

文章编号:0258-7106(2004)03-0344-09

安徽铜陵矿集区海底喷流沉积体系的流体包裹体微量元素对比*

徐九华¹ 谢玉玲¹ 杨竹森² 蒙义峰² 曾普胜²

(1 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083; 2 中国地质科学院矿产资源研究所,北京 100037)

摘要 铜陵矿集区与铜-金(多金属)矿床有关的热液活动主要有两大体系,即与海西期海底喷流沉积有关的热液体系和与矽卡岩矿化有关的燕山期岩浆热液体系。查明这两类热液体系的流体包裹体特征对区域找矿和矿床成因研究都有实际意义。在包裹体岩相学研究基础上,应用 ICP-MS 技术和热爆提取方法,研究了新桥、冬瓜山、峙门口、铜官山、朝山等矿床具代表性的热液石英中流体包裹体的微量元素、稀土元素特征。结果表明,两类热液体系在流体包裹体特征上有较大的区别,在流体的微量元素和稀土元素特征方面也很不相同。海底喷流沉积体系的热液石英中流体包裹体与岩浆热液体系的相比,稀土总量较高, LREE/HREE 比值较大, δEu 不明显,且 $\text{Mo}/(\text{W} + \text{Sn})$ 比值较高,反映流体中成矿物质的深源特征; Ga/Tl、Rb/Cs 大, Zr/Hf 低,也不同于岩浆热液体系。

关键词 地球化学 海底喷流沉积 流体包裹体 ICP-MS 微量元素

中图分类号: P591; P599

文献标识码: A

现代海底热液作用及多金属硫化物矿床的发现 (Scott, 1985), 不仅引起了世界各国对具有重要经济价值的潜在金属资源战略上的关注, 而且使矿床地质学家对一些传统的成矿理论产生了质疑, 试图用现代海底正在发生的成矿作用现象来追溯古代块状硫化物矿床的成矿过程 (Sedwick et al., 1996; 侯增谦等, 1996; Kesler, 1997; Nutman et al., 1998; 别风雷等, 2000)。在控制海底热液成矿作用的诸多因素中, 热液和成矿物质的来源及循环模式是争论的焦点之一。本文试图运用日趋成熟的 ICP-MS 测定流体包裹体稀土元素的方法 (苏文超等, 1998), 以安徽铜陵矿集区典型的古海底块状硫化物矿床为例, 探讨该区海底喷流沉积体系中的稀土元素和微量元素特征, 为了解热液和成矿物质的来源提供依据。

1 地质背景及研究现状

铜陵矿集区位于中国长江中下游铁铜-金(多金属)大型成矿带内, 是中国重要的铜(金)矿床产地之一。该区铜-金(多金属)矿床主要分为两大类型, 即

产于石炭系黄龙组底部的层状铜(金、硫)矿床和与燕山期中酸性岩浆侵入活动有关的铜矿床(周涛发等, 2000a)。前者代表性的矿床有新桥、冬瓜山等铜-金-硫矿床。新桥大型铜金硫矿床位于铜陵-顺安东西向构造带的南侧, 舒家店背斜和大成山背斜倾没端的交汇处, 主矿体呈似层状产于上石炭统黄龙组下部白云岩中, 矿石类型以含铜黄铁矿及黄铁矿矿石为主。冬瓜山矿床也主要受黄龙组碳酸盐岩地层控制, 呈层状、似层状分布, 沿青山背斜轴部缓倾斜产出, 在主矿体周围和底部伴有脉状、网脉状-浸染状矿化。矿石类型主要为含铜磁铁矿型、含铜蛇纹岩型等。海西期(晚石炭世)喷流沉积成矿作用形成了层状铜(金、硫)矿床的主体。来自地质、地球化学流体包裹体的证据支持了这一观点(谢华光等, 1995; 周涛发等, 2000a; 2000b)。一些产于石炭系下伏地层中的网脉状矿化, 如冬瓜山、峙门口上泥盆统五通组石英(砂)岩中的硫化物石英脉, 被认为是海底喷流成矿作用形成的通道相的产物(杨竹森等, 2002; 曾普胜等, 2002)。也有文章认为该类矿床与海底喷流成矿作用无关(孟良义, 1996; 黄志诚, 1999)。

* 本文受国土资源部专项研究计划(编号:20010103)之项目二“铜陵矿集区三维蚀变填图与流体示踪研究”资助
第一作者简介 徐九华, 男, 1951年生, 博士, 教授(博导), 从事矿床地质、流体包裹体研究和教学。
收稿日期:2003-12-01; 改回日期:2004-03-18。张绮玲编辑。

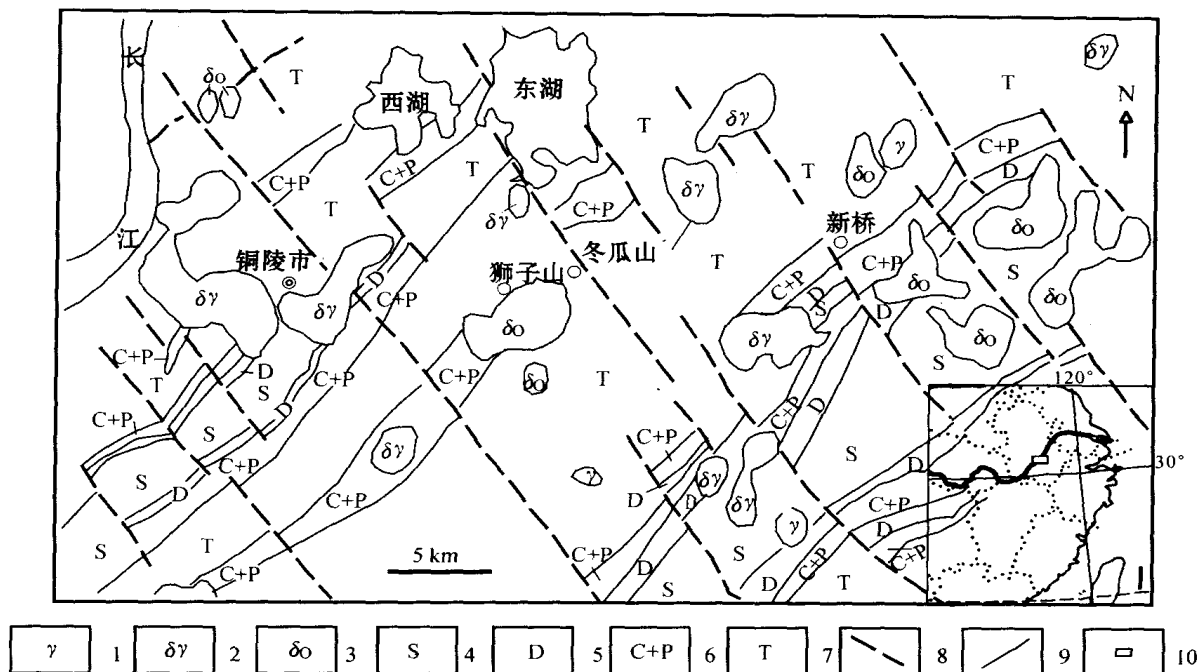


图 1 铜陵矿集区地质略图(据孙文珂等,1994 底图修绘)

