

滇西百济锑铅锌多金属矿化点黄铁矿微量元素和 稀土元素地球化学

刘跃福^{1,2}, 戚华文², 林文杰¹, 黄文景¹

(1. 韩山师范学院 化学与环境工程学院, 广东 潮州 521041;

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

摘要: 利用百济锑铅锌多金属矿化点早期矿化阶段的黄铁矿稀土元素和微量元素组成, 推演成矿流体性质和成矿类型. 黄铁矿 LREE 富集、HFSE 亏损、变化的 Y/Ho、Nb/Ta 和 Zr/Hf 特征, 指示该阶段的成矿流体主要是富 Cl 的流体, 并且存在少量富 F 的流体混入. 弱的正 Eu 异常和弱的负 Ce 异常特征, 指示该阶段的成矿流体属于弱氧化性流体. 根据黄铁矿样品总体上具有较高的 Co 含量 ($209 \times 10^{-6} \sim 7\ 610 \times 10^{-6}$, 均值为 $2\ 041 \times 10^{-6}$)、Ni 含量 ($109 \times 10^{-6} \sim 2\ 550 \times 10^{-6}$, 均值为 746×10^{-6}), Co/Ni 的变化范围介于 0.86~6.83 (均值为 2.82) 之间, 推测百济矿化点早阶段形成的黄铁矿-辉钼矿-石英矿物组合是岩浆热液和浅成低温热液共同作用的产物. 该研究为完善区域成矿作用提供了依据.

关键词: 滇西; 锑铅锌多金属矿床; 黄铁矿; 稀土元素; 微量元素

中图分类号: P595

文献标识码: A

文章编号: 1007-5348(2024)06-0051-08

西南三江成矿带是我国重要的金属成矿域. 成矿带的中段广泛发育两套成矿系统, 一套是石英脉型或脉状 Cu 成矿系统 (诸如金满、连城、科登洞等石英脉型的 Cu 矿床)^[1-3]; 另一套是与盆地卤水有关的 Pb-Zn-(Cu-Ag) 成矿系统 (包括金顶和白秧坪两个大型的矿集区)^[4-5]. 近年来随着勘探工作的深入, 在兰坪盆地北缘的维西县境内发现石英脉型 Pb-Zn-Sb 矿床或矿点 (例如, 上怒洛、百济), 目前该类型成矿作用的研究非常有限. 据野外观察和矿物组合特征, 百济锑铅锌矿化点早成矿阶段黄铁矿-辉钼矿-石英矿物组合中的黄铁矿, 可作为研究对象, 通过稀土元素和微量元素分析, 探究成矿流体的性质和矿床成因, 有助于完善区域成矿作用.

1 地质背景

1.1 区域地质背景

矿区位置处于三江印支褶皱系弧形转弯受急剧挤压而变窄的部位, 澜沧江褶皱束东南缘, 与维西褶皱束相邻, 坪子倒转复式背斜的南端, 见图 1^[6].

区域内地层发育较全. 除白垩系外, 寒武系至第四系均有分布. 下古生界分布于图幅中部的么琅、陇巴、福

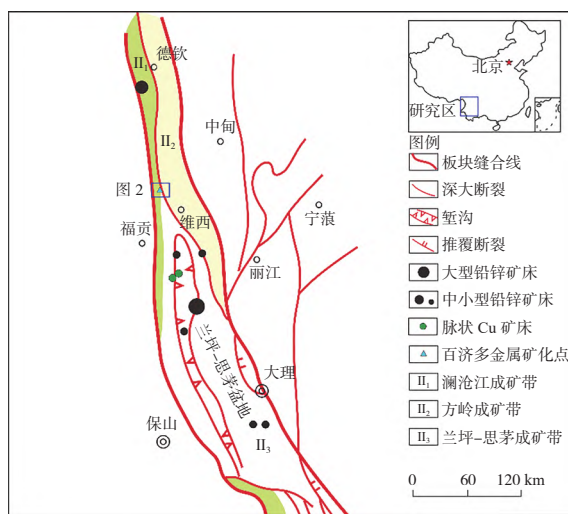


图 1 区域地质图

[收稿日期] 2023-12-04

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (42202066); 韩山师范学院博士启动项目 (QD202206); 广东省普通高校重点领域专项项目 (2020ZDZX1032)

[作者简介] 刘跃福 (1991-), 男, 江西赣州人, 韩山师范学院化学与环境工程学院讲师, 博士; 研究方向: 矿床地球化学、环境地球化学.

格等地,上古生界主要分布在图幅中部,三叠系广布于图幅西部云岭、澜沧江一带和东部中甸大雪山以东,约占图幅面积的二分之一,侏罗系仅在澜沧江沿岸出露,第三系零星分布于云岭鞍前列、白济汛咯古尖山、德钦牛石布、中甸不列过等地,第四系则见于中甸、小中甸等山间盆地,以及两江沟谷地带。

区内深、大断裂发育,构造活动强烈,金沙江深断裂有(秋多-鲁甸断裂)纵贯图幅中部,红河深断裂(楚波断裂)经东图边通过。自早古生代以来,就长期控制了各区的沉积作用、岩浆活动、变质作用、构造变动及成矿作用,从而成为我国西部三江地区有色金属、贵金属成矿最有远景的区域之一。

