

杨金沟白钨矿床围岩蚀变及组分迁移规律研究

张汉成^{1,2}, 王京彬^{1,2}, 付水兴², 艾霞²

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 北京矿产地质研究院, 北京 100012)

[摘要] 文章以杨金沟白钨矿床主要赋矿蚀变围岩为研究对象, 通过对不同种类蚀变岩石中主要氧化物和成矿元素特别是 W、Mo 和 As 的迁移和富集特征进行详细分析, 结合近矿蚀变围岩稀土元素组成及其变化特征研究, 初步揭示了杨金沟白钨矿床中钨矿化富集、成矿流体演化与围岩蚀变和元素组分迁移的关系。

[关键词] 白钨矿床 围岩蚀变 组分迁移 杨金沟

[中图分类号] P618.67 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2006)05-0001-07

杨金沟白钨矿床位于吉林省珲春市东部, 矿区地理坐标: 东经 130°52'00" ~ 130°54'00", 北纬 43°06'45" ~ 43°10'30"。由吉林省有色地质勘查局 603 队于 2002 年发现, 现有的勘查成果显示该矿床具有大型以上远景规模。矿床主体部分产在下古生界五道沟群碎屑—火山沉积建造中, 矿床(体)空间产出严格受断裂破碎带控制, 与白钨矿化有关的围岩蚀变主要为硅化和碳酸盐化。文章重点分析了各类蚀变围岩的元素迁移和组分变化特征, 以期提高对该区热液蚀变与白钨矿化关系的认识, 并为区域钨矿资源勘查提供新的信息。

1 地质背景

杨金沟白钨矿床位于吉黑地槽褶皱系、延边晚地槽褶皱带东部(图 1)。区内出露地层主要为下古生界五道沟群, 系由古火山岩、碎屑沉积岩经区域动力变质作用形成的一套变质岩系, 自下而上分为三个岩性段: 第三岩性段以红柱石黑云母板岩、绢云绿泥片岩、粉砂质板岩夹碳质板岩为主; 第二岩性段以斜长角闪片岩、黑云母石英片岩、绢云母石英片岩为主; 第一岩性段以变质长石石英砂岩、变质流纹岩、绢云母石英片岩和黑云母石英片岩为主。

印支—燕山期, 受太平洋板块向中朝板块俯冲影响, 区内岩浆、构造活动频繁。其中, 海西晚期—印支—燕山早期斜长花岗岩(178Ma ~ 212Ma, 全岩 K-Ar 法, 六道沟斜长花岗岩^[1])、闪长岩大规模

就位, 并使五道沟群地层发生变形, 形成杨金沟向斜; 燕山早期仍有小规模岩浆活动(178Ma, 全岩 K-Ar 法, 杨金沟花岗闪长岩; 152Ma, 全岩 K-Ar 法, 闪长玢岩^[2]), 岩体呈岩枝(脉)状沿构造薄弱部位上侵, 使五道沟群地层再次遭受改造。

区域上规模最大的构造为东沟南北向褶皱断裂隆起带, 属区域 IV 级构造单元大北城—四道沟南北向褶皱断裂隆起带的一部分。矿区范围内断裂构造按走向可分为 SN 向及 NW 向 2 组, 分别控制了南部及北部矿段矿床(体)的空间产出, 其中 SN 向东沟压扭性断裂为区域性四道沟—春化—大北城断裂带的一部分, NW 向 F₁、F₂、F₃ 张性断裂为区域性新合—马滴达断裂带的次级断裂。

2 矿体对围岩的选择性及样品准备

杨金沟钨矿床钨矿石主要有石英脉型和细脉浸染型, 其中石英脉型由石英大脉(脉宽 > 10cm)和细脉(脉宽 1 ~ 10cm)组成, 粗粒白钨矿呈团块状、菊花状(粒径 0.5 ~ 5cm, 个别 > 10cm)不均匀散布于石英脉中; 细脉浸染型由细粒白钨矿(粒径 0.5 ~ 10mm)呈细脉状或星点状分布于蚀变围岩中。矿石矿物以白钨矿为主, 伴有少量金属硫化物(含量 < 3%), 主要有磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂、白铁矿、黄铜矿、铁闪锌矿、硫铜铋矿等; 脉石矿物有石英、黑云母、钠长石、磷灰石、绿泥石、方解石等。矿石具结晶、包裹、交代及填隙结构, 脉状、细脉浸染状及填隙状构造。

