大,但是各类蚀变岩与原岩的 REE 球粒陨石标准化分布模式曲线变化趋势相似,均为轻稀土相对于重稀土富集的右倾分布特征,曲线左陡右平缓,暗示不同蚀变带的热液流体成因和来源一致性(图 9)。

4.3.1 热液蚀变作用与稀土元素活动性

通常认为稀土元素在岩浆活动和热液蚀变过程中是一

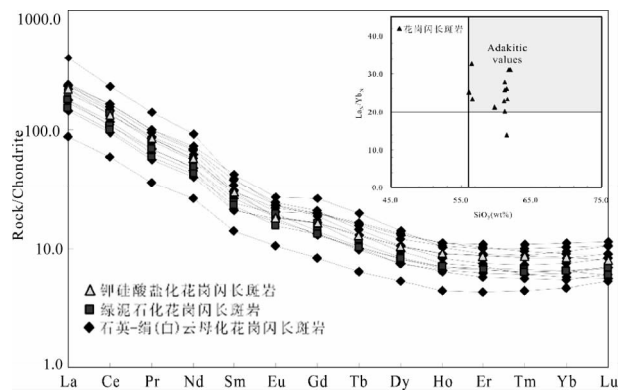


图 9 花岗闪长斑岩稀土元素球粒陨石标准化配分曲线和 $(La/Yb)_N$ -SiO₂ 图解

Fig. 9 Chondrite-normalized REE of the granodiorite porphyrite in Zhushahong orebodies and $(La/Yb)_N$ -SiO₂ diagram

组稳定的不活动元素。例如,朱碧等(2008)在研究江西永平铜矿中斑岩的热液蚀变时发现,从样品的稀土元素球粒陨石标准化曲线看,无论是蚀变较为强烈样品还是蚀变较弱的样品,它们都表现出了一致的配分模式,表现为轻稀土相对于重稀土富集的右倾分布特征,曲线左陡右缓并显示弱的 Eu 负异常。这种十分一致的分配模式表明稀土元素很可能受蚀变作用影响小,因此稀土元素数据应当还是比较接近样品的实际值,能够反映岩浆结晶时岩石的稀土元素组成。一般认为高场强元素和稀土元素一样,均具有较大的不活泼性,它们受热液蚀变的影响较弱(Jiang *et al.*, 2005)。在江西永平铜矿斑岩样品 SiO₂ 对微量元素相关图解中(朱碧等, 2008), SiO₂ 与 Zr、Hf、Nb、Ta 之间存在线性相关性,说明这些微量元素的含量仍主要受岩浆演化程度和结晶分异过程所控制。

也有部分研究表明,在热液蚀变作用过程中,稀土元素和高场强元素表现出不同的活动性。例如,有研究显示热液蚀变作用过程中,稀土元素表现出明显的亏损特征(Rubin *et al.*, 1993; Salvi and Williams-Jones, 1996; Lewis *et al.*, 1997)。有研究者发现,斑岩铜矿床中,矿化蚀变的侵入岩较未蚀变岩石亏损 REE (Lang and Titley, 1998; Kay and Mpodozis, 2001; Blevin, 2002; Bissig *et al.*, 2003; Lickfold *et al.*, 2007; Shafiei *et al.*, 2009)。同时亦有研究表明热液蚀变作用使得蚀变岩的 REE 普遍升高(凌其聪和刘丛强, 2001)。

随着流体相对与熔体或岩石的比例增加,稀土元素可表现出明显的活动性,主要呈配合物的形式活化迁移(Patočka, 1987)。在水/岩值低的体系中,高 pH、富 Cl⁻ 的早期岩浆热液蚀变,如钾长石化、钠长石化、黑云母化和绿泥石化可造成 REE 一定的活动性;晚期热液的演化及其蚀变作用如绢云母化、粘土化、电气石化、绿帘石化等以水/岩值升高、REE 络合

剂(CO_2^{-3} 、 F^- 、 Cl^- 、 PO_3^{-4})丰富、温度和 pH 值的降低为特征,可以促使 REE 表现出显著的活动性(Shneider *et al.*, 1988; Palacios *et al.*, 1986)。然而 REE 含量变化除了受岩浆-热液作用的影响外,还受副矿物的影响,因为在长英质熔体中,富含 REE 的副矿物对岩石的 REE 配分模式影响较大,虽然副矿物在岩石中含量很低,但是它们的分配系数值非常大,必然对岩石的 REE 配分形势起很大的控制作用。如锆石和石榴石相似,将造成 HREE 亏损;榍石和磷灰石将引起 MREE 亏损,独居石和褐帘石则造成 LREE 亏损(Rollison, 1993)。