1—花岗岩类; 2—酸-中性岩类; 3—中酸-中性岩类; 4—志留系; 5—泥盆系; 6—石炭系-二叠系; 7—三叠系;
8—断裂; 9—地质界线; 10—研究区

Fig.1 Sketch geological map of Tongling metallogenic province (after Sun et al., 1994)

1—Granites; 2—Granodiorites; 3—Diorites; 4—Silurian; 5—Devonian; 6—Carboniferous-Permian; 7—Triassic;
8—Fault; 9—Geological boundary; 10—Study area

与燕山期中酸性岩浆侵入活动有关的矿床包括铜官山、朝山等接触交代型矿床,对该类矿床的控矿因素、成矿物质来源、矿床成因等方面已积累了大量文献(常印佛等,1991;翟裕生等,1992;黄许陈等,1994;储国正等,1995;傅世昶,1999)。近年来提出了流体系统的观点(杨竹森等,2002;曾普胜等,2002),其中与层状铜(金、硫)矿床有关的流体系统为海西期海底喷流-热水沉积流体系统,与矽卡岩矿化有关的为燕山期岩浆热液流体系统。显然,系统的对比这两类流体地球化学特征对矿床成因研究和区域找矿有重要意义。

2 流体包裹体特征和测定方法

在层状铜-金-硫矿床和接触交代型矿床内的各种矿石中都有热液石英产出。显微镜观测和 Linkam 冷热台研究表明,这些石英中的流体包裹体类型繁多,反映了不同的流体体系特点。新桥铜金硫矿床的块状黄铁矿中的火焰状石英脉、角砾状黄铁矿的胶结石英,其原生包裹体类型主要为两相盐

水溶液包裹体,均一温度(t_h)为 222 ~ 303 °C。冬瓜山矿床泥盆系五通组石英(砂)岩中与硫化物共生的脉状石英,其原生包裹体类型主要有 3 种:两相盐水溶液包裹体($t_h = 212 \sim 360$ °C)、含 NaCl 子矿物的高盐度包裹体(t_h 为 303 ~ 348 °C, NaCl 子矿物消失温度 t_m 219.5 ~ 262 °C)和富 CO₂ 包裹体(t_h 为 328 ~ 465 °C)。峙门口块状硫化物下部的网脉状石英中包裹体非常小,主要为盐水溶液包裹体(t_h 为 174 ~ 215 °C)。铜官山矽卡岩内的晶洞石英或石英-硫化物期的脉石英,其中的盐水溶液包裹体均一温度为 231 ~ 298 °C。朝山金矿床石英硫化物期的石英包裹体以盐水溶液包裹体为主(t_h 299 ~ 406 °C),但 NaCl 子矿物的高盐度包裹体(t_h 277 ~ 417 °C, 其中 t_m 247 ~ 273 °C)和富 CO₂ 包裹体都有产出。从包裹体类型和均一温度来看,新桥和峙门口样品的包裹体类型较单一一些, t_h 较低些。

选择了代表性矿床的热液石英样品(表 1),应用热爆提取技术和电感耦合等离子质谱(ICP-MS)方法对包裹体中的微量元素(包括稀土元素)组成进行

表 1 进行流体包裹体微量元素研究的样品特征

Table 1 Characteristics of samples for studying trace elements of fluid inclusions

矿床类型及样号	产地	产出特征	原生包裹体特征
海底喷流沉积成因的层状矿床			
XQP-4	新桥硫铜金矿	含块状黄铁矿中的火焰状石英脉	t_h : A型, 238 ~ 303 °C
XQP-29	新桥硫铜金矿	角砾状黄铁矿中的石英脉	t_h : A型, 222 ~ 290 °C
DI 72-3	峙门口	块状硫化物下部的网脉状石英, $D_3 w / (C_2 h) P_1 g$	t_h : A型, 175 ~ 249.4 °C
DI 77-1	峙门口	块状硫化物下部的网脉状石英, $D_3 w / P_1 g$	
D875-52-9	冬瓜山 - 875 m 52 线	$D_3 w$ 石英岩中硫化物石英脉,	t_h : A型, 212 ~ 351 °C
D875-52-19-2	冬瓜山 - 875 m 52 线	$D_3 w$ 石英砂岩中辉钼矿石英脉	t_h : A型, 215 ~ 360 °C
接触交代型矿床			
TGS-4	铜官山铜矿	石英硫化物期的脉石英	t_h : A型, 245 ~ 298 °C
XI-12-2	铜官山铜矿	石榴石砂卡岩中的石英晶洞	t_h : A型, 231 ~ 278 °C
CI 20-19-4	朝山金矿	热液方解石-黄铁矿-石英脉中的中粗粒石英	t_h : A+C型, 299 ~ 406 °C (其中 A型, 329 ~ 406 °C)
CI 20-19-5	朝山金矿	热液方解石-黄铁矿-石英脉中的中粗粒石英	t_h : B型 277 ~ 417 °C (其中 t_m 247 ~ 273 °C)

t_h —均一温度; t_m —NaCl 子晶溶化温度; A型—气液两相盐水溶液包裹体; B型—含 NaCl 子晶的多相包裹体; C型—富 CO₂ 包裹体; $D_3 w$ —地层代号。测试仪器为 Linkam 公司的 THMS600 冷热台, 包裹体测定数从 10 至大于 20 不等。