[收稿日期] 2005-12-23; **[修订日期]** 2006-02-18; **[责任编辑]** 曲丽莉。

[基金项目] 国家“973”项目(编号: 2001CB409806)资助。

[第一作者简介] 张汉成(1969年—), 男, 1991年毕业于桂林冶金地质学院, 获博士学位, 高级工程师, 现主要从事矿产勘查及研究工作。

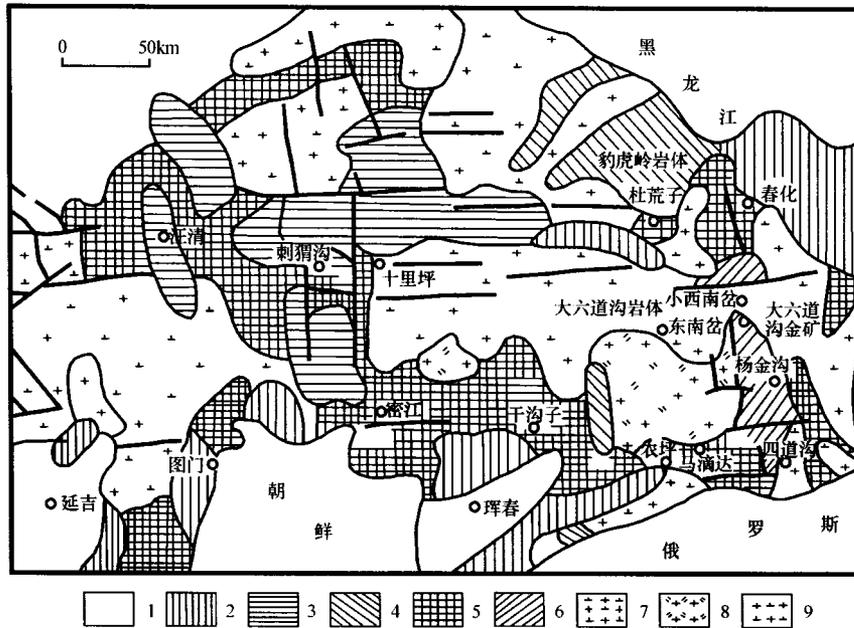


图 1 杨金沟区域地质简图

1—第四系;2—老第三纪砾岩、玄武岩;3—侏罗纪火山岩;4—三叠纪火山岩;5—二叠纪变质碎屑岩、变质火山岩;6—下古生界五道沟群变质碎屑岩、变质火山岩;7—海西期闪长岩、斜长花岗岩;8—印支期二长花岗岩;9—燕山期花岗岩、闪长岩

通常认为含矿围岩的岩性特点是控制钨矿物成分特征的决定性因素,产于钙质围岩内的钨矿床,其钨矿物呈白钨矿产出,而产于硅铝质围岩内的钨矿床,其钨矿物呈黑钨矿产出。但是钨矿物合成实验研究^[3-4]表明,在具体矿床中,钨以何种矿物沉淀,很大程度上取决于成矿流体中 Fe、Mn、Ca、Na、F、S、CO₂ 等组分的浓度,在成矿流体演化和发展过程中这些组分浓度的变化决定了成矿流体物理化学条件的变化,从而影响了钨矿物成分和产出特征,可见含矿围岩的岩性特征并不是决定钨矿床内钨矿物产出特征的决定性因素,更不是惟一因素。

通过对杨金沟矿区范围内坑探及钻孔资料统计分析(总计见矿 189 条),赋矿围岩依次为:斜长角闪片岩(见矿 108 条)、红柱石黑云母片岩(见矿 36 条)、蚀变闪长玢岩或闪长岩(见矿 21 条)、黑云母石英片岩(见矿 20 条)、绢云绿泥片岩(见矿 4 条)。可以看出杨金沟钨矿床赋矿围岩主要为五道沟群第二、三岩性段地层及蚀变印支晚期—燕山早期侵入岩脉。经野外及室内镜下观察,不同种类赋矿围岩蚀变主要有硅化、碳酸盐化、黑云母化、白云母化、阳起石化、绿帘石化等,其中与白钨矿化有关的蚀变主要有硅化和碳酸盐化。为此笔者选择不同种类围岩代表性区域未蚀变及近矿蚀变样品进行研究,采样位置及样品描述见表 1。

表 1 杨金沟白钨矿赋矿围岩采样位置及样品描述

样品编号	采样位置	样品描述
YL07	矿区—小西南岔公路	五道沟群二段斜长角闪片岩
ZK24-16	ZK24 孔 160m 处	五道沟群二段蚀变斜长角闪片岩
YL06	矿区—小西南岔公路	五道沟群二段黑云母石英片岩
ZK24-29	ZK24 孔 290m 处	五道沟群二段蚀变黑云母石英片岩
YL09	东沟	五道沟群三段红柱石黑云母片岩
ZK24-02	ZK24 孔 20m 处	五道沟群三段蚀变红柱石黑云母片岩
B5	南部矿段 PD1 坑道 244 ~ 245m 处	闪长玢岩
B3	南部矿段 PD1 坑道 178 ~ 179m 处	蚀变闪长玢岩

3 蚀变围岩物质组分变化

研究显示^[1,4-5],钨在地球历史演化中,逐渐向地壳分异富集,钨矿化与地壳演化及岩浆侵位活动密切相关,钨在地幔含量仅为 0.13×10^{-6} ,在地壳达 1.1×10^{-6} ,吉林东部汪清地区地幔岩中包体和寄主玄武岩中的钨含量分别为达到 0.5×10^{-6} 和 1.0×10^{-6} ,可是同处吉林东部地区的五道沟群中段地层钨丰度高达 10.31×10^{-6} ,据此可以认为五道

