

四川西部呷村银多金属矿床 稀土地球化学研究

朱维光, 邓海琳, 李朝阳

(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, 贵州 贵阳 550002)



【摘要】 呷村矿床是我国典型的含银富铜多金属海相火山岩型块状硫化物矿床。通过对该矿床岩石及矿石的稀土地球化学研究, 结合硫铅同位素的工作, 提出成矿热液为高温酸性、富Cl⁻溶液, 其稀土特征为富轻稀土, 具明显正铈异常。在蚀变过程中, 泥质/岩石比值相对较高, 稀土元素在成矿流体-围岩间具有明显的带进或带出。正铈异常产生最可能的来源是该区深部火山岩富含长石, 热水溶液与火山岩发生水岩反应使长石释放出铈, 使热水溶液具正Eu异常, 这方面也反映该矿床成矿物质与深部火山岩有密切关系。弱负铈异常是成矿流体继承海水Ce亏损的结果。层状矿石中Eu异常变化较大, 且其中LREE的含量变化大于HREE。主要原因可能是矿石中矿物组成和形成条件的变化。呷村矿床的成矿模式可以认为是火山喷发过程中产生了岩浆热液, 并带出了硫和金属元素, 并在海底附近快速沉淀成矿。成矿后为正常深海沉积岩覆盖。

【关键词】 银多金属矿床; 海相火山岩型; 稀土地球化学; 四川西部

中图分类号: P628.52, P618.7 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2001)04-0036-08

火山岩型块状硫化物(VMS)矿床是世界上Cu, Pb, Zn, Ag, Au等金属的主要来源之一, 与斑岩铜矿具有同等重要的经济意义。“三江”地区是我国主要的火山岩型块状硫化物矿床成矿区域之一, 产于赠科-乡城成矿带的呷村矿床是我国典型的含银富铜的块状硫化物矿床^[1-3]。

尽管前人对呷村矿床做了大量工作, 容矿围岩稀土地球化学也做了一部分工作^[4-7], 但系统对该矿床的矿石、热水沉积岩、蚀变岩石进行稀土地球化学研究却是很少。水岩反应产生的热水溶液的稀土含

量受原岩的稀土含量及分布特征, 稀土在原岩与溶液之间的分配行为及相互作用的类型所控制。因此, 溶液的稀土模式可以反映原岩的矿物学、围岩蚀变和溶液的化学成分等有关信息。在一定条件下, 当热水溶液释放到海水并形成块状硫化物和(或)铁的化合物时, 通过对化学沉积物和矿石的稀土元素研究, 可能提取有关热液系统形成历史的一些信息^[8]。本文目的就是系统总结呷村银多金属矿床的稀土元素组成特征, 在此基础上探讨热液蚀变过程中稀土元素地球化学行为和Eu, Ce异常的成因及矿床的成

收稿日期: 2001-07-07 改回日期: 2001-07-15

基金项目: 国家攀登计划项目 45-预-15 资助

作者简介: 朱维光, 男, 33岁, 工程师, 硕士研究生, 岩石学专业, 研究方向: 矿床地球化学

矿物质来源

1 矿床地质特征

呷村矿床位于四川省白玉县东, 属昌台区麻邛乡管辖, 地理坐标: 东经 99°32'10", 北纬 31°10'32"。其大地构造位置处于特提斯-喜马拉雅山构造域东缘, 位于松潘-甘孜印支褶皱系中玉树-义敦古岛弧中央带(图 1)^[1], 该矿床产于义敦古岛弧上弧带北

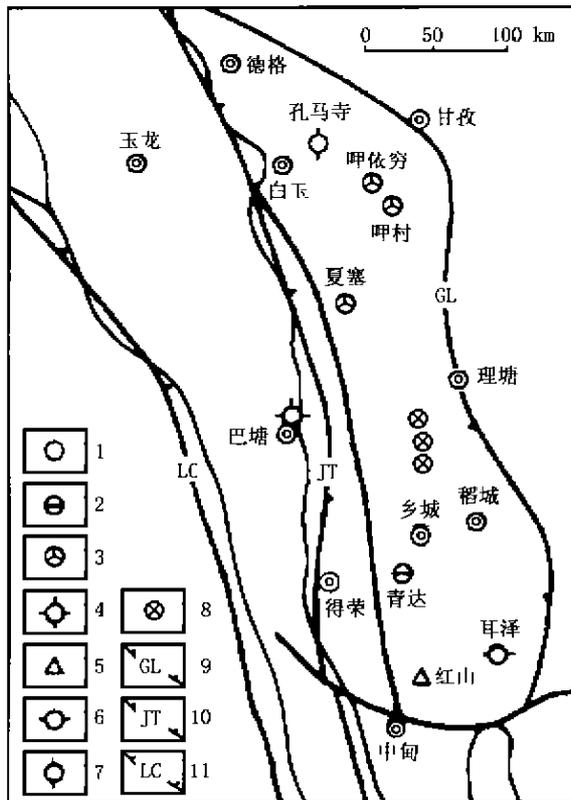


图 1 义敦岛弧带矿产分布略图(据中显科修改):
1. 斑岩型铜(钼)矿; 2. 斑岩型银多金属矿; 3. 火山岩型多金属矿; 4. 火山岩型铜矿; 5. 斑岩型铜矿; 6. 金矿; 7. 汞矿; 8. 钨锡矿; 9. 甘孜-理塘的冲带; 10. 金沙江-藤条河俯冲带; 11. 澜沧江俯冲带

