

广东莲花山钨矿床 成岩—成矿稀土元素地球化学研究

雷新勇 岳书仓

(合肥工业大学地质系)

矿区流纹岩—石英斑岩—石英闪长玢岩和花岗岩—花岗斑岩分别为同一源岩两个不同部位多次部分熔融的产物,火成岩的原岩是以中—酸性火山岩为主的火山沉积岩系,成矿岩浆热液来源于花岗岩熔体。

关键词:部分熔融;配分模型;铕异常;残留矿物相与熔体平衡的热液

矿区地质

矿床位于北东向钱东—惠城断裂与北西向石髻山断裂的交汇处。

区内出露岩石主要有下侏罗统长石石英砂岩、绢云母粉砂岩;火成岩按形成先后顺序有流纹岩、石英斑岩、石英闪长玢岩、花岗岩、花岗斑岩,均为燕山中晚期产物。成岩物理化学条件分析确定,火成岩浆岩源区压力为4~5.5kb,深度约13~18km;花岗岩定位深度约3km,压力约0.94kb。

矿体分布于下侏罗统砂岩与石英斑岩内外接触带的断裂中。矿体构造以网脉状为主。主要矿物有黑钨矿、白钨矿及钨铁矿,硫化物有黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、黄铜矿等,非金属矿物有石英、白云母、绢云母、绿泥石等。

矿床热液蚀变—矿化作用可分为4个主要期,即钾化期、云英岩—钨矿化期、绢云母—钨矿化期、绿泥石—硫化物期。这些蚀变矿化作用不仅发育于石英斑岩和绢云母砂岩中,也发育于石英闪长玢岩中。由各岩体形成的先后关系可知,蚀变矿化作用发生于石英闪长玢岩定位以后到花岗岩熔体活动过程这段时间间隔内。由此对成矿热液来源可作出两种判断:一是石英闪长玢岩定位

后,从深部火山岩浆房中析出的含矿气液;二是成矿热液与石英闪长玢岩无关,而与花岗岩熔体活动有关。

岩石成因

1. 岩浆形成机理

根据分离结晶和平衡部分熔融过程中微量元素行为,采用Zr/Ni—Zr、Sr/Ni—Sr图解(图1),可区分这两种主要的岩浆形成过程。由图1可见,两种图解上矿区火成岩均形成明显的线性关系,表明它们是由平衡部分熔融产生的;图中中国东部玄武岩与矿区火成岩各自独立地形成两条部分熔融相关关系,表明矿区火成岩并非幔源玄武岩浆同化地壳物质而成。

2. 源岩的矿物组合

由图2可见,矿区火成岩REE具有以下特征:

(1) 各火成岩体REE配分模型均呈右倾曲线,LREE明显富集,具一般酸性火成岩的共同特征。

(2) δE_u 、 ΣREE 按矿区火成岩形成先后顺序发生有规律的变化:

流纹岩—石英斑岩—石英闪长玢岩

δE_u	0.76—	1.05	—	1.25
ΣREE	178.67—	162.89—		128.43

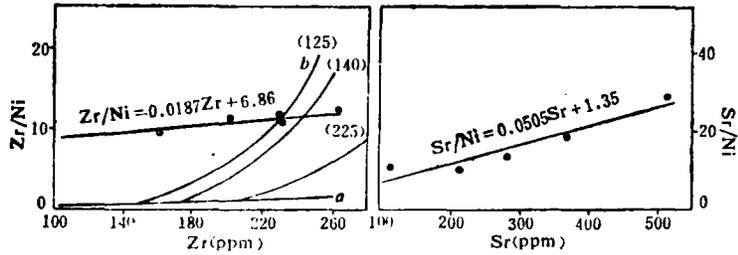


图 1 莲花山矿区火成岩部分熔融关系相关图解

a—中国东部玄武岩部分熔融关系线；b—不同Zr初始含量（括弧中数字）的分异曲线（据朱炳泉，1983）

花岗岩—花岗斑岩

δEu 0.34—1.76

ΣREE 151.14—68.31

(3) 各岩体本身均显示弱的负Ce异常， δCe 均在0.75到0.82之间，且各岩体 δCe 变化很小。

(4) 各岩体HREE (Yb、Lu) 相对于MREE (Dy—Tm) 较为富集，MREE 略微亏损。

程中既有相同或相似的控制因素，又有其独特之处。

C.J. Allegre (1978) 等研究表明，熔体中正的 δEu 是由残留物中角闪石、辉石类、石榴石、磷灰石等引起的；负的 δEu 则是由斜长石、钾长石等引起的；残留物中角闪石两倍于斜长石时，可产生具微弱 δEu 异常的熔体；残留物中角闪石、磷灰石、石榴石可引起HREE的轻微富集，而角闪石、磷灰石、单斜辉石等的存在可引起MREE的轻微亏损。

因此可以认为，矿区花岗岩明显的 δEu 负异常与源岩中长石的滞留作用有关，流纹岩弱的 δEu 负异常表明，其源区残留的长石比花岗岩源区少得多；石英斑岩、石英闪长玢岩、花岗斑岩由弱到强的 δEu 正异常及各类岩石HREE略微富集，MREE轻微亏损，与源岩中角闪石、磷灰石的滞留作用有关，并且 δEu 越大，源区残留的角闪石比例越大，长石越少。

各岩体的Ba和Sr及Ce和Yb变化关系表明，由流纹岩到石英斑岩，Ba、Sr及Ce、Yb的变化趋势主要是由黑云母及部分钾长石的熔融引起的，独居石、褐帘石也起到重要作用；角闪石、黑云母、磷灰石则是石英斑岩到石英闪长玢岩这些元素变化的主要因素；花岗岩到花岗斑岩的变化主要取决于角闪石、磷灰石；褐帘石和少量黑云母也起到作用。

上述讨论表明，矿区各火成岩原始熔体

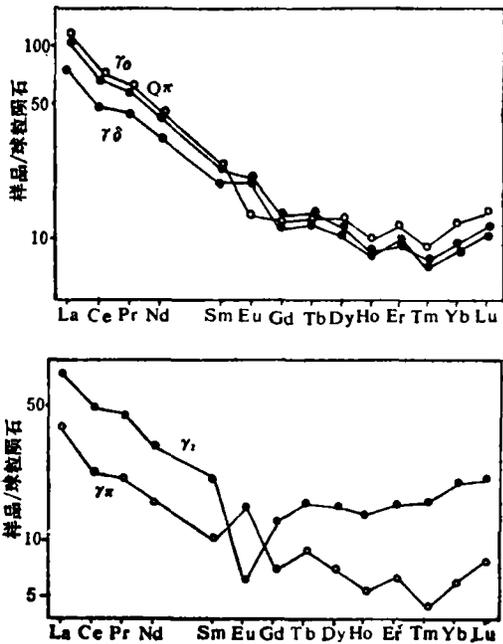


图 2 莲花山矿区火成岩REE配分模型

γ_0 —流纹岩， Qx —石英斑岩； γ_δ —石英闪长玢岩； γ_1 —花岗岩； γ_π —花岗斑岩

(5) 各岩体除 δEu 异常外，REE分布特征基本相同，表明矿区火成岩熔体形成过

产生时, 源区矿物组合基本类似, 但比例不同, 由下节讨论可知, 这主要与各熔体先后熔融及源岩的熔融程度有关, 因此可以认为矿区各岩体原始熔体来源于同一大的源区, 源区基本矿物组合是: 长石+黑云母+角闪石+石英+磷灰石。

