铜陵凤凰山铜多金属矿磁铁矿 单矿物稀土元素特征研究

雷源保,赖健清,陈 随,安江华

(中南大学地球科学与信息物理学院,有色金属成矿预测教育部重点实验室,长沙 410083)

摘 要: 通过对铜陵凤凰山铜多金属矿不同部位的磁铁矿单矿物的稀土元素配分分析,发现从 矿体的底板经过中部到顶板,磁铁矿中稀土元素总量平均值不断升高,依次为 11.30×10^{-6} ,29.34 $\times 10^{-6}$ 和 86. 15×10^{-6} , $\delta(Eu)$ 平均值依次为 0.62,1.23 和 2.04。与超覆于矿体之上的花岗闪长岩 体和矿体下伏的围岩(灰岩)的稀土元素对比,认为矿体中稀土元素的来源为岩浆岩体和地层的不 同比例混合,反映了成矿物质的多来源。岩体与围岩没有明显的铕异常,说明早期成矿流体对铕 强烈的富集作用,且围岩中有机质造成氧化还原电位的降低。通过对 La/Sm - La 关系图和 Ce/ Yb - Eu/Yb 变异图的分析,推测本区的岩浆岩以部分熔融为主,成矿晚期存在分离结晶现象。 关键词: 稀土元素;磁铁矿;氧化还原电位;部分熔融;凤凰山铜矿;安徽省 中图分类号: P595;P618.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-1412(2011)04-0367-06

0 引言

凤凰山铜多金属矿床位于安徽省铜陵市东南 部,是铜陵地区最著名的七大夕卡岩矿床之一。该 矿床位于新屋里复式岩体的西部接触带,是凤凰山 矿田中规模最大的铜金多金属矿床。前人在此曾做 过大量的地质研究工作,开展了成矿预测,对矿床地 质特征、成矿条件和成矿作用有了较深入的认识,但 在矿床地球化学领域的研究还相对薄弱。本文结合 国家"十一五"科技支撑课题,在矿体中磁铁矿单矿 物的稀土元素地球化学的研究方面进行探索,讨论 矿床成矿物质的来源、成矿的物理化学环境以及岩 浆岩的演化特征,为矿床成因和形成环境方面的研 究提供新的思路。

1 矿区地质背景

凤凰山铜多金属矿位于长江中下游铜铁成矿带 的铜陵矿集区^[1]。大地构造位置属扬子板块与华北 板块结合部位,受区域性的扬子深大断裂控制。矿 区内出露的地层主要为下三叠统龙山组灰岩、南陵 湖组灰岩、以及中三叠统月山组白云质灰岩、白云 岩。矿区内构造发育,有轴线为 NE 方向的新屋里 复式向斜,断裂构造复杂,主要为与褶皱轴向平行的 NE 向断层,其次为一些晚期的 NW 向、NNW 向断 层。岩浆活动以燕山晚期的花岗闪长岩、石英二长 闪长斑岩侵入为主,主要有新屋里岩体及一些小型 脉岩。新屋里岩体沿 NE 向延伸的复式向斜核部侵 入,呈近等轴状,出露面积约 10 km²。围绕岩体分 布有凤凰山、江家冲、清水塘、仙人冲、铁山头和宝山 陶等铜矿床,共同构成凤凰山矿田(图 1)^[2]。

凤凰山矿床产于花岗闪长岩与中下三叠统不纯 碳酸盐岩的接触带,岩体超覆于地层之上,使碳酸盐 岩广泛变质形成大理岩及钙质夕卡岩。矿床的主要 类型为夕卡岩型,晚期叠加与石英二长闪长斑岩有 关的斑岩型矿化,主要矿石为磁铁矿、菱铁矿、黄铜 矿、斑铜矿等。发育的围岩蚀变有夕卡岩化、钾化、

收稿日期: 2010-07-01 **改回日期:** 2011-10-09

基金项目: 国家"十一五"科技支撑项目"铜陵地区危机铜矿山大比例尺定位预测技术开发"课题(编号:2006BAB01B07)和中南大学国家 创新性实验计划项目的资助。

