

文章编号: 0258-7106(2013)06-1262-13

安徽马头斑岩型钼铜矿床蚀变带常量元素 迁移规律及其定量计算*

艾金彪^{1,2,3}, 马生明^{2,*}, 朱立新³, 席明杰², 樊连杰⁴, 胡兆鑫^{2,3}, 张燕⁵

(1 四川省冶金地质勘查院, 四川 成都 610051; 2 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
3 中国地质科学院, 北京 100037; 4 中国地质大学, 北京 100083; 5 江苏省有色金属华东地质勘查局
地球化学勘查与海洋地质调查研究院, 江苏 南京 210007)

摘要 文章对安徽马头斑岩型钼铜矿床花岗闪长斑岩体和粉砂岩在矿化蚀变过程中常量元素的迁移规律进行了探讨。马头矿床元素质量迁移计算结果表明, 在钼铜矿化蚀变过程中常量元素均发生不同程度的带入带出, 迁移规律明显。在花岗闪长斑岩中, 从钾化带、绢英岩化带到青磐岩化带, 均为带入的常量元素有 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 、 H_2O^+ , 而 Na_2O 明显带出, 说明矿化与去钠化、钾长石化等蚀变密切相关。在粉砂岩中, 蚀变岩明显带出的有 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 H_2O^+ 等, 而且黄铁辉钼矿化粉砂岩在常量元素的迁移程度远比青磐岩化粉砂岩大。马头矿床成矿系统质量变化定量计算结果表明, 花岗闪长斑岩和粉砂岩系统的质量变化整体上表现为净带入与净带出, 且净带出量大于净带入量, 因此马头矿床成矿系统总体上是净带出的, 即马头矿床钼铜矿化产出在元素总体负异常体系中。该项研究成果为揭示矿化蚀变过程中元素的作用机制提供了线索, 并且可能成为深部成矿潜力定量评价的有效途径之一。

关键词 地球化学; 斑岩型钼铜矿床; 常量元素; 定量计算; 迁移规律; 矿化蚀变; 带入带出; 马头
中图分类号: P618.41; P618.65 **文献标志码**: A

Major elements migration regularity and mass change quantification of alteration zones in Matou porphyry Mo-Cu deposit, Anhui Province

AI JinBiao^{1,2,3}, MA ShengMing², ZHU LiXin³, XI MingJie², FAN LianJie⁴,
HU ZhaoXin^{2,3} and ZHANG Yan⁵

(1 Sichuan Institute of Metallurgical Geology and Exploration, Chengdu 610051, Sichuan, China; 2 Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, Hebei, China; 3 Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4 China University of Geological Sciences, Beijing 100083, China; 5 Institute of Geochemical Exploration and Marine Geological Survey, East China Mineral Exploration and Development Bureau for Non-ferrous Metals, Nanjing 210007, Jiangsu, China)

Abstract

This paper investigated the migration regularity of major elements in the process of mineralized alteration for granodiorite porphyry and siltstone in the Matou porphyry Mo-Cu deposit of Anhui Province. The calculations of element mass migration show that the major elements experienced gains and losses in various degrees,

* 本文得到国土资源部公益性行业科研专项项目(编号: 201111008)的资助

第一作者简介 艾金彪, 男, 1987年生, 助理工程师, 从事矿产资源调查及评价工作。Email: aijb1987@163.com

** 通讯作者 马生明, 男, 1963年生, 博士, 教授级高工, 主要从事矿产勘查地球化学方法技术研究。Email: MSMIGGE@163.com

收稿日期 2013-04-13; 改回日期 2013-11-06。秦思婷编辑。

and the migration regularity was obvious in the processes of Mo-Cu mineralized alteration. In granodiorite porphyry, from potash alteration zone, sericitization zone to propylitization zone, the major elements showed gains of K_2O , CaO , SiO_2 , H_2O^+ ; and the obvious loss of Na_2O , indicating that mineralization was closely associated with de-albitization and K feldspathization. In siltstone, altered rocks were obviously depleted in Na_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , H_2O^+ , and the migration quantity of major elements in pyrite-molybdenum mineralization siltstone was larger than that in propylitization. Metallogenic system quantitative calculation results show that the quality change of the system of granodiorite porphyry and siltstone did not increase or decrease on the whole, and the amount of gain is higher than that of loss. It is held that it was purely gained in the whole metallogenic system and the mineralization of Mo-Cu was included in a negative anomalous system. The results obtained by the authors can provide evidence for quantitative evaluation of the prospecting potential of deep deposits, and may become an effective way for quantified evaluation of potential deep mineralization.

