

蚀变流体的来源: 矿化蚀变带中 原生与次生长石的稀土元素证据

毕献武^① 胡瑞忠^{①*} D. H. Cornell^②

(^①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, 贵阳 550002; ^②Department of Geology, Gothenburg University, P. O. Box 460, SE-405 30 Gothenburg, Sweden. *联系人, Email: huruizhong@hotmail.com)

摘要 运用激光熔样 ICP-MS 技术, 测定了云南省姚安金矿区矿化蚀变带中原生条纹长石及相应蚀变产物次生钾长石的稀土元素(REE)组成. 相对于原生条纹长石, 次生钾长石具有较高的 REE 含量和较小的正 Eu 异常, 但两者的 REE 模式类似. 这些特征表明, 造成本区矿化蚀变带中高 REE 含量次生钾长石的流体, 应为富碱侵入岩成岩过程中分异出的富含 REE 的岩浆流体.

关键词 激光熔样 ICP-MS 钾长石 REE 组成 富碱侵入岩 蚀变流体 岩浆流体

研究赋矿围岩热液蚀变过程中 REE 的地球化学行为, 是获得有关成矿流体性质的重要手段^[1, 2]. Hopf^[3]和 Bau^[4]曾运用热液蚀变样品相对于未蚀变样品的稀土模式, 判断成矿或蚀变过程中稀土元素的地球化学行为. 研究表明, 蚀变岩石的稀土模式受水-岩比值、蚀变程度和所形成的次生矿物种类的控制. 当蚀变强度低和形成的次生矿物种类较少时, 即水-岩比值较低时, 产生与原岩近于平行的稀土模式. 我们近年的研究发现, 即使在水-岩比值较高的条件下, 如果形成的次生矿物与原岩成分差别不大, 蚀变岩石的 REE 模式亦与原岩基本一致^[5]. 在这种情况下, 将很难用蚀变全岩相对于未蚀变全岩的稀土元素标准化图解来判断成矿或蚀变过程中稀土元素的行为, 但通过次生矿物与对应母体矿物 REE 组成特征的对比, 则有可能对这种行为作出判断.

蚀变与相应未蚀变母体矿物常密切伴生, 用人工方法分选出同一岩石样品中的蚀变和相应未蚀变矿物进行微量元素测定非常困难. 电子探针技术的发展, 使得直接分析岩石薄片中药物的化学成分成为可能, 然而这种分析方法的检出限太高(0.1%), 无法检测低含量的元素. 近年来, 矿物中微量元素原位分析技术取得了重要进展. 激光熔样 ICP-MS 技术的应用, 是矿物微量元素原位分析的重要发展. 该方法具有原位分析固体样品中微量元素组成的能力, 且具有检出限低、操作简单等优点^[6, 7]. 本文运用激光熔样 ICP-MS 技术, 测定了云南姚安金矿床矿化蚀变带中原生条纹长石及其蚀变产物次生钾长石的 REE 组成, 在此基础上讨论了成矿或蚀变过程中稀土元素的地球化学行为以及成矿或蚀变流体的特征.

1 地质背景

姚安富碱侵入岩体属于哀牢山-金沙江富碱侵入岩带的组成部分之一, 主要岩性为正长斑岩. 正长斑岩为灰白色, 块状构造, 斑状结构. 斑晶由条纹长石、角闪石及黑云母组成. 基质为显晶质, 成分与斑晶类似. 副矿物以磷灰石和榍石为主, 含少量锆石. 姚安金矿床为产于姚安富碱侵入岩体内外接触带上的热液型金矿床. 该矿床可划分为两个成矿阶段, 即早期硫化物阶段和晚期硫化物-氧化物阶段. 矿区与早期硫化物阶段密切相关的近矿围岩蚀变以钾化为主. SEM 鉴定^[5]和主元素分析结果表明, 钾质蚀变过程中正长斑岩特征的矿物学变化表现为次

