

文章编号:1008-0244(2001)04-14-07

# 银山多金属矿床成矿流体稀土元素地球化学

凌其聪<sup>1,2</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 贵州 贵阳 550002;

2. 中国地质大学地球科学学院 湖北 武汉 430074)

**摘要:**对江西银山矿床规模不同的矿体、蚀变围岩及其原岩的稀土元素特征进行了对比研究。结果表明,成矿流体的稀土元素以轻稀土富集型,无Ce异常,强烈的Eu正异常而显著地区别于赋矿围岩。热液蚀变作用造成围岩的稀土总量升高12.1%~52.4%,轻重稀土比值降低,但紧邻矿体的稀土含量则低于原岩。导致围岩稀土总量升高有两个因素:(1)通过热液蚀变作用带入了稀土元素;(2)体系主元素(Si)质量迁移而造成稀土元素出现表现浓缩。其中以前者为主导因素。矿体的接触带及其紧邻处的蚀变围岩的REE含量明显偏低,主要因出现大量石英或石英+硫化物等矿物的显微脉体(脉幅3~8 $\mu\text{m}$ )而被稀释,是一种表现亏损现象。研究表明,矿体越大,其围岩REE被“稀释”越明显,涉及的范围越大,REE特征可能是一种潜在有效的找矿勘探地球化学指标。

**关键词:**成矿流体;REE地球化学;热液蚀变;银山矿床

**中图分类号:**P 5935 **文献标识码:**A

江西银山矿床是一个Cu-Zn-Pb-Au-Ag多种金属富集的大型-超大型矿床,是联接深部斑岩铜矿和浅部浅成热液矿床的“过渡型矿床”<sup>[1]</sup>一个典型实例。该矿床的分带十分发育,既有水平分带又有垂向分带,既有矿区规模的分带又有矿带和矿体尺度的分带,这样的分带在全世界也不多见<sup>[2]</sup>。该矿床前人已开展相当深入的地质地球化学研究,但有关成矿流体的稀土元素(REE)特征极少论及<sup>[3]</sup>。本文旨在通过对矿床的矿体、蚀变围岩及其原岩的REE特征的对比研究,探讨成矿流体引起蚀变作用时对围岩REE特征的影响,并考察蚀变围岩REE特征的变化与成矿作用之间的关系。

## 1 矿床地质概况

银山矿床位于乐—德有色—贵金属成矿带的中部,该带地处江南台隆与钱塘拗陷的交汇处,赣东北深大断裂的上盘<sup>[3]</sup>。矿区主要地层为中元古界双桥山群浅变质岩,岩性为绢云母千枚岩间夹

少量的砂质及凝灰质千枚岩。岩石的主要矿物组成是绢云母,少量石英、方解石及砂质、凝灰质物质。双桥山群是主要的容矿岩石。

受岩浆活动的影响,矿区内双桥山群绢云母千枚岩普遍遭受蚀变作用,表现为:(1)热变质作用。原岩(指热液蚀变前的区域变质绢云母千枚岩、下同)受岩浆热力影响主矿物绢云母发生重结晶作用,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<sup>[3]</sup>。面型蚀变有石英绢云母化、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。主要表现为绢云母千枚岩中裹夹的凝灰质物质中的长石分解而形成绢云母、石英、高岭石等等。前人<sup>[3]</sup>以钻孔岩芯的岩相研究为基础,提出上述蚀变类型围绕岩体从内向外分布具明显的面型分带特征。但从现有的大量井下工程揭示的情况看,这种分带性并非象当初预想的那样明显,但以岩体为中心向外蚀变强度逐渐减弱的认识基本上无争议。线型蚀变主要有硅化、碳酸盐化和绿泥石化等,沿裂隙和片理呈线型分布于岩体和矿脉旁,叠加于面型蚀变之上。据本次工作详细的野外观察及室内镜下观察,其中的硅化呈规律性变化,主要呈细-微细脉产出,近岩体和矿脉很发育,远离则逐渐减弱直至消失。

收稿日期:2000-12-11;修回日期:2001-03-26

基金项目: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)