沟群地层是区内钨主要的矿源岩之一,钨成矿作用经历了漫长的演化和发展,伴随着印支—燕山早期岩浆不同规模的侵位活动,一方面,部分钨可以随岩浆热液流体直接沉淀下来,形成浸染状钨矿化;另一方面,中酸性岩浆活动亦可造成区域地热梯度不断增高,进而构成热液流体与容矿围岩的对流循环。热液流体可通过上述循环体系不断从围岩中萃取钨及挥发性组分,形成含矿热液流体,受上覆围岩承压作用的影响,含矿热液流体沿着构造的有利部位(如断

裂破碎带)形成石英脉带型白钨矿。

3.1 组分迁移

五道沟群第二、三岩性段地层及印支晚期—燕山早期侵入闪长玢岩的蚀变是热流体活动的结果。对不同种类蚀变围岩进行物质组成变化分析有助于了解杨金沟白钨矿床成矿流体系统特征及其成矿作用过程。对蚀变以及未蚀变斜长角闪片岩、黑云母石英片岩、红柱石黑云母片岩和闪长玢岩进行了物质成分分析,分析数据见表 2。

表 2 杨金沟白钨矿蚀变及未蚀变岩石测试结果

样品编号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	CO ₂	Total
YL07	52.09	1.84	14.50	2.64	10.14	6.94	4.66	0.24	4.65	0.18	0.36	0.11	99.37
ZK24-16	55.20	1.34	15.61	1.84	8.00	5.94	5.88	0.93	2.19	0.20	0.14	0.48	100.56
YL06	72.06	0.42	13.33	2.99	0.91	1.09	1.20	2.97	2.30	0.09	0.12	0.29	99.40
ZK24-29	59.91	0.67	14.09	0.72	2.16	3.65	1.60	4.39	1.38	0.15	0.06	8.71	100.04
YL09	61.03	0.69	17.06	2.64	1.96	0.27	1.20	3.53	1.63	0.10	0.03	6.87	100.31
ZK24-02	57.90	0.73	16.25	1.32	3.00	0.58	1.12	4.11	1.64	0.11	0.04	11.07	100.21
B5	52.19	0.83	17.39	0.77	3.98	5.16	2.46	2.52	2.83	0.23	0.08	8.11	99.66
B3	55.29	1.38	15.50	2.99	5.66	3.70	1.39	1.23	4.68	0.33	0.16	6.27	99.81

样品编号	Co	Ni	W	Sn	Bi	Mo	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Hg	Au	Ag	B	F	Sr	Ba	Rb	Mn
YL07	33.4	8.3	2.8	1.52	0.17	0.37	22.5	4	115	4	0.22	5	2.0	70	2	725	134	54	5	2772
ZK24-16	20.6	7.3	29.1	1.16	0.08	0.50	11.5	8	91	8	0.20	5	1	62	4	425	316	55	28	1089
YL06	7.5	12.1	5.5	4.00	0.17	0.36	7.6	20	205	3	0.32	5	0.8	62	28	531	154	635	94	918
ZK24-29	5.7	10.8	27.9	3.03	0.46	1.68	11.7	5	44	68	2.04	7	13.8	60	60	531	174	311	110	475
YL09	11.4	29.6	8.4	2.79	0.14	0.43	7.9	16	101	113	0.20	6	1.0	37	26	508	92	713	103	278
ZK24-02	11.6	28.0	119	4.79	1.38	1.29	20.0	21	40	2075	5.46	12	6.3	110	64	792	165	349	145	388
B5	15.7	21.2	2.9	0.80	0.08	0.38	9.4	5	36	5	5.22	11	0.8	30	90	425	359	318	71	583
B3	24.4	54.7	119	1.93	0.29	14.04	571.2	5474	6085	71	3.88	26	26.5	447	49	508	246	158	37	1319

注:①元素含量单位:主要元素为%,微量元素为 10^{-6} ,Au、Ag为 10^{-9} ;②分析单位:地质科学院廊坊物化探研究所(XRF1500/1700及ICP-MS);③样品编号说明见表1。

运用 Grant(1986)^[6]的计算方法来确定各蚀变岩石物质成分的迁移情况。

$$\Delta C = (C_i^F/C_i^A) \times C^A - C^F$$

式中 C_i^F 和 C_i^A 分别为未蚀变岩石和蚀变岩石惰性组分的含量, C^F 和 C^A 分别为未蚀变岩石与蚀变岩石某组分的含量值, ΔC 为蚀变岩石相对于未蚀变岩石某组分的迁移量。

选择 P_2O_5 作为不活泼组分,计算不同种类蚀变岩石组分迁移量,结果见表3和图2。

斜长角闪片岩:SiO₂、MgO、K₂O和CO₂等组分不同程度地带入,而Fe₂O₃、FeO、CaO和Na₂O等组分则不同程度地亏损。其中SiO₂富集与硅化有关,MgO富集与黑云母矿物形成有关,CO₂富集与碳酸盐化有关;K₂O带入而Na₂O带出,可能与钾长石化蚀变作用有关;Fe₂O₃、FeO带出,表明Fe²⁺大量进入成矿热液流体内;CaO带出,表明Ca²⁺大量进入成矿热液流体内参与成矿。