Key words: geochemistry, porphyry Mo-Cu deposit, major element, quantitative calculation, migration regularity, mineralized alteration, gain and loss, Matou

安徽池州位于长江中下游南岸,隶属于皖南地区,该区域钨-钼-铜-铅-锌矿化点较多(常印佛等,1991;翟裕生等,1992;吴言昌等,1999;周涛发等,2000;李曙光,2001;任云生等,2004),如池州地区的马头钼铜矿、高家傍钨矿、百丈岩钨钼矿、鸡头山钼钨矿等。前人对马头钼铜矿床成矿流体、地质特征、矿床成因、构造特征等方面进行了研究(宋国学等,2010;王伟华,2012;霍明宇,2012),对不同蚀变带内元素的迁移规律也有一定探讨(艾金彪等,2013)。

元素质量平衡方法已被广泛应用于解决岩石在地球化学开放体系中元素带入带出问题,同时,国内外的学者们都相应地提出了用于元素质量迁移计算的平衡方程,其中代表性的有 Gresens(1967)、Grant(1986)、O'Hara(1988)、周永章等(1994)、Macleane等(1997)和邓海琳等(1999)。常量元素的变化常作为定量表示原岩与蚀变岩元素带入和带出的总体强度,用于研究蚀变带元素的迁移(郑远川等,2010)。本文借鉴 Grant 元素质量平衡计算方法,从马头矿床成矿系统质量变化角度来研究,通过野外地质调查、钻孔岩芯观察、室内岩矿鉴定等基础工作,着重对该矿区蚀变带岩石类型的划开展不同蚀变岩中常量元素质量迁移规律的研究,并探讨了由常量元素质量迁移引起的成矿系统质量变化。

1 地质概况

安徽池州地区处于长江中下游南岸,区域构造上位于扬子板块北缘,下扬子凹陷与江南古陆之间

的过渡带上(图1)。区内主构造线方向为 NE 向,一系列 NE 向倒转背斜和向斜,以及 NE 向、NNE 向、近 EW 向和 NW 向断裂构成了本区的基本构造格局(唐永成等,1998)。本区地处长江中下游安庆-贵池成矿带,是长江中下游重要成矿带远景区之一(吕庆田,2007)。前人工作指出,安徽沿江地区地壳下存在一条平面上呈喇叭形的地幔隆起带。池州地区对应于南侧幔坡,地幔隆起,构造和岩浆活动活跃,成矿物质来源丰富,为地壳浅部成矿提供了十分有利的地质环境(董胜,2006)。本区盖层背斜的轴部、背向斜的转折部位、岩体顶部接触带、捕虏体周围以及蘑菇形岩体内等部位,都是较好的成矿构造区(高尔根等,2000)。

马头矿床位于安徽省长江南岸、池州市南约 28 km 贵池区的栗坑村北,近年来主要由有色金属华东有色地勘局开展深部找矿工作,并已论证该矿是具有进一步扩大储量的中-大型斑岩型钼铜矿床。有学者研究认为该矿床是剥蚀程度较浅、具有较大找矿远景的斑岩型矿床(宋国学等,2010)。马头矿床区域构造上位于七都复背斜与贵池复向斜的邻近处,即为灌口向斜的北东段南东翼,高坦断裂在其东南部通过。区内地层自太古界至新生界均有出露,褶皱与断裂构造发育,印支期和燕山期岩浆活动强烈。出露地层为志留系高家边组、坟头组、茅山组、泥盆系五通组及第四系,其中坟头组分布于矿区中部,岩性为灰色、灰黄褐色,中厚层到厚层状粉砂岩夹砂质页岩,为容矿围岩。区内发育的岩体主要有下冲、桐坑及栗子坑 3 个小岩株,均为花岗闪长斑岩,另外,区内出露花岗斑岩脉及辉绿岩脉(图2),