第一作者简介:凌其聪(1963-),男,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。

矿体按其形态和产状可分为三类:(1)陡倾斜脉状矿体;(2)浸染状和细脉浸染状矿体;(3)缓倾斜层状矿体。其中以第一类规模最大,分布最广,工业价值最大,成为本次工作的主要研究对象。脉状矿体明显地受裂隙的控制,呈陡倾斜至近于直立的脉状体产出。矿石主要由石英、方铅矿、闪锌矿和黄铁矿组成。方铅矿、闪锌矿和黄铁矿等金属硫化物主要呈自形细粒状,石英呈它形粒状嵌布于金属硫化物颗粒之间,两者接触边界平整,无交代溶蚀现象,表明它们是从同一成矿流体中沉淀的产物。

同位素<sup>[3]</sup>、流体包裹体及矿床地质地球化学研究<sup>[1,3]</sup>显示,围岩蚀变作用以岩体为中心(如侵位于矿床中部的3#英安斑岩墙),从接触带向外,经受从高温到低温的热液蚀变作用。前人的研究<sup>[3]</sup>指出银山矿床的矿化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。由此推论,成矿作用与围岩蚀变过程紧密相伴,矿体与蚀变岩是同一流体作用下形成的不同产物。

## 2 样品采集及分析

对矿床内有代表性的矿体进行了系统围岩、矿石标本采集,室内对这些标本进行了细致的岩相、矿相研究,最后选取最具代表性的样品做主量及微量元素分析。具体选择如下:选择10#主矿体和101#小矿体<sup>①</sup>,以0.5~1m左右间距定一个采样点,由内向外取:矿体→接触带围岩→矿体脉

旁蚀变围岩。在井下工作面揭露状况允许的前提下尽可能多地布点采样。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。

样品加工处理由作者手工操作完成。对选定的标本,首先用钢钵、棒锤砸成细块,再用玛瑙钵锤研细到-200目,然后溶样测定。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,采用HF+HNO<sub>3</sub>密闭溶样,对于微量元素较低的石英,通过增加溶样量和缩小滴定液体积进行预富集处理。详细测样方法及过程见文献<sup>[4]</sup>。REE含量测试精度好于5%,其余元素的精度优于10%。

## 3 稀土元素组成特征

### 3.1 赋矿围岩

表1中Y10-1至Y10-4及Y101-1至Y101-4分别是10#、101#矿体的蚀变围岩样品,从接触带向外逐渐远离矿体分布。蚀变作用导致围岩出现如下的REE特征:(1)ΣREE值总体上升高,但接触带上及其紧邻处的样品ΣREE值明显偏低。(2)LREE/HREE、(La/Yb)<sub>N</sub>值减小,HREE相对富集。(3)δCe、δEu值变化小。(4)蚀变围岩与原岩的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LREE,但原岩的曲线更陡。Eu负异常,蚀变围岩的曲线几乎都位于原岩之上(图1A)。

表1 银山矿床岩体、矿体及其蚀变围岩REE及部分微量元素组成( $\times 10^{-6}$ )

Table 1. REE and other trace element contents ( $\times 10^{-6}$ ) of ores, quartz, altered and unaltered wallrocks in the Yinshan deposit

	原岩(3)	Y101-4	Y101-3	Y101-2	Y101-1	Y101-k(3)	Y10-k(3)	Y10-1	Y10-2	Y10-3	Y10-4	Q101(3)	Q10(3)
La	29.34	45.51	36.59	33.69	30.48	7.70	0.80	19.22	32.4	34.18	42.88	6.81	0.67
Ce	63.83	99.96	83.47	74.64	66.92	17.21	1.34	42.77	58.79	71.42	88.29	16.45	0.82
Pr	7.29	11.13	9.24	8.36	7.28	1.79	0.06	4.86	6.02	7.89	9.98	1.43	0.05
Nd	30.45	43.63	37.51	33.42	27.81	6.62	0.25	20.11	21.44	31.38	39.23	5.82	0.15
Sm	6.64	8.45	7.96	7.02	5.59	1.43	0.08	3.91	3.67	6.24	7.50	1.21	0.06
Eu	1.73	2.34	1.51	1.88	1.52	0.67	0.07	1.18	1.38	1.55	1.70	0.58	0.05
Gd	5.49	7.16	7.98	6.53	5.45	1.54	0.07	4.15	3.09	5.62	5.31	1.24	0.06
Tb	0.73	1.05	1.25	1.01	0.89	0.24	0.02	0.64	0.35	0.84	0.71	0.18	0.02
Dy	3.28	5.92	7.63	6.04	5.53	1.46	0.11	4.02	1.87	4.70	3.82	1.2	0.07
Ho	0.71	1.23	1.45	1.25	1.20	0.34	0.01	0.83	0.34	1.00	0.83	0.3	0.01
Er	2.12	3.96	4.19	3.66	3.84	0.97	0.04	2.634	0.99	3.23	2.40	0.88	0.03
Tm	0.33	0.59	0.60	0.56	0.57	0.15	0.01	0.40	0.15	0.53	0.39	0.12	0.01
Yb	2.44	4.24	4.86	4.22	4.21	1.02	0.05	3.17	1.08	4.17	3.16	0.98	0.04