3. 各火成岩体的成因关系

平衡部分熔融过程中, 熔体 Eu 的含量及 δEu 的大小, 主要取决于源岩矿物组合及其相比, 源岩部分熔融程度及源岩中 Eu、Sm、Gd 的初始含量。

图3、4依据理论计算显示了上述因素对熔体 δEu 特征的影响。源岩在部分熔融过程中, 一方面部分 REE 进入熔体, 另一方面残余矿物相中 REE 含量相对于原始含量将发生富集, 这在熔融程度较大时特别明显。当源岩易熔组份含量较大时, 进入熔体中的 Sm、Gd 比例明显大于 Eu; 随源岩易熔组份减少, 难熔组份增加, 进入熔体相的 Sm、Gd 比例将越来越接近 Eu 的比例, 以致小于 Eu 的比例。因此, 当源岩最初发生熔融时, 产生的熔体应具最低的 δEu 值; 当再次熔融时, 由于难熔矿物相增大, 产生的熔体 δEu 会增高不会降低, 并且由于早先进入熔体的 REE 比例较大, 其 ΣREE 也相应降低。据此可以认为:

(1) 流纹岩与花岗岩并非同一部位源岩先后不同程度熔融的产物, 因为花岗岩的 δEu 比流纹岩低得多。

(2) 由流纹岩到石英斑岩到石英闪长玢岩, ΣREE 有规律地减少, δEu 有规律地增大, 表明后两者与前者是同一部位源岩先后多次部分熔融的产物。如果后两者是独立源区的岩浆则要求源岩 δEu 至少大于 1.1 和 1.25。但现有资料表明, 玄武岩、安山岩、英安岩等很少显示明显的 δEu 异常, δEu 平均为 1.000 ± 0.05 ; 后太古代大陆沉积物及整个显生宙海相沉积物均以钕亏损为特征, δEu 为 0.65 ± 0.05 。因此, 石英斑岩、石英闪长玢

岩正 δEu 值只能由源岩经多次部分熔融后才能获得。

同理, 由花岗岩到花岗斑岩 ΣREE 、 δEu 的变化规律, 表明两者是同一部位源岩先后熔融的产物。

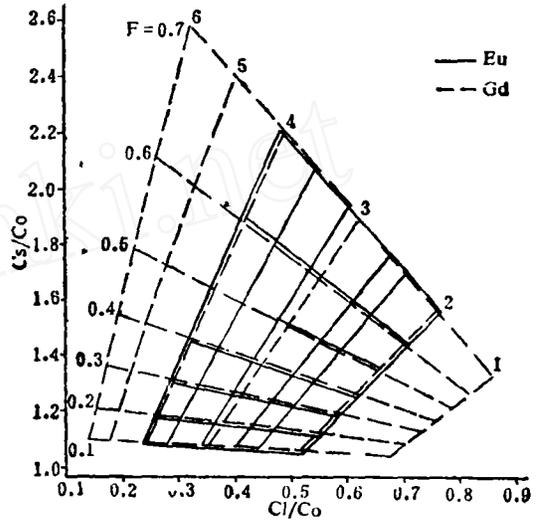


图3 部分熔融过程中熔体及残留矿物相中Eu与Sm的浓度相对关系

F=0.1, 0.2, ..., 0.7为熔融分数; 1, 2, ..., 6—为不同矿物相比的残留体; 1—30%P150%Ksp15%Amph; 2—50%P130%Ksp20%Amph; 3—30%P140%Ksp30%Amph; 4—25%P130%Ksp45%Amph; 5—25%P115%Ksp60%Amph; 6—20%P180%Amph; P1—斜长石; Ksp—钾长石; Amph—角闪石; 计算中采用的分配系数引自J.G.Arth (1975)

4. 源岩性质

据J.L.Jorson(1975)及J.F.Minster(1978)理论, 分别计算出流纹岩—石英斑岩—石英闪长玢岩源岩和花岗岩—花岗斑岩源岩中La与其他REE的比值(见表), 同时列出了部分其他岩石的相应比值以作对比。由下表可见:

(1) 莲花山矿区两系列火成岩源岩REE比值远大于球粒陨石和玄武岩的相应比值, 表明源岩REE经历了比地幔岩和玄武岩更强的分馏作用, 排除了矿区火成岩熔体是由地幔或下地壳物质部分熔融产生的可能性。