Fig. 1. Simplified distribution map of mineral resources in the Yidun island arc zone

段的昌台火山-沉积盆地中。该盆地中上三叠统自下而上分为根隆组、呷村组和勉戈组, 相应形成三个火山旋回^[1], 成矿作用发生在每个火山旋回末期。在根隆旋回, 由基性火山岩演化到酸性火山岩阶段, 形成了由措阿郎巴等矿床(点)组成的铜矿带; 在呷村旋回, 流纹质火山活动末期, 形成呷村、嘎衣穷、夏塞等火山岩型银多金属矿床; 在勉戈旋回, 流纹质火山活动末期, 发生汞矿化作用。

矿床含矿岩系由呷村组中段(T₃ga²)酸性火山岩和上段(T₃ga¹)沉积岩组成。中段在矿区以酸性火山岩为主, 是组成呷村矿床含矿岩系下部的岩石。上段地层可分为三个亚段: 自上而下为细碎屑岩亚段(T₃ga¹⁻¹)、碳酸盐岩亚段(T₃ga¹⁻²)、硫酸盐岩亚段(T₃ga¹⁻³)^[6], 地层产状为走向南北、倾向西的近乎直立的单斜地层(图 2)。层状块状硫化物矿体, 夹重

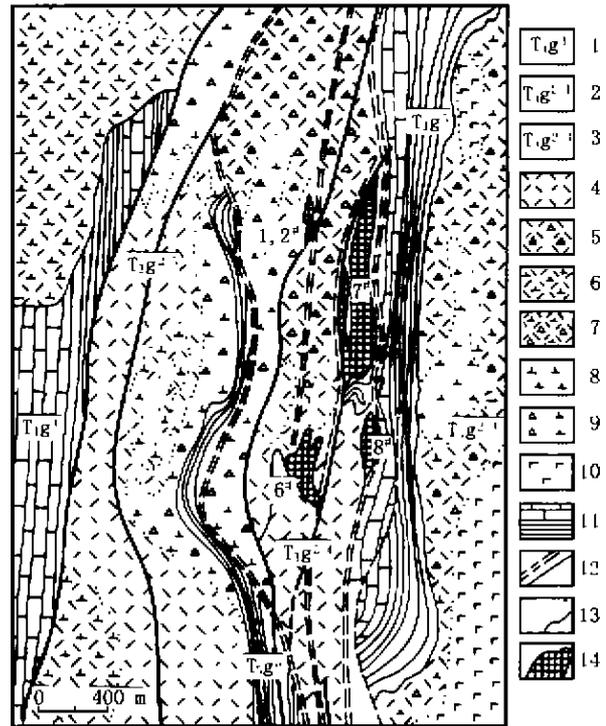


图 2 呷村含金富银多金属矿床地质略图
(据傅德明等修改^[1])

1-9. 上三叠统呷村组: 1. 上段细碎屑岩、碳酸盐岩、硫酸盐岩; 2. 中段第四层流纹岩、流纹质角砾岩; 3. 中段第二层火山岩、英安岩、流纹英安岩; 4. 流纹岩; 5. 流纹质角砾岩; 6. 流纹质角砾岩; 7. 流纹英安质角砾岩; 8. 英安岩; 9. 英安质角砾岩; 10. 安山岩; 11. 板岩、千枚岩、片岩、重晶石岩; 12. 断层和剪切带; 13. 地层界线和岩相界线; 14. 矿体及其编号

Fig. 2. Simplified geological map of Xiacun Au, Ag deposit

晶石矿层、浸染状硫化物矿层(简称上矿带)(1, 2, 6, 7, 8 号矿体)产于上段地层, 银矿体赋存于该层位; 该矿带产状与地层一致, 矿床具有一定层控性, 并显示明显的金属分带。呈脉状、网脉状的铅锌矿体(简称下矿带)(3, 4, 5 号矿体)产于中段酸性火山岩中。可见, 该矿床具有类似于典型的“黑矿型”矿床的双层结构, 认为脉状、网脉状的矿体和层状硫化物矿体这两者处于统一的成矿热液系统, 是该系统于不同环境下成矿的产物^[1]。矿石结构主要有自形、半自形、他形晶结构, 似斑状结构, 草莓状结构, 交代残余

表 1 呷村矿床岩石、矿石稀土元素组成 (wt%)

Table 1 REE compositions of rocks and ores from Niacun deposit [in (wt %)]