生钾长石交代原生条纹长石。本次研究所用的样品即为姚安正长斑岩矿化蚀变带内的原生条纹长石及其蚀变产物次生钾长石。

2 分析方法

原生条纹长石和次生钾长石的 REE 含量分析在瑞典 Gothenburg 大学地质系用激光熔样(仪器型号为 CETAC-LSX200)ICP-MS(HP4500)完成。具体实验步骤：(1) 样品准备：将从长石斑晶中分选出的长石颗粒用环氧树脂镶嵌，并将其置于烘箱内烘烤 3.5 h(60℃)至树脂凝固，取出待样品冷却后用金刚砂将其表面抛光；(2) 确定待测点的位置：用配有定量 Oxford Link X 射线能谱(EDX)的扫描电子显微镜(Zeiss)分辨出同一长石颗粒中原生与次生钾长石的分布范围，并测定其主成分(表 1)；(3) 激光熔样 ICP-MS 分析：(i) 将待测样品和标准样品(NIST612)同时置于直径为 50 mm，高为 50 mm 的样品仓内，通入氦气；(ii) 用光束直径为 50~100 μm 的激光束轰击选定的测试点，使固体物质气化；(iii) Ar 气载着气化的物质进入等离子质谱计(ICP-MS)作微量元素分析。选择 ³⁰Si 为内标元素，NIST612 玻璃为稀土元素含量校正标准。通过测定已知 REE 含量的参考物质(JB-1)获得的分析误差<10%。

3 结果与讨论

表 1 列出了姚安正长斑岩体矿化蚀变带内原生条纹长石与次生钾长石的 REE 分析结果。图 1 的 REE 模式采用 Evense 球粒陨石 REE 数据^[8]标准化。

表 1 姚安正长斑岩体钾长石的主要成分含量(%)与 REE 组成(μg/g)

	原生条纹长石				次生钾长石			
	LJ37-15(1)	ST-11-3(7)	ST-11-3(1)	平均值	LJ37-4(2)	LJ37-15(4)	ST11-5(15)	平均值
Na ₂ O	2.99	3.25	3.45	3.23	0.89	1.01	0.78	0.89
Al ₂ O ₃	19.14	19.01	18.99	19.05	18.91	18.5	18.74	18.85
SiO ₂	67.07	66.77	65.02	66.29	65.20	63.75	65.07	64.67
K ₂ O	10.94	12.05	11.05	11.35	15.45	15.13	15.81	15.46
CaO	0.22	0.15	0.24	0.20	0.01	0.04	—	0.01
FeO	0.11	0.16	0.12	0.13	—	—	0.06	0.01
La	5.633	1.957	3.209	3.60	27.508	23.657	16.93	22.70
Ce	5.704	2.546	1.681	3.31	22.092	29.456	25.91	25.82
Pr	0.642	0.232	0.130	0.33	3.819	4.315	2.01	3.38
Nd	2.066	0.541	0.431	1.01	13.645	18.751	5.30	12.57
Sm	0.255	0.031	0.077	0.12	2.150	2.273	0.53	1.65
Eu	1.085	0.665	0.636	0.80	1.451	2.320	0.78	1.52
Gd	0.248	0.029	0.060	0.11	1.467	1.434	0.52	1.14
Tb	0.030	0.003	0.010	0.01	0.158	0.211	0.06	0.14
Dy	0.163	0.016	0.054	0.08	0.684	0.880	0.35	0.64
Ho	0.022	0.003	0.011	0.01	0.116	0.120	0.07	0.10
Er	0.058	0.009	0.026	0.03	0.268	0.237	0.24	0.25
Tm	0.005	0.003	0.003	0.00	0.033	0.031	0.03	0.03
Yb	0.027	0.009	0.016	0.02	0.221	0.159	0.23	0.20
Lu	0.004	0.001	0.003	0.00	0.032	0.027	0.03	0.03
∑REE	15.94	6.04	6.35	9.44	73.64	83.87	52.99	70.17
(La/Yb) _N	139.04	154.01	133.39	139.74	83.91	100.52	49.68	75.33
(La/Sm) _N	13.91	39.74	26.27	18.74	8.05	6.55	20.11	8.66
(Tb/Yb) _N	4.77	1.29	2.69	3.55	3.15	5.86	1.15	3.10
Eu/Eu*	13.21	67.83	28.59	20.87	2.50	3.93	4.54	3.38
Ce/Ce*	0.72	0.91	0.63	0.73	0.52	0.70	1.07	0.71