W、Mo、Pb、As、B、Sr、Ba、Rb等元素带入,尤其W和As富集明显,表明通过热液蚀变作用,成矿流体中上述金属离子发生迁移→沉淀,其中W元素富集与成矿流体中大量的W被固结在矿化围岩中有关,而As元素富集与毒砂、黄铁矿等金属硫化物形成有关;Co、Ni、Sn、Bi、Cu、Zn、Au、Ag、F、Mn等元素带出,表明上述金属离子进入到热液流体中参与成矿,其中F、Mn元素与W矿化关系密切且带出量相对较大,分别达-275.34和-1545.13。

黑云母石英片岩:FeO、CaO、MgO、K₂O和CO₂等组分不同程度地带入,而SiO₂、Fe₂O₃和Na₂O等组分则不同程度地亏损。其中CaO、CO₂富集与碳酸盐化有关,MgO富集与黑云母矿物形成有关;FeO增加Fe₂O₃减少,表明成矿环境为还原环境;K₂O带入而Na₂O带出,可能与钾长石化蚀变作用有关;SiO₂带出,表明该组分析出进入成矿热液流体,与石英脉形成有关。

表 3 杨金沟白钨矿蚀变岩石组分迁移量

样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	CO ₂	Co	Ni	W	Sn	Bi	Mo
斜长角闪片岩	2.86	-0.46	1.02	-0.73	-1.97	-0.92	1.12	0.63	-2.26	0.02	-0.20	0.34	-11.77	-0.95	24.11	-0.32	-0.08	0.11
黑云母石英片岩	-7.51	0.15	0.47	-1.41	0.77	1.58	0.24	0.88	-0.57	0.03	-0.04	5.21	-1.09	-0.83	13.89	-0.60	0.18	0.81
红柱石黑云母片岩	-2.66	0.03	-0.68	-1.11	0.88	0.26	-0.07	0.49	0.01	0.01	0.01	3.56	0.18	-1.30	93.98	1.69	1.06	0.73
闪长玢岩	2.19	0.39	-1.33	1.56	1.18	-1.03	-0.76	-0.91	1.30	0.07	0.06	-1.30	6.14	23.65	81.78	0.79	0.15	9.62

样品	Cu	Pb	Zn	As	Sb	Hg	Au	Ag	B	F	Sr	Ba	Rb	Mn
斜长角闪片岩	-10.04	3.87	-22.57	4.21	-0.02	0.00	-0.92	-7.35	2.01	-275.34	167.10	0.40	21.85	-1545.13
黑云母石英片岩	2.52	-9.24	-99.14	39.79	1.06	1.24	8.04	-1.24	19.66	0.00	12.43	-200.47	10.08	-273.87
红柱石黑云母片岩	10.19	4.64	-51.50	1660.06	4.45	5.08	4.49	61.78	32.20	240.60	62.20	-308.54	36.22	92.97
闪长玢岩	395.86	3853.39	4261.86	46.63	-0.94	10.57	18.11	293.80	-28.46	58.42	-79.40	-112.87	-23.95	518.36