样号	岩石名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Tm	Ho
GC-85	灰绿色安山岩	28.08	53.77	7.59	19.82	3.55	1.02	1.90	0.51	3.95	0.72
GCD2-1	黑色碳质板岩	34.29	69.45	7.13	25.12	1.75	0.92	4.95	1.34	3.87	0.71
GCD2-1	灰黄色泥质灰岩	28.54	54.75	6.75	25.71	6.59	1.41	7.47	0.81	1.81	0.97
GCD2-18	白色砂质岩	2.09	7	0.46	1.77	0.42	0.58	0.70	0.01	0.27	0.04
GCD0-13-2	灰色重晶石	2.71	2.11	0.16	0.42	0.07	0.98	0.66	0.01	0.05	0.01
GC-67	白色重晶石	0.65	0.75	0.05	0.10	0.02	0.03	0.02	0.002	0.02	0.002
GC-68	钼冰长石化流纹岩	30.92	56.16	7.74	29.16	2.82	0.71	2.42	0.26	1.45	0.19
GCD2-1	灰色蚀变流纹岩	27.59	46.32	6.52	17.57	2.97	1.26	3.86	0.64	3.58	0.74
GCD2-8	绢云母化流纹岩	33.66	75.25	8.18	27.83	5.83	1.02	5.29	0.83	4.82	0.73
GCD2-14	绢云母化流纹岩	6.97	23.78	3.66	12.49	3.35	0.70	2.91	0.40	2.64	0.19
GC-53	浸染状矿石	4.84	8.71	0.79	1.99	0.36	0.34	0.29	0.35	0.72	0.05
GC-13	块状矿石	1.12	0.66	0.07	0.17	0.11	0.06	0.15	0.03	0.19	0.04
GC-14	浸染状矿石	1.85	2.58	0.27	0.20	0.15	0.27	0.13	0.02	0.12	0.02
GC-15	块状矿石	0.14	0.41	0.03	0.11	0.03	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01
GCD2-9	块状矿石	2.40	4.16	0.36	1.17	0.34	0.32	0.26	0.04	0.29	0.02
GCD2	浸染状矿石	2.97	6.07	0.51	1.54	0.39	0.35	0.47	0.09	0.53	0.11
GCD1-5	浸染状矿石	7.04	14.39	1.31	4.55	0.86	0.23	0.64	0.07	0.42	0.03
GCD1-7	块状矿石	1.44	8.63	0.94	2.89	0.75	0.15	0.71	0.08	0.41	0.08
GCD0-7	重晶石型矿石	0.89	0.89	0.07	0.17	0.04	0.07	0.04	0.01	0.04	0.01
80CD-2	块状矿石	4.39	7.12	0.59	1.54	0.28	0.11	0.19	0.02	0.12	0.02

样号	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Y	δEu	δCe	(La/Yb) _n	LREE/HREE	(La/Sm) _n	(Gd/Yb) _n
GC-85	2.45	0.33	2.19	0.31	125.99	21.96	0.81	1.05	8.64	2.82	4.93	1.17
GCD2-1	2.51	0.37	2.37	0.32	156.49	22.92	0.66	1.07	9.77	3.13	4.75	1.38
GCD2-1	2.74	0.38	2.21	0.31	149.62	39.11	0.75	0.51	8.73	2.68	7.21	2.12
GCD2-18	0.13	0.02	0.11	0.01	9.40	1.48	0.27	0.83	12.39	4.42	3.96	2.13
GCD0-13-2	0.03	0.00	0.02	0.01	5.74	0.17	3.82	0.78	30.55	11.78	22.94	2.37
GC-63	0.01	0.00	0.01	0.003	1.76	0.07	0.78	0.87	73.15	10.05	20.07	2.71
GC-68	0.02	0.12	1.91	0.17	122.61	8.32	0.59	1.01	20.70	6.60	6.75	1.94
GCD2-4	1.88	0.23	1.61	0.23	112.32	18.79	1.14	1.02	10.63	3.19	4.05	1.93
GCD2-8	1.29	0.39	1.62	0.21	168.09	22.99	0.77	1.09	14.03	3.65	3.63	2.79
GCD2-14	1.74	0.23	1.70	0.23	62.21	12.83	0.69	1.21	2.49	2.90	1.14	1.98
GC-53	0.29	0.05	0.23	0.05	18.51	2.19	3.19	1.11	14.24	2.70	8.45	1.93
GC-13	0.19	0.01	0.12	0.01	2.82	1.02	1.44	0.58	6.12	1.62	6.51	0.35
GC-14	0.05	0.02	0.12	0.02	6.47	0.74	5.97	0.83	10.30	4.89	7.91	0.89
GC-15	0.02	0.003	0.03	0.01	0.87	0.29	0.83	1.65	3.02	1.62	3.25	0.88
GCD2-9	0.10	0.01	0.07	0.01	10.44	0.91	3.29	0.99	32.54	6.09	6.38	2.96
GCD2	0.34	0.05	0.23	0.05	14.79	3.07	2.67	1.93	11.58	2.82	6.40	1.67
GCD1-5	0.28	0.07	0.29	0.03	30.59	2.15	1.05	1.09	17.83	5.85	5.60	1.89
GCD1-7	0.26	0.07	0.26	0.03	19.59	2.52	0.79	1.02	11.73	3.87	3.75	1.71
GCD0-7	0.03	0.004	0.03	0.01	2.42	0.54	7.37	0.79	23.29	5.91	17.47	1.19
80CD-2	0.06	0.01	0.05	0.007	14.50	0.62	1.59	1.97	61.67	13.37	2.76	3.14

注:GC-85为外围安山岩,GCD2-1,GCD2-3为顶板围岩,GCD2-18,GCD0-13-2,GC-63为化学沉积岩,GC-68,GCD2-4,GCD2-8,GCD2-14为蚀变流纹岩,GC-53为1号矿体的矿石,GC-13,GCD-14,GC-15为2号矿体的矿石,GCD2-9为6号矿体的矿石,GCD2-2,GCD1-5,GCD1-7,GCD0-7为7号矿体的矿石,80CD-2为8号矿体的矿石。样品由中国科学院地球化学研究所潘亮分析