区域成矿作用,在空间展布上受区域地质构造的控制,显现有分带性;三江印支褶皱系内,以秋多-鲁甸断裂为界,西部以铁、锑、铅(锌)矿化为主,分别构成了具层控特点的沉积改造型菱铁矿带,及沿康普、叶枝-雪龙山断裂带分布的以锑为主的低温热液矿带;东部则以贵金属、含银多金属矿化为重要特色,形成了以岩浆型金矿(化)点为主的贵金属矿带及具层控的含银多金属矿带。澜沧江褶皱束与维西褶皱束之巴迪-阿南多一带,已有里地落姑南部、阿尼比、白济锑矿,阿王哭铜厂、小维西铜矿,拉八科锡矿,米腰含银铅锌矿,地姑、三家村及四的口铅矿。

1.2 矿床地质

百济矿化点位于维西县境内,百济讯乡北东向 2 000 km 处,靠近兰坪盆地北部的尖灭处,见图 2^[7]。

矿区内出露地层主要为第四系、侏罗系、二叠系地层:第四系全新统(Qh)杂色坡积、冲积、洪积、冰碛、砾石层夹砂砾、粘土层。侏罗系中统花开左组上段(J₂h²):为紫红色粉砂质板岩夹浅灰色细粒石英砂岩、白云质粉晶灰岩。侏罗系中统花开左组下段(J₂h¹):为紫红与灰绿色粉砂质绢云板岩互层,夹钙质板岩、中细粒石英砂岩。二叠系上统(P₂^a)千枚岩夹细晶片岩、英安岩,底部为砾岩。二叠系下统:(P₁):灰绿色、深灰色板岩夹灰岩、闪长岩。矿区赋矿层位。自上而下可分为五个岩性段,见图 2。

第五段(P₁⁵):灰黄、灰绿、灰黑色板岩夹片岩。层间有石英脉和黄铁矿脉。

第四段(P₁⁴):灰白色薄层状大理岩化灰岩。层厚 330 m。岩石裂隙、断裂构造带中有氧化铅锌矿,偶见硫化铅锌矿。

第三段(P₁³):灰、灰绿色板岩、片岩夹薄层状灰岩。层厚 206 m。岩石具绢云母化、褐铁矿化。

第二段(P₁²):灰白、深灰色大理岩化细—粉晶灰岩。层厚 250 m。无矿化,具大理岩化。

第一段(P₁¹):灰黄、灰绿、深灰色含粉砂白云质绢云板岩。层厚 260 m。为忍根河矿段主要含矿层,主要为硫化铅、锌、锑、银多金属矿物。与侏罗系中统花开左组上段(J₂h²)断层接触。

矿区内存在坪子倒转复式背斜,其轴部由二叠系下统灰色板岩夹灰岩及英安岩组成,两翼为灰色板岩,千枚岩、微晶片岩夹变质砂砾岩及英安岩。轴向 335°,向北西延入贡山幅,南东延被康普断裂所截。轴面西倾,倾角 50~60°,东翼呈倒转产状。西翼次级背斜核部有印支期花岗岩闪长岩、辉长岩及喜山期超基性小岩体产出。矿区位于澜沧江东岸,受东侧德钦-雪龙山-通甸大断裂的影响,北西向构造发育,层间破碎带和滑动带常见,控制着岩浆岩及金属矿化的分布。矿区分布有 10 条断层,其中 F₄、F₅、F₆、F₉、F₁₀ 位于忍根河矿段内, F₅ 与成矿关系密切, F₄、F₆、F₉、F₁₀ 与成矿关系不大。矿区断层特征见表 1。

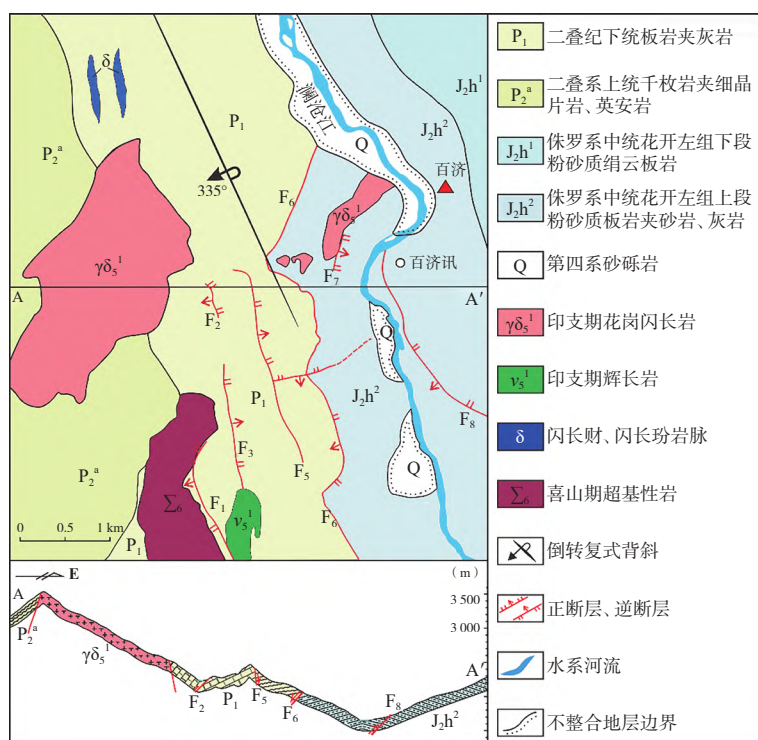


图 2 矿床地质图

表 1 矿区断层特征

编号	长度 /m	性质	产状	矿化蚀变	成矿关系
F ₁	1 920	正断层	260° ∠78~80°	铅锌矿化	导矿容矿构造
F ₂	460	逆断层	250° ∠35°	无矿化	关系不大
F ₃	1 860	正断层	75° ∠86°	无矿化	关系不大
F ₄	590	逆断层	298° ∠56°	无矿化	关系不大
F ₅	3 190	正断层	75° ∠70~80°	铅、锌、铋矿化	导矿构造
F ₆	320	正断层	270° ∠61°	无矿化	关系不大
F ₇	560	正断层	102° ∠76°	无矿化	关系不大
F ₈	3 050	逆断层	235° ∠50°	无矿化	关系不大
F ₉	92	正断层	25° ∠82°	无矿化	关系不大
F ₁₀	92	正断层	30° ∠45°	无矿化	关系不大