组分迁移量单位:主要元素为%,微量元素为 10⁻⁶, Au、Ag 为 10⁻⁹。

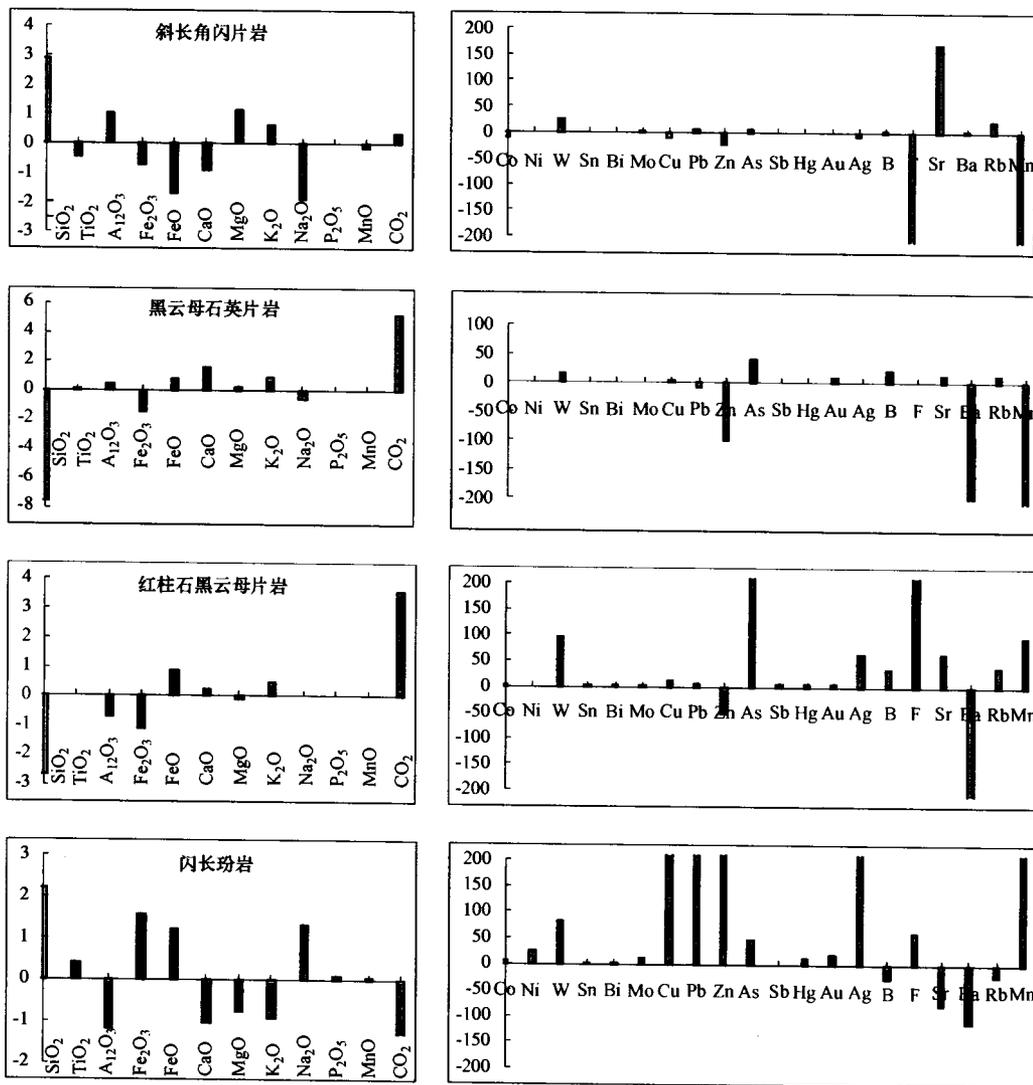


图 2 杨金沟地区不同类型蚀变岩石组分迁移量(单位同表 3)

W、Bi、Mo、Cu、As、B、Sr、Rb 等元素带入,尤其 W 和 As 富集明显,其中 W 元素富集与该元素被固结在矿化围岩中有关,而 As 元素富集与毒砂、黄铁矿等金属硫化物形成有关;Co、Ni、Sn、Pb、Zn、Ba、Mn 等元素带出,表明上述金属离子进入到热液流体中参与成矿,其中 Mn 元素与 W 矿化关系密切且带出量相对较大,达 -273.87。

红柱石黑云母片岩:FeO、CaO、K₂O、Na₂O 和 CO₂ 等组分不同程度地带入,而 SiO₂、Fe₂O₃ 和 MgO 等组分则不同程度地亏损。其中 CaO、CO₂ 富集与碳酸盐化有关,FeO 增加 Fe₂O₃ 减少,表明成矿环境为还原环境;SiO₂ 带出,表明该组分析出进入成矿热液流体,与石英脉形成有关。

W、Sn、Bi、Mo、Cu、Pb、As、B、F、Sr、Mn 等元素带

人,尤其 W 和 As 富集明显,其中 W 元素富集与该元素被固结在矿化围岩中有关,而 As 元素富集与毒砂、黄铁矿等金属硫化物形成有关。

闪长玢岩:SiO₂、Fe₂O₃、FeO、Na₂O 等组分不同程度地带入,而 CaO、MgO、K₂O 和 CO₂ 等组分则不同程度地亏损。其中 SiO₂ 富集与硅化有关,Na₂O 带入而 K₂O 带出,可能与钠长石化蚀变作用有关;CaO、CO₂ 带出,表明 Ca²⁺ 及 CO₃²⁻ 进入成矿热液流体内参与成矿。

Co、Ni、W、Sn、Bi、Mo、Cu、Pb、Zn、As、F、Mn 等元

素带入,其中 Co、Ni 元素富集可能暗示蚀变流体的深源性,W 元素富集与成矿流体中大量的 W 被固结在矿化围岩中有关,而 As 元素富集与毒砂、黄铁矿等金属硫化物形成有关。