结构,交代乳浊状、蠕虫状、似文象结构,叶片状结构等。矿石构造主要有条纹条带状构造、块状构造、层纹状构造、角砾状构造、脉状、网脉状构造等。矿床中热液矿化期可以划分为五个成矿阶段^[3]:绿泥石-黄铁矿化阶段、绢英岩化-铅锌矿化阶段、次生石英岩化-铜铅锌矿化阶段、重晶石化-铜铅锌银矿化阶段、碳酸盐化-铜铅锌银(金)矿化阶段。矿床的矿物组成比较复杂。矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黝铜矿、黄铜矿等。脉石矿物主要有石英、重晶石、钼冰长石、绢云母等。次要矿物有磁黄铁矿、方解石、绿泥石等。矿床的主要蚀变类型有硅化、绢云母化、钼冰长石化、绿泥石化等。银主要赋存于黝铜矿(Ag

替代Cu₂Sb₂S₄中的Cu)中,其次以银的独立矿物(硫砷铜银矿、硫锑铜银矿、螺硫银矿、硫铜银矿等)存在。另外方铅矿、闪锌矿内均含有一定可综合利用的银。

2 呷村矿床的稀土元素特征

2.1 样品及分析方法

本文样品均采自呷村矿床。包括外围安山岩(1个)、顶板围岩(2个)、热水沉积岩(3个)、矿石(10个)、蚀变流纹岩(4个)。这次我们只采到层状矿体、脉状矿体未采到样品,其中1、2号矿体的矿石采自

地表露头,6、7、8 号矿体的矿石采自坑道(±160 m 标高)。

样品经过破碎、细磨、缩分后,在中国科学院地球化学研究所等离子质谱(ICP-MS)实验室测定。样品采用酸分解提取法,称取 0.5 g 样品于聚四氟乙烯烧杯中,加 HF、HClO₄、HNO₃ 使样品完全溶解,蒸干至高氯酸烟冒尽,再加 HNO₃ 及适量水,并加热使盐类溶解,提取于 50 ml 容量瓶中,以 In 作内标测定。具体的实验条件可参见文献^[17]。含重晶石样品还用 P₂O₅ 负载泡塑反向色层法^[18]测定进行对照。我们认为分析数据可靠。

2.2 分析结果

表 1 给出了呷村银多金属矿床样品的稀土元素

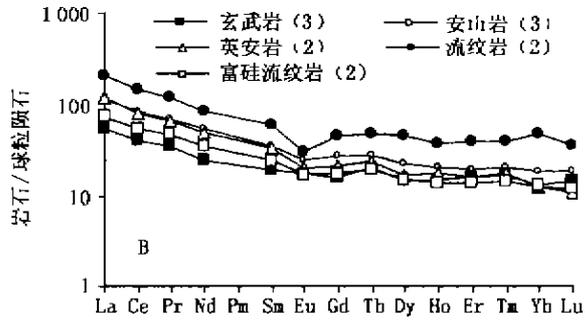
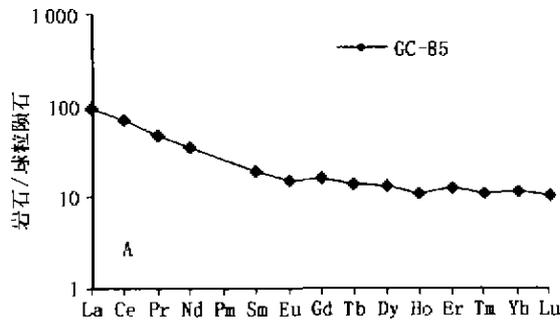


图 3 呷村矿床火山岩稀土元素配分模式

(GC-85 见表 1, 图 B 样品及岩性见文献^[17])

Fig. 3 REE distribution patterns of volcanic rocks from the Xiaocun deposit

2.2.2 顶板围岩 矿床中顶板围岩包括黑色碳质板岩和灰黄色泥质灰岩,ΣREE 高。稀土特征(图 4A)表现为富轻稀土,轻稀土比重稀土分馏明显, (La/Sm)_s > (Gd/Yb)_s, 具弱负铈异常。经北美页岩标准后(图 4B)可看出稀土总量与北美页岩非常接近,为一近水平线,表明呷村矿床成矿后沉积物质来自大陆地壳。

2.2.3 热水沉积岩 矿床中的热水沉积岩主要有

分析数据及计算的有关参数。文中的稀土模式图采用 Boynton(1984)^[19]球粒陨石稀土含量标准化,且顶板围岩、热水沉积岩也作了被 40 个北美页岩平均值(Haskin I. A, 1968)^[20]标准化后的稀土元素配分模式图。现概述各类代表性样品的稀土元素的组成特征。

2.2.1 火山岩 矿床外围安山岩的稀土总量高,稀土元素特征表现为富轻稀土, (La/Sm)_s > (Gd/Yb)_s, 无铈异常或弱铈异常(图 3A)。矿区火山岩^[17]稀土总量高(图 3B),稀土特征为富轻稀土,模式曲线略向右倾,无铈异常或弱铈异常从基性到酸性火山岩,稀土总量略有增高,且 ΣCe/ΣY 比值也略有增大,表明它们是同源岩浆分异演化的产物。