前文分析结果表明:矿区蚀变花岗闪长斑岩的稀土元素在热液蚀变过程中确实活化迁移,且其活化能力随着蚀变强度增强而显著提高,受原岩的稀土元素组成、热液稀土元素组成、蚀变岩石的矿物组成及其形成的物理化学条件等控制,LREE、HREE 富集/亏损情况因样品而异,不存在明显规律性,趋于复杂化。为了充分了解岩石 REE 含量变化主要是热液蚀变过程中副矿物分解对 REE 含量变化是否起到关键作用,本文分析含 REE 矿物指数 = $\text{Zr} + \text{Y} + (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2) \times 10$ (Van Dongen, 2010) 与 ΣREE 间的关系。研究表明朱砂红矿床蚀变岩含 REE 矿物指数 = $\text{Zr} + \text{Y} + (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2) \times 10$ 变化不大(154.04 ~ 224.86),各类蚀变岩 ΣREE 与副矿物指数关系不密切(图 10),因此初步判定蚀变岩中副矿物的分解对 REE 的含量影响较小。基于以上分析,本文推测造成石英-绢(白)云母化蚀变岩中 LREE、HREE 富集/亏损情况不存在明显规律性的原因可能主要是:一方面石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩是多期热液蚀变作用叠加的产物,具有不均一性;另一方面,不同的蚀变矿物对 REE 的容纳性不同,如绢云母易于富集 LREE,白云母更易富集三价 REE,绿泥石则容易接纳被交代矿物破坏时释放出来的 HREE,只能容纳少量 LREE(林德松和杨斌, 1991)。此外,

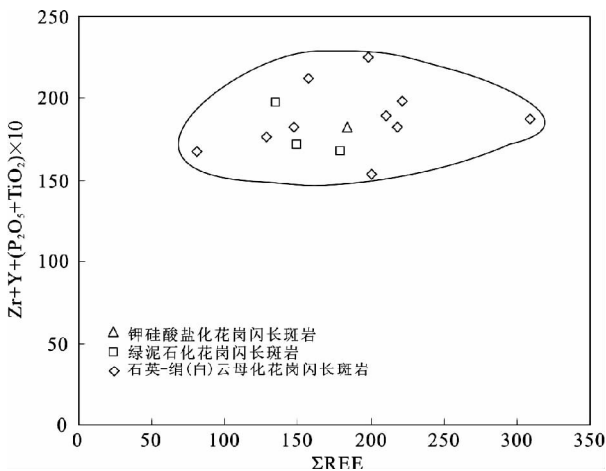


图 10 ΣREE 与含 REE 矿物指数($\text{Zr} + \text{Y} + (\text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2) \times 10$)图解

Fig. 10 Total REE concentration vs. REE mineral index

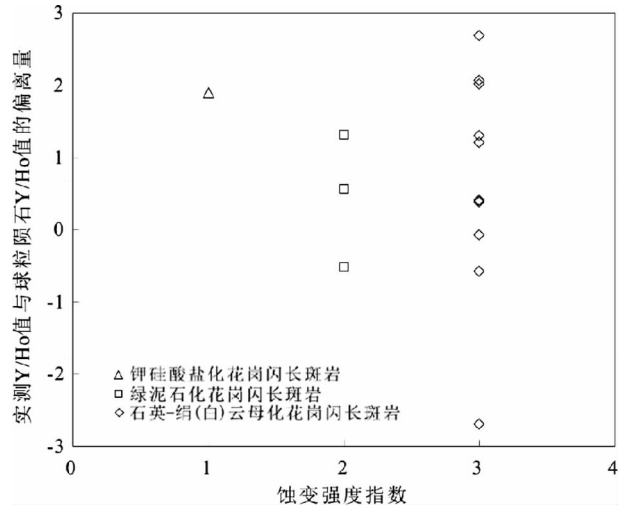


图 11 Y/Ho 比值与球粒陨石 Y/Ho 比值间差值-蚀变强度指数图解

Fig. 11 Y-Ho deviation from chondritic Y/Ho ratio (27.7 ± 1.9 , Bau, 1996) vs. alteration intensity index for the altered granodiorite

碳酸盐化虽不易容纳被交代矿物中的 REE,但却能引起 Eu 的富集,这与 Eu 亏损程度随着蚀变强度的增强而逐渐减小相一致。

4.3.2 Y/Ho 比值特征

花岗岩熔体中,稀土元素分配受自身电荷与半径控制,在岩浆分异过程(如部分熔融、分离结晶)中,电荷及半径相近的稀土元素(Y-Ho)不分馏,因此典型岩浆岩中 Y/Ho 比值变化范围极小,即在岩浆分异过程中是不分馏的(Bau, 1996),接近球粒陨石 Y/Ho 比值。相反,海底热液硫化物矿床、海底热液成因 Fe-Mn 壳、热液型萤石脉等的 Y/Ho 变化范围大,说明岩石与热液之间存在相互作用(Jiang *et al.*, 2006; Zhao and Jiang, 2007)。图 11 显示矿区各蚀变花岗闪长斑岩的 Y/Ho 比值变化范围不大(25 ~ 30.4),与球粒陨石的 Y/Ho 比值(27.7 ± 1.9 , Bau, 1996)相近,且与岩石样品蚀变强度无相关性,表明 Y、Ho 在热液蚀变过程中未发生明显活化迁移。