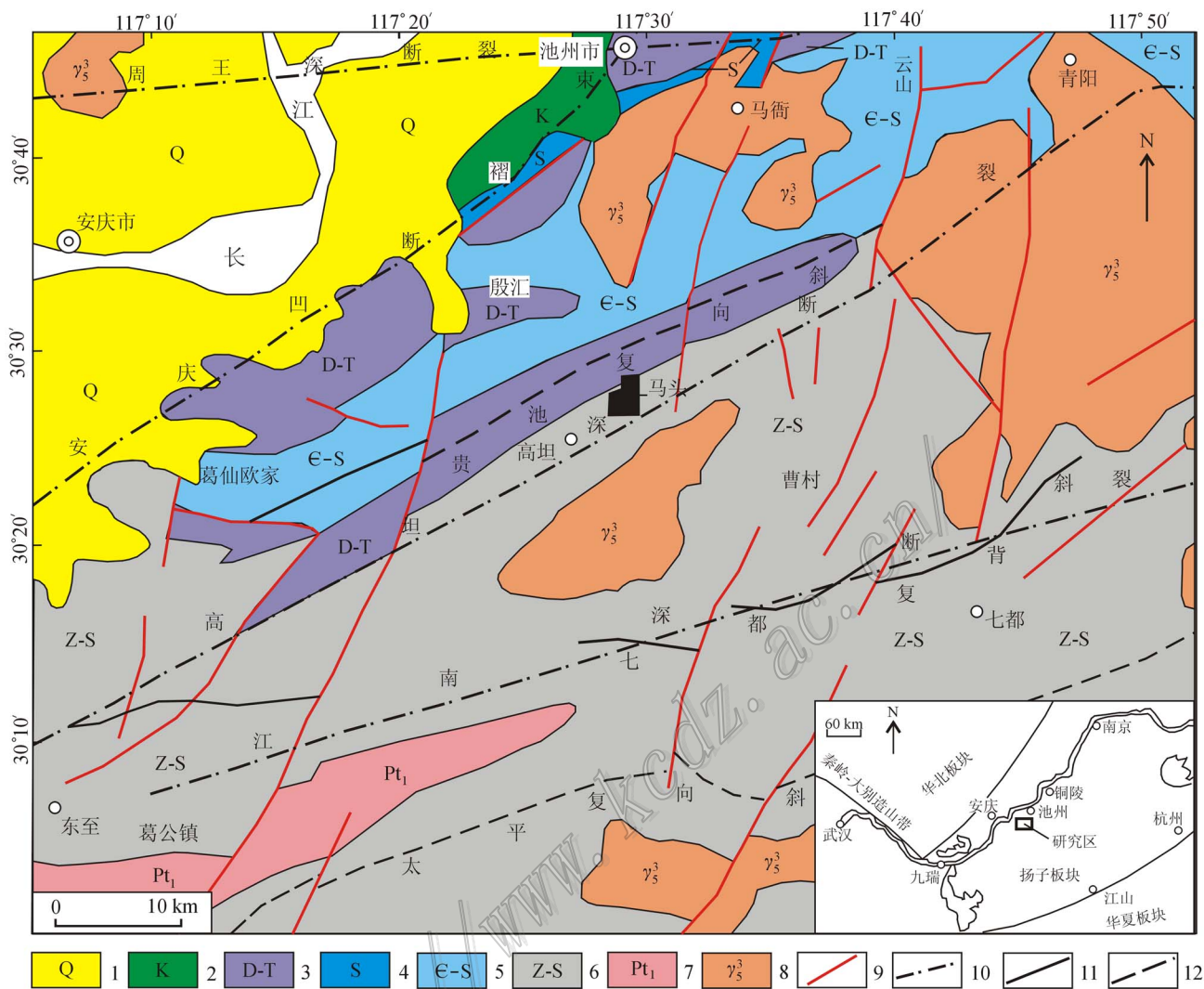


图1 安徽池州地区区域地质图(据董胜,2006;宋国学等,2010)