块状硅质岩、重晶石岩,它们与块状硫化物是同生沉积的。它们的稀土总量低,尤其白色重晶石中含量最低。稀土特征表现为富轻稀土,轻稀土比重稀土分馏明显, (La/Sm)_s > (Gd/Yb)_s, 具明显正铈异常(图 5A),经北美页岩标准后(图 5B)可看出稀土总量比北美页岩少一个数量级以上,富轻稀土,具明显正铈异常。

2.2.1 蚀变流纹岩 矿床中主要蚀变类型有绢云

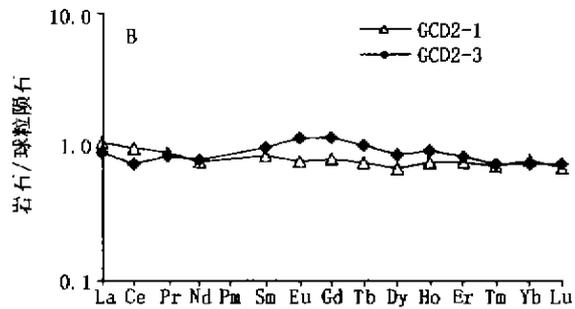
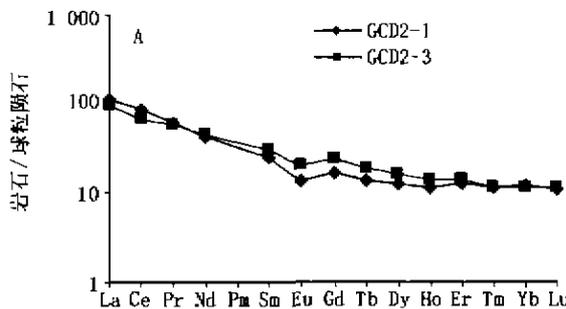


图 1 呷村矿床顶板围岩稀土元素配分模式

Fig. 1 REE distribution patterns of rocks of top layer from the Xiaocun deposit

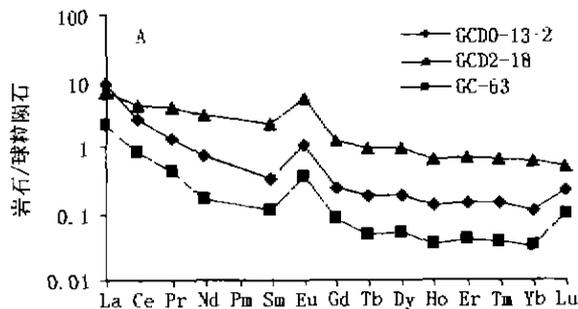


图 5 呷村矿床热水沉积岩稀土元素配分模式
Fig. 5 REE distribution patterns of hydrothermal sedimentary rocks from the Xiaocun deposit

母化、硅化、钡冰长石化等。ΣREE 高。蚀变流纹岩的稀土特征(图 6)为富轻稀土,轻稀土比重稀土分馏明显, $(La/Sm)_n > (Gd/Yb)_n$, 具弱负铈异常或无异常。

2.2.5 矿石 本次所采矿石全是层状硫化物矿石,富银铅锌,ΣREE 低。稀土组成特征(图 7)表明,富轻稀土, $(La/Sm)_n > (Gd/Yb)_n$, 尤其含重晶石矿石(GCD0-7, $BaSO_4$ 占 63.10%) ΣREE 最低。铈异常

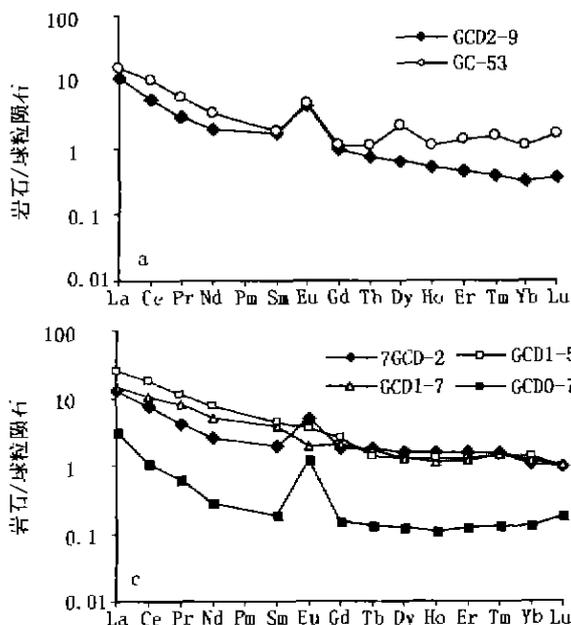


图 7 呷村矿床矿石稀土元素配分模式

Fig. 7 REE distribution patterns of altered ores from the Xiaocun deposit

具有明显铈正异常(图 5)。具有海底热液沉积物的基本特点^[1]。不妨比较太平洋 SER(Southern Explorer Ridge)地区^[2]的现代海底热水沉积物。SER 地区稀土配分特征表现有三种类型:(1)LREE 强烈富集和 Eu 正异常;(2)相对较平的分布, Eu 正异常,轻微 Ce 负异常;(3)轻微 LREE 富集和中等 Ce 负异常。稀土组成逐步变化,反映了热液组分逐渐减