计算的流纹岩和花岗岩源岩REE比值及其对比表

岩 石	La/Ce	La/Nd	La/Sm	La/Gd	La/Dy	La/Er	La/Yb	La/Lu	
流纹岩源岩	1.62	2.28	4.20	5.49	7.63	7.07	7.58	6.22	
花岗岩源岩	1.95	2.71	4.88	5.43	6.63	7.11	8.50	5.06	
对比岩石	球粒陨石	0.34	0.533	1.600	1.032	1.032	1.524	1.680	10.323
	玄武岩	1.12	0.82	0.89	0.95	1.00	1.11	1.13	1.07
	安山岩	1.52	1.88	3.13	4.42	4.92	5.22	4.86	4.84
	花岗岩	1.56	2.20	4.30	7.20	8.60	8.59	7.62	7.84
	页岩	1.45	2.04	3.91	7.27	7.52	7.77	7.44	6.23
	硬砂岩	1.57	2.00	4.13	5.33	7.11	6.99	6.55	6.39
	砂岩	1.52	1.93	2.87	5.31	6.34	6.97	8.43	

注：对比岩石数据据曾添（1982）。

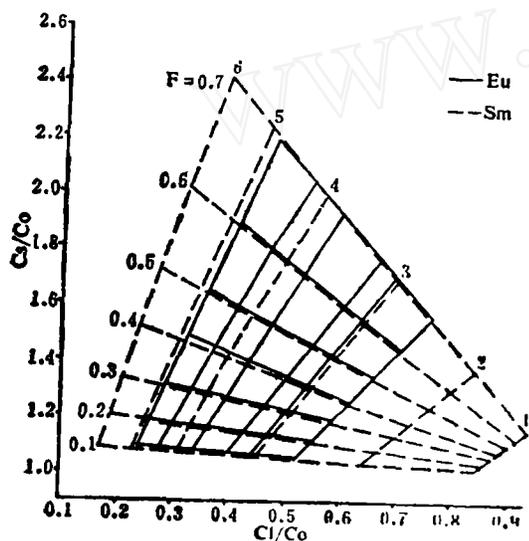


图4 部分熔融过程中熔体及残留矿物相中Eu与Gd的浓度相对关系
(说明同图3)

(2) 源岩的La/Ce值明显大于其他对比岩石的数值，这暗示源岩具Ce亏损特征。该特征已由矿区火成岩REE配分模型很好地反映出来。由Ce的化学性质可知，只有在表生较氧化的条件下，Ce³⁺才能氧化为Ce⁴⁺，从而与其他三价REE发生分离，因此该特征表明源岩曾经历过表生地球化学循环。

(3) 源岩的La/Yb值明显大于或近等于花岗岩的La/Yb值，而La/Lu值又明显小于花岗岩的La/Lu值，这表明源岩Yb相对亏损，Lu相对富集。从镧系收缩引起的REE

化学性质变化看，单纯的表生地球化学循环不可能形成这个特点，已有的各时代沉积岩的REE配分模型也未显示出这一特点，相反一些古生代以来的中酸性岩浆岩则具这一特点，表明中酸性岩浆作用过程可能造成这一特征，因此源岩可能也曾经历过内生地球化学循环。

(4) 源岩La/Nd、La/Sm值非常类似于花岗岩的相应值，La/Gd、La/Dy、La/Er值介于安山岩与花岗岩之间，表明源岩曾经历过类似于安山岩—花岗岩熔体所经历过的地球化学过程。

综上所述可以认为，矿区火成岩源岩应为中酸性火山岩为主的火山—沉积岩系。

成矿热液来源

H、O、S同位素研究表明，该矿床成矿热液以岩浆水为主，然而该岩浆水究竟发生于岩浆活动的哪一阶段，则没有肯定的结论。本文主要通过火成岩及各蚀变岩石的REE分布特征来追索岩浆水的来源。