1—第四系;2—白垩系;3—泥盆系—三叠系;4—志留系;5—寒武系—志留纪;6—震旦系—志留系;7—元古界;8—燕山期花岗岩;
9—断层;10—深大断裂;11—背斜轴;12—向斜轴

Fig. 1 Geological map of Chizhou area, southern Anhui Province (after Dong, 2006; Song et al., 2010)

1—Quaternary; 2—Cretaceous; 3—Devonian-Triassic; 4—Silurian; 5—Cambrian-Silurian; 6—Sinian-Silurian; 7—Proterozoic; 8—Granite of Yanshanian period; 9—Fault; 10—Deep fault; 11—Anticline axis; 12—Syncline axis

据推测呈岩株状产出的岩体侵入于断裂的交汇部位。

目前马头钼铜矿勘查情况和已有资料表明,马头矿床钼、铜矿化受花岗闪长斑岩体控制,岩浆热液活动使斑岩体及其围岩发生不同程度的蚀变,主要蚀变类型有硅化、绢云母化、钾化、绿泥石化、碳酸盐化等。钾化带主要发育于花岗闪长斑岩内部,绢英岩化带主要发育在花岗闪长斑岩岩体与粉砂岩地层的接触带附近,而青磐岩化带则主要在粉砂岩地层中发育,其中钼、铜矿化主要赋存在绢英岩化带内(图3)。

2 样品的采集及测试

本次研究的样品均产自马头矿区下冲矿段9号典型勘探线ZK901、ZK902、ZK904、ZK909四个钻孔(图3),采用连续拣块的方式系统采样,采集花岗闪长斑岩和粉砂岩岩石样品243件,平均采样间隔10m。考虑到马头钼铜矿床中不同的岩石类型、矿化蚀变以及空间分布等因素,共挑选出符合要求的样品239件,并将样品按蚀变类型或矿化程度等的不同,