了测定。所测石英样品 +60 ~ -40 目, 样重 5 g 左右, 样品纯度 > 99%。样品的预处理方法为: 在 100 °C 爆裂释放一次以消除次生包裹体的影响, 尔后在 500 °C 爆裂 15 min。爆裂的样品冷却后加 3 ml 含 Rh [$w(\text{Rh})$ 为 1×10^{-9}] 的 5% HNO₃ 溶液, 超声震荡 10 min, 离心, 溶液装入处理干净的小塑料瓶以备测定微量元素用。采用 ICP-MS 的方法, 对石英流体包裹体中的稀土元素进行了测试。测试在核工业地质测试研究中心进行, 实验仪器为 Finnigan MAT 生产的 ELEMENT 型等离子质谱仪, 分辨率 300, RF 功率 1.25 kW。其它实验条件为: 样品气流速 1.04 L/min, 辅助气流速 0.96 L/min, 冷却气流速 14.0 L/min, 分析室真空 6×10^{-6} Pa。实验仪器检出限为 $n \times 10^{-12} \sim 0.n \times 10^{-12}$, 同时采用膜去溶技术富集元素浓度, 数据精度可靠。包裹体中气液相成分分析在中科院地质与地球物理研究所进行, 气相成分分析仪器为日本真空技术株式会社的 RG202 四极质谱仪, 液相成分分析仪器为日本岛津公司的 HIC-6A 型离子色谱仪, 仪器重复测定的精密度均为 < 5% (朱和平等, 2001)。

3 实验结果和讨论

3.1 稀土元素特征

由 ICP-MS 测定的脉石英流体包裹体微量元素组成列于表 2。虽然许多研究表明石英中的稀土元素来自包裹体, 但是包裹体的热爆状况对稀土元素含量的影响是不可忽略的。根据对热爆后样品进行

人工重砂光薄片的镜下观测, 发现爆裂的包裹体主要为分布于石英颗粒表面的较大包裹体, 而位于样品颗粒内部的包裹体基本上没有爆裂。因此, 分析稀土元素特征时必须考虑到样品中爆裂的包裹体数量对测试的影响。利用四极质谱分析的包裹体水含量求得单位包裹体水的 REE 含量, 然后再用球粒陨石标准化 (表 2), 可消除这种影响。各种参数的特征分析如下。

(1) 不同流体体系的稀土元素总量差别很大。海底喷流热液体系的 ΣREE 显著大于岩浆热液体系 (接触交代)。经包裹体中水的校正和球粒陨石标准化的稀土元素配分模式图 (图 2) 中, 冬瓜山 (D875) 泥盆系五通组石英砂岩中硫化物石英脉、峙门口 (DI 72、DI 77) 块状硫化物下部的网脉状石英及新桥 (XQP) 块状黄铁矿中的火焰状石英的 REE 曲线均在上部位置, 而铜官山和朝山的 REE 曲线则位于下部。

(2) 石英流体包裹体的轻、重稀土分异程度差别也较大。冬瓜山、峙门口和新桥角砾状硫化物中石英的轻稀土 LREE 明显富集, $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ 为 7.69 ~ 69.99, $(\text{La} / \text{Yb})_N$ 为 5.73 ~ 852.9, 在 REE 配分模式图中, 分布曲线呈明显的右倾之势; 而铜官山和朝山的 $\Sigma \text{LREE} / \Sigma \text{HREE}$ 则为 2.54 ~ 7.12, $(\text{La} / \text{Yb})_N$ 为 0.92 ~ 4.79。

(3) 轻、重稀土内部分异程度很不同。新桥、铜官山的轻稀土分馏程度 $(\text{La} / \text{Sm})_N$ 大于重稀土的分馏程度 $(\text{Gd} / \text{Yb})_N$ 。而冬瓜山、峙门口的 $(\text{La} / \text{Sm})_N$ 小于 $(\text{Gd} / \text{Yb})_N$ 。总的来看, 喷流体系的轻稀土内部

表 2 铜陵地区各矿床中石英流体包裹体的稀土元素特征

Table 2 Characteristics of rare earth elements in fluid inclusions of quartz from various deposits, Tongling district

	XQP-4	XQP-29	TGS-4	XI-12-2	Cl 20-19-4	Cl 20-19-5	DI 72-3	DI 77-1	D875-52-9	D875-52-19-2
	$w_B/10^{-9}$									
La	9.991	27.752	0.110	0.958	0.891	0.242	3.412	610.091	25.634	15.948
Ce	20.856	50.149	0.192	1.413	1.869	0.435	9.785	1690.82	65.526	35.528
Pr	2.771	4.189	0.028	0.146	0.243	0.059	1.543	193.020	7.503	4.178
Nd	10.587	11.217	0.109	0.398	1.311	0.259	7.579	656.865	29.112	15.604
Sm	2.584	1.591	0.036	0.069	0.522	0.077	2.180	101.256	5.899	3.042
Eu	0.764	0.331	0.019	0.051	0.532	0.066	0.347	14.940	1.208	1.042
Gd	3.954	1.049	0.052	0.058	0.628	0.084	1.274	37.636	4.159	2.287
Tb	0.755	0.132	0.008	0.013	0.088	0.016	0.151	2.276	0.398	0.257
Dy	5.173	0.643	0.055	0.090	0.472	0.097	0.795	4.942	1.714	1.126
Ho	1.210	0.112	0.013	0.023	0.076	0.020	0.144	0.469	0.255	0.184
Er	3.510	0.289	0.037	0.082	0.185	0.070	0.404	0.793	0.582	0.414
Tm	0.562	0.046	0.005	0.016	0.024	0.017	0.056	0.087	0.072	0.054
Yb	4.026	0.293	0.018	0.119	0.144	0.155	0.353	0.425	0.440	0.308
Lu	0.619	0.045	0.005	0.027	0.026	0.034	0.053	0.050	0.061	0.042
ΣREE	67.36	97.84	0.687	3.46	7.01	1.63	28.08	3313.67	142.56	80.01
LREE/ HREE*	2.401	36.519	2.544	7.121	3.268	2.307	7.688	69.990	17.562	16.129
H ₂ O ₂ ·10 ⁻³	1.781	1.968	0.116	0.610	2.154	0.558	1.166	1.080	0.509	1.245
(流体/球粒陨石)	经包裹体水和球粒陨石元素丰度标准化($w_B/10^{-6}$)									
La	17.53	44.07	2.95	4.91	1.29	1.35	9.15	1765.70	157.27	40.03
Ce	12.46	27.11	1.76	2.47	0.92	0.83	8.93	1665.87	136.86	30.36
Pr	12.97	17.74	1.99	2.00	0.94	0.88	11.03	1489.68	122.75	27.97
Nd	9.91	9.50	1.56	1.09	1.01	0.77	10.84	1013.91	95.26	20.89
Sm	7.26	4.04	1.55	0.56	1.21	0.69	9.35	468.88	57.91	12.22
Eu	5.88	2.30	2.22	1.15	3.38	1.62	4.07	189.55	32.49	11.47
Gd	7.16	1.72	1.46	0.31	0.94	0.49	3.53	112.44	26.34	5.93
Tb	8.48	1.34	1.38	0.42	0.82	0.56	2.59	42.16	15.61	4.12
Dy	13.83	1.56	2.24	0.70	1.04	0.83	3.25	21.79	16.02	4.31
Ho	9.31	0.78	1.53	0.52	0.48	0.48	1.70	5.96	6.87	2.03
Er	9.38	0.70	1.53	0.64	0.41	0.60	1.65	3.50	5.44	1.59
Tm	9.57	0.70	1.35	0.78	0.33	0.93	1.46	2.43	4.27	1.31
Yb	11.90	0.78	0.84	1.03	0.35	1.47	1.60	2.07	4.54	1.30
Lu	11.21	0.74	1.33	1.40	0.38	1.96	1.47	1.49	3.85	1.09
(La/ Yb) _N *	1.47	56.25	3.53	4.79	3.66	0.92	5.73	852.90	34.61	30.79
(La/ Sm) _N *	2.42	10.90	1.90	8.73	1.07	1.96	0.98	3.77	2.72	3.28
(Gd/ Yb) _N *	0.60	2.19	1.74	0.30	2.67	0.33	2.21	54.31	5.80	4.56
δEu	0.82	0.80	1.48	2.65	3.14	2.75	0.63	0.65	0.77	1.26