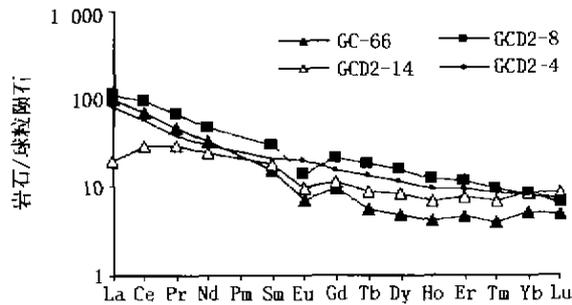


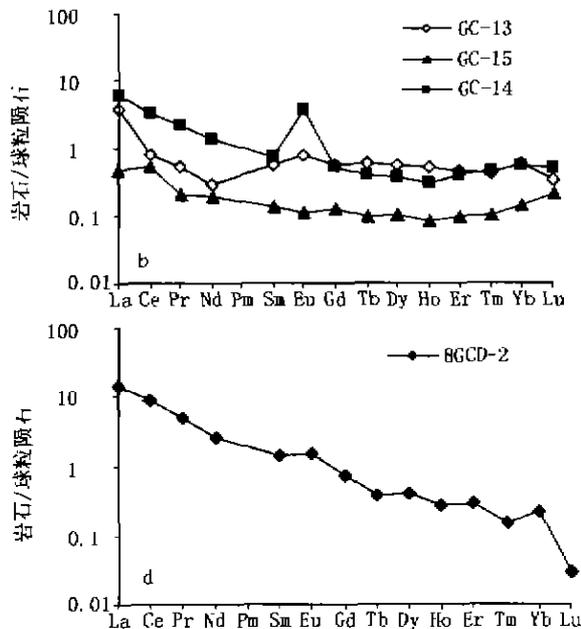
图 6 呷村矿床蚀变流纹岩稀土元素配分模式
Fig. 6 REE distribution patterns of altered rhyolites from the Xiaocun deposit

变化较大,有明显正异常到弱负异常。矿石对 REE 有一定的选择性,即矿石中 LREE 的含量变化大于 HREE。

3 讨论

3.1 成矿流体中的稀土元素特征

稀土元素是各种地质作用较好的地球化学示踪剂,该矿床的硅质岩、重晶石稀土总量低,富轻稀土,



少而海水参与比例逐渐增加(丁振举等,2000)^[1]。所以,该矿床热水沉积岩沉积时仍然是靠近纯热液端员。

由于石英具有稳定的结构,硅氧四面体以牢固的架状连结,杂质离子含量低,且难以进入石英晶格^[1],所以石英中的稀土元素认为可以近似代表它形成时流体的稀土含量^{[1][6]}。因此,可以把早期同

生沉积的白色硅质岩(GCD2-18)块状构造, SiO₂ 含量为 90.67% 的稀土元素组成大致视为海水与火山岩相互作用产生的高温热液的稀土组成(表 1, 图 5 A)。从以上分析,可推测成矿热液明显富轻稀土,具明显正铈异常的稀土组成特征。

3.2 围岩蚀变过程中稀土元素的变化特征

Hopfi(1983)的研究表明^[18],运用热液蚀变样品相对于未蚀变样品标准化图解,可以判断成矿或蚀变中稀土元素的地球化学行为。在热液蚀变过程中形成的蚀变岩石的稀土模式受流体/岩石比值、蚀变程度和所形成的次生矿物类型的控制。当蚀变强度低和次生矿物种类少时,即流体/岩石比值较低时,产生与新鲜岩石近于平行的稀土模式;当流体/岩石比值高或蚀变矿物与原岩成分差别较大时,产生与相应新鲜岩石“不协调”的稀土模式。图 8 为矿床中蚀变流纹岩相对于矿区未蚀变流纹岩的稀土元素曲线。未蚀变流纹岩的 LREE/HREE = 1.98, $\delta\text{Eu} = 0.60$, 轻稀土分馏程度强于重稀土(La/Sm)₀ =

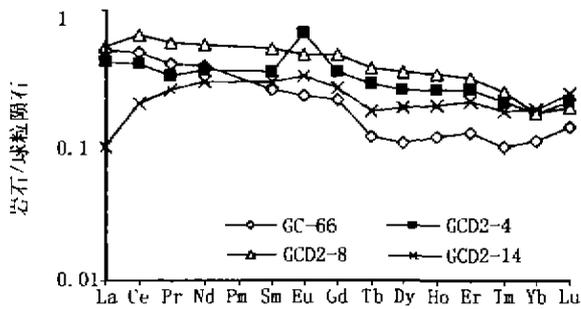


图 8 蚀变流纹岩对未蚀变流纹岩的稀土曲线
(蚀变流纹岩见表 1, 未蚀变流纹岩[1])

Fig. 8 Normalized REE diagram of altered rhyolites vs. unaltered rhyolites

3.47, (Gd/Yb)₀ = 0.95。蚀变岩石对未蚀变岩石的标准化曲线显示蚀变岩石的稀土明显亏损(即蚀变流纹岩/矿区流纹岩的稀土标准化值均小于 1),而且重稀土变化大于轻稀土变化,在蚀变过程中轻稀土分馏相对弱。从以上分析,在成矿过程中,流纹岩发生热液蚀变,其中稀土元素活动性存在明显的差异,表现出蚀变流纹岩与未蚀变流纹岩之间具有“不协调”的稀土配分趋势,意味着在蚀变过程中,流体/岩石比值相对较高,稀土元素在成矿流体-围岩间具有明显的带进或带出。