作者简介: 雷源保(1988-),男,湖南承州人,硕士研究生,矿产普查与勘探专业。通信地址:湖南省长沙市中南大学校本部地学楼 409 室;邮政编码:410083;E-mail:haward2006@126.com

·通信作者: 赖健清(1964-),男,教授,博士,主要从事矿产普查与勘探教学和科研工作。E-mail: ljq@mail.csu.edu.cn





 Fig. 1
 Geological sketch of Fenghuangshan ore field

 1. 中三叠统月山组白云岩和白云质灰岩 2. 中下三叠统灰岩,局部钙质页岩、

 白云岩 3. 二叠系 4. 中上石炭统 5. 上泥盆统 6. 志留系 7. 花岗闪长岩 8. 花

 岗闪长斑岩 9. 石英二长闪长斑岩 10. 断层 11. 矿体或铁帽 12. 铜(金)矿床

石英绢云母化、泥化等。

2 研究方法

在岩石学研究中,稀土元素是一种化学性质比 较稳定的元素^[3],在地质作用中不易发生变化,其特 征能反映岩石形成的环境和物质来源。本文尝试利 用磁铁矿单矿物的稀土元素研究矿床成矿物质的来 源、成矿的物理化学环境以及岩体的形成过程。本 次工作在 II 号矿体的顶底板、矿体与围岩接触带上 及矿体中具有代表性的部位采集了含有磁铁矿的 16 个样,在室内进行磁铁矿单矿物的挑选,其纯度 可达 99%以上。将挑选出来的单矿物送到 澳实分析检测集团广州矿物实验室进行稀 土稀有金属熔化法质谱仪定量分析(ME-MS 81),获得磁铁矿单矿物稀土元素的质 量分数。各元素的检出限分别为:La,Ce,Y 元素为 0.5×10^{-6} ; Pr,Sm,Eu,Er,Yb 元素 为 0.03×10^{-6} ; Nd 元素为 0.1×10^{-6} ; Gd, Dy 元素为 0.05×10^{-6} ; Tb,Ho,Tm,Lu 元 素为 0.01×10^{-6} 。利用 Wakita 等人(1971) 提出的球粒陨石标准化数据进行标准化^[4], 并绘制了磁铁矿稀土元素配分模式图进行对 比分析,探讨成矿物质来源和成矿环境。通 过 La/Sm – La 关系图和 Ce/Yb – Eu/Yb 变异图研究岩体的形成过程。

3 磁铁矿单矿物稀土元素特征

矿床中的磁铁矿单矿物稀土元素组成、轻重 稀土元素比值、铕异常值等存在较大的变化(表 1)。 磁铁矿单矿物稀土总量 Σ REE 为 5.11×10⁻⁶ ~ 110.14×10⁻⁶,变化很大;轻重稀土的变化也较大, 轻稀土(LREE)变化范围为 4.16×10⁻⁶~99.25× 10⁻⁶,重稀土(HREE)变化范围为 0.71×10⁻⁶~ 10.17×10⁻⁶,轻重稀土比值(LREE/HREE,或 L/ H)=1.86~17.03,平均 8.75,为轻稀土富集型。 按照矿体的不同位置,采用 Wakita 等(1971)球粒陨 石标准化绘制了磁铁矿单矿物配分模式图(图 2)。 从矿体底板经中部到矿体顶板的 Σ REE平均值逐





Table 1 The related parameters and results of rare earth elements for magnetite monominerals,