①10#、101#实为两个独立矿体,但在空间位置较近,生产单位为方便起见而将101#矿体编为10#矿体的分矿体。

续表

	原岩(3)	Y101-4	Y101-3	Y101-2	Y101-1	Y101-k(3)	Y10-k(3)	Y10-1	Y10-2	Y10-3	Y10-4	Q101(3)	Q10(3)
Lu	0.37	0.64	0.66	0.59	0.59	0.14	0.001	0.43	0.14	0.66	0.46	0.12	0.001
Y	29.62	31.58	36.67	32.86	31.91	8.32	0.56	21.17	9.255	27.29	20.62	38.68	0.51
Zr	168.56	239.78	46.65	223.61	255.84	56.77	2.11	179.89	176.11	234.09	220.56	17.58	1.92
Hf	5.34	10.50	8.50	8.58	8.39	1.99	0.06	5.45	4.65	10.95	8.94	51.34	0.04
Th	7.58	16.55	14.85	14.19	12.55	2.95	0.11	5.19	9.41	11.74	12.99	102.23	0.11
ΣREE	154.75	235.81	204.9	182.87	161.88	41.28	2.911	108.32	131.71	173.41	206.66	29.50	2.00
LREE/HREE	24.89	21.23	16.18	16.62	14.39	14.61	24.26	13.11	50.28	16.86	28.14	11.54	20.99
δCe	1.00	1.02	1.04	1.02	1.03	1.06	1.08	1.02	0.93	0.99	0.97	1.07	0.79
δEu	0.86	0.90	0.58	0.84	0.84	1.39	2.71	0.90	1.23	0.79	0.79	1.56	1.53
(La/Sm) <sub>N</sub>	2.27	.79	2.47	2.51	2.82	2.84	3.95	2.58	3.77	2.70	2.77	2.67	6.79
(La/Yb) <sub>N</sub>	6.97	6.22	4.36	4.63	4.19	4.37	9.27	3.51	17.38	4.75	7.86	3.14	9.70

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室 ICP-MS 测试, 测试者: 漆亮; 表中 Q101: 101# 矿体中的石英; Q10: 10# 矿体中的石英

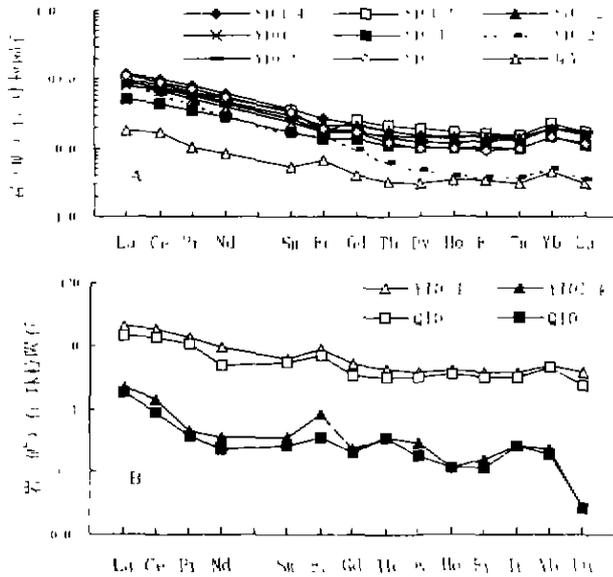


图1 矿石、蚀变围岩及原岩球粒陨石标准化 REE 分布模式图

Fig. 1. Leedy chondrite-normalized REE patterns of ores, altered and unaltered wallrocks in the Yinshan deposit.