注：由中国科学院地质与地球物理研究所和核工业部北京地质测试研究中心测试，测试人朱和平等；*：单位为1。

分异小，而岩浆热液体系的分异大；重稀土内部分异程度，在喷流体系和岩浆热液体系中相差不大。

(4) 海底喷流沉积体系的 δEu 异常不明显。虽然从数值上看，新桥、冬瓜山和峙门口的网状状硫化物石英脉表现为弱的 δEu 负异常，但在配分模式图中这种趋势不清晰。这一现象与 VHMS 矿床的 δEu 正异常有较大区别(别风雷等,2000)。铜官山和朝山的样品则表现为明显的 δEu 正异常(图 2)。

3.2 微量元素特征

对稀土元素之外的其他微量元素也考虑了爆裂

包裹体数量的影响，采用单位包裹体水的微量元素含量并用中国陆壳的元素丰度(黎彤,1988)对其进行标准化，获得的主要结果见表 3。

(1) 将表 3 中数据作成微量元素特征曲线图(图 3)，结果表明流体中富集的元素(标准化值大于 1)有 Mo、Cd、Sb，而大多数元素的标准值小于 1。因此不宜用它们比较两类流体体系的差别，而用元素之间的比值来探讨海底喷流沉积流体体系和岩浆热液体系的不同。

(2) Mo 不同于 W、Sn，为典型的深源元素(刘英

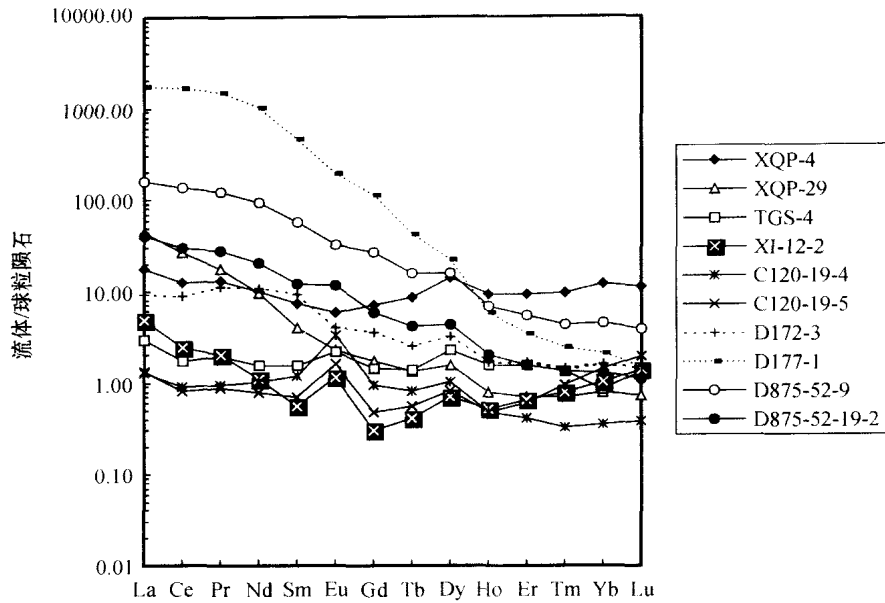


图2 铜陵地区矿床石英的流体包裹体稀土元素配分模式图

Fig.2 Chondrite-normalized REE patterns of fluid inclusions in quartz from various deposits, Tongling district

表3 铜陵地区各矿床石英中流体包裹体的微量元素特征(经中国陆壳元素丰度标准化)

Table 3 Characteristics of trace elements in fluid inclusions of quartz from various deposits, Tongling district (Normalized by element abundance of China Continental Crust)