					mag	matic r	ocks and	limest	one						
样号	矿体位置	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
FK-28	底板	11.6	3.1	0.32	1.2	0.21	0.16	0.2	0.04	0.21	0.04	0.1	0.01	0.09	0.02
FK-30	底板	18	7.7	0.86	2.9	0.5	0.42	0.48	0.07	0.38	0.07	0.21	0.02	0.17	0.03
08-F-09	底板	1.7	3.5	0.52	2.1	0.27	0.13	0.23	0.04	0.2	0.04	0.12	0.01	0.08	0.01
08-F-12	底板	8.3	4.8	0.52	1.9	0.44	0.34	0.42	0.06	0.38	0.07	0.21	0.01	0.21	0.02
08-F-29	底板	1.3	3	0.52	2.5	0.76	0.61	0.89	0.23	1.37	0.26	0.64	0.08	0.52	0.09
08-F-33	底板	24.4	3.8	0.47	1.5	0.29	0.1	0.31	0.05	0.35	0.07	0.22	0.01	0.31	0.04
FK-12	中部	1.2	14.4	1.28	3.9	0.58	0.2	0.72	0.09	0.6	0.12	0.34	0.05	0.42	0.05
FK-16	中部	5.1	2.5	0.36	1.9	0.47	0.21	0.33	0.06	0.45	0.1	0.35	0.03	0.33	0.05
FK-18	中部	1	10.7	1	3	0.5	0.04	0.46	0.08	0.3	0.08	0.21	0.01	0.21	0.03
FK-19	中部	2.8	1.5	0.2	0.9	0.26	0.11	0.19	0.04	0.25	0.06	0.13	0.01	0.14	0.02
FK-27	中部	26.3	43.5	5.65	21.7	4	1.36	3.25	0.46	2.48	0.42	1.31	0.18	1.27	0.16
08-F-22	中部	1.2	9.5	1.77	7.8	1.44	0.51	1.14	0.19	0.88	0.2	0.6	0.07	0.6	0.09
08-F-27	中部	4.9	10.7	1.57	6.5	1.58	0.77	1.28	0.22	1.34	0.26	0.84	0.1	0.83	0.1
08-F-40	中部	0.8	6.5	1.21	4.5	0.53	0.26	0.39	0.05	0.19	0.04	0.09	0.01	0.08	0.01
FK-13	顶板	1.8	29	3.03	9.7	1.73	0.36	1.67	0.28	1.63	0.34	1.11	0.19	1.32	0.17
08-F-13	顶板	0.5	44.2	4.58	15.4	2.61	0.51	2.6	0.41	2.48	0.53	1.73	0.28	1.88	0.26
76/116	岩体	37.35	74.5	7.85	30.3	5.81	1.51	4.26	0.55	3.32	0.62	1.77	0.28	1.89	0.23
142/106	岩体	43.84	75.1	8	30	5.53	1.44	4.53	0.65	3.7	0.71	2.14	0.35	2.08	0.29
Z-20	围岩	2.43	4.18	0.58	1.53	0.29	0.07	0.27	0.04	0.18	0.03	0.08	0.02	0.06	0.01
Z-22	围岩	2.95	5.18	0.72	2	0.4	0.08	0.29	0.05	0.23	0.05	0.1	0.02	0.08	0.01
样号	矿体位置	Y	LREE	HREE	ΣREE	L/H	LaN/YbN	ð(Eu)	ð(Ce)	CeN/YbN	LaN/LuN	Eu/Sm	Sm/Nd	Ce/Yb	
FK-28	底板	1.0	6.03	0.71	6.90	8.49	8.63	2.37	1.10	8.33	60.00	0.76	0.18	34.44	
FK-30	底板	2.1	17.06	1.43	18.91	11.93	19.41	2.61	0.77	10.95	170.00	0.84	0.17	45.29	
08-F-09	底板	1.0	7.39	0.73	8.25	10.12	8.09	1.57	1.06	10.58	100.00	0.48	0.13	43.75	
08-F-12	底板	1.8	10.46	1.38	12.18	7.58	8.63	2.41	0.84	5.53	140.00	0.77	0.23	22.86	
08-F-29	底板	7.4	7.58	4.08	12.27	1.86	1.00	2.28	0.99	1.39	8.89	0.80	0.30	5.77	
08-F-33	底板	1.5	7.86	1.36	9.32	5.78	3.76	1.02	0.91	2.96	45.00	0.34	0.19	12.26	
FK-12	中部	3.1	31.76	2.39	34.35	13.29	17.87	0.95	0.71	8.29	232.00	0.34	0.15	34.29	
FK-16	中部	2.3	6.93	1.70	8.84	4.08	3.33	1.56	0.69	1.83	34.00	0.45	0.25	7.58	
FK-18	中部	1.5	23.50	1.38	24.92	17.03	25.57	0.25	0.72	12.32	276.67	0.08	0.17	50.95	
FK-19	中部	1.3	4.16	0.84	5.11	4.95	6.01	1.46	0.60	2.59	65.00	0.42	0.29	10.71	
FK-27	中部	11.2	99.25	9.53	110.14	10.41	12.43	1.13	0.81	8.28	152.50	0.34	0.18	34.25	
08-F-22	中部	4.5	21.71	3.77	25.99	5.76	1.29	1.19	1.15	3.83	13.33	0.35	0.18	15.83	
08-F-27	中部	6.8	25.25	4.97	30.99	5.08	3.82	1.62	0.86	3.12	49.00	0.49	0.24	12.89	
08-F-40	中部	0.9	13.24	0.86	14.36	15.40	4.04	1.69	1.25	19.64	50.00	0.49	0.12	81.25	
FK-13	顶板	7.5	61.46	6.71	68.53	9.16	8.82	0.64	0.82	5.31	105.88	0.21	0.18	21.97	
08-F-13	顶板	11.7	93.09	10.17	103.77	9.15	9.05	0.60	0.84	5.68	101.15	0.20	0.17	23.51	
76/116	岩体	15.9	155.74	12.92	170.17	12.05	12.79	0.90	0.94	9.52	162.39	0.26	0.19	39.39	
142/106	岩体	18.9	162.47	14.45	178.36	11.24	13.64	0.86	0.85	8.73	151.17	0.26	0.18	36.10	
Z-20	围岩	0.97	9.01	0.70	9.78	12.87	24.57	0.71	0.77	15.79	220.91	0.22	0.19	65.31	
Z-22	围岩	1.12	11.25	0.83	12.15	13.64	24.79	0.65	0.78	16.26	226.92	0.19	0.20	67.27	