### 3.2 矿石和矿石中的石英

矿石的 REE 含量很低, 两个矿体的 ΣREE 分别为 41.28 和 2.91, 两者均为 LREE 富集型, 但差异较大, 其中, 101# 矿体 ΣLREE/ΣHREE 值比原岩低, 但与蚀变岩相当 (LREE/HREE = 14.61), 而 10# 则与原岩相近 (LREE/HREE = 24.26)。两矿体矿石均表现为 Eu 的正异常, 10# 矿体正异常 (δEu = 2.71) 要比 101# 矿体强烈得多 (δEu = 1.39)。矿石中主要脉石矿物石英的 REE 含量要

比矿石的总 REE 含量低 (ΣREE 分别为 29.50 和 2.00), 但与矿石的总 REE 呈正相关, 矿石 REE 总量高则其中石英的 REE 含量也相应地高, 反之亦然。两者亦为 LREE 富集型, 但 LREE/HREE 要比原岩为低。石英的 REE 分布模式曲线总体上与矿石相似 (图 1B)。

## 4 讨论

### 4.1 热液的稀土元素特征

石英具稳定的架状型晶体结构, 稀土元素不可能以类质同象混入形式进入石英晶格中<sup>[5]</sup>, 而主要赋存于其中的流体包裹体内<sup>[6,7]</sup>。因此, 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。上文已指出, 银山矿床矿石中的石英与金属硫化物属同一流体体系沉淀的产物。因此, 矿石中石英的稀土元素特征应反映成矿流体的稀土元素特征。

表 1 显示石英的 REE 含量很低, 具微弱的轻稀土富集, LREE/HREE 比值为 11.54 和 20.99, (La/Yb)<sub>N</sub> 比值为 3.14 和 9.70, 明显低于围岩。此外, 无 Ce 异常, Eu 具强烈的正异常特征, δEu 值高达 2.0。因此, 推测银山矿床成矿热液的稀土元素特征为: 轻稀土富集型, LREE/HREE 比值低, 无 Ce 异常, 强烈的 Eu 正异常。

### 4.2 成矿流体对赋矿围岩稀土元素特征的影响

Hopf<sup>[8]</sup> 和 Bau<sup>[9]</sup> 的研究表明, 运用热液蚀变岩相对于未蚀变岩的稀土元素标准化图解, 可以判断成矿或蚀变过程中稀土元素的地球化学行为。图 2 是银山矿床蚀变岩用原岩标准化后的稀土元

11000 2001 年第 1 期

素分布曲线图。图中蚀变岩的曲线均在原岩曲线之上,清晰地反映出蚀变作用的结果造成了稀土元素的富集。同时,与原岩相比,蚀变岩的轻重稀土分异有所减弱, LREE/HREE 值普遍小于原岩。

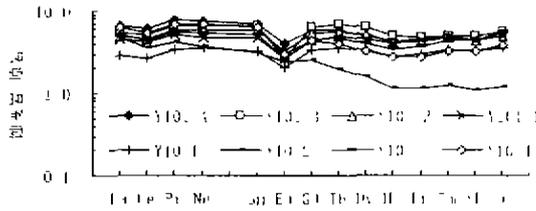


图 2 蚀变围岩以原岩稀土元素含量平均值标准化的 REE 分布型式图

Fig.2. Average original rock-normalized REE patterns of altered wallrocks in the Yinshan deposit

然而, Campbell 等的研究<sup>[10]</sup>表明仅根据岩石中微量元素蚀变前后浓度的增减,尚难判定微量元素是否活动,或者是否有微量元素的加入。因为其它元素(尤其是主量元素)的迁出或加入会引

起“浓缩”或“稀释”效应,从而导致不活动微量元素出现表观富集或表观亏损现象。Campbell 等<sup>[10]</sup>提出,确定微量元素活动性有两个前提条件:一是岩石蚀变前后的浓度能精确测定;二是活动的元素其浓度及比值在蚀变岩与原岩之间必然是变化的。因此,要判断原岩中的稀土元素是否活动、是否有外来带入或迁移尚需考察:(1)稀土元素是否被“浓缩”或“稀释”;(2)稀土元素与参照元素的比值是否出现一定幅度的变化。下面逐一讨论。