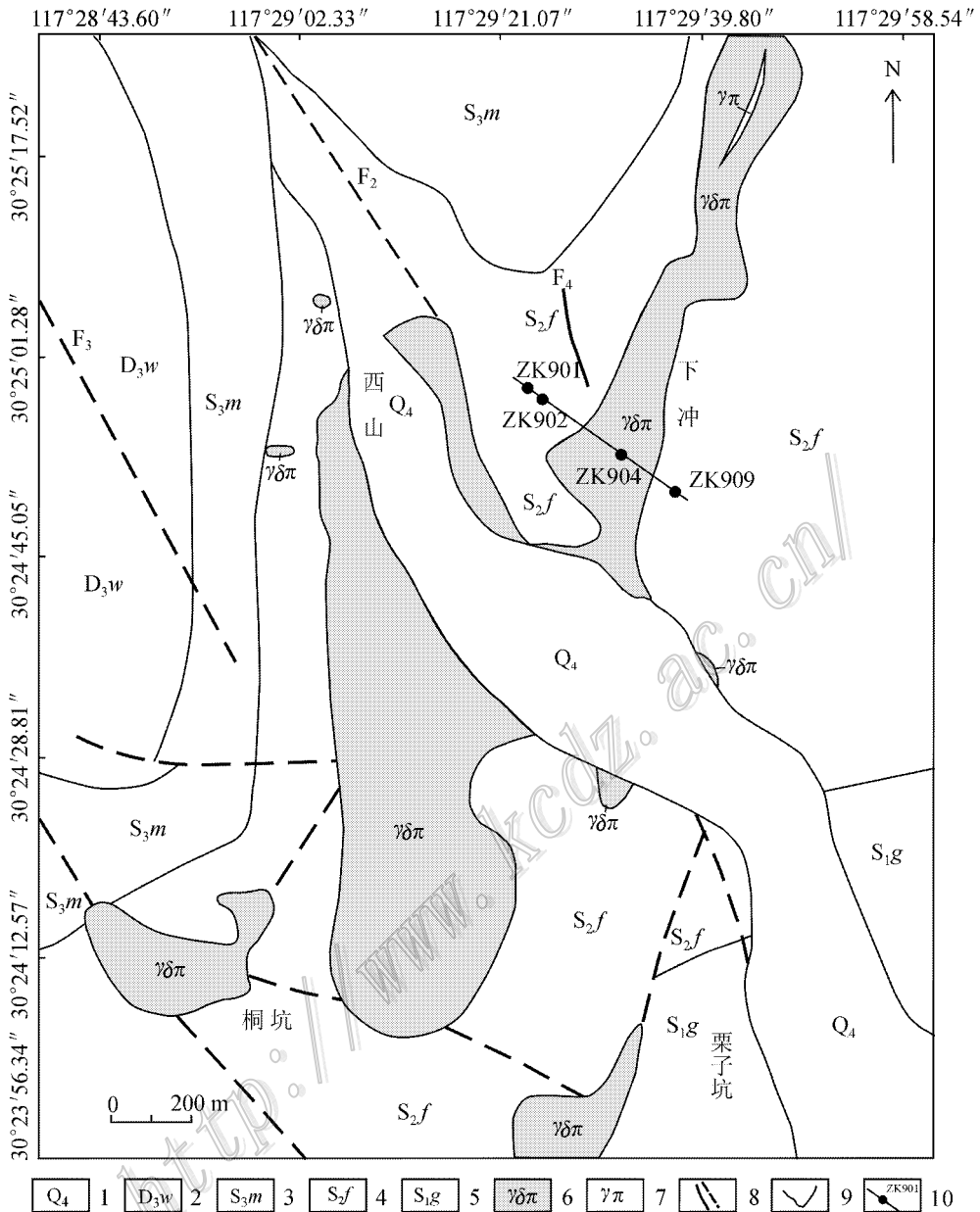


图 2 马头铜钼矿床地质简图(据张遵忠等 2009)

1—第四系；2—五通组砂岩；3—茅山组砂岩；4—坟头组粉砂岩；5—高家边组砂岩；6—花岗闪长斑岩；7—花岗岩斑岩；8—断层；
9—地质界线；10—钻孔及剖面线

Fig. 2 Geological map of the Matou Mo-Cu deposit (after Zhang et al., 2009)

1—Quaternary；2—Wutong Formation sandstone；3—Maoshan Formation sandstone；4—Fentou Formation siltstone；5—Gaojiabian Formation sandstone；6—Grandiorite porphyry；7—Granite porphyry；8—Fault；9—Geological boundary；10—Drill hole and profile line

划分为 10 个岩性段作为统计单元,各岩性段具体描述见表 1。

样品采用常规方法在无污染的玛瑙研钵中研磨至 200 目以下,含量分析由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所中心实验室完成。常量、微

量元素分析仪器分别为 XRF-1500 型 X 射线荧光光谱仪和等离子体质谱仪(ICP-MS)。结晶水测定在河北省区域地质矿产调查研究所完成,分析方法采用重量法。样品分析质量合格,满足研究要求。

表 1 马头钼铜矿床岩石样品描述

Table 1 Description of rock samples from the Matou Mo-Cu deposit

钻孔编号	孔深/m	岩性段编号	样品数/个	岩性描述
ZK901	10~170	I	17	黄铁辉钼矿化粉砂岩
	180~430	II	26	青磐岩化蚀变粉砂岩
ZK902	10~120	III	12	黄铁辉钼矿化粉砂岩
	130~500	IV	38	青磐岩化蚀变粉砂岩
	510~590	V	9	绢英岩化花岗闪长斑岩
	600~730	VI	14	绢英岩化花岗闪长斑岩与粉砂岩内接触带
	740~956	VII	23	钾长石化花岗闪长斑岩
ZK904	10~290	VIII	29	青磐岩化花岗闪长斑岩
	300~556	IX	26	绢英岩化花岗闪长斑岩
ZK909	10~449	X	45	青磐岩化蚀变粉砂岩