3.2 稀土元素组成

REE 是热液活动的示踪剂,对近矿蚀变岩石稀土组成研究可以获得流体/岩石反应与流体演化信息。为此,作者对杨金沟区不同赋矿围岩进行了 REE 分析(表 4)。

表 4 杨金沟白钨矿床围岩稀土组成

样品编号	$\omega_B/10^{-6}$														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
YL07	11.81	26.44	3.78	17.13	4.72	1.56	5.32	1.01	6.08	1.30	3.81	0.59	3.46	0.50	32.17
ZK24-16	11.37	28.63	3.92	17.53	4.35	1.45	4.46	0.81	4.67	0.94	2.94	0.45	2.76	0.37	22.90
YL06	27.44	56.95	7.47	28.90	5.65	0.97	5.11	0.89	5.04	1.01	3.14	0.50	3.07	0.45	23.99
ZK24-29	28.77	64.15	8.08	30.94	5.86	1.11	5.27	0.89	5.00	1.04	3.16	0.48	3.01	0.44	23.15
YL09	29.50	72.69	9.57	38.29	7.78	1.32	7.15	1.23	7.12	1.49	4.51	0.76	4.64	0.68	32.66
ZK24-02	37.30	84.15	10.24	39.51	7.74	1.50	6.70	1.13	6.09	1.27	3.85	0.61	4.02	0.57	33.13
B5	13.06	30.12	3.89	16.03	3.22	0.94	2.89	0.46	2.42	0.47	1.31	0.21	1.24	0.19	10.10
B3	8.80	19.99	2.69	11.59	2.46	0.45	2.11	0.31	1.50	0.28	0.75	0.11	0.66	0.09	6.36

分析单位:地质科学院廊坊物化探研究所(ICP-MS);样品编号说明见表 1。

斜长角闪片岩:稀土总量较高且配分曲线呈右倾型,轻重稀土分异明显(图 3a)。从未蚀变岩石→蚀变岩石,ΣREE 含量降低变化为 $119.67 \times 10^{-6} \rightarrow 107.55 \times 10^{-6}$,LREE/HREE 比值变化为 $2.97 \rightarrow 3.86$,δEu 值变化为 $0.95 \rightarrow 1.00$ 。

黑云母石英片岩:稀土总量较高且配分曲线呈右倾型,轻重稀土强烈分异(图 3b)。从未蚀变岩石→蚀变岩石,ΣREE 含量变化为 $170.58 \times 10^{-6} \rightarrow 181.35 \times 10^{-6}$,LREE/HREE 比值变化为 $6.63 \rightarrow 7.20$,δEu 值变化为 $0.54 \rightarrow 0.60$ 。

红柱石黑云母片岩:稀土总量较高且配分曲线呈右倾型,轻重稀土强烈分异(图 3c)。从未蚀变岩石→蚀变岩石,ΣREE 含量变化为 $219.39 \times 10^{-6} \rightarrow 237.80 \times 10^{-6}$,LREE/HREE 比值变化为 $5.77 \rightarrow 7.45$,δEu 值变化为 $0.53 \rightarrow 0.62$ 。

闪长玢岩:稀土总量较高且配分曲线呈右倾型,轻重稀土强烈分异(图 3d)。从未蚀变岩石→蚀变岩石,ΣREE 含量变化为 $86.55 \times 10^{-6} \rightarrow 58.14 \times 10^{-6}$,LREE/HREE 比值变化为 $7.32 \rightarrow 7.91$,δEu 值变化为 $0.92 \rightarrow 0.59$ 。

4 讨论与结论

对比分析杨金沟钨矿床不同赋矿围岩物质组分迁移和稀土元素组成特征,可以看出:

1) W、Mo、As 元素在不同赋矿围岩中均显示富集特征且富集作用明显,可将上述元素列为杨金沟区白钨矿床原生地球化学异常的指示元素,指导该区地球化学勘查工作。

2) SiO₂ 在斜长角闪片岩内表现为带入而在黑云母石英片岩及红柱石黑云母片岩内表现为带出,表明通过水/岩作用,既有部分 SiO₂ 析出进入成矿热液流体内形成含矿石英脉,又有部分 SiO₂ 进入矿化围岩内构成硅化蚀变。

3) 总体来看,在斜长角闪片岩、黑云母石英片岩及红柱石黑云母片岩内 FeO 增加 Fe₂O₃ 减少,表明成矿环境为还原环境。CaO、CO₂ 带入,表明含矿热液流体除去形成白钨矿所消耗的 Ca²⁺ 外,尚有大量剩余 Ca²⁺ 进入不同矿化围岩,构成矿区强烈碳酸盐化蚀变。Higgins(1980)^[7] 提出 W 有可能在热液中呈碳酸盐—重碳酸盐络合物形式迁移,在具有高 CO₂ 分压的热液中,含有高浓度的碳酸根离子和重碳酸根离子,W 主要以 WO₄²⁻ 形式搬运,并且 W 的阳离子沉淀剂 Ca²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ 可以存在于溶液中与 W 一起迁移,此时不可能形成白钨矿沉淀,直至体系中 CO₂ 分压大幅度降低。杨金沟区白钨矿脉带受断裂破碎带控制,正是由于断裂破碎带中的压力释放使 CO₂ 逸出,造成碳酸根和重碳酸根分解,导致 WO₄²⁻ 与 Ca²⁺ 在适当物理、化学条件下沉