F₅ 断层：断层呈近南北向波状弯曲延伸，断面向东陡倾斜，倾角 70~80°。向南延出图外，区内长约 1 100 km，两侧主要为二叠系下统地层。断层附近岩石强烈破碎，岩层产状极乱，并具褐铁矿化现象，属于北西向构造带伴生的张性次级断裂。康普断裂（F₆）：平行分布于叶枝-雪龙山断裂之西，北延入贡山幅，南进入维西幅，图内长 50 km。西盘由二叠系千枚岩、绢云微晶片岩组成。东盘为中侏罗统花开左组红色层。断裂带擦痕镜面、挤压菱形构造体、糜棱岩均较发育，岩石错动变质明显，应力矿物绿泥石、绢云母呈定向排列。沿断裂带铜元素有迁移富集之趋势，断裂面产状 260° ∠60°，属于走向逆断层。

矿区北部、西部、南部及北西侧均有岩浆岩出露，呈岩株、岩脉产出。西北部 I 号印支期花岗闪长岩体（ $\gamma\delta_5^{1(3)}$ ）呈 20° 方向岩株产出，南北向长约 4 000 m，东西向宽约 2 500 m。东北部 II 号印支期石英闪长岩体（ $\delta o_5^{1(4)}$ ）呈不规则圆状岩株，南北向长约 160 m，东西向宽约 190 m。东北部 III 号印支期石英闪长岩体（ $\delta o_5^{1(4)}$ ）呈不规则状岩株，南北向、东西向均宽 300 m。东北部 IV 号印支期花岗闪长岩体（ $\gamma\delta_5^{1(3)}$ ）呈 45° 方向岩株产出，南西-北东向长大于 1 200 m，北东端被第四系覆盖，北西-南东向宽约 240 m。南部喜山期超基性岩体（ Σ_6 ）呈南北向岩株产出，南北向长大于 2 400 m，向南延出矿区图幅，东西向宽 700 m 左右。南部印支期辉长岩体（ $v_5^{1(1)}$ ）呈南北向岩株产出，南北向长大于 1 000 m，东西向宽 470 m 左右。矿区北西侧分布有两个平行闪长岩、闪长玢岩脉，350° 方向豆荚状产出，南北向长约 1 000 m，东西向最宽约 130 m。岩浆热液的活动对区内成矿元素的迁移和富集起到了重要作用。

百济矿点矿体主要赋存在侏罗系花开左组（J₂h）上段的粉砂质板岩断裂构造和层间破碎带中。该矿段存在两阶段成矿作用，其中早阶段以石英脉型黄铁矿化，以及少量充填在围岩断裂构造中辉钼矿矿化为特征；晚阶段以脉型铅锌铋矿化为特征，矿石矿物主要有辉钼矿、辉铋矿、闪锌矿、黝铜矿，以及少量共生的方铅矿、辰砂，脉石矿物主要是方解石以及少量石英和菱铁矿，见图 3。

2 样品和方法

对百济多金属矿化点早期黄铁矿-辉钼矿成矿阶段中的黄铁矿进行了微量元素、稀土元素和硫同位素分析。实验样品部分采集于矿洞中的矿脉，部分采自矿石堆，黄铁矿微量和稀土元素分析共计 14 件。黄铁矿单矿物的微量元素、稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重

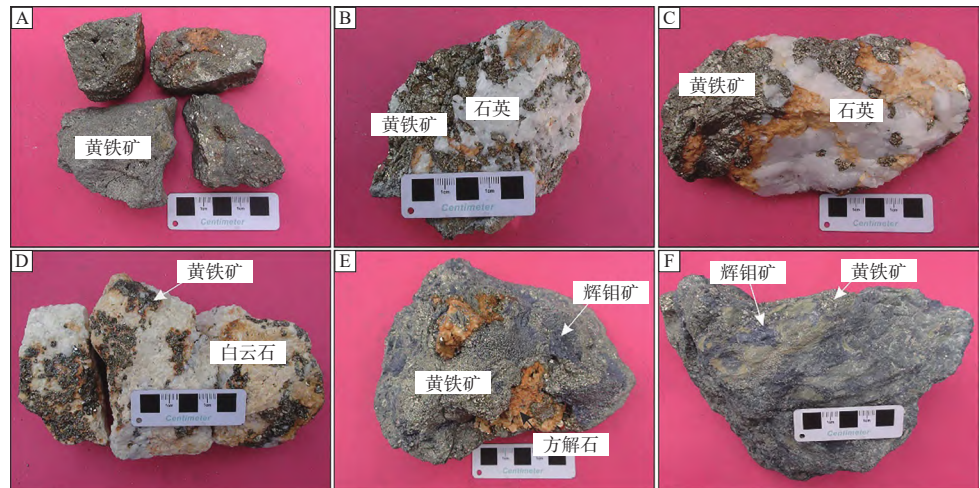


图 3 百济多金属矿化点早成矿阶段手标本样品

点实验室完成,取 0.075 mm (200 目)粉末样品于带不锈钢外套的密封样装置(一般称量为 50 mg)中,加入 1 mL HF,在电热板上蒸干以去掉大部分 SiO₂,再加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO₃,盖上盖,放烘箱中于 200 °C 消解 12 h 以上,取出冷却后,置于电热板上低温蒸至近干,加入 1 mL HNO₃ 再蒸干,重复一次.最后加入 2 mL HNO₃ 和 5 mL 去离子水,重新盖上盖子,于 130 °C 溶解残渣 3 h,再取出,冷却后加入 500 ng 的 Rh 内标溶液,转移至 50 mL 离心管中,使用 ICP-MS 测定.具体分析过程见文献[8].