注:矿体底板、中部和顶板的样品均为磁铁矿单矿物数据,来源于澳实分析检测集团广州矿物实验室;样品 76/116 和 142/106 数据据彭省临 等(2003);样品 Z-20 和 Z-22 数据据周泰禧等(1996)。 Σ REE 和 HREE 均不包括 Y;L/H 为轻重稀土的比值。量的单位; $w_B/10^{-6}$ 。

渐升高,矿体底板(6 个样)的 $w(\sum \text{REE}) = 11.30 \times 10^{-6}$,中部(8 个样)的 $w(\sum \text{REE}) = 29.34 \times 10^{-6}$, 顶板(2 个样)的 $w(\sum \text{REE}) = 86.15 \times 10^{-6}$ 。 LREE/HREE 的平均值,矿体底板为 7.79,矿体中 部为 9.69,矿体顶板为 9.40。 $\delta(\text{Eu}) = 0.25 \sim 2.61$, 呈有规律性的变化,从矿体底板经中部到矿体顶板, $\delta(Eu)$ 平均值逐渐变小,矿体底板为 2.04,矿体中部 为 1.23,矿体顶板为 0.62,即铕从明显的正异常渐 变为负异常。 $\delta(Ce)$ 总体上存在较弱的负异常,平均 值为0.88,有几个样品存在较弱的正异常,但没有出 现一定的规律。部分样品铥元素出现负异常,还有 部分样品镧元素的质量分数偏低。