4.4 含矿斑岩 Sr/Y、La/Sm、Sm/Yb 比值特征及其成矿意义

4.4.1 含矿斑岩 Sr/Y、La/Sm、Sm/Yb 比值特征

通常认为斑岩铜钼矿的含矿岩体普遍具有分异性强,高 Sr/Y 和 La/Yb 比值。Sr/Y 比值通常用于判别在岩石成因体系中长石和石榴子石是以残留相还是分离结晶相存在(Haschke *et al.*, 2010)。高 Sr/Y 比值(>40)暗示源区是在含石榴子石角闪岩相或榴辉岩相(残留相矿物以含有石榴子石,无长石为标志)条件下发生部分熔融。与之相反, Sr/Y 比值(<20)表明熔融体来自缺失石榴子石的地幔橄榄岩相源区的部分熔融(以长石分离结晶,无石榴子石为标志)

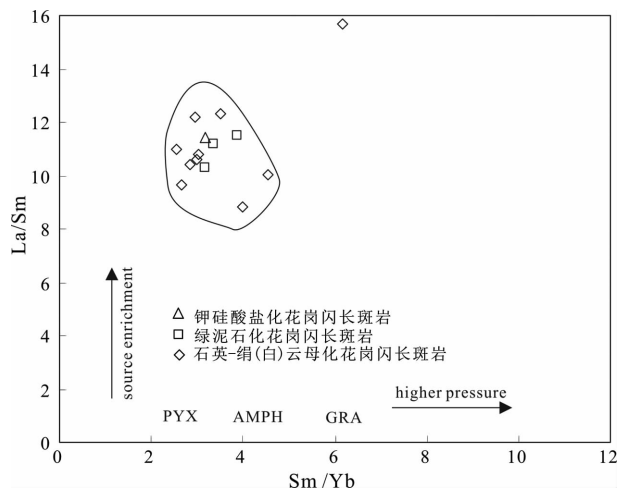


图 12 花岗闪长斑岩 La/Sm-Sm/Yb 图解

AMPH = 角闪石族矿物; GRA = 石榴子石; PYX = 辉石族矿物

Fig. 12 Plots of La/Sm vs. Sm/Yb

AMPH = amphibole; GRA = garnet; PYX = pyroxene

(Haschke *et al.*, 2010)。朱砂红斑岩铜矿钾质硅酸盐化花岗闪长斑岩 Sr 元素较高(788×10^{-6}), 绿泥石化花岗闪长斑岩 Sr 元素含量变化较大($345 \times 10^{-6} \sim 1479 \times 10^{-6}$), 石英-绢(白)云母化花岗闪长斑岩 Sr 元素变化较小($93 \times 10^{-6} \sim 395 \times 10^{-6}$)。随着热液蚀变程度的加强, Sr 元素含量、Sr/Y 比值总体上呈现出阶梯式的下降趋势, 其中蚀变程度相对较弱的钾硅酸盐化或绿泥石化花岗闪长斑岩的 Sr/Y 比值通常 > 20 且变化范围大(29 ~ 140), 而且铜厂、富家坞弱蚀变花岗闪长斑岩的 Sr/Y 比值平均值分别为 58.6 (Li and Sasaki, 2007) 和 62.7, 表明本区岩浆熔融体可能是含石榴子石角闪岩相或榴辉岩相源区部分熔融的结果。

稀土元素(La/Sm, Sm/Yb) 比值可用于判别源区的残留相是以辉石、角闪石还是石榴子石为主(Kay and Mpodozis, 2001; Ahmadian *et al.*, 2009; Shafiei *et al.*, 2009; Haschke *et al.*, 2010)。高 Sm/Yb 比值(>6) 暗示一种含水量低的榴辉岩相熔融残留体, 因为与 Sm 相比, Yb 在石榴子石中的分配系数高很多(Van Westrenen *et al.*, 2001); Sm/Yb 比值(3 ~ 6) 暗示含水角闪石相残留体, 而 Sm/Yb 比值(<3) 则暗示一种以辉石相为主的残留体。高 La/Sm 比值(>8) 暗示富集熔融源区, 并且含角闪石, 而低 La/Sm 比值代表富集程度相对较低的熔融源区且无或极少量角闪石(Kay and Abbruzzi, 1996)。朱砂红斑岩铜矿各类蚀变花岗闪长斑岩的 La/Sm 比值(8.813 ~ 15.655) 均 > 8 且 Sm/Yb 比值(2.551 ~ 6.153) 主要位于 3 ~ 6 区间(图 12), 而铜厂、富家坞蚀变花岗闪长斑岩的 La/Sm 比值分别为 5.135 ~ 11.309 和 8.34 ~ 11.7; Sm/Yb 比值为 2.42 ~ 3.6 和 2.89 ~ 3.33 (Li and Sasaki, 2007), 表明德兴地区含矿斑岩具有高 La/Sm、中等 Sm/Yb 比值。此外, 源岩浆经角闪石结晶分异作用后的稀土元素球粒陨石标准化配分模式左陡右平缓, 尾部轻微上翘, 形似铲状, 与石榴