3 测试结果

3.1 稀土元素

百济多金属矿化点早期黄铁矿的稀土元素采用 C1 球粒陨石标准化^[9],如图 4 所示.稀土元素组成如表 2 所示.在稀土元素球粒陨石标准化配分图上,百济多金属矿化点早阶段黄铁矿样品的稀土元素(REE)总量(Σ REE)变化较大,介于 0.605×10^{-6} 至 565×10^{-6} 之间;轻稀土与重稀土比值(LREE/HREE)为 0.360~26.3, LaN/YbN 值为 0.480~491; δ Eu 值变化范围较大,介于 0.870~1.85 之间,小部分样品表现出明显的正 Eu 异常,而大部分样品呈弱的正 Eu 异常,少数样品呈弱的负 Eu 异常; Ce 异常不显著(δ Ce=0.770~1.22),多数样品呈弱的负 Ce 异常,少数样品呈弱的正 Ce 异常.

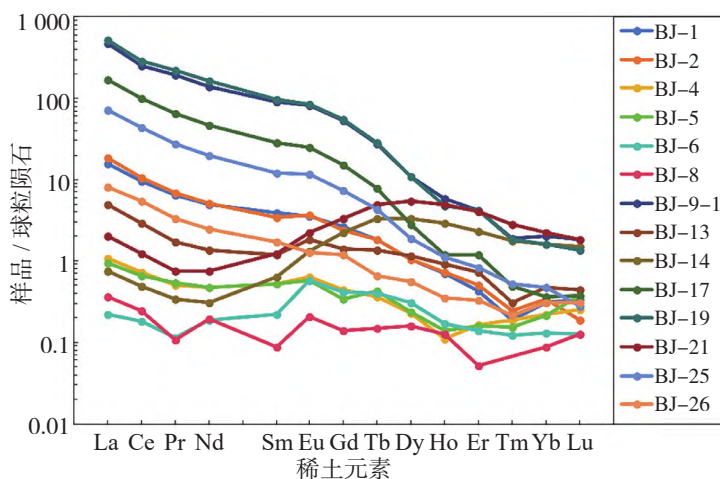


图 4 百济早成矿阶段黄铁矿球粒陨石标准化稀土元素配分模式

表 2 百济多金属矿化点早成矿阶段黄铁矿稀土元素含量($\times 10^{-6}$)及特征值

样品号	BJ-1	BJ-2	BJ-4	BJ-5	BJ-6	BJ-8	BJ-9	BJ-13	BJ-14	BJ-17	BJ-19	BJ-21	BJ-25	BJ-26
La	4.79	5.66	0.337	0.291	0.068	0.112	146	1.53	0.229	52.0	162	0.632	22.2	2.51
Ce	7.70	8.58	0.582	0.536	0.144	0.194	204	2.34	0.389	80.1	233	1.01	34.9	4.33
Pr	0.784	0.846	0.062	0.065	0.014	0.013	23.6	0.207	0.042	8.01	27.2	0.090	3.38	0.408
Nd	2.97	3.08	0.284	0.281	0.113	0.118	83.2	0.816	0.184	28.3	97.0	0.444	11.9	1.50
Sm	0.753	0.678	0.103	0.101	0.043	0.017	17.4	0.233	0.126	5.60	19.1	0.240	2.35	0.338
Eu	0.261	0.265	0.046	0.043	0.043	0.015	6.08	0.136	0.096	1.82	6.15	0.165	0.843	0.094
Gd	0.685	0.619	0.114	0.087	0.107	0.036	13.6	0.360	0.571	3.97	14.2	0.866	1.90	0.310
Tb	0.087	0.086	0.017	0.020	0.019	0.007	1.31	0.064	0.156	0.377	1.34	0.233	0.205	0.031
Dy	0.340	0.332	0.074	0.076	0.099	0.051	3.55	0.377	1.06	0.912	3.49	1.75	0.614	0.178
Ho	0.051	0.052	0.008	0.010	0.012	0.009	0.418	0.065	0.210	0.085	0.342	0.349	0.079	0.025
Er	0.089	0.106	0.035	0.033	0.029	0.011	0.865	0.151	0.488	0.250	0.880	0.844	0.176	0.070
Tm	0.006	0.008	0.006	0.005	0.004	0.000	0.061	0.010	0.057	0.016	0.059	0.091	0.017	0.007
Yb	0.064	0.070	0.046	0.044	0.027	0.018	0.417	0.100	0.34	0.076	0.332	0.472	0.098	0.065
Lu	0.011	0.006	0.008	0.012	0.004	0.004	0.058	0.014	0.049	0.012	0.044	0.059	0.009	0.010
Y	0.983	0.945	0.247	0.252	0.236	0.146	7.05	1.46	4.77	1.51	6.10	6.86	1.44	0.563
Σ REE	18.6	20.4	1.72	1.60	0.73	0.605	501	6.40	4.00	182	565	7.24	78.7	9.88
LREE	17.3	19.1	1.41	1.32	0.43	0.469	480	5.26	1.07	176	544	2.58	75.6	9.18
HREE	1.33	1.28	0.310	0.29	0.300	0.136	20.3	1.14	2.93	5.70	20.7	4.66	3.10	0.700
LREE/HREE	13.0	14.9	4.58	4.59	1.41	3.45	23.7	4.61	0.360	30.8	26.3	0.550	24.4	13.2
LaN/YbN	53.7	57.8	5.22	4.74	1.80	4.20	251	11.0	0.480	491	350	0.960	162	27.6
δ Eu	1.09	1.23	1.30	1.37	1.85	1.85	1.17	1.43	0.920	1.12	1.09	0.990	1.18	0.870
δ Ce	0.880	0.860	0.910	0.910	1.08	1.22	0.770	0.890	0.900	0.860	0.790	0.910	0.880	0.950