4 讨论

4.1 稀土元素总量变化反映成矿物质的多来源

从矿体的底板、中部至顶板,磁铁矿单矿物中稀 土元素的总量依次增加,平均值从 11.30×10⁻⁶ 增 至 86.15×10⁻⁶。由于岩体超覆地层之上,从矿体 底板到顶板反映了从接触带的外带到内带的空间关 系。与成矿有密切关系且超覆于矿体之上的侵入岩 体花岗闪长(斑)岩的稀土元素总量平均为 174.26 ×10⁻⁶, LREE/HREE 平均值为 11.65, 配分曲线如 图 3^[5];与矿体围岩同层位的区域地层中下三叠统 灰岩中稀土元素总量平均为 10.84×10^{-6} , LREE/ HREE 平均值为 11. 67^[6],其稀土元素配分曲线如 图 4。对比成矿岩体花岗闪长岩和地层碳酸盐岩的 稀土配分曲线和稀土元素总量可见,从矿体下伏地 层→矿体底板→矿体中部→矿体顶板→超覆岩体, 稀土元素配分曲线总体上比较相似,均为向右倾的 轻稀土富集型,而其总量则依次递增。换句话说,矿 体中稀土元素特征继承了岩体和围岩的特征,反映 了岩体和围岩的多重来源,从矿体底板到顶板,围岩 的组分减少,岩浆岩的组分增加,完全符合地球化学 规律。可见,矿区的成矿物质具有多来源的特点,既 有岩浆提供的成矿物质,又包含有围岩提供的成矿

物质,从矿体的底板到顶板构成了稀土元素的地球 化学分带,反映了地层与岩体物质不同比例的混合。 4.2 销异常的变化受氧化还原性质的影响

从矿体的底板到矿体的中部,再到矿体的顶板, 铕异常从显著的正异常逐渐变为显著的负异常,而 在岩体和围岩中,均无明显的异常,铕异常均为0.88 (图 2-图 4)。矿物和岩石的铕异常一般出现在 2 种情况下,即矿物沉淀的水溶液具有铕的异常富集, 或者水溶液中有呈 Eu²⁺的形式存在。矿物发生化 学沉淀时一般都是2价的铕比3价的铕优先进入矿 物的晶格,因此富 Eu 的水体或水溶液中 2 价铕的 出现与否是产生铕异常的主要控制因素[7]。氧逸度 的增大有利于 Eu²⁺ 转变为 Eu³⁺,致使进入矿物晶 格中的 Eu²⁺ 的含量降低,从而使 Eu 从正异常渐变 到无异常,甚至负异常^[8]。围岩和岩体均无铕异常, 说明成矿流体对铕具有富集作用,从而在矿体中形 成铕异常。由于围岩(灰岩)中可能存在较多的有机 质,使得其环境变得较为还原,氧逸度较低,相对于 岩体呈现较低的氧化还原电位。因此,从矿体底板 (靠近地层)至顶板(靠近岩体), 销由正异常变化为 负异常可能是由于地层中有机质降低了热液中的氧 化还原电位引起的,也反映了矿体不同部位成矿物 质来源的差异。靠近岩体一侧的磁铁矿中具有负的 铕异常,与岩体出现明显的差异,可能反映经历早期 正铕异常的磁铁矿结晶之后,残余溶液中呈现了负 铕异常,说明矿体中从远离岩体到靠近岩体的不同 部位,矿物的结晶存在有先后的顺序。





注:图中的第1组、第2组、第3组分别代表矿体底部、矿体中部、矿体顶部:图件采用路远发(2004)的 Geokit 软件制作[11]。

4.3 岩浆经历部分熔融和局部分离结晶

因为磁铁矿与岩浆处于一种平衡状态,所以磁 铁矿中微量元素的质量分数在量比角度上可以反映 岩浆的成因,利用稀土元素比值的方法可进行岩浆 成因的探讨。

在 La/Sm-La 关系图(图 5)中,样品点绝大部分 落在一条斜线上,只有矿体顶板的 2 个样品和中部的 1 个样品不在这一斜线上,大致呈一条水平线。根据 部分熔融过程表现为一条斜线,分离结晶表现为一条 水平线^[9],可以说明此区与成矿密切相关的岩浆岩, 其演化过程主要为部分熔融。而矿体顶板的样品却 大致成一条水平线,表明在岩浆演化的后期可能出现 了分离结晶。在 Ce/Yb-Eu/Yb 变异图^[10]上,如果 样品点有明显的线性关系,表明岩体的形成过程以混 合作用为主,如果不呈线性关系,则以分离结晶或部 分熔融为主。本区样品没有明显的线性关系(图 6), 表明本区岩浆具有部分熔融或分离结晶的特点。综 上所述,La/Sm-La 关系图和 Ce/Yb-Eu/Yb 变异 图说明本区的岩浆岩以部分熔融为主,成矿作用晚期 出现了局部的分离结晶特征。