4.2.1 热液蚀变引起稀土元素的浓缩或稀释效应 就银山矿床而言,可能造成不活动元素的“浓缩”或“稀释”主要是主量元素的带入或迁出。表 2 显示,矿体的蚀变围岩的主量元素的变化规律明显,除接触带样品的 SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> 含量从矿体的接触带向外逐渐下降(图 3)。Fe 明显带入,K、Ca、Al、Ti 基本不变、Mn 含量的变化不显示明显规律性。

表 2 银山矿床矿石及围岩的主量元素分析数据(%)

Table 2. Major element contents (%) of ores and altered wallrocks in the Yinshan deposit

	原岩(3)	Y101-4	Y101-3	Y101-2	Y101-1	Y101-k(3)	Y10-k(3)	Y10-1	Y10-2	Y10-3	Y10-4
SiO <sub>2</sub>	63.90	46.83	57.03	57.00	58.50	18.92	5.40	65.50	60.04	57.03	52.00
TiO <sub>2</sub>	0.82	0.90	0.82	0.65	0.72	0.62	0.25	0.16	0.7	0.82	0.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.42	23.51	19.31	20.20	23.74	7.09	0.47	17.95	16.60	19.31	20.20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.54	5.80	3.60	4.20	2.50	10.85	1.61	7.71	2.54	3.60	3.56
FeO	5.77	4.10	3.20	3.10	2.20	5.35	5.69	0.89	7.36	3.20	6.64
MnO	0.10	1.17	0.98	1.08	0.04	0.15	3.68	0.02	0.53	0.98	1.19
MgO	1.98	1.90	1.90	1.20	1.00	0.50	0.50	0.30	1.70	1.90	1.60
CaO	0.5	0.70	0.70	0.61	0.60	0.30	0.20	0.60	0.60	0.70	0.73
Na <sub>2</sub> O	0.64	0.29	0.20	0.15	0.16	0.08	0.04	0.12	0.12	0.20	0.25
K <sub>2</sub> O	4.34	6.40	4.91	5.16	6.10	1.89	0.08	3.67	3.96	4.91	4.74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.10	0.05	0.02	0.11	0.001	0.36	0.001	0.002	0.03	0.02	0.10
烧失量	3.52	7.82	7.04	6.07	4.05	8.13	0.10	2.70	3.92	7.04	8.04
其它元素						Pb: 12.13 S: 16.46 Zn: 17.10	Pb: 44.26 S: 17.61 Zn: 19.44				
合计	99.63	99.45	99.71	99.53	99.61	99.93	99.33	99.62	99.99	99.71	99.85

\* 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:李孙蓉。括号内的数值为样品数。

利用 Ague<sup>[11]</sup>建立的关于岩石在变质或蚀变过程中体系质量迁移的定量计算方法的计算结果表明(据表 2 数据,并以 Al 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为 9.32%~44.56%,即主元素迁出而导致不活动元素的“浓缩”的表观富集不超过

45%。蚀变围岩不活动元素含量的增值中 55% 以上的效应因热液带入而造成。

镜下观察显示,接触带及其紧邻的蚀变围岩中有大量微米级(一般脉幅为 3~8μm)的石英细脉或石英+硫化物(主要有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等)细脉分布。此外,以散布状出现的石英颗粒

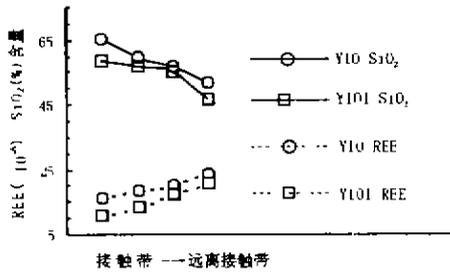


图3 矿体蚀变围岩中 SiO<sub>2</sub> (%) 及 REE (× 10<sup>-6</sup>) 含量的变化趋势  
Fig. 3. Variation diagrams of SiO<sub>2</sub> and REE in altered sericite-phyllite around ore bodies in the Yinshan deposit.