注: Σ REE: 总稀土含量; LREE: 轻稀土含量; HREE: 重稀土含量; LREE/HREE 为轻稀土与重稀土含量比值; LaN/YbN 为轻、重稀土元素球粒陨石标准化后的比值; δ Eu = Eu 含量 / [(Sm 含量 + Gd 含量) / 2]; δ Ce = Ce 含量 / [(La 含量 + Pr 含量) / 2].

3.2 微量元素

百济多金属矿化点早期黄铁矿的微量元素组成如表 3 所示。14 件黄铁矿样品总体上具有较高的 Co 含量 ($209 \times 10^{-6} \sim 7\,610 \times 10^{-6}$, 均值为 $2\,041 \times 10^{-6}$), Ni 含量 ($109 \times 10^{-6} \sim 2\,550 \times 10^{-6}$, 均值为 746×10^{-6}), Co/Ni 的变化范围介于 0.86~6.83 (均值为 2.82)。Cu, Zn, As, Ag, Sb, Pb 的含量相对较低, 它们的变化范围分别为 $6.80 \times 10^{-6} \sim 163 \times 10^{-6}$ (均值为 51.4×10^{-6}), $7.42 \times 10^{-6} \sim 48.2 \times 10^{-6}$ (均值为 18.2×10^{-6}), $143 \times 10^{-6} \sim 1\,034 \times 10^{-6}$ (均值为 368×10^{-6}), $0.102 \times 10^{-6} \sim 2.03 \times 10^{-6}$ (均值为 0.735×10^{-6}), $2.03 \times 10^{-6} \sim 91.3 \times 10^{-6}$ (均值为 29.1×10^{-6}), $2.81 \times 10^{-6} \sim 64.9 \times 10^{-6}$ (均值为 15.4×10^{-6})。Mo 元素的含量变化范围较大, 介于 $0.130 \times 10^{-6} \sim 1\,297 \times 10^{-6}$ 之间。

表 3 百济多金属矿化点早成矿阶段黄铁矿微量元素含量 ($\times 10^{-6}$) 及特征值

样品号	BJ-1	BJ-2	BJ-4	BJ-5	BJ-6	BJ-8	BJ-9	BJ-13	BJ-14	BJ-17	BJ-19	BJ-21	BJ-25	BJ-26
Co	3 830	7 610	288	282	281	209	2 360	756	1 490	1 760	4 450	824	1 470	2 960
Ni	1 780	2 550	116	115	154	109	686	878	1 300	561	900	441	383	464
Cu	32.4	136	10.3	10.5	8.37	6.75	133	9.47	23.7	15.5	84.3	18.7	163	66.9
Zn	20.0	23.6	9.34	9.58	10.9	7.42	22.3	8.87	8.88	8.31	48.2	9.96	46.7	20.7
As	253	182	191	188	143	703	1034	493	272	318	381	581	215	194
Y	0.983	0.945	0.247	0.252	0.236	0.146	7.05	1.46	4.77	1.51	6.10	6.86	1.44	0.563
Mo	1.22	1.68	0.376	0.399	0.388	0.130	89.2	0.464	1.08	1 297	1 060	5.18	6.79	698
Ag	0.888	1.98	0.199	0.239	0.102	0.207	0.891	0.102	0.175	1.15	2.03	0.159	1.54	0.632
Sb	7.91	61.2	7.18	7.09	54.3	2.58	61.9	2.03	3.30	4.80	55.4	9.64	91.3	38.7
Pb	12.4	9.10	5.79	5.83	6.32	3.71	11.2	2.81	3.33	26.5	64.9	7.20	35.4	21.6
Hf	0.108	0.099	0.184	0.157	0.067	0.055	0.247	-	-	0.044	0.262	0.037	0.027	0.094
Nb	0.405	0.383	0.624	0.590	0.280	0.282	0.641	0.008	0.001	0.171	0.652	0.046	0.101	0.381
Th	0.205	0.133	0.291	0.293	0.182	0.119	1.42	0.064	0.019	0.840	2.80	0.019	0.550	0.263
Ta	0.028	0.039	0.052	0.054	0.025	0.022	0.056	-	-	0.012	0.071	0.003	0.007	0.028
Co/Ni	2.15	2.98	2.48	2.45	1.82	1.92	3.44	0.861	1.15	3.14	4.94	1.87	3.84	6.38
Y/Ho	19.3	18.2	30.9	25.2	19.7	16.2	16.9	22.5	22.7	17.8	17.8	19.7	18.2	22.5
Th/La	0.043	0.023	0.864	1.01	2.68	1.06	0.010	0.042	0.083	0.016	0.017	0.030	0.025	0.105
Hf/Sm	0.143	0.146	1.79	1.55	1.56	3.24	0.014	-	-	0.008	0.014	0.154	0.011	0.278
Nb/La	0.085	0.068	1.85	2.03	4.12	2.52	0.004	0.005	0.004	0.003	0.004	0.073	0.005	0.152
Zr/Hf	41.9	43.2	37.0	43.3	50.0	60.2	36.8	-	-	56.4	29.4	50.5	45.9	36.1
Nb/Ta	14.5	9.82	12.0	10.9	11.2	12.8	11.4	-	-	14.3	9.18	15.3	14.4	13.6