5 **结论**

通过对磁铁矿单矿物和花岗闪长(斑)岩以及围 岩(灰岩)稀土元素的对比分析,得出以下结论:

(1)凤凰山铜(金)矿床的磁铁矿单矿物的稀土 元素为轻稀土富集型,与成矿岩体花岗闪长岩和地 层围岩的配分曲线非常相似,反映了成矿物质的继 承性。 (2)从围岩(灰岩)到矿体的底板、中部、顶板,再 到岩体,稀土元素总量依次增加,说明成矿物质是多 来源的,在矿体的不同部位存在不同的比例。

(3)从矿体的底板、中部到顶板,Eu异常从明显 的正异常渐变为明显的负异常,表明磁铁矿在成矿 过程中从岩体一侧到围岩一侧,氧逸度逐渐降低。

(4)通过对 La/Sm-La 关系图和 Ce/Yb-Eu/ Yb 变异图的分析,本区的岩浆岩以部分熔融为主, 成矿晚期出现局部分离结晶。

参考文献:

- [1] 常印佛,刘湘培,吴言昌. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京:
 地质出版社,1991:379-379.
- [2] 赖健清,Guoxiang Chi,彭省临,等. 安徽铜陵凤凰山铜(金)矿 床夕卡岩型与斑岩型复合成矿作用流体研究[J]. 矿床地质, 2006,25(增刊):271-274.
- [3] 刘英俊.元素地球化学[M].北京:科学出版社,1994:192-194.
- [4] Henderson P. 稀土元素地球化学[M]. 田丰施烺,译. 北京:
 地质出版社,1989:7-8.
- [5] 彭省临,刘亮明,赖健清,等.大型矿山接替资源勘查技术与示范[M].北京:地质出版社,2003:226-226.
- [6] 周泰禧,李彬贤,张巽,等.扬子地块北缘贵池地层区沉积地层的稀土元素组成及其地质意义[J].中国稀土学报,1996,14 (3):254-260.
- [7] MacRae N D, Nesbitt H W, Kronberg B I. Development of a positive Eu anomaly during diagenesis[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1992, 109:585-591.
- [8] 陈德潜,陈刚. 实用稀土元素地球化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1990:198-208.
- [9] Allegre C J. Minster J F. Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1978, 38(1):1-25.

- [10] Hart S R, Allegre C J. Trace element constraints on magma genesis[M] // Hargraves R B. Physics of magmatic processes. Princeton University, Press, 1980.
- [11] 路远发. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包 [J]. 地球化学,2004,33(5):459-464.

On characteristics of rare earth elements in magnetite monomineral from the Fenghuangshan copper polymetallic deposit, Tongling, Anhui LEI Yuan-bao, LAI Jian-qing, CHEN Sui, AN Jiang-hua

(Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals of Education Ministry, School of Geoscience and Environmental Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Analysis of REEs in magnetite monomineral from foot wall, through middle part to hanging wall of the Fenghuangshan copper polymetallic deposit shows increase of the averages of Σ REE in magnetite monomineral which are 11. 30×10^{-6} , 29. 34×10^{-6} and 86. 15×10^{-6} respectively with average δ Eu values varied from 0. 62, 1. 23 to 2. 04. Comparison of REE contents of the deposit with those of the overlying granodiorite and the underlying limestone indicates that REE content of orebodies are mixture of those of magnatic rocks and strata in different proportions and ore materials are multiple sources. No obvious Eu anomalies of the rockbodies and the wallrocks demostrates the strong enrichment of Eu in the early ore fluids, and lower redox potential caused by the organic matter in the wallrocks. Accoding to the variograms of La/Sm-La and Ce/Yb-Eu/Yb, we infer that the igneous rocks in this region are dominantly formed by partial melting and separative crystallization during late mineralizations.

Key Words: rare earth elements; magnetite; redox potential; partial melting; Fenghuangshan copper deposit; Anhui province