3.3 层状硫化物矿石具低 REE 和稀土含量变化较大的原因

层状硫化物矿石具低 REE 的特点,主要是由于 REE 相对于 Zn、Fe 和 Cu 等金属离子,具有较大的

离子半径而产生歧视效应所致(Alt, 1988; Gillis *et al.*, 1990)。矿石中稀土含量变化较大的原因,可能是在成矿过程中热液和海水不同程度混合的结果,也可能是海底热液循环复杂性的具体体现。

3.1 Eu 异常、Ce 异常的解释及其地质意义

铈是热液交代过程中变化最强烈的稀土元素之一,是稀土元素中具有重要意义的变价元素,呷村矿床热水沉积岩和矿石的稀土表现出明显的 Eu 正异常,与现代海底较高温酸性热液相似。Sverjensky(1984)^[19]指出:在常温常压条件下,除非在极度还原环境中(缺氧的碱性海相沉积物孔隙水),铈在水溶液以 Eu^{3+} 形式存在;当温度、压力升高条件时,铈以 Eu^{2+} 形式为主,即使存在大量的 Eu^{3+} 在溶液发生络合,其络合物也是不稳定的。在还原条件下 Eu^{3+} 可以还原为 Eu^{2+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的氧化还原电位随温度的增加而强烈增大,随 pH 值增大而有轻微增加,压力的变化影响很小(Bau, 1991)^[20]。所以, Eu^{3+} 被还原为 Eu^{2+} 的氧逸度(f_{O_2})随温度的增加而增加,当温度足够高时,即使在中等还原环境下,铈以 Eu^{2+} 形式出现,从而与其他稀土元素发生分异,产生正异常。可见,引起铈异常的主要因素是温度, pH 值和压力影响是次要的。

结合呷村矿床的主成矿阶段成矿流体的性质^[21-22],脉状、网脉状矿体主要由闪锌矿、黄铁矿、方铅矿组成, pH=5.3, 温度为 279.1~319.1; 层状矿体主要由方铅矿、闪锌矿、黝铜矿、黄铜矿为主, pH=6.0, 温度为 122.0~300.0。由 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 平衡条件知,当成矿流体温度 $\geq 250^\circ\text{C}$ 时,铈以 Eu^{2+} 形式为主;当温度下降时,原有 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 将被破坏,热液中的 Eu^{2+} 有氧化成 Eu^{3+} 的倾向。以上分析表明,层状矿带的矿石中 Eu 异常变化较大,且其中 LREE 的含量变化大于 HREE。主要原因可能是矿物组成和形成条件的变化,比如重晶石就具有优先结合 Eu^{2+} 的能力,在成矿热液中存在 Eu^{2+} 时, Eu^{2+} 自然优先进入重晶石,因此重晶石一般具有显著 Eu^{2+} 异常。矿石中重晶石的含量变化大,自然会导致 Eu 异常变化较大,轻稀土含量变化大于重稀土,是因为一方面轻稀土自身的离子半径彼此相差较大,而重稀土由于镧系收缩效应,彼此间的离子半径相差不大,因此在稀土同时存在、同时进入矿物晶体或晶格时,重稀土之间的差别总是要小一些;另一方面,可能与矿石的快速沉淀有关。

据 Michard(1989)^[23]研究证实 Eu^{2+} 优先进入高温($>320^\circ\text{C}$)、富 Cl、酸性(pH ≤ 6)的溶液,使其呈现出高的正 Eu 异常。因此,我们认为呷村矿床的

成矿热液是富 Cl、酸性的高温热液。侯增谦(1996)^[1]研究了该矿床的围岩蚀变,矿床下部蚀变流纹岩中心有钡冰长石稳定出现,要求流体具有酸性特点,可见,高温酸性的成矿溶液是矿床形成的重要条件之一。

基于呷村矿区和矿床的火山岩中斜长石普遍发生绢云母,这就为成矿热液的 Eu³⁺ 浓度相对增加提供了条件(Alderton, 1980)。从这一侧面看,呷村矿床成矿与火山岩关系密切。这已经被硫铅同位素研究证实^[1],认为该矿成矿物质主要来源于深部火山岩。可见, Eu 异常最可能的来源是该区深部火山岩富含长石,热水溶液与火山岩发生水岩反应使长石释放出 Eu,从而使热水溶液具正 Eu 异常。

呷村矿床热水沉积岩和矿石的稀土具弱负 Ce 异常。弱负 Ce 异常可能是成矿流体继承海水 Ce 亏损的结果,也可能与沉积过程中 Ce²⁺ 氧化为 Ce³⁺ 而优先从热液中除去有关。因为在酸性、还原条件下,不太可能使 Ce³⁺ 转变为 Ce²⁺,所以初始成矿热液弱负铈异常是成矿流体继承海水 Ce 亏损的结果。说明成矿在过程中有海水参与,或者成矿过程中成矿流体与海水发生了混和。