注:“-”表示低于检出限。

4 讨论

成矿环境、矿床成因是当前矿床学研究关注的重点领域。稀土元素通常具有相对稳定的地球化学性质, 在变质和岩浆相关的流体的作用下都会以统一整体的形式迁移, 且稀土元素的离子半径 ($0.977 \times 10^{-10} \sim 1.160 \times 10^{-10}$) 和价态 (+3 价为主) 基本一致^[10]。基于此特性, 稀土元素常用于示踪和反演热液矿床的成矿过程^[11-12]。然而, 热液矿床中的 Cu^{2+} , Fe^{2+} 和 Zn^{2+} 等成矿金属离子的半径远大于 REE^{3+} , 因此 REE^{3+} 难以进入到矿物的晶格中^[13], 矿石的稀土元素研究有助于探究原始成矿信息^[14]。

4.1 成矿流体性质

基于 REE^{3+} 的性质, 在热液体系中, 稀土元素和高场强元素 (HFSE) 主要以流体包裹体的形式存在于金属硫化物中, 因此金属硫化物 (黄铁矿) 的稀土元素组成用于代表成矿流体的特征^[13-15]。百济多金属成矿点的稀土总量变化氛围较大 ($0.605 \times 10^{-6} \sim 565 \times 10^{-6}$), 除样品 (BJ-14 和 BJ-21) 外, 其他黄铁矿样品均表现出不同程度的轻稀土富集 (LREE/HREE 范围为 1.41~30.8, LaN/YbN 范围为 1.80~491; 见表 2), 稀土配分曲线呈右倾型 (见图 4)。BJ-14 和 BJ-21 表现出重稀土富集的特征 (LREE/HREE 分别为 0.360 和 0.550, LaN/YbN 分别为 0.480 和 0.960; 见表 2), 其稀土配分曲线为左倾型 (见图 4)。BJ-14 和 BJ-21 富集重稀土可能与共生矿物组合的差异有关, 手标本中仅该两样品是与方解石共生, LREE³⁺ 相较于 HREE³⁺ 的离子半径与 Ca^{2+} 更为相似, 可使 LREE³⁺ 更容易替代 Ca^{2+} 进入碳酸盐矿物晶格中, 表现出轻稀土富集的特征, 残

余流体则富集重稀土, 因此黄铁矿富集重稀土的配分模式代表与碳酸盐沉淀后参与流体的性质. 除 BJ-4、BJ-5、BJ-6 和 BJ-8 外, 其余 10 件黄铁矿的 HFSE 明显亏损, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值均小于 1, 见表 3.

前人研究指出, 富 F 和富 Cl 的流体均可迁移大量的 LREE, 富 Cl 的热液富集 LREE, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般小于 1, 而富 F 的热液可同时富集 HFSE 和 LREE, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值一般大于 1^[16-19]. 因此只有富 F 的流体可同时有效富集 HFSE 和 LREE. 根据这些性质, 可以推测百济矿化点早成矿阶段的成矿流体主要体现为富 Cl 的特征, 同时存在少量富 F 流体的混入. 部分样品中存在萤石共生的现象与推测的结果一致.

Y-Ho、Nb-Ta 和 Zr-Hf 三个稀土元素对, 分别具有相同的价态和离子半径, 地球化学性质基本一致, 在许多地质过程中 Y/Ho、Nb/Ta 和 Zr/Hf 值保持不变, 他们的比值可有效地反映出成矿流体来源的特征^[20]. 当体系受到变质作用和热液活动等干扰时, 这些元素对会发生明显分异, 表现为样品之间的同一元素对的比值有较大的变化范围^[13, 20-21]. 百济多金属矿化点中黄铁矿样品的 Y/Ho、Nb/Ta 和 Zr/Hf 值分别为 16.2~30.9、29.4~60.2、9.82~15.3 (见表 3), 除个别样品外, 它们的比值总体变化范围较小, 反映出大多数样品的成矿流体的来源一致, 只有少部分样品受到外来热液流体混入的影响. 综合百济多金属矿化点早期成矿阶段中黄铁矿的 REE、HFSE、Y/Ho、Nb/Ta 和 Zr/Hf 特征, 可以认为该阶段的成矿流体主要是富 Cl 的流体, 并且存在少量富 F 的流体混入.

Eu 和 Ce 可作为灵敏指示成矿流体氧化还原条件的变价稀土元素, Eu²⁺ 在氧化条件下形成 Eu³⁺, 此时 Eu³⁺ 更易进入到矿物晶格中, 残余流体表现出负 Eu 异常, Ce³⁺ 被氧化为溶解度更小的 Ce⁴⁺, Ce⁴⁺ 易被氢氧化氧化物吸附而从流体中分离, 形成负 Ce 异常^[22-23]. 百济早成矿阶段的黄铁矿, 多数样品呈弱的正 Eu 异常和弱的负 Ce 异常, 指示成矿流体具有弱氧化性的特征.