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,这种现象在银山矿床是非常典型的。因此,矿体的接触带及其紧邻处的蚀变围岩的 REE 明显偏低的现象实际上是石英、硫化物

的粒径也比远离矿体的蚀变围岩中的大得多。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,

的“稀释”作用造成的表现亏损现象。

#### 4.2.2 稀土元素与参照元素的比值变化特征

在热液蚀变过程中微量元素(包括稀土元素)的活化有两种可能的机制<sup>[10]</sup>,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。由于前者取决于元素在矿物中的扩散速率,而元素在矿物中的扩散速率是极低的,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。但不论是哪一种机制,因不同的元素具不同的地球化学性质,因而必然地表现为不同的活动性,其结果将导致活动的微量元素的比值在蚀变前和蚀变后是变化的。

表3列出了微量元素及稀土元素与 Zr 的比值。选择 Zr 作对比是因为:(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 银山矿床矿石、原岩和蚀变绢云母千枚岩的微量元素与 Zr 的比值

Table 3. Trace elements/Zr ratios of altered wallrock and its original rock in the Yinshan deposit

	原岩(3)	Y101-4	Y101-3	Y101-2	Y101-1	Y101-k	Y10-k	Y10-1	Y10-2	Y10-3	Y10-4
La	17.4	19.0	14.8	15.1	11.9	13.6	37.9	10.7	18.4	14.6	19.4
Ce	37.9	41.7	33.8	33.4	26.2	30.3	63.5	23.8	33.4	30.5	40.0
Pr	4.3	4.6	3.7	3.7	2.8	3.2	2.8	2.7	3.4	3.4	4.5
Nd	18.1	18.2	15.2	14.9	10.9	11.7	11.8	11.2	12.2	13.4	17.8
Sm	3.9	3.5	3.2	3.1	2.2	2.5	3.8	2.2	2.1	2.7	3.4
Eu	1.0	1.0	0.6	0.8	0.6	1.2	3.3	0.7	0.8	0.7	0.8
Gd	3.3	3.0	3.2	2.9	2.1	2.7	3.3	2.3	1.8	2.4	2.4
Tb	0.4	0.4	0.5	0.5	0.3	0.4	0.9	0.4	0.2	0.4	0.3
Dy	1.9	2.5	3.1	2.7	2.2	2.6	5.2	2.2	1.1	2.0	1.7
Ho	0.4	0.5	0.6	0.6	0.5	0.6	0.5	0.5	0.2	0.4	0.4
Er	1.3	1.7	1.7	1.6	1.5	1.7	1.9	1.5	0.6	1.4	1.1
Tm	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.5	0.2	0.1	0.2	0.2
Yb	1.4	1.8	2.0	1.9	1.6	1.8	2.4	1.8	0.6	1.8	1.4
Lu	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.0	0.2	0.1	0.3	0.2
Y	17.6	13.2	14.9	14.7	12.5	14.7	26.5	11.8	5.3	11.7	9.3
Hf	3.2	4.4	3.4	3.8	3.3	3.5	2.8	3.0	2.6	4.7	4.1
Th	4.5	6.9	6.0	6.3	4.9	5.2	5.2	2.9	5.3	5.0	5.9

\*表中的比值取 100 × 微量元素含量/Zr 含量

稀土元素中,中稀土(MREE)和重稀土(HREE)与 Zr 的比值(MREE/Zr,HREE/Zr)微弱上升,而轻稀土(LREE)与 Zr 的比值(LREE/Zr)则较原岩普遍有所降低。造成这种现象有两种可能的原因:一是岩石的 REE 出现了轻稀土的选择性活化迁移;二是流体带入了部分 REE,其轻稀土亏损或 LREE/HREE 比值较低。

关于轻稀土选择性活化迁移的可能性,上文已指出,离子交换不可能成为稀土元素活化的主要机制,而本矿床的蚀变作用过程中矿物的分解主要涉及绢云母千枚岩间夹的少量凝灰质物质中的长石,其规模很小,因此,即便是因矿物的分解而出现了轻稀土的选择性活化迁移,它也不足以造成大面积蚀变围岩中的 LREE/Zr 比值普遍下

降,因而可以认为流体 REE 的带入应是主要因素。上节已指出银山矿床的成矿流体具 LREE/HREE 比值低的特征,成矿流体中 REE 的加入将可导致蚀变围岩 LREE/Zr 比值的降低。