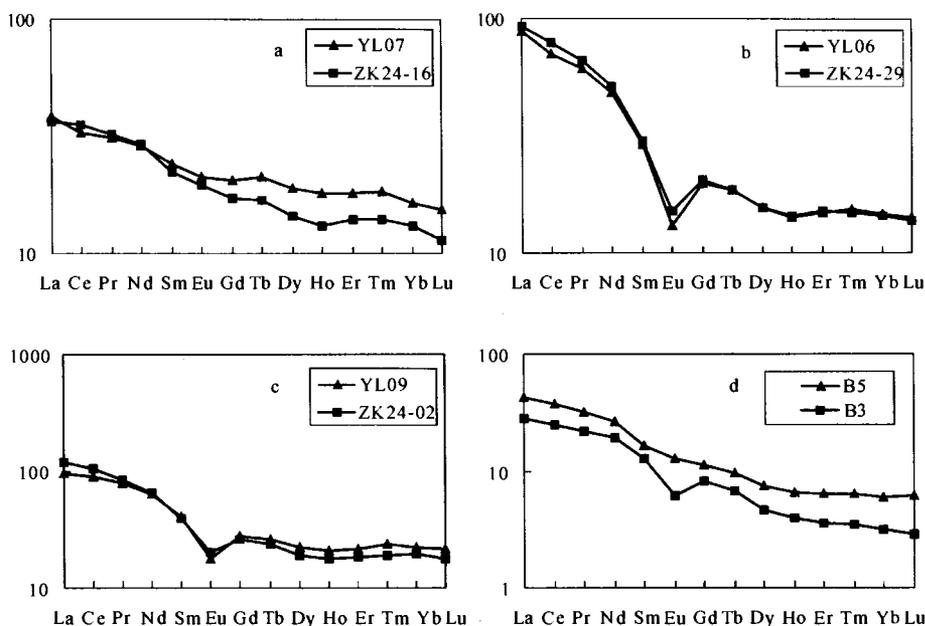


图3 杨金沟地区不同种类蚀变岩石稀土配分曲线

淀形成白钨矿。

4) 在华南地区广泛发育有白钨矿与萤石相伴生现象且二者成正消长关系,但杨金沟区不同赋矿围岩中 W、F 含量同步性并不明显,除物质组分迁移不明显外,野外及镜下也未见萤石矿物,可能暗示成矿流体温度较高,不利于萤石矿物的形成。

5) 亲硫元素 Cu、Pb、Zn、Au、Ag 在不同赋矿围岩中带入、带出规律并不明显,其主要原因是杨金沟区构造活动频繁,造成多阶段(期次)成矿作用的叠加,致使矿化蚀变围岩物质组分迁移的复杂化。

6) 闪长玢岩内 Co、Ni 元素富集可能暗示成矿热液流体具深源性特征。

7) 总体来看,不同种类蚀变围岩与其对应未蚀变岩石相比较具有类似的稀土配分模式,即伴随着蚀变作用发生,ΣREE 含量发生变化,在斜长角闪片岩、闪长玢岩中表现为亏损而在黑云母石英片岩、红柱石黑云母片岩中则表现为富集,此现象与已有的研究结果(Whitford, 1988; Patocka, 1987; Wood, 1990)^[8,9-10]相一致,暗示 REE 在水/岩反应过程中具有较大的活动性,特别是成矿热液流体中富含 F⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、CO₂、HPO₄²⁻、HS⁻、S²⁻、SO₄²⁻ 等离子时,REE 活动性更为明显,此外也暗示引起蚀变的热液流体在成因和来源上具有继承性及一致性。

8) 不同种类蚀变围岩与其对应未蚀变岩石相比较均存在 LREE 与 HREE 活动性差异,其中斜长角闪片岩、红柱石黑云母片岩及闪长玢岩的差异性

尤为明显。研究显示(Vocke, 1987; Michard, 1987; Shneider, 1988; Whitford, 1988; Whitney, 1998)^[8,11-14], 赋矿围岩受热液蚀变作用后,既有表现为 LREE 的优先活化,亦有 HREE 优先活化。就具体体系而言是 LREE 优先活化还是 HREE 优先活化则取决于原岩成分、流体的成分和性质以及蚀变矿物形成过程对 REE 的吸收等多方面因素。

9) 与对应未蚀变岩石相比较,不同种类蚀变岩石 Eu 表现为负异常且黑云母石英片岩和红柱石黑云母片岩 δEu 值相对增高。一些研究表明(Campbell, 1984; Sverjensky, 1984; Henderson, 1985; Bence, 1985; Michard, 1987; Oreskes, 1990)^[12,15-19], Eu 亏损或富集是因为热液蚀变造成的, Eu 能以三价或二价状态存在, Eu³⁺ 及 Eu²⁺ 均可以置换 Ca²⁺, 但是由于 Eu²⁺ 离子半径较大(1.25 × 10⁻¹⁰ m 或 1.33 × 10⁻¹⁰ m), 而 Ca²⁺ 的离子半径相对较小(1.08 × 10⁻¹⁰ ~ 1.26 × 10⁻¹⁰ m), 因此当溶液中 Eu²⁺ 浓度较高时,可引起白钨矿化蚀变岩石出现 δEu 值相对增高现象。另外 Eu²⁺ 显示强碱性,而白钨矿一般是在中性偏碱性环境中结晶生成的,因此当溶液中 Eu²⁺ 浓度维持较高水平时,对白钨矿形成过程中 Eu²⁺ 置换 Ca²⁺ 有利。