1. 蚀变岩石REE配分模型及其特点

由图5可见，矿区蚀变岩石REE配分模型具有下列特征：

(1) 均具有明显的δEu负异常，从成矿作用的早期到晚期δEu有规律增大。

(2) 各样品LREE明显富集，MREE略微亏损，HREE相对MREE轻微富集。

(3) 所有样品均具弱的 δCe 负异常,各蚀变矿化期 δCe 变化不大,稳定在0.76~0.80之间。

可见各蚀变岩石REE配分模型与花岗岩十分类似,因此从直观上看岩浆水可能来自花岗岩熔体。

2. 成矿热液的REE分布特征

(1) 云英岩化、绢英岩化过程中REE的浓度变化 该矿床云英岩化、绢英岩化的主要特点是原岩的长石、黑云母被白云母、绢云母和石英交代,蚀变过程中副矿物锆石、磷灰石基本保持稳定。

两种蚀变过程中REE变化显著, δEu 负异常明显增大。由白云母、钾长石及斜长石的REE配分模型(D.H.Malderton,1980)及副矿物基本稳定的事实可以认为,蚀变产物不仅可以容纳原岩分解释放出的所有REE及部分Eu,并且如果热液本身携带三价REE进入体系,其还可以容纳。由于蚀变产物(图5中G、Se)相对于原岩(Q π)亏损全部或多数REE,可以推测引起原岩蚀变的热液一定具有较低的REE含量。

样品Eu亏损的原因可能是:①热液本身强烈亏损Eu,②热液本身并不一定亏损Eu,

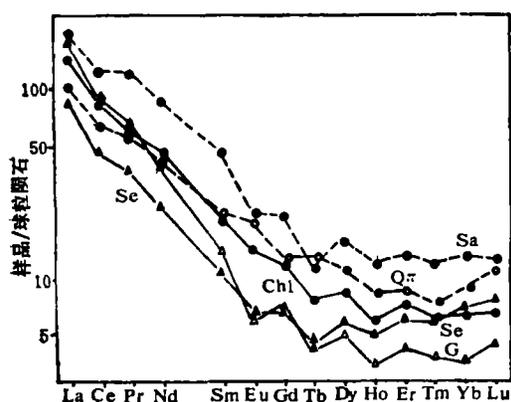


图5 莲花山矿区蚀变岩石REE配分模型及对比

G—云英岩化; Se—绢英岩化;
Chl—绿泥石化; Q π —石英斑岩;
Sa—绢云母砂岩

而是次生蚀变产物只能容纳原岩释放出的部分Eu,另一部分Eu则与三价REE多发生分离,并随热液带走。在后一情况下,热液中Eu应以Eu²⁺占优势,但热力学计算表明在云英岩化、绢英岩化的 $\log f_{O_2}$ -pH-T条件下,热液中Eu以Eu³⁺占优势,此时不可能发生大量Eu与三价REE发生分离,因此对Eu亏损的合理解释应是热液本身亏损Eu。

(2) 绿泥石—硫化物化过程中REE的浓度变化 矿床绿泥石—硫化物化的基本特点是绿泥石、硫化物交代原岩的长石、胶结物及早先形成的云母类矿物,此过程锆石基本稳定,磷灰石大大增加。

绿泥石化样品(图5中Chl)REE配分模型与原岩(Sa)显示出有意义的差别,前者比后者明显亏损REE。D.H.M.Alderton(1980)研究表明,绿泥石可从任何一种反应矿物中夺取HREE,其对LREE的容纳能力则视被蚀变矿物与绿泥石的量比而定。镜下研究表明,该样品中绿泥石主要交代原岩中长石、胶结物及早先形成的部分黑云母,因此其应能容纳全部甚至略多的LREE,故该蚀变过程中应有HREE富集和LREE基本不变或略增加;但绿泥石化样品的REE配分模型却与之不同,合理的解释应是热液本身具低的REE,特别是HREE。

热力学计算也表明,蚀变岩石的Eu亏损并非发生于矿物沉淀过程中,而是发生于热液产生过程中,因为在该蚀变过程的 $\log f_{O_2}$ -pH-T条件下热液中Eu仍以Eu³⁺占优势。