流体/中国陆壳, /1	XQP-4	XQP-29	TGS-4	XI-12-2	C120-19-4	C120-19-5	D172-3	D177-1	D875-52-9	D875-52-19-2
Li	0.102	0.436	0.972	0.975	0.532	2.127	1.151	2.827	0.598	1.247
Be	0.110	0.073	0.249	0.077	0.014	0.000	0.038	0.123	0.167	0.098
Sc	0.297	0.081	0.001	0.0001	0.005	0.007	0.055	0.225	0.252	0.047
Ti	0.001	0.002	0.001	0.003	0.005	0.003	0.000	0.002	0.008	0.002
V	0.323	0.243	0.026	0.109	0.042	0.040	0.337	2.296	0.288	0.038
Cr	0.167	0.202	0.523	0.031	0.010	0.034	0.151	1.087	0.060	0.009
Co	0.465	0.094	5.726	0.273	0.039	0.330	0.118	3.620	13.359	0.638
Ni	0.362	0.294	6.810	0.026	0.0000	0.061	0.173	0.422	3.424	0.278
Ga	0.657	2.178	0.000	0.066	0.0000	0.397	0.786	1.618	0.103	0.180
Rb	0.243	0.186	0.259	0.206	0.873	0.350	0.078	0.397	0.654	0.449
Sr	0.046	0.067	0.261	0.482	0.776	0.236	0.306	7.901	1.872	1.045
Y	0.590	0.051	0.107	0.043	0.033	0.036	0.159	0.408	0.441	0.126
Zr	0.040	0.005	0.014	0.010	0.003	0.006	0.002	0.004	0.012	0.002
Nb	0.001	0.001	0.005	0.005	0.002	0.003	0.001	0.001	0.002	0.001
Mo	38.065	38.886	18.891	0.889	7.240	3.439	31.115	79.50	239.72	1092.8
Cd	58.151	240.76	22.45	6.365	40.585	49.934	9.286	7299.7	63.57	13.25
Sn	0.589	15.630	9.149	0.153	0.089	6.711	0.241	0.529	0.364	0.000
Sb	27.33	63.31	120.84	148.90	155.95	425.29	27.77	4436.8	880.80	7.045
Cs	0.588	0.329	13.480	5.808	29.016	12.190	0.518	1.804	5.399	5.473
Ba	0.044	0.016	0.020	0.145	0.104	0.044	0.016	2.657	0.122	0.211
Hf	0.129	0.028	0.030	0.030	0.015	0.017	0.008	0.019	0.050	0.012
Ta	0.008	0.013	0.145	0.061	0.014	0.106	0.010	0.056	0.072	0.018
W	0.401	4.363	0.636	0.474	8.175	0.218	0.093	0.458	3.487	2.076
Tl	2.640	2.446	302.379	1.474	4.704	3.194	25.044	21.888	3.859	2.059
Th	0.598	0.232	0.061	0.028	0.019	0.025	0.046	9.107	2.154	0.924
U	4.343	8.391	2.774	0.662	0.435	0.070	3.360	4.864	1.973	0.249
Mo/ W*	79.19	7.43	24.76	1.56	0.74	13.14	279.94	144.60	57.28	438.56
Rb/ Cs*	44.26	60.70	2.06	3.80	3.22	3.08	16.04	23.58	12.97	8.79
Zr/ Hf*	9.65	5.68	14.37	10.32	6.82	11.39	7.94	7.12	7.21	4.22
Ga/ Tl*	8.16	29.19	0.00	1.46	0.00	4.08	1.03	2.42	0.87	2.86
Nb/ Ta*	0.779	0.504	0.335	0.869	1.055	0.261	0.506	0.145	0.306	0.425
(Nb + Ta) / (W + Sn)*	0.016	0.001	0.017	0.228	0.005	0.017	0.044	0.068	0.033	0.018
Mo/ Sn*	31.54	1.21	1.01	2.84	39.71	0.25	63.10	73.29	321.26	1360332
Mo/ (W + Sn)*	22.56	1.04	0.97	1.01	0.72	0.25	51.49	48.64	48.61	438.42
(Co + Ni) / (Sr + Ba)*	0.605	0.350	2.967	0.024	0.002	0.074	0.062	0.020	0.456	0.043

注:委托中国科学院地质与地球物理研究所和核工业部北京地质测试研究中心测试,测试人朱和平等; *:单位为1。

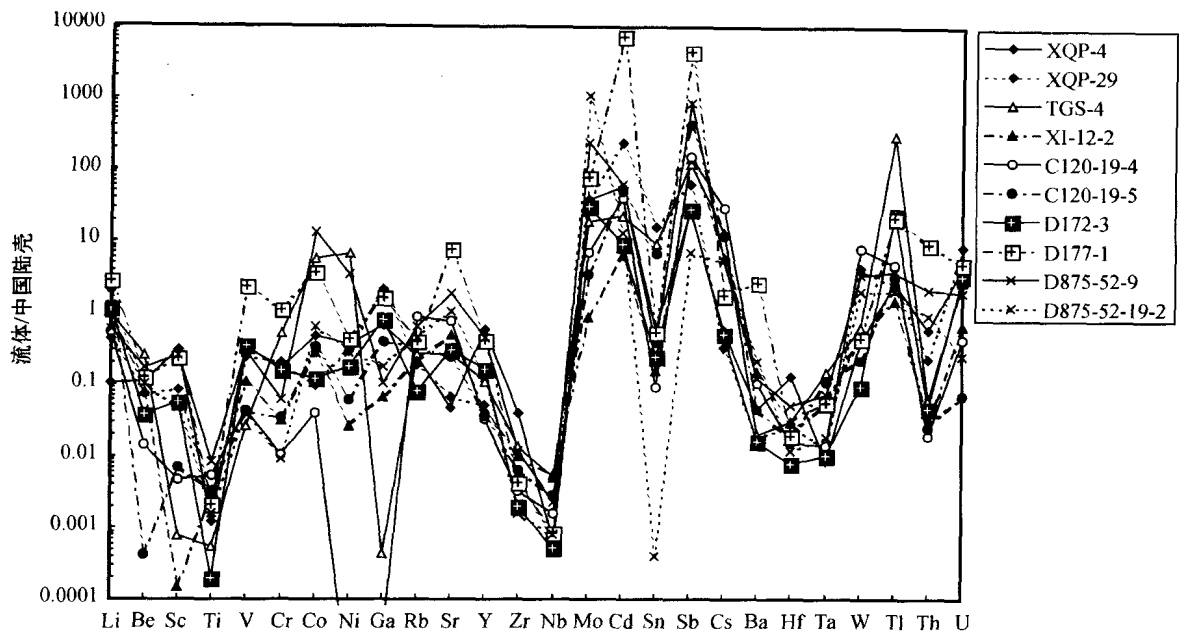


图 3 铜陵地区矿床石英中流体包裹体的微量元素特征曲线图

Fig.3 Characteristics of trace elements in fluid inclusions of quartz from various deposits, Tongling district