上述研究结果和成矿事实表明,杨金沟区白钨矿化经历了从早到晚由硅酸盐→氧化物(钨酸盐)→硫化物→碳酸盐的多阶段裂隙充填和演化,其成矿热液体系是一种富含 SiO₂、Ca²⁺、Fe²⁺、F⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、CO₂、HPO₄²⁻、HS⁻、S²⁻、SO₄²⁻ 等离子的成矿

流体,伴随着不同期次强烈构造活动的发生,成矿热液流体在中性偏碱性还原条件下结晶生成白钨矿,同时淋滤、交代不同种类赋矿围岩,致使矿化围岩物质组分发生强烈迁移,不同成矿阶段热液流体蚀变作用相互叠加,引起矿化蚀变围岩物质组分迁移复杂化。

野外工作得到吉林有色地勘局地质工作者的大力协助,室内测试得到地质科学院廊坊物化探研究所徐善法同志的热情帮助,并承蒙中国地质大学(北京)肖荣阁、李胜荣教授提出宝贵修改意见,在此一并表示衷心感谢!

[参考文献]

- [1] 时俊峰. 小西南岔金铜矿床地质特征及成因机制[J]. 贵金属地质, 1998, 7(4): 274 - 280.
- [2] 吴尚全. 通过砂金找原生金新途径的研究[R]. 吉林有色地质勘查局, 1990: 38 - 40.
- [3] 李兆麟. 实验地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1988: 144 - 153.
- [4] 刘英俊, 马东升. 钨的地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1987: 7 - 221.
- [5] 赫英, 岳可芬, 董振信, 等. 中国东部地幔岩中的钨含量及其意义[J]. 地球化学, 2003, 32(6): 561 - 565.
- [6] Grant J A. The isocon diagram - a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration [J]. *Econ. Geol.*, 1986, 81: 1976 - 1982.
- [7] Higgins N C. Fluid inclusion evidence for the transport of tungsten by carbonate complexes in hydrothermal solutions [J]. *Can. J. Earth Science*, 1980, 17: 823 - 830.
- [8] Whitford D J, Korsch M J, Porritt P M, et al. Rare earth element mobility around the volcanogenic polymetallic massive sulfide deposit at Que River, Tasmania, Australia [J]. *Chem. Geol.*, 1988, 68: 105 - 119.
- [9] Patocka F. The geochemistry of mafic metavolcanics: implications for the origin of the Devonian massive sulfide deposit at Zlate Hory, Czechoslovakia [J]. *Miner. Deposita*, 1987, 22: 144 - 150.
- [10] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare - earth elements and yttrium; 1. Review of available low - temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural water [J]. *Chem. Geol.*, 1990, 82: 159 - 186.
- [11] Vocke R D, Jr Hanson G N, Grunnenfelder M. Rare - earth element mobility in Rofna gneiss, Switzerland [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1987, 95: 145 - 154.
- [12] Michard A, Beaucarire C, Michard G. Uranium and rare - earth elements in CO₂ - rich waters from Vals - Les - Bains (France) [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1987, 51: 901 - 909.
- [13] Shneider H J, Ozgur N, Palacios C M. Relationship between alteration, rare - earth element distribution and mineralization of the Murgul copper deposit, northeastern Turkey [J]. *Econ. Geol.*, 1988, 83: 1238 - 1246.
- [14] Whitney P R, Olmsted J F. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: The Willsboro - Lewis wollastonite ores, New York, USA [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 2965 - 2977.
- [15] Campbell I H, Leshner 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.
- [16] Sverjensky D A. Europium equilibria in aqueous solution [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1984, 67: 70 - 78.
- [17] Henderson P. 稀土元素的某些晶体化学和地球化学性质[J]. 地质地球化学, 1985(增刊): 1 - 4.
- [18] Bence A E, Taylor B E. Rare - earth elements systematics of west Shasta metavolcanic rocks; petrogenesis and hydrothermal alteration [J]. *Econ. Geol.*, 1985, 80: 2164 - 2176.
- [19] Oreskes N, Einaudi T. Origin of rare - earth elements - enriched hematite breccias at the Olympic Dam Cu - U - Ag deposits, Roxby Downs, South Australia [J]. *Econ. Geol.*, 1990, 85: 1 - 28.

WALLROCK ALTERATION AND MASS TRANSFER REGULARITY IN THE YANGJINGOU SCHEELITE DEPOSIT

ZHANG Han - cheng^{1,2}, WANG Jing - bin^{1,2}, FU Shui - xing², AI Xia²

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640;

2. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012)

Abstract: Choosing main alteration wallrocks in Yangjingu scheelite deposit as the research object, migration and enrichment of major and trace elements especially W, Mo and As, and REE constitution and variation features were studied systematically. Relationship among W mineralized concentration, ore - forming fluid evolution, wallrock alteration and elements migration are preliminary revealed.

Key words: scheelite deposit, wallrock alteration, mass transfer, Yangjingu