子石的左右均陡的 REE 配分模式存在着明显的区别(Romick *et al.*, 1992; Castillo *et al.*, 1999; Rooney *et al.*, 2011)。矿区含矿斑岩稀土元素球粒陨石标准化配分图(图 9) 形似铲状, 反映角闪石的结晶分离作用, 而角闪石在岩浆结晶早期的结晶分离是斑岩体矿化的必要条件(Lang and Titley, 1998)。以上分析均暗示熔融源区残留相主要为角闪石。

前文已述及, 在热液蚀变过程中, Sr 元素不断迁出, 而 Y 基本不活动, REE 的活动性逐渐增强, 但除样品 ZSH-5、ZK6-5-27 和 ZK6-8-28 外, 大多数样品中 LREE、HREE 的行为一致(既均富集或均亏损) 且其相对增量/减量幅度相似, 因此热液蚀变作用虽会引起 Sr/Y 比值的降低, 但 La/Sm、Sm/Yb 比值变化却较小。在今后的运用这些参数作为地球化学判别标志时, 应尽量采用未蚀变-弱蚀变岩石样品的数据, 以使得结论更具说服力。

总之, 朱砂红斑岩铜矿弱蚀变花岗闪长斑岩具有较高 Sr/Y 比值、La/Sm 比值以及中等 Sm/Yb 比值, 暗示岩浆熔融体可能是残留相为角闪石 ± 石榴子石的源区部分熔融的结果。

4.4.2 具高 Sr/Y、La/Yb 比值的弧岩浆的成矿意义

大多数斑岩铜矿均赋存于火山岛弧岩浆岩中。弧岩浆中控制高 Sr/Y、La/Yb 比值的矿物相(石榴子石、角闪石、斜长石) 并不能直接反映该岩体成矿的潜力大小, 但这些矿物相特征却能反映母岩浆在形成或上升过程中的物化条件(温度、压力、氧化状态、水含量) 的变化, 岩浆-热液成矿系统形成与否, 进而间接反映其对成矿的影响。归根结底, 弧岩浆之所以能形成岩浆-热液成矿系统主要是因为(1) 弧岩浆含水量高, 这主要体现在岩体中的角闪石的分离结晶(其分离结晶时需要岩浆高 H₂O 浓度(≥4%, Naney, 1983; Ridolfi *et al.*, 2010), 因此在其侵入于上地壳时能出溶出富水-挥发相(Burnham, 1997), 这直接影响岩浆-热液系统的形成与否;(2) 弧岩浆氧逸度相对较高(Blevin and Chappell, 1992), 岩浆氧逸度较高能够确保溶解在岩浆中的 S 以氧化形式出现, 溶解度高, 在硫化物阶段趋向于不饱和, 这使得亲铜亲铁元素无法迁移出岩浆(即不进入硅酸盐晶格, 而留存于挥发相中)(Hamlyn *et al.*, 1985), 因此成矿金属元素一直残留在岩浆中, 直到它们分配至出溶的热液流体中。总之, 具高 Sr/Y(La/Yb) 比值的弧岩浆富水、高氧逸度(f_{O_2}) 高和富 S, 有利于岩浆-热液系统的形成, 进而有利于金属元素的富集, 分配至出溶的热液流体中并成矿(Richards, 2011)。因此, 在今后的斑岩铜矿的研究中这些地球化学参数可用于初步评价弧岩浆岩组合的成矿潜力。

4.5 热液蚀变作用对岩石地球化学判别的影响

在花岗岩类岩石成因及其地质构造背景研究中, 人们往往利用特征元素图解投图来判断岩石的成因及其地质构造背景, 然而, 与成矿有关的花岗岩往往发生了不同程度的热

液蚀变作用,导致某些元素组分发生迁移,因此,在利用岩石地球化学图解投图之前,对与热液蚀变或者说与成矿作用有关的岩石地球化学行为进行分析,选取恰当的图解,进行合理的解释是十分必要的。本次研究发现:朱砂红斑岩体系在热液矿化蚀变过程中引起矿石主要成分的变化,其中主量元素 Al_2O_3 、 P_2O_5 是不活动组分,表现较稳定,而 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 则表现出不同的地球化学迁移规律,如 Na_2O 为表现为大量迁出,而 K_2O 则表现为少量迁入,而 SiO_2 含量虽然基本无变化,但是由于挥发分和烧失量高达 10.25%,加上金属矿化增多,则有可能导致 SiO_2 绝对量降低。总之,以上分析表明热液蚀变作用有可能导致岩浆系列类型判别向基性、高 K、低碱方向过渡转变。