俊等,1987), Mo/(W + Sn) 比值可反映物质来源的深浅。地幔流体包裹体的微量元素研究表明, Mo 显著地富集于地幔流体中(徐九华等,2003)。若流体中 Mo/(W + Sn) 高,则指示成矿物质的深源特征。冬瓜山硫化物石英脉和峙门口网脉状石英具有很高的 Mo/(W + Sn) 比值,反映了海底喷流成矿作用深源热液的特征(图 4a)。朝山金矿方解石黄铁矿矿石中的中粗粒石英和铜官山石榴石矽卡岩的石英晶洞

的 Mo/(W + Sn) 比值较低,反映了岩浆热液演化的结果,因为石英硫化物期是与矽卡岩化有关的矿化晚期的产物。

(3) Ga 和 Tl 都是热液作用中低温下富集分散元素。Ga 常以类质同像存在于闪锌矿中,在 Pb-Zn、Cu-Zn 块状硫化物矿床的闪锌矿中富集,而 Tl 由于其大离子半径,表现出亲石和亲硫的双重特性,一方面与碱金属在早期阶段集中于含钾矿物中,另

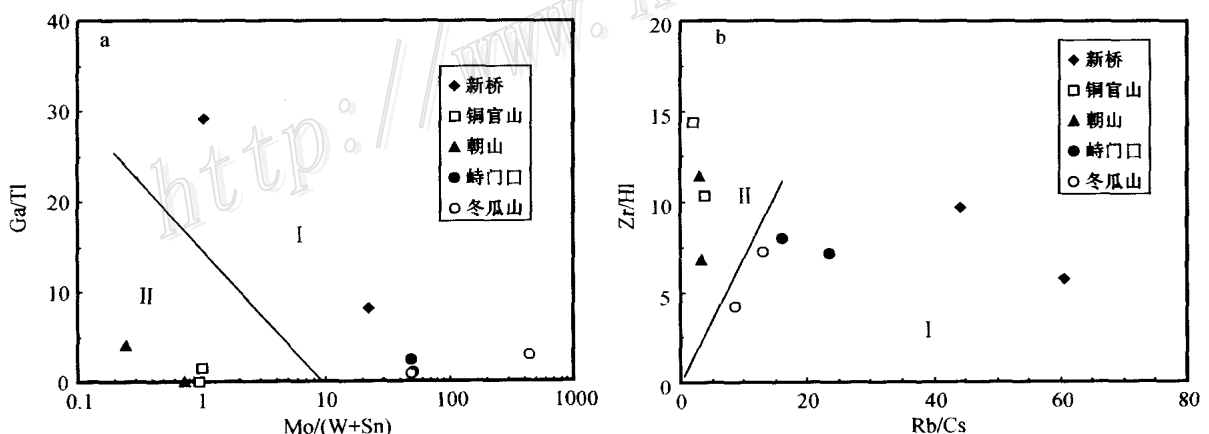


图 4 流体包裹体的微量元素比值特征

a. Mo/(W + Sn) - Ga/Tl 图; b. Zr/Hf - Rb/Cs 图(图中 I 为喷流沉积体系; II 为岩浆热液体系)

Fig.4 Diagrams showing characteristics of trace element ratios of fluid inclusions

a. Diagram of Mo/(W + Sn) - Ga/Tl; b. Diagram of Zr/Hf - Rb/Cs (I - Submarine exhalation-sedimentation system; II - Magmatic hydrothermal fluid system)

一方面在热液作用的 Fe、Pb、Cu、Bi 等硫化物中富集。因此, Ga/Tl 比值可以反映海底喷流块状硫化物矿床和矽卡岩-热液矿床流体中微量元素特征的区别。新桥硫铁矿床块状黄铁矿中火焰状石英脉, 角砾状黄铁矿中石英脉, 及冬瓜山硫化物石英脉和峙门口网脉状石英, 其中的包裹体中都不富集 Ga, 但 Ga/Tl 比值却比铜官山和朝山的对应值要高得多, 反映了两类流体体系的不同。

(4) Zr 和 Hf 都是稀有分散元素, 但它们在热液作用的性状上有差异, Zr 在气液作用早期富集, 而 Hf 则在晚期富集, 因此 Zr/Hf 比值在不同地质体中有差异。Rb 和 Cs 是与 K 密切共存的稀碱元素, Rb/Cs 比值从超基性岩到酸性岩急剧增加, 也是有意义的地球化学指示标志。将 Zr/Hf、Rb/Cs 比值综合作图, 两类热液体系明显分布在不同区域(图 4b)。代表岩浆热液体系的铜官山、朝山等矿床的脉石英 Zr/Hf 较大, 而 Rb/Cs 较小; 代表海底喷流热液体系的峙门口、新桥和冬瓜山硫化物矿床的 Zr/Hf 较小, 但 Rb/Cs 较大。

3.3 海底喷流沉积体系的流体特征

根据铜陵矿集区不同类型流体体系的包裹体气

液相成分分析结果作图⁹(图 5), 海底喷流沉积体系与岩浆热液体系有较大不同。新桥、冬瓜山、峙门口等样品分布在 $(K^+ + Na^+) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 较高而 $(F^- + Cl^-) / SO_4^{2-}$ 较低的范围, 即图 5 的右下方。而铜官山、朝山、马山等样品却分布在 $(K^+ + Na^+) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 较低而 $(F^- + Cl^-) / SO_4^{2-}$ 较高的范围。这与海水具有较高的 K^+ 、 Na^+ 和 SO_4^{2-} 而岩浆热液体系具有较高的挥发分 F^- 、 Cl^- 一致, 虽然海水中也具有 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 但与矽卡岩化有关的岩浆热液相比, 可能要低得多。

虽然从流体包裹体类型和均一温度来看, 所研究的两个热液体系的石英样品没有截然的差别, 但是从包裹体的稀土元素、微量元素特征和液相常量成分来看, 它们的差别还是比较明显的。

4 结论

(1) 与岩浆热液体系相比, 铜陵海底喷流沉积体系的热液石英中流体包裹体的 ΣREE 较高, LREE/HREE 较大, δEu 不明显。流体包裹体的稀土元素特征与液相成分特点相结合, 可以区分海底喷流沉积和岩浆热液这两类不同的热液体系。