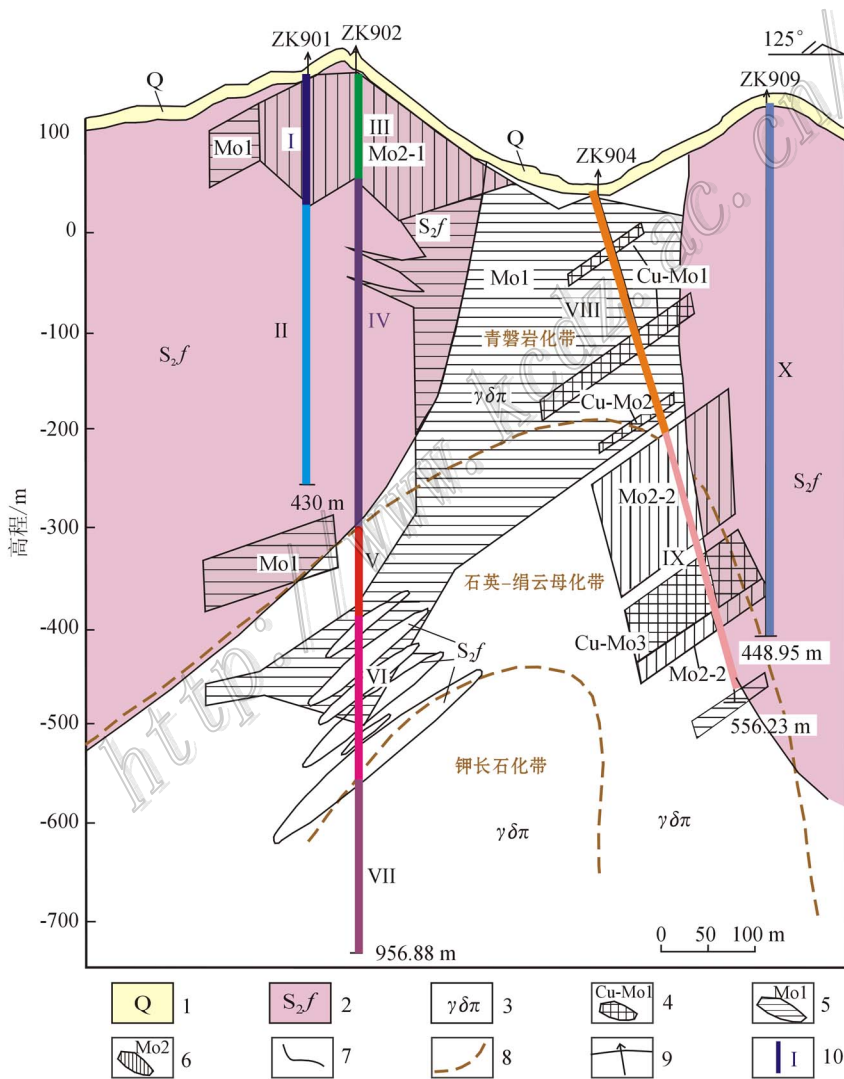


图 3 马头钼铜矿床 9 号勘探线剖面图

1—第四系；2—志留系粉砂岩；3—花岗闪长斑岩；4—铜矿体及编号；5—高品位钼矿体及编号；6—低品位钼矿体及编号；7—岩性界线；8—蚀变分带界线；9—钻孔及编号；10—岩性段及编号

Fig. 3 Geological section along No. 9 exploration line of the Matou Mo-Cu deposit

1—Quaternary; 2—Silurian siltstone; 3—Granodiorite porphyry; 4—Copper ore body and its serial number; 5—High-grade molybdenum ore body and its serial number; 6—Low-grade molybdenum ore body and its serial number; 7—Lithologic boundary; 8—Alteration zoning boundary; 9—Drill hole and its serial number; 10—Lithology and its serial number

3 元素质量迁移计算

矿化蚀变过程中元素质量迁移规律的研究，其核心问题是确定原岩的性质及蚀变过程中组分的得失。一般通过野外或室内观察，识别未蚀变或弱蚀变的原岩，作为元素迁移量计算的标准。由于马头研究区岩石普遍发生强烈蚀变（如图 4），确定未