高场强元素 (HFSE, 如 Nb、Zr、Hf) 以及过渡族元素 (如 Co、Ni、V) 表现较稳定,具有一定的示踪意义。大离子亲石元素 (LILE) 如 Sr、Ba、Rb 等表现出活动性,尤其是 Sr 被大量迁出斑岩体系,一方面表明 Rb-Sr 系统曾开放过,造成 Rb/Sr 比值的改变,强烈干扰了 Rb-Sr 等时线年龄,另一方面 Sr/Y 比值是埃达克岩最重要的特性,前人研究资料表明德兴地区含矿斑岩具有埃达克岩的性质,且通过该特性推断岩石成因机制及形成构造背景,而蚀变作用造成 Sr/Y 比值大幅度降低,强烈干扰了岩石埃达克性质的判别,但是铈同位素却可成为推测或确定古热液流体体系活动及示踪成矿元素迁移的有效手段。REE 整体上虽然表现出一定的活化迁移,且未-弱蚀变岩中 REE 活动性与强蚀变岩相比小得多,但受控于源岩的 REE 地球化学和岩浆演化过程中矿物-熔体的平衡的球粒陨石化分配趋势 (如轻重稀土分馏特征、Eu 异常等) 却较一致。此外,研究表明中-弱蚀变及大部分强蚀变岩石的 LREE、HREE 元素对比值 (La/Sm、Sm/Yb) 变化较小,可用于初步推断岩石源区特征。

综上所述,在今后对中性岩体的研究中,我们应仅利用蚀变较弱样品的地球化学数据,对于较强蚀变的样品,则仅利用其中的不易迁移元素诸如 Al_2O_3 、 P_2O_5 、HFSE (Zr、Y、Nb、Ta、Hf)、REE 及过渡性元素来做进一步的讨论。

5 结论

(1) 德兴朱砂红斑岩铜矿床含矿斑岩主要为花岗闪长斑岩,依据含矿斑岩体斜长斑晶环带保留、蚀变矿物组合及相对含量和暗色矿物 (角闪石和黑云母等) 保存程度等,蚀变花岗闪长斑岩划分为钾硅酸盐蚀变岩、绿泥石化蚀变岩和石英-绢 (白) 云母化蚀变岩。

(2) 在热液蚀变过程中, P_2O_5 表现较为稳定,而 Na_2O 、Sr 元素则表现为大量迁出;高场强元素 Hf、Th、U、V、Co、Nb、Ta 等表现为弱活动性或不活动性;成矿元素 Cu、Pb、W 表现为大量迁入,铜的成矿作用主要与石英-绢 (白) 云母化有关。在热液蚀变过程中,稀土元素表现为不同的地球化学迁移规律。各类蚀变花岗闪长斑岩球粒陨石化配分模式,却均表现

为轻稀土相对富集的右倾分布,极弱的 Eu 负异常,曲线左陡右平缓,尾部轻微上翘,形似铲状,反映出岩浆源区角闪石的分离结晶作用。蚀变花岗闪长斑岩的 Y/Ho 比值与球粒陨石的 Y/Ho 比值较为一致,说明 Y、Ho 在热液蚀变过程中未发生明显分离。弱蚀变花岗闪长斑岩具有较高 Sr/Y 比值、La/Sm 比值以及中等 Sm/Yb 比值,暗示源区残留相主要为角闪石 ± 石榴子石。

致谢 在野外地质调查过程中,得到了江西铜业集团地勘公司侯晓东总经理、德兴铜矿程乐晃总工程师和地质测量部胡保根主任、王增科工程师、朱小云助理工程师大力支持;审稿人提出了宝贵的建议;在此深表感谢。

References

- Ahmadian J, Haschke M, McDonald I, Regelous M, Ghorbani M, Emami MH and Murata M. 2009. High magmatic flux during Alpine-Himalayan collision: Constraints from the Kal-e-Kafi complex, central Iran. *Geological Society of America Bulletin*, 121 (5-6): 857-868
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323-333
- Baumgartner LP and Olsen SN. 1995. A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Economic Geology*, 90(5): 1261-1270
- Bissig T, Clark AH, Lee JKW and von Quadt A. 2003. Petrogenetic and metallogenetic responses to Miocene slab flattening: New constraints from the El Indio-Pascua Au-Ag-Cu belt, Chile/Argentina. *Mineralium Deposita*, 38(7): 844-862
- Blevin PL and Chappell BW. 1992. The role of magma source, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of eastern Australia. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*, 83(1-2): 305-316
- Blevin PL. 2002. The petrographic and compositional character of variably K-enriched magmatic suites associated with Ordovician porphyry Cu-Au mineralisation in the Lachlan fold belt, Australia. *Mineralium Deposita*, 37(1): 87-99
- Burnham CW. 1997. Magmas and hydrothermal fluids. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd Edition. New York: John Wiley and Sons, 63-123
- Cail TL and Cline JS. 2001. Alteration associated with gold deposition at the Gatchell Carlin-type gold deposit, North-central Nevada. *Economic Geology*, 96(6): 1343-1359
- Campbell IH, Leshner CM, Coad P, Franklin JM, Gorton MP and Thurston PC. 1984. Rare-earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn-sulfide deposits. *Chemical Geology*, 45(3-4): 181-202
- Castillo PR, Janney PE and Solidum RU. 1999. Petrology and geochemistry of Camiguin Island, southern Philippines: Insights to the source of adakites and other lavas in a complex arc setting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 134(1): 33-51
- Fourcade S and Allegre CJ. 1981. Trace elements behavior in granite genesis: A case study. The calc-alkaline plutonic association from the Querigut complex (Pyrénées, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(2): 177-195
- Gao FZ. 1992. Alteration of Dexing porphyry copper (molybdenum). *Shanghai Geology*, 42(2): 24-35 (in Chinese with English abstract)
- Grant JA. 1986. The isocon diagram—a simple solution to Gresens'

- equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81 (8): 1976–1982
- Grant JA. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth*, 30(17–18): 997–1004
- Gresens RL. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, 2: 47–65
- Gromet LP and Silver LT. 1983. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5): 925–939
- Hamlyn PR, Keys RR, Cameron WE, Crawford AJ and Waldron HM. 1985. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(8): 1797–1811
- Haschke M, Ahamadian J, Murata M and McDonald I. 2010. Copper mineralization prevented by arc-root delamination during alpine-himalayan collision in central Iran. *Economic Geology*, 105(4): 855–865
- Hua RM, Li XF, Lu JJ, Chen PR, Qiu DT and Wang G. 2000. Study on the tectonic setting and ore forming fluids of Dexing large ore-concentrating area, Northeast Jiangxi Province. *Advance in Earth Science*, 15(5): 525–533 (in Chinese with English abstract)
- Jiang SY. 2000. Controls on the mobility of high field strength elements (HFSE), U, and Th in an ancient submarine hydrothermal system of the Proterozoic Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia, Canada. *Geochemical Journal*, 34(5): 341–348
- Jiang SY, Wang RC, Xu XS and Zhao KD. 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 30(17–18): 1020–1029
- Jiang SY, Zhao KD, Jiang YH and Dai BZ. 2008. Characteristics and genesis of Mesozoic A-Type granites and associated mineral deposits in the southern Hunan and northern Guangxi provinces along the Shi-Hang belt, South China. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 496–509 (in Chinese with English abstract)
- Jiang YH, Ling HF, Jiang SY, Shen WZ, Fan HH and Ni P. 2006. Trace element and Sr-Nd isotope geochemistry of fluorite from the Xiangshan uranium deposit, Southeast China. *Economic Geology*, 101(8): 1613–1622
- Jin ZD. 1999. Geochemistry and evolution of ore-forming fluids at Tongchang porphyry copper deposit, Dexing County, Jiangxi Province. Ph. D. Dissertation. Nanjing: University of Nanjing, 1–124 (in Chinese with English summary)
- Kay SM and Abbruzzi JM. 1996. Magmatic evidence for Neogene lithospheric evolution of the central Andean “flat slab” between 30°S and 32°S. *Tectonophysics*, 259(1–3): 15–28
- Kay SM and Mpodozis C. 2001. Central Andean ore deposits linked to evolving shallow subduction systems and thickening crust. *GSA Today*, 11: 4–9
- Lang JR and Titley SR. 1998. Isotopic and geochemical characteristics of Laramide magmatic systems in Arizona and implications for the genesis of porphyry copper deposits. *Economic Geology*, 93(2): 138–170
- Lewis AJ, Palmer MR, Sturchio NC and Kemp AJ. 1997. The rare earth element geochemistry of acid-sulphate and acid-sulphate-chloride geothermal systems from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(4): 695–706
- Li XF and Sasaki M. 2007. Hydrothermal alteration and mineralization of Middle Jurassic Dexing porphyry Cu-Mo deposit, Southeast China. *Resource Geology*, 57(4): 409–426
- Li XF, Hu RZ, Wei XL, Xiao R, Xiao Y, Wang CY and Yang F. 2012. Mineral deposits types, mineralization features and genesis relationship between Jinshan gold deposit and Dexing porphyry copper deposit, northeastern Jiangxi Province, South China. *Geological Review*, 58(1): 82–90 (in Chinese with English abstract)
- Lickfold V, Cooke DR, Crawford AJ and Fanning CM. 2007. Shoshonitic magmatism and the formation of the Northparkes porphyry Cu-Au deposits, New South Wales. *Australian Journal of Earth Sciences*, 54(2–3): 417–444
- Lin DS and Yang B. 1991. Study on the REE litho geochemistry of the Yinshan deposit at Dexing, Jiangxi Province. *Mineral Resources and Geology*, 24(5): 349–356 (in Chinese with English abstract)
- Ling QC and Liu CQ. 2001. Geochemistry of trace elements during ore-forming processes in Yinshan deposit. *Earth Science*, 26(1): 473–485 (in Chinese with English abstract)
- Maclean WH and Kranidiotis P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration; Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology*, 82(4): 951–962
- Madeisky HE. 1996. Quantitative analysis of hydrothermal alteration: Applications in litho-geochemical exploration. Ph. D. Dissertation. UK: University of London
- Mori Y, Nishiyama T and Yanagi T. 2003. Mass transfer and reaction paths in alteration zones around carbonate veins in the Nishisonogi metamorphic rocks, Southwest Japan. *American Mineralogist*, 88(4): 611–623
- Naney MT. 1983. Phase equilibria of rock-forming ferromagnesian silicates in granitic systems. *American Journal of Science*, 283(10): 993–1033
- Noyes HJ, Frey FA and Wones DR. 1983. A tale of two plutons: Geochemical evidence bearing on the origin and differentiation of the red lake and eagle peak plutons, central Sierra Nevada, California. *Journal of Geology*, 91(5): 487–509
- Palacios CM, Hein UF and Dulski P. 1986. Behaviour of rare earth elements during hydrothermal alteration at the Buena Esperanza copper-silver deposits, North Chile. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 80(3–4): 208–216
- Patočka F. 1987. The geochemistry of mafic metavolcanics: Implications for the origin of the Devonian massive sulfide deposit at Zlaté Hory, Czechoslovakia. *Mineralium Deposita*, 22(2): 144–150
- Qian P, Lu JJ and Yao CL. 2003. Origin and evolution of ore-forming fluids of the Dexing porphyry copper deposit, Eastern China: Fluid inclusion study. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 39(3): 319–326 (in Chinese with English abstract)
- Richards JP. 2011. High Sr/Y arc magmas and porphyry Cu ± Mo ± Au deposits; Just add water. *Economic Geology*, 106(7): 1075–1081
- Ridolfi F, Renzulli A and Puerini M. 2010. Stability and chemical equilibrium of amphibole in calc-alkaline magmas: An overview, new thermobarometric formulations and application to subduction-related volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1): 45–66
- Rollison HR. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Harlow: Longman Scientific & Technical Limited, 1–352
- Romick JD, Kay SM and Kay RW. 1992. The influence of amphibole fractionation on the evolution of calc-alkaline andesite and dacite tephra from the central, Aleutians, Alaska. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 22(1): 101–118
- Rooney TO, Franceschi P and Hall CM. 2011. Water-saturated magmas in the Panama Canal region: A precursor to adakite-like magma generation? *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 161(3): 373–388
- Rubin JN, Henry CD and Price JG. 1993. The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology*, 110(1–3): 29–47
- Rui ZY, Huang CK, Qi GM, Xu Y and Zhang HT. 1984. Porphyry Copper (Molybdenite) Deposits of China. Beijing: Geological Publishing House, 1–350 (in Chinese)
- Salvi S and Williams-Jones AE. 1996. The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(11): 1917–1932
- Sawka WN. 1998. REE and trace element variations in accessory minerals and hornblende from the strongly zoned MaMurphy Meadows pluton, California. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*:

- Earth Sciences, 79(2-3): 157-168
- Sawka WN, Chappell BW and Kistler RW. 1990. Granitoid compositional zoning by side-wall boundary layer differentiation: Evidence from the palisade crest intrusive suite, central Sierra Nevada, California. *Journal of Petrology*, 31(3): 519-553
- Shafiei B, Haschke M and Shahabpour J. 2009. Recycling of orogenic arc crust triggers porphyry Cu mineralization in Kerman Cenozoic arc rocks, southeastern Iran. *Mineralium Deposita*, 44(3): 265-283
- Shneider HJ, Ozgur N and Palacios CM. 1988. Relationship between alteration, rare earth element distribution, and mineralization of the Murgul copper deposit, northeastern Turkey. *Economical Geology*, 83(6): 1238-1246
- Urqueta E, Kyser KT, Clark AH, Stanley CR and Oates CJ. 2009. Lithogeochemistry of the Collahuasi porphyry Cu-Mo and epithermal Cu-Ag(-Au) cluster, northern Chile; Pearce element ratio vectors to ore. *Geochemistry: Exploration, Environment Analysis*, 9(1): 9-17
- Van Dongen M, Weinberg RF and Tomkins AG. 2010. REE-Y, Ti, and P remobilization in magmatic rocks by hydrothermal alteration during Cu-Au deposit formation. *Economic Geology*, 105(4): 763-776
- Van Westrenen W, Blundy JD and Wood BJ. 2001. High field strength element/rare earth element fractionation during partial melting in the presence of garnet: Implications for identification of mantle heterogeneities. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2(7): 1039-1052
- Wang CY, Li XF, Xiao R, Yang F, Wang ZK and Zhu XY. 2012. Types and distribution of veins in Tongchang porphyry copper deposit, Dexing, Jiangxi Province. *Mineral Deposits*, 31(1): 94-110 (in Chinese with English abstract)
- Wang Q, Zhao ZH, Jian P, Xu JF, Bao ZW and Ma JL. 2004. SHRIMP zircon geochronology and Nd-Sr isotopic geochemistry of the Dexing granodiorite porphyries. *Acta Petrologica Sinica*, 20(2): 315-324 (in Chinese with English abstract)
- Wang Q, Li JW, Jian P, Zhao ZH, Xiong XL, Bao ZW, Xu JF, Li CF and Ma JL. 2005. Alkaline syenites in eastern Cathaysia (South China): Link to Permian-Triassic transtension. *Earth and Planetary Science Letters*, 230(3-4): 339-354
- Whitbread MA and Moore CL. 2004. Two lithogeochemical approaches to the identification of alteration patterns at the Elura Zn-Pb-Ag deposit, Cobar, New South Wales, Australia: Use of Pearce Element Ratio analysis and Isocon analysis. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4(2): 129-141