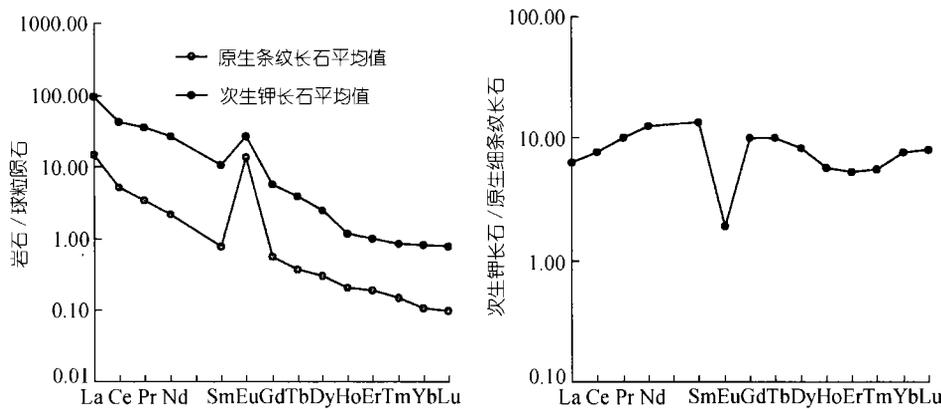


图 1 原生条纹长石与次生钾长石的 REE 模式图解

(a) 原生条纹长石与次生钾长石球粒陨石标准化 REE 模式, (b) 次生钾长石相对于原生条纹长石的标准化图解

从表 1 和图 1 中不难看出, 姚安岩体次生钾长石的 REE 模式总体趋势与原生条纹长石基本一致(LREE 富集型), 但相对于原生长石, 次生钾长石的正 Eu 异常明显减弱, Σ REE 含量明显增加.

热液蚀变过程中形成的蚀变矿物的 REE 总量受多种因素的制约^[9]. 其中最重要的因素有: (1) 原生矿物的 REE 含量; (2) 流体将 REE 迁出原生矿物的能力; (3) 蚀变过程中形成的次生矿物聚集 REE 的能力; (4) 与原生矿物发生交代反应之流体中的 REE 含量. 姚安正长斑岩主要造岩矿物为长石(长石含量约占全岩的 60%)、黑云母、角闪石及少量石英, 副矿物有楣石、磷灰石和少量锆石. REE 的重要富集矿物楣石、磷灰石和锆石在蚀变过程中相对稳定^[5]. 由于原生条纹长石 REE 总量相对较低(平均为 9.44 $\mu\text{g/g}$), 即使其中所有的 REE 在蚀变过程中释放出来, 也不足以产生次生钾长石中那样高的 REE 含量(平均为 70.17 $\mu\text{g/g}$). Bank^[10]研究美国新墨西哥州火成岩流体包裹体的结果显示, 岩浆流体可以携带大量的 REE, 最高可达 1 300 $\mu\text{g/g}$. 但具有这种 REE 特征的流体富含络阴离子. Alderton 等人^[9]的研究发现, 花岗岩质石中的次生钾长石通常是岩浆流体的产物. 已有研究表明, 矿物的 REE 模式受 REE 分配系数和形成矿物之介质的 REE 特征控制. 姚安金矿床矿化蚀变带中次生钾长石与原生条纹长石相比, 两者具有类似的 REE 模式, 说明其形成介质应具有类似的 REE 特征. 根据上述事实我们似乎可以确定, 造成本区矿化蚀变带中高 REE 含量次生钾长石的流体, 应是富碱斑岩成岩过程中分异出的富含 REE 的岩浆流体.