Eu 与 Zr 比值则一致地表现为所有蚀变围岩样品均下降,并且 Eu 的负异常亦变大。有两种可能的因素可导致这种结果:一是流体带入的 REE 具有更大的 Eu 负异常;二是蚀变过程 Eu 出现选择性活化迁移。但是,上文已指出,银山矿床的成矿流体具强烈的 Eu 正异常特征,流体中 REE 的加入不可能引起蚀变围岩中  $\delta\text{Eu}$  值的下降及其负异常的扩大。因此,蚀变围岩中  $\delta\text{Eu}$  值的降低及负异常的扩大只能用岩石的选择性活化来解释。根据前人的研究<sup>[3]</sup>,银山矿床的成矿流体是一偏酸性( $\text{pH} = 4 \sim 5.37$ ,均值为 4.87)、具还原性( $E_h = -1.12\text{eV}$ )的流体。据 Bau<sup>[9]</sup>的理论研究,类似这种条件下流体中有利于 Eu 以更具活动性的  $\text{Eu}^{2+}$  形式出现。Campbell 等<sup>[10]</sup>的研究表明, $\text{Eu}^{2+}$  比  $\text{Eu}^{3+}$  具更大的迁移性,也比其它三价 REE 更易活化迁移。Lipin 等<sup>[12]</sup>综合前人的研究成果后指出, $\text{Eu}^{2+}$  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,尽管银山矿床在热液蚀变过程中其它稀土元素出现选择性活化的可能性不大,但 Eu 的选择性活化迁移则是可能的。因此,笔者认为,是热液蚀变作用造成了 Eu 活化迁出从而导致如上所述的蚀变围岩的 Eu 含量的降低和 Eu 负异常扩大。

#### 4.3 银山矿床稀土特征的潜在找矿意义

由前面的讨论已看到,矿体规模大( $10^8$  矿体)其围岩蚀变强度则大,接触带上及紧邻围岩的 REE“稀释”更为显著,反之亦然。这表明银山矿床中赋矿围岩的稀土元素特征与矿体规模的大小呈现出对应的规律性变化。Whitford 等<sup>[13]</sup>、Ganzeyev 等<sup>[14]</sup>、Arvanitidis 和 Richard<sup>[15]</sup>的研究也

发现有类似的规律,表明这种现象可能具有一定的代表性。

目前,矿山生产中的二次找矿工作主要通过坑内钻孔及开拓巷道取样做成矿元素的化学分析来帮助找寻和圈定矿体。从表 1 和 3 可以看出,成矿元素本身的变化更大而且复杂得多,而 REE 的变化则显示相当稳定的规律性。因此,蚀变围岩的 REE 变化特征很可能成为矿区外围找矿或矿床内的生产探矿提供一种有效的地球化学指标。诚然,这种地球化学指标的有效性尚需开展更为系统深入且有针对性的研究来验证。

## 5 结 论

(1)银山矿床的成矿流体为轻稀土富集型,以 LREE/HREE 比值低、强烈的 Eu 正异常的稀土特征而区别于赋矿围岩。热液蚀变过程中流体 REE 的带入造成了蚀变岩较原岩轻重稀土比值有所降低。

(2)成矿流体的蚀变作用结果使围岩的  $\Sigma\text{REE}$  普遍升高,但矿体接触带上及紧邻样品低于原岩。导致蚀变围岩稀土总量升高有两个因素:①通过热液蚀变作用带入了稀土元素;②体系主元素(Si)质量迁移而造成稀土元素出现表现浓缩。其中以前者为主导因素。矿体的接触带及其紧邻处的蚀变围岩的 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,是一种表现亏损现象。

(3)矿体的围岩 REE 特征与矿体规模大小呈规律性的对应变化,REE 特征可能是一种潜在有效的找矿勘探地球化学指标。

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。裘愉卓研究员对文稿进行认真细致的审阅并提出有益的修改意见,在此一并诚致谢忱。

## 参 考 文 献

- [1] 张德会. 银山矿床成矿作用时空特征及矿床成因讨论[J]. 矿床地质, 1997, 4: 298 ~ 307.
- [2] Lazruska, P. Zoning and ores. In: Wolf K. H. (Editor), Handbook of the strata-bound and stratiform ore deposits [M], Part IV, Chap. 3, Elsevier, Amsterdam, 1985, 317 ~ 523
- [3] 中国有色金属工业总公司江西地质勘察局 <江西银山铜铅锌金银矿床> 编写组著. 江西银山铜铅锌金银矿床[M]. 北京:地质出版社, 1996. 1 ~ 380.
- [4] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51: 507 ~ 513.
- [5] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1984, 6 ~ 215.