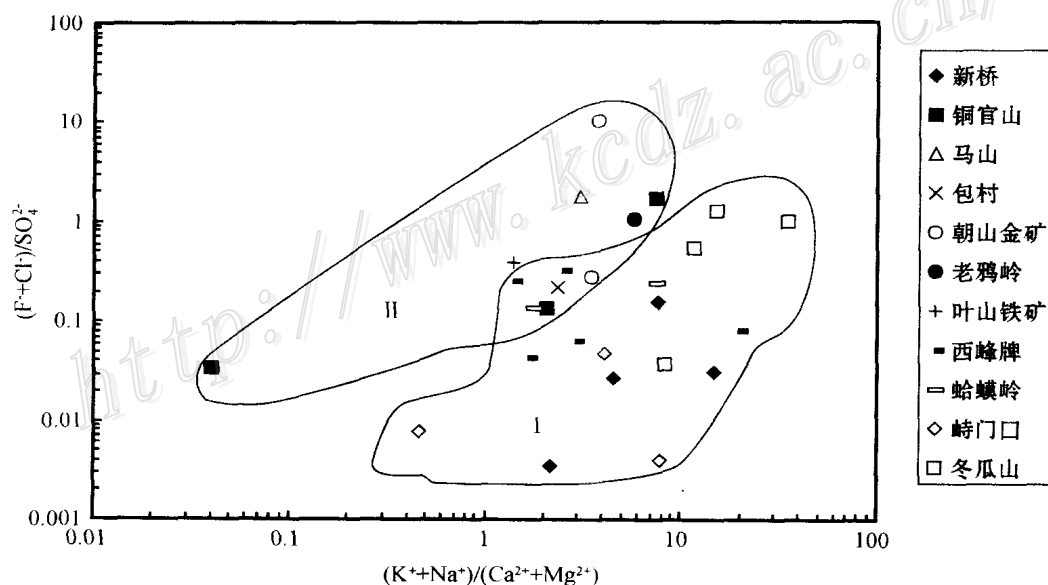


图 5 铜陵地区石英种包裹体液相成分 $(F^- + Cl^-) / SO_4^{2-}$ 、 $(K^+ + Na^+) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ 分布图

I —与喷流沉积有关的矿床; II —与岩浆热液有关的矿床

Fig. 5 Plot of $(F^- + Cl^-) / SO_4^{2-}$ versus $(K^+ + Na^+) / (Ca^{2+} + Mg^{2+})$ for aqueous phase of fluid inclusions in quartz from Tongling district

I —Deposits related to the submarine exhalation-sedimentation system; II —Deposits related to magmatic hydrothermal fluids

(2) 流体包裹体的微量元素特征表明, 铜陵矿集区海底喷流沉积体系具有较高的 $Mo/(W + Sn)$ 比值, 反映出流体中成矿物质的深源特征。海底喷流沉积体系还具有 Ga/Tl 高, Rb/Cs 大, 而 Zr/Hf 低的特点。

References

- Bie F L, Li S R, Hou Z Q, et al. 2000. Poly metallic sulfide deposits at modern sea floor: An overview [J]. *J. Chengdu Univ. Technology*, 27(4): 335 ~ 342 (in Chinese with English abstract).
- Chang Y F, Liu X P and Wu Y C. 1991. The copper-iron belt of the Middle and Lower reaches of the Yangtze River [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1 ~ 379 (in Chinese).
- Chu G Z, Huang X C and Zhang C H. 1995. Discussion on the ore-control factors in Tongling area, Anhui [J]. *Geology of Anhui*, 5(1): 47 ~ 58 (in Chinese with English abstract).
- Eastoe C J and Gustin M M. 1996. Volcanogenic massive sulfide deposits and anoxia in the Phanerozoic oceans [J]. *Ore Geology Review*, 10: 179 ~ 197.
- Fu S C. 1999. The geological characteristics and metallogenic prediction in Chaoshan gold deposit, Tongling [J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 14(2): 69 ~ 74.
- Hou Z Q and Mo X X. 1996. The present and future investigation of the modern sea floor hydrothermal processes and mineralization [J]. *Earth Science Frontiers*, 3(3-4): 263 ~ 273 (in Chinese with English abstract).
- Huang X C, Chu G Z, Zhou J, et al. 1994. A discussion on the resources of ore-forming material and ore-bearing fluid of the Tongling Area, Anhui [J]. *Geology of Anhui*, 4(3): 1 ~ 9 (in Chinese with English abstract).
- Huang Z C. 1999. Do there exist sea floor volcanic eruptive sediments in the Huanglong Formation, Tongling area, Anhui Province [J]. *China University*, 5(1): 110 ~ 112 (in Chinese with English abstract).
- Kesler S E. 1997. Metallogenic evolution of convergent margins: Selected ore deposit models [J]. *Ore Geology Review*, 12: 153 ~ 171.
- Li T and Ni S B. 1990. The abundances of chemical elements in the earth and its crust [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 1 ~ 136 (in Chinese with English abstract).
- Ling Q C and Liu C Q. 2002. The characteristics of ore-forming fluid of Dongguashan strata-bound skarn Cu deposit and its significance for deposit genesis [J]. *J. Jilin University (Earth Edition)*, 32(3): 219 ~ 224 (in Chinese with English abstract).
- Meng L Y. 1996. Stable isotope compositions of intrusion-type massive sulfide deposits [J]. *Chinese Science Bulletin*, 41(9): 808 ~ 810 (in Chinese).
- Nutman A P and Ehlers K. 1998. Evidence for multiple palaeoproterozoic thermal events and magmatism adjacent to the Broken Hill Pb-Zn-Ag orebody, Australia [J]. *Precambrian Research*, 90: 203 ~ 238.
- Scott S D. 1987. Sea-floor poly metallic sulfides: Scientific curiosities or mines of the future [J]. *NATO ASI series C*, 194: 277 ~ 300.
- Sedwick P and Stuben D. 1996. Chemistry of shallow submarine warm springs in an arc-volcanic setting: Vulcano Island, Aeolian Archipelago, Italy [J]. *Marine Chemistry*, 53(1-2): 147 ~ 161.
- Su W C, Qi L, Hu R Z, et al. 1998. ICP-MS analyses of REE in inclusions fluids [J]. *Chinese Science Bulletin*, 43(10): 1094 ~ 1098 (in Chinese).
- Sun W K, Ding P F, Chen Y M, et al. 1994. Synthesize methods of geological mapping and investigation for mineral resources [M]. Beijing: Geol. Publ. House. 185 ~ 216 (in Chinese).
- Xie H G, Wang W B and Li W D. 1995. The genesis and metallogenic epoch of Xinqiao Cu-S deposit, Anhui [J]. *Volcanology and Mineral Resources*, 16(2): 101 ~ 107 (in Chinese with English abstract).
- Xu J H, Xie Y L, Wang L J, et al. 2003. Trace elements in CO_2 fluid inclusions in mantle lherzolite [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 307 ~ 313 (in Chinese with English abstract).
- Yang Z S, Hou Z Q, Meng Y F, et al. 2002. Regional-scale fluid system and its mineralization in Tongling ore-cluster-area, Anhui [J]. *Mineral Deposits*, 21(Supp.): 1080 ~ 1082 (in Chinese).
- Zhai Y S, Yao S Z, Lin X D, et al. 1992. The copper-iron (gold) belt of the ore-forming law of the lower middle reaches of the Changjiang River [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).
- Zeng P S, Pei R F, Hou Z Q, et al. 2002. SEDEX-type massive sulfide deposits in Tongling Block, Anhui, China [J]. *Mineral Deposits*, 21(Supp.): 532 ~ 535 (in Chinese).
- Zhou T F, Yue S C, Yuan F, et al. 2000a. Two series of copper-gold deposits in the middle and lower reaches of the Yangtze River area (MLYRA) and the hydrogen, oxygen, sulfur and lead isotopes of their ore-forming hydrothermal systems [J]. *Science in China (Series D)*, 30(Supp.): 122 ~ 128 (in Chinese).
- Zhou T F and Yue S C. 2000b. Forming conditions and mechanism for the fluid ore forming system of the copper, gold deposits in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River area [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 36(5): 698 ~ 708 (in Chinese with English abstract).
- Zhu H P and Wang L J. 2001. Analysis of gas composition in fluid inclusions by quadrupole mass spectrometry [J]. *Science in China (Series D)*, 31(7): 586 ~ 590 (in Chinese).