- Zhao KD and Jiang SY. 2007. Rare earth element and yttrium analyses of sulfides from the Dachang Sn-polymetallic ore field, Guangxi Province, China: Implication for ore genesis. *Geochemical Journal*, 41(2): 121-134
- Zhu B, Jiang SY, Ding X, Jiang YH, Ni P and Gu LX. 2008. Hydrothermal alteration and petrogenesis of granites in the Yongping copper deposit, Jiangxi Province: Constraints from mineral chemistry, element geochemistry, and Sr-Nd-Hf isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 24(8): 1900-1916 (in Chinese with English abstract)
- Zhu JC, Jin ZD, Rao B and Li FC. 2002. Ore-forming fluid process in the Dexing porphyry copper deposit, Jiangxi Province: Evidence from clay mineralogy, fluid inclusion and isotope tracing. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 38(3): 418-434 (in Chinese with English abstract)
- Zhu X, Huang CK, Rui ZY, Zhou YH, Zhu XJ, Hu ZS and Mei ZK. 1983. Dexing Porphyry Copper Deposit. Beijing: Geological Publishing House, 1-278 (in Chinese)
- Zuo LY, Zhang DH, Li JK and Zhang WH. 2007. Source of ore-forming materials in the Dexing porphyry copper deposit, Jiangxi Province: Evidence from aqueous fluid inclusions and silicate melt inclusions. *Acta Geologica Sinica*, 81(5): 684-695 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 高凤志. 1992. 德兴铜厂斑岩型铜(钼)矿床的围岩蚀变研究. *上海地质*, 42(2): 24-35
- 华仁民, 李晓峰, 陆建军, 陈培荣, 邱德同, 王果. 2000. 德兴大型铜金矿集区构造环境和成矿流体研究进展. *地球科学进展*, 15(5): 525-533
- 金章东. 1999. 德兴铜厂斑岩铜矿床成矿流体地球化学及演化. 博士学位论文. 南京: 南京大学, 1-124
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 戴宝章. 2008. 十杭带湘南-桂北段中生代 A 型花岗岩带成岩成矿特征及成因讨论. *高校地质学报*, 14(4): 496-509
- 李晓峰, 胡瑞忠, 韦星林, 肖荣, 肖宁, 王翠云, 杨锋. 2012. 江西德兴地区主要矿床类型、成矿地质特征及其成因关系. *地质论评*, 25(1): 82-90
- 林德松, 杨斌. 1991. 江西银山矿床岩石稀土地球化学研究. *矿产与地质*, 24(5): 349-356
- 凌其聪, 刘从强. 2001. 银山矿床成矿作用微量元素地球化学研究. *地球科学*, 26(5): 473-485
- 钱鹏, 陆建军, 姚春亮. 2003. 德兴斑岩铜矿成矿流体演化与来源的流体包裹体研究. *南京大学学报(自然科学版)*, 39(3): 319-326
- 芮宗瑶, 黄崇珂, 齐国明, 徐珏, 张洪涛. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床. 北京: 地质出版社, 1-350
- 王翠云, 李晓峰, 肖荣, 杨锋, 王增科, 朱小云. 2012. 德兴铜厂斑岩铜矿脉体类型、分布规律及其对成矿的指示意义. *矿床地质*, 31(1): 94-110
- 王强, 赵振华, 简平, 许继峰, 包志伟, 马金龙. 2004. 德兴花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石年代学和 Nd-Sr 同位素地球化学. *岩石学报*, 20(2): 315-324
- 朱碧, 蒋少涌, 丁昕, 姜耀辉, 倪培, 顾连兴. 2008. 江西永平铜矿区花岗岩热液蚀变与岩石成因: 矿物化学、元素地球化学和 Sr-Nd-Hf 同位素制约. *岩石学报*, 24(8): 1900-1916
- 朱训, 黄崇珂, 芮宗瑶, 周耀华, 朱贤甲, 胡淙声, 梅占魁. 1983. 德兴斑岩铜矿. 北京: 地质出版社, 1-278
- 朱金初, 金章东, 饶冰, 李富春. 2002. 德兴铜厂斑岩铜矿流体过程. *南京大学学报(自然科学版)*, 38(3): 418-434
- 左力艳, 张德会, 李建康, 张文淮. 2007. 江西德兴铜厂斑岩铜矿成矿物质来源的再认识——来自流体包裹体的证据. *地质学报*, 81(5): 684-695