总之,蚀变岩石的REE浓度变化原因表明,成矿热液具低的REE含量及Eu亏损的特点。

3. 不同来源、不同条件下产生的岩浆热液REE配分模型的探讨

据R.T.Flynn和C.W.Burnham(1978)研究,REE在岩浆热液中主要以Cl络合物形式搬运,REE在含Cl的熔体和热液间的分配主

要取决于C1的克分子浓度和压力。C1的浓度效应是三价REE的分配系数与C1的克分子浓度的3次方成正比, Eu则与C1的5次方成正比, 压力效应是三价REE的分配系数随压力减小明显增大, Eu的分配系数与压力具相反的依赖关系。

莲花山钨矿床各成矿期的矿物流体包裹体组份分析表明, 热液富C1贫F, 因此可以认为成矿过程中REE呈C1络合物形式搬运。

因此, 以R. T. Flynn和C. W. Burnham (1978) 的实验为基础, 分别计算了在4kb条件下与石英闪长玢岩熔体平衡的热液的REE理论含量, 及在1.25kb和4kb条件下与花岗岩熔体平衡的热液中REE含量(这里取1.25kb是为了计算方便而假定的花岗岩熔体侵位析出热液时压力的上限值, 由于花岗岩结晶时 f_{H_2O} 为0.94kb, 因此计算结果对结论无影响), 结果见图6。可见只有来源于花岗岩熔体的热液才具有明显的 δEu 负异常, 因此认为莲花山钨矿床成矿岩浆热液来源于花岗岩熔体。

将蚀变成矿作用从早期到晚期产生的蚀变岩石的 δEu 的变化规律与图6对比, 可以认为蚀变成矿作用早期, 成矿热液来源可能较浅, 到晚期, 热液的来源可能更深,

莲花山钨矿区各火成岩体可分为两个系列, 即流纹岩—石英斑岩—石英闪长玢岩系列和花岗岩—花岗斑岩系列, 两者分别是同一源区两个不同部位多次部分熔融的产

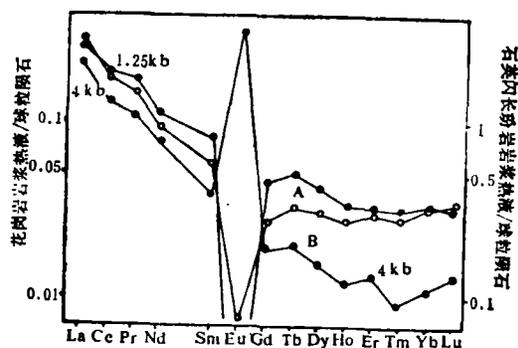


图6 计算在1.25Kb和4Kb条件下, 与花岗岩熔体平衡的热液(A)及在4Kb条件下与石英闪长玢岩熔体平衡的热液(B)的REE配分模型

物; 源岩主要矿物组合是长石+角闪石+黑云母+石英, 不同部位矿物量比有所不同; 源岩是以中酸性火山岩为主的火山沉积岩系; 成矿过程中岩浆热液主要来源于花岗岩熔体。

作者在野外工作中曾得到莲花山钨矿李正宏、朱译译及广东931地质队的大力协助, 谨致以衷心的感谢。

主要参考文献

- [1] C. J. Allegre & S. R. Hart: Trace Element in Igneous Petrology, 1st ed., Amsterdam-Oxford-New York, Elsevier Scientific Publishing Company, 1978, p. 1~21, 26~43
- [2] David. A. Clague et al: Journal of Petrology, 1982, V. 23, Part3, p. 447~504.
- [3] D. H. M. Alderton: Earth and Planetary Science Letters, 1980, V. 49, p. 149~165
- [4] R. T. Flynn et al: Geochim. Cosmochim. Acta, 1978, V. 42, p. 685~701

A Geochemical Study of Diagenetic and Minerogenetic

Rare Earth Elements in the Lianhuashan

W-deposit, Guangdong

Lei Xinyong Yue Shucang

In this mining district, rhyolite-quartz porphyry-quartz diorite porphyrite and granite-granite porphyry are the multiple partial melting products at two different parts of a same source rock. The source rock of igneous rocks is volcanic sedimentary rock series, mostly of intermediate acidity rocks. Ore-forming magmatic hydrothermal fluid was derived from granitic melt.