- [6] 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠, 等. 流体包裹体中稀土元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 科学通报, 1998, 43(10): 1094 ~ 1098.
- [7] 范建国, 倪培, 苏文超, 等. 辽宁四道沟热液金矿中石英的稀土元素的特征及意义[J]. 岩石学报, 2000, 16(4): 587 ~ 590.
- [8] Hopf S. Behavior of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand [J]. *Journal of Geochemical exploration*, 1993, 47: 333 ~ 357.
- [9] Bau M. Rare-earth elements mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. [J] *Chem. Geol.*, 1990, 93: 219 ~ 230.
- [10] Campbell I H, Leshar C M, Coad P et al. Rare-earth element mobility in alteration pipes below massive Cu - Zn - sulfide deposits [J]. *Chem. Geol.*, 1984, 45: 181 ~ 202.
- [11] Ague J J. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites [J]. *Geology*, 1991, 19: 855 ~ 858.
- [12] Brookins D G. Aqueous Geochemistry of Rare earth elements. In: Lipin, B. R., and McKay, G. A. (ed.). *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. [M] Mineralogical Society of America, 1989, 201 ~ 225.
- [13] Whitford D J, Korsch M J, Porritt P M and Craven S J. Rare-earth element mobility around the volcanogenic polymetallic massive sulfide deposits at Que River, Tasmania, Australia [J]. *Chem. Geol.*, 1988, 68: 105 ~ 119
- [14.] Ganzeyev A A, Sotskav Y P and Lyapunov S M. Geochemical specialization of ore-bearing solutions in relation to rare-earth elements [J]. *Geochem. Int.*, 1984, 20: 160 ~ 164.
- [15] Arvanitidis N D and Richard D T. An evaluation of lanthanide geochemistry in ore petrology [J]. *Miner. Wealth*, 1986, 46: 21 ~ 28.

## GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF REE DURING HYDROTHERMAL ALTERATION RELATED TO ORE-FORMING PROCESSES IN YINSHAN POLYMETALLIC DEPOSIT, NORTHEASTERN JIANGXI PROVINCE, CHINA

Ling Qicong<sup>1,2</sup> Liu Congqiang<sup>1</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

2. China University of Geosciences, Wuhan 430074 )

### Abstract

Rare-earth elements and other trace elements in altered phyllite, unaltered phyllite, and ores were determined in order to examine the behavior of REE in hydrothermal alteration associated with ore-forming processes of the Yinshan polymetallic ore deposit. It is demonstrated that the behavior of REE during alteration was extremely complicated. The REE characteristics are as follows: (1) Instead of being leached, REE contents were higher in the altered phyllite in a magnitude range from 9% to 45% than those in their fresh counterparts, except that samples on the contact showed lower REE concentrations. 9% ~ 45% increment of REE contents was caused by the "condensed" effect of mass transfer of major elements such as Si, Na, Mg, etc. removed from the rock, 55% ~ 91% should be responsible for the addition of REE into the rock from hydrothermal fluid that caused rock alteration. Significant lower content of REE in samples on the contacts of intrusion and ore bodies was ascribed to the dilution caused by much higher contents of REE barren-minerals such as quartz, pyrite and sphalerite in the rock. (2) The acting hydrothermal fluid was characterized by low LREE/HREE ratio and in a reductive state, resulting in a less partition between LREE and HREE in altered phyllite and evident loss of Eu caused by reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to more mobile  $\text{Eu}^{2+}$  and its removal from phyllite.

Preliminary data suggest that the degree of REE loss increases with the size of ore bodies. Thus, REE loss is a potentially useful method of distinguishing between small and large ore bodies in exploration in the neighboring area. However, this suggestion requires further testing.

**Key words:** geochemical behavior REE, hydrothermal alteration; metamorphic phyllite of Shuangqiaoshan Group; Yinshan ore deposit; NE Jiangxi Province