我们的研究表明, 姚安岩体钾化蚀变过程中形成的次生钾长石的 REE 模式与矿床中的硫化物型矿石(黄铁矿)类似^[5], 两者均具有强烈富集 LREE, 弱负 Ce 异常和 REE 总量高的特征, 在球粒陨石标准化图解中, 两者为平行的右倾平滑曲线, 暗示形成次生钾长石和矿石中热液成因黄铁矿的流体具有相同来源, 即硫化物型金矿的成矿流体亦主要是富碱侵入岩成岩过程中分异出的富含 REE 的岩浆流体.

已有研究表明, 矿物中的 Eu 异常受矿物晶体化学性质和流体性质(T , f_{O_2} 和 pH 值)的影响^[4, 8, 11]. 在高温和相对还原的条件下, Eu(2+)易与其他三价 REE 分离, 使得在高温和相对还

原的熔体中, Eu(2+)优先进入长石晶格. 因此, 通常情况下, 岩浆成因的长石具有明显的正 Eu 异常^[8]. 蚀变过程中形成的次生钾长石与原生岩浆成因条纹长石相比 Eu 异常明显减弱, 这说明蚀变成因的钾长石形成于相对低温和氧化的环境中, 热液蚀变作用发生在相对开放的浅层地壳系统内.

4 结论

通过本文的研究, 得出以下主要认识:

(1) 激光熔样 ICP-MS 原位测定矿化围岩中原生及其蚀变产物的微区 REE 组成, 为精细地了解蚀变和矿化过程中 REE 的地球化学行为, 进而揭示成矿流体的成因及其性质提供了可能. 上述研究结果表明, 造成姚安金矿区矿化蚀变带中高 REE 含量次生钾长石的流体, 很可能是富碱斑岩成岩过程中分异出的富含 REE 和络阴离子的岩浆流体.

(2) 姚安金矿床形成硫化物型矿石的成矿流体, 是一种由富碱斑岩分异出的富含 REE 的岩浆流体. 这种岩浆流体与形成富碱斑岩中原生条纹长石的环境相比, 具有相对低温和更氧化的性质.

致谢 裘愉卓研究员仔细审阅了论文初稿, 并提出了宝贵意见, 谨致谢忱. 本工作为国家重点基础研究发展规划(G1999043209)、中国科学院“西部之光”和中国科学院-瑞典皇家科学院合作资助项目.

参 考 文 献

- 1 卢焕章. 成矿流体. 北京: 北京科学技术出版社, 1997. 152~192
- 2 Palacios C M, Hein U F, Dulski P. Behaviour of rare earth elements during hydrothermal alteration at the Buena Esperanza copper-silver deposit, northern Chile. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 80: 208~216
- 3 Hopf S. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand. *Journal of Geochemical Exploration*, 1993, 47: 333~357
- 4 Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem Geol*, 1991, 93: 219~230
- 5 Bi X W, Cornell D H, Hu R Z. The study on the relationship between the alkali-porphyry and gold mineralization: Trace elements and isotopic evidence for the ore forming fluid evolution of Yaoan Gold Deposit, Yunnan province. *China Chem Geol*, 2000(in press)
- 6 Jackson S E, Longrich H P, Dunning G R, et al. The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 1992, 30: 1049~1064
- 7 Jeffries T E, Perkins W T, Pearce N J G. Measurements of trace elements in basalts and their phenocrysts by laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry (LPMA-ICP-MS). *Chem Geol*, 1995, 121: 131~144
- 8 Rollinson L. *Using Geochemistry Data*. Amsterdam: Elsevier, 1993. 133~141
- 9 Alderton D H M, Pearce J A, Potts P J. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England. *Earth Planet Sci Lett*, 1980, 49:149~165
- 10 Bank D A, Yardley E W D, Campbell A K, et al. REE composition of an aqueous magmatic fluid: A fluid inclusion study from the Capitan pluton, New Mexico. *Chem Geol*, 1994, 113(3-4): 259~272
- 11 Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry: Developments in Geochemistry*. Amsterdam: Elsevier, 1983. 317~342

(2000-02-14 收稿)