4.2 矿床成因

黄铁矿的 Co、Ni 含量和 Co/Ni 比值被广泛用于鉴别矿床成因^[24-27]. 研究显示, 沉积黄铁矿一般 Co 含量 < 100 μg·g⁻¹, Co/Ni 值 < 1, 而热液黄铁矿 Co 含量 > 400 μg·g⁻¹, Co/Ni 值 > 1; 与铅锌矿化有关的火山成因黄铁矿具有低浓度的 Co (< 10 μg·g⁻¹) 和 Co/Ni 值 (< 1)^[24]. 火山型矿床相关的黄铁矿 Co/Ni 值通常大于 10^[28]. 百济多金属矿化点早阶段的黄铁矿 Co、Ni 含量分别为 209 × 10⁻⁶~7 610 × 10⁻⁶ (均值 2 041 × 10⁻⁶)、109 × 10⁻⁶~2 550 × 10⁻⁶ (均值 746 × 10⁻⁶), Co/Ni 值为 0.86~6.83 (均值 2.82). 根据样品的 Co、Ni 含量和 Co/Ni 值, 可以认为百济早阶段黄铁矿的可能是岩浆和热液流体共同作用下形成的产物, 如图 5 所示^[27].

Co 和 Ni 主要是以 2+ 类质同相的形式替换黄铁矿晶格中的 Fe²⁺, Ni 倾向于低温下进入到黄铁矿, Co 倾向在高温下进入黄铁矿; As 元素主要以类质同相的形式替换黄铁矿中的 S, As 是低温元素, As 倾向于低温下进入黄铁矿晶格中^[29-30]. 根据 Co、Ni 和 As 的地球化学性质, 进行百济矿化点黄铁矿成因类型的判别如图 6 所示, 属于岩浆热液或浅成低温热液作用型^[31]. 综上, 可以认为百济矿化点早成矿阶段形成的黄铁矿-辉钼矿-石英矿物组合是岩浆热液和浅成低温热液共同作用的产物.

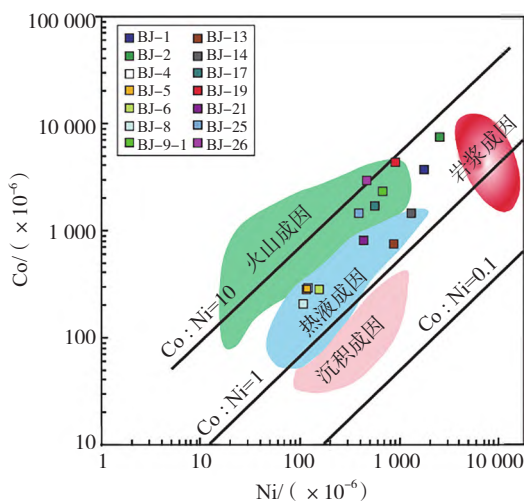


图 5 百济早成矿阶段黄铁矿的 Co-Ni 图解

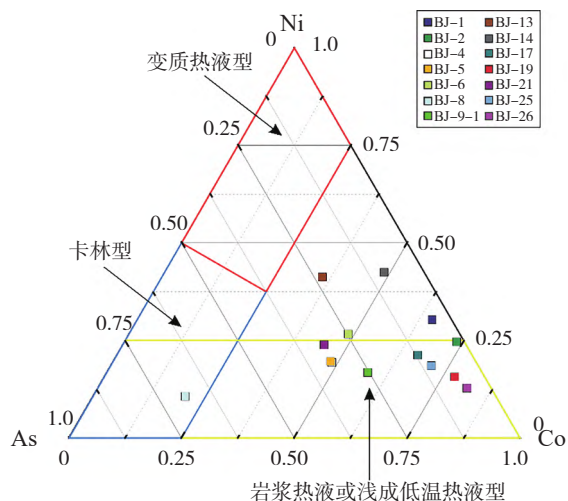


图 6 百济早成矿阶段黄铁矿的 As-Co-Ni 图解

5 结论

根据百济多金属矿化点早期成矿阶段中黄铁矿的 REE、HFSE、Y/Ho、Nb/Ta 和 Zr/Hf 特征, 可指示该阶段的成矿流体主要是富 Cl 的流体, 并且存在少量富 F 的流体混入. 样品的弱的正 Eu 异常和弱的负 Ce 异常特征, 指示该阶段的成矿流体属于弱氧化性流体. 百济矿化点早阶段形成的黄铁矿-辉钼矿-石英矿物组合是岩浆热液和浅成低温热液共同作用的产物.

参考文献:

- [1] ZHANG J, WEN H, QIU Y, et al. Ages of sediment-hosted Himalayan Pb-Zn-Cu-Ag polymetallic deposits in the Lanping basin, China: Re-Os geochronology of molybdenite and Sm-Nd dating of calcite [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 73: 284-295.
- [2] ZHANG J, WEN H, QIU Y, et al. Spatial-temporal evolution of ore-forming fluids and related mineralization in the western Lanping basin, Yunnan Province, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 67: 90-108.
- [3] CHI G, XUE C. Abundance of CO₂-rich fluid inclusions in a sedimentary basin-hosted Cu deposit at Jinman, Yunnan, China: implications for mineralization environment and classification of the deposit [J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46: 365-380.
- [4] 毕献武, 唐永永, 陶琰, 等. 西南三江碰撞造山带沉积岩容矿 Pb-Zn-Ag-Cu 贱金属复合成矿与深部过程 [J]. *岩石学报*, 2019, 35(5): 1341-1371.
- [5] 王长明, 陈晶源, 杨立飞, 等. 三江特提斯兰坪盆地构造-流体-成矿系统 [J]. *岩石学报*, 2017, 33(7): 1957-1977.
- [6] 张金学, 王文超, 吴道鹏, 等. 滇西维西-普洱成矿带之与碳酸盐岩有关铅锌矿床的矿化特征 [J]. *矿产与地质*, 2009, 23(5): 442-447.
- [7] LIU Y, QI H, BI X, et al. Mercury and sulfur isotopic composition of sulfides from sediment-hosted lead-zinc deposits in Lanping basin, Southwestern China [J]. *Chemical Geology*, 2021, 559: 119910.
- [8] QI L, HU J, GREGOIRE D. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [9] BOYNTON W. *Geochemistry of the rare earth elements: meteorite studies* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1984.
- [10] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. *Acta Crystallographica A: Foundation and Advances*, 1976, 32(5): 751-767.
- [11] LI J, CAI W, LI B, et al. Paleoproterozoic SEDEX-type stratiform mineralization overprinted by Mesozoic vein-type mineralization in the Qingchengzi Pb-Zn deposit, northeastern China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2019, 184: 104009.
- [12] 李健, 宋明春, 于建涛, 等. 胶东东部金青顶金矿床成因: 硫化物矿石与围岩微量元素的制约 [J]. *地质通报*, 2022, 41(6): 1010-1022.
- [13] 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004(1): 1-4.
- [14] 李亚东, 马明, 蔡文艳, 等. 鲁西地区沂南金矿床成因: 硫化物矿石与围岩稀土和微量元素的制约 [J/OL]. *地质通报*, 2023: 1-23. [2023-12-02]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4648.P.20231010.1028.002.html>.
- [15] 毛光周, 华仁民, 高剑峰, 等. 江西金山金矿床含金黄铁矿的稀土元素和微量元素特征 [J]. *矿床地质*, 2006, 25(4): 412-426.
- [16] ALDERTON D, PEARCE J, POTTS P. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 49(1): 149-165.
- [17] FLYNN T, BURNHAM C. An experimental determination of rare earth partition coefficients between chloride containing vapor phase and silicate melts [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(6): 685-701.
- [18] HAAS J, SHOCK E, SASSANI D. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4329-4350.
- [19] ORESKES N, EINAUDI M. Origin of rare earth element-enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu-U-Au-Ag deposit, Rox-by Downs, South Australia [J]. *Economic Geology*, 1990, 85(1): 1-28.
- [20] YAXLEY G, GREEN D, KAMENETSKY V. Carbonatite metasomatism in the southeastern Australian lithosphere [J]. *Journal of Petrology*, 1998, 39(11/12): 1917-1930.
- [21] BAU M, DULSKI P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119: 213-223.

- [22] 丁振举, 姚书振, 刘丛强, 等. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. 岩石学报, 2003(4): 792-798.
- [23] 安芳, 朱永峰. 新疆西准噶尔包古图金矿微量元素地球化学研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(2): 329-342.
- [24] LOFTUS-HILLS G, SOLOMON M. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis [J]. Mineralium Deposita, 1967, 2: 228-242.
- [25] BAJWAH Z, SECOMBE P, OFFLER R. Trace element distribution, Co: Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia [J]. Mineralium Deposita, 1987, 22(4): 292-300.
- [26] CLARK C, GRGURIC B, MUMM A S. Genetic implications of pyrite chemistry from the Palaeoproterozoic Olary Domain and overlying Neoproterozoic Adelaidean sequences, northeastern South Australia [J]. Ore Geology Reviews, 2004, 25(3/4): 237-257.
- [27] MONTEIRO L V S, XAVIER R P, HITZMAN M W, et al. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil [J]. Ore Geology Reviews, 2008, 34(3): 317-336.
- [28] BRALIA A, SABATINI G, TROJA F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems: evidences from southern Tuscany pyritic deposits [J]. Mineralium Deposita, 1979, 14: 353-374.
- [29] VAUGHAN D, ROSSO K. Chemical bonding in sulfide minerals [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, 61(1): 231-264.
- [30] GEORGE L L, BIAGIONI C, D' ORAZIO M, et al. Textural and trace element evolution of pyrite during greenschist facies metamorphic recrystallization in the southern Apuan Alps (Tuscany, Italy): influence on the formation of Ti-rich sulfosalt melt [J]. Ore Geology Reviews, 2018, 102: 59-105.
- [31] 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 等. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(4): 214-226.

Geochemistry of Trace and Rare Earth Elements in Pyrite from the Baiji Antimony Lead Zinc Polymetallic Mineralization Site in Western Yunnan

LIU Yuefu^{1, 2}, QI Huawen², LIN Wenjie¹, HUANG Wenjing¹

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, Guangdong, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China)

Abstract: Based on the rare earth and trace element composition of pyrite in the early mineralization stage, the properties of ore-forming fluids and ore-forming types were deduced. Pyrite LREE enrichment, HFSE deficit, changing Y/Ho, Nb/Ta and Zr/Hf characteristics indicate that the ore-forming fluids at this stage are mainly Cl-rich fluids, and a small amount of F-rich fluids are mixed in. The weak positive Eu anomaly and the weak negative Ce anomaly indicate that the ore-forming fluid of this stage belongs to the weakly oxidizing fluid. The pyrite samples generally have a high Co content ($209 \times 10^{-6} \sim 7610 \times 10^{-6}$, with an average of 2041×10^{-6}) and Ni content ($109 \times 10^{-6} \sim 2550 \times 10^{-6}$, with an average of 746×10^{-6}). The variation of Co/Ni ranges from 0.86 to 6.83 (with an average value of 2.82). It is inferred that the pyrite-molybdenite-quartz mineral association formed in the early stage of Baiji mineralization point is the product of the joint action of magmatic hydrothermal solution and epithermal solution. This study provides a basis for improving regional mineralization.

Key words: western Yunnan; antimony-lead-zinc polymetallic mineralization; pyrite; rare earth elements; trace elements

(责任编辑: 黄玫恺)