附中文参考文献

- 别风雷, 李胜荣, 侯增谦, 等. 2000. 现代海底多金属硫化物矿床 [J]. *成都理工学院学报*, 27(4): 335 ~ 342.
- 常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带 [M]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 379.
- 储国正, 黄许陈, 张成火, 等. 1995. 安徽铜陵地区成矿控制因素的探讨 [J]. *安徽地质*, 5(1): 47 ~ 58.
- 傅世昶. 1999. 铜陵朝山金矿床成矿地质特征和成矿预测 [J]. *地质找矿论丛*, 14(2): 69 ~ 74.

- 侯增谦, 莫宣学. 1996. 现代海底热液成矿作用研究现状及发展方向[J]. 地学前缘, 3(3-4): 263~273.
- 黄许陈, 储国正, 周捷, 等. 1994. 安徽铜陵地区成矿物质和含矿流体来源问题的探讨[J]. 安徽地质, 4(3): 1~9.
- 黄志诚. 1999. 安徽铜陵新桥黄龙组沉积期海底火山喷发-沉积质疑[J]. 高校地质学报, 5(1): 110~112.
- 黎彤, 倪守斌. 1990. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京: 地质出版社.
- 凌其聪, 刘从强. 2002. 冬瓜山层控砂卡岩型铜矿床成矿流体特征及其成因意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 32(3): 219~224.
- 孟良义. 1996. 侵入型块状硫化物矿床的稳定同位素组成特征[J]. 科学通报, 41(9): 808~810.
- 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠, 等. 1998. 流体包裹体中稀土元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 科学通报, 43(10): 1094~1098.
- 孙文珂, 丁鹏飞, 陈员明, 等. 1994. 地质填图和矿产调查的综合方法[M]. 北京: 地质出版社. 185~216.
- 谢华光, 王文斌, 李文达. 1995. 安徽新桥铜硫矿床成矿时代及成矿物质来源[J]. 火山地质与矿产, 16(2): 101~107.
- 徐九华, 谢玉玲, 王丽君, 等. 2003. 地幔矿物中 CO₂ 流体包裹体的微量元素特征[J]. 岩石学报, 19(2): 307~313.
- 杨竹森, 侯增谦, 蒙义峰, 等. 2002. 安徽铜陵矿集区流体系统与成矿[J]. 矿床地质, 21(增刊): 1080~1082.
- 翟裕生, 姚书振, 林新多. 1992. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律[M]. 北京: 地质出版社.
- 曾普胜, 裴荣富, 侯增谦, 等. 2002. 安徽铜陵地块沉积-喷流块状硫化物矿床[J]. 矿床地质, 21(增刊): 532~535.
- 周涛发, 岳书昌, 袁峰, 等. 2000a. 长江中下游两个系列铜、金矿床及其成矿流体系统的氢、氧、硫、铅同位素研究[J]. 中国科学(D辑), 30(增刊): 122~128.
- 周涛发, 岳书昌. 2000b. 长江中下游铜、金矿床成矿流体系统的形成条件和机理研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 36(5): 698~708.
- 朱和平, 王莉娟. 2001. 四极质谱测定包裹体中的气相成分[J]. 中国科学(D辑), 31(7): 586~590.

Trace Elements in Fluid Inclusions of Submarine Exhalation-Sedimentation System in Tongling Metallogenic Province

Xu Jiuhua¹, Xie Yuling¹, Yang Zhusen², Meng Yifeng² and Zeng Pusheng²

(1 Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China, 2 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

Hydrothermal fluids related to copper-gold (poly-metallic) deposits in Tongling Metallogenic province can be classified into two types, i.e., fluids associated with Hercynian submarine exhalation-sedimentation and those related to skarn alteration during Yanshanian magmatic movement. Two systems are recognized on the basis of characteristics of fluid inclusions, especially those of trace elements and rare earth elements in fluid inclusions. With ICP-MS and heating-decryption techniques, the authors studied fluid inclusions in quartz samples from such deposits as Xinqiao, Dongguashan, Zhimenkou, Tongguanshan and Chaoshan so as to probe into rare earth elements and other trace elements. The results show that fluid inclusions in quartz of the submarine exhalation-sedimentation system have higher Σ REE, larger LREE/HREE than those of the magmatic hydrothermal system. The Eu anomaly is not clear in the submarine exhalation-sedimentation system. The Mo/(W+Sn) ratios are relatively high, indicating a deep source of ore materials in the submarine exhalation-sedimentation system. High Ga/Tl, large Rb/Cs and low Zr/Hf are also different from the corresponding values of the magmatic hydrothermal system.

Key words: geochemistry, submarine exhalation-sedimentation, fluid inclusions, ICP-MS, trace elements