4 结论

4.1 成矿热液为富 Cl、酸性(pH 值 < 5.3)、高温(T > 320℃)的热水溶液。其稀土特征为富轻稀土。

具明显正铈异常。

4.2 成矿过程中,流纹岩发生热液蚀变,其中稀土元素活动性存在明显的差异,即重稀土明显亏损,而轻稀土分馏弱些。表现出蚀变流纹岩与未蚀变流纹岩之间具有“不协调”的稀土配分趋势,意味着在蚀变过程中,流体/岩石比值相对较高,稀土元素在成矿流体-围岩间具有明显的带进或带出,根据初始成矿热液中正铈异常的特点和矿石都跟铈正异常有直接的关系,认为最可能的来源是该区深部火山岩富含长石,热水溶液与火山岩发生水岩反应使长石释放出铈,使热水溶液具正 Eu 异常。这方面也反映呷村矿床成矿物质主要是由深部火山岩提供的。

4.3 弱负铈异常是成矿流体继承海水 Ce 亏损的结果。说明成矿流体产生过程中有海水参与,或者成矿过程中成矿流体与海水发生了混和。

4.4 层状矿石中 Eu 异常变化较大,且其中 LREE 的含量变化大于 HREE。主要原因可能是矿石中矿物组成和形成条件的变化。

4.5 呷村矿床的成矿模式可以认为是火山喷发过程中产生了岩浆热液,并带出了硫和金属元素,并在海底附近快速沉淀形成。成矿后为正常深海沉积岩覆盖。

本文野外工作得到四川省地矿局骆耀南总工、侯立伟高级工程师等,四川地矿局 103 队侯国富、许连平、李金忠、李静等工程师的大力支持,在此深表谢意。

参考文献

- 侯增谦,莫言学. 义敦岛弧的形成演化及其对“三江”地区块状硫化物矿床的控制作用[J]. 地球科学, 1991, 16(2): 154~164.
- 傅德明,徐明基. 四川呷村银多金属矿床地质特征及其日本黑矿的类比[J]. 四川地质学报, 1996, 16, 67~72.
- 叶庆同. 四川呷村含金富银多金属矿床成矿地质特征和成因[J]. 矿床地质, 1991, 10(2): 107~118.
- 叶庆同,胡云中,杨岳洁. 三江地区区域地球化学背景和金银铅锌成矿作用[M]. 北京:地质出版社, 1992: 141~173.
- Graef J L Jr. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks [J]. Econ Geol, 1977, 72(4): 527~548.
- 于静纯等. 中国银矿[M]. 中国有色金属工业总公司北京矿产地质研究所, 1992: 116.
- 尹显科. 青达坎岩型银多金属矿床地质特征与成矿模式[J]. 四川地质学报, 1997, 17(2): 127~133.
- 徐明基,傅德明,尹裕明等. 四川呷村银多金属矿床[M]. 成都科技大学出版社, 1993: 1~135.
- 侯增谦,侯立伟,叶庆同等. 三江地区义敦岛弧构造-岩浆演化与火山成因块状硫化物矿床[M]. 北京:地震出版社, 1995. 133~152.
- Qi Liang, Hu Jing, D. Conrad Gregoire. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2000, 51(1): 507~513.
- 漆亮. 1707 负载泡型反相色层富集岩石中的稀土元素[J]. 岩矿测试, 1994, 13(1): 52~55.
- 王中刚,于学元,赵振华等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1989: 95.
- Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAU Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1: 97, (59): 3511~3524.
- 丁振举,刘从强,姚书振等. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义[J]. 地质科技情报, 2000, 19(1): 27~30.
- 朱维光,李朝军,郭海琳. 四川呷村银多金属矿床硫铅同位素地球化学[J]. 矿物学报, 2001, 待刊.

- 15 刘黄秀. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- 16 Rossman G R, Weiss D, Wasserburg G L. Rb, Sr, Nd and Sm contents, U/Pb in quartz[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51(12): 3657-3674.
- 17 Norman B D, Kelly P R, Barron C. Analysis of trace elements including rare earth elements in fluid inclusion liquid[J]. *Econ Geol*, 1989, 84(3): 27-106.
- 18 Hopf S. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand. [J]. *Journal of Geochemical exploration*, 1993, 7: 313-377.
- 19 Sverjensky D A. Equigam redox equilibria in aqueous solution. I. *Earth Planet Science Lett*, 1984, 67(1): 76-78.
- 20 Rea M. Rare earth mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of cerium. [J]. *Chem Geol*, 1991, 93(1): 219-230.
- 21 侯增谦. 川西岷村银多金属矿床成矿流体化学和热演化历史与成矿过程[J]. *矿床地质*, 1991(10): 313-324.
- 22 侯增谦, T. Ural. 川西岷村银多金属矿床含矿火山岩系热液蚀变与物质-化学变化[J]. *矿床地质*, 1996(15): 87-106.
- 23 Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989(53): 745-750.

REE GEOCHEMISTRY OF THE XIACUN SILVER-POLYMETALLIC ORE DEPOSIT IN SICHUAN PROVINCE

ZHU Wei-guang DENG Hai-lin LI Chao-yang

(Open Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract The Xiacun silver-polymetallic ore deposit is a typical volcanic-hosted massive sulfide deposit in Yidun Late Triassic island arc volcanic belt. REE geochemical studies of ores, altered rocks and hydrothermal-sedimentary rocks from Xiacun deposit indicate that the patterns in ore fluids are characterized by LREE enrichment and remarkable positive Eu anomalies. The REE of ores is determined by their forming temperature. Above evidence in combination with isotopic data reveals that the ore-forming material was mostly derived from the underlying volcanic rocks.

Key words silver-polymetallic deposit; volcanic rock of marine facies; REE geochemistry; western Sichuan