（弱）蚀变的原岩较为困难，因此笔者将中国东部扬子地台花岗闪长岩及粉砂岩分别作为蚀变花岗闪长斑岩及粉砂岩的原岩进行相关计算（鄢明才等，1997）。

3.1 Grant 方程

Gresens(1967)依据蚀变过程中岩石体积和组分浓度的变化，提出了用于估算元素迁移的 Gresens 定量方程。Grant通过假定在蚀变过程中没有明显带

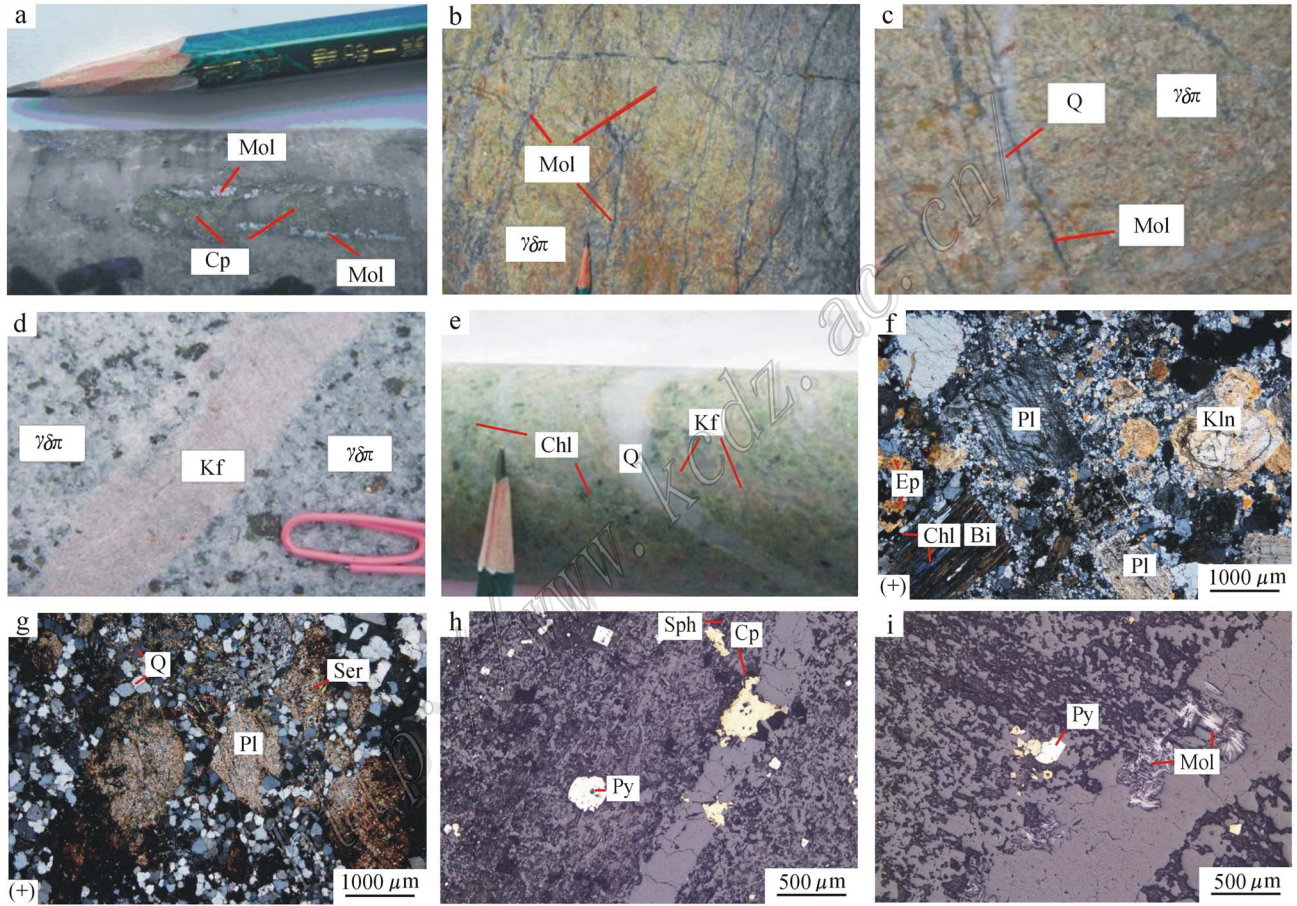


图 4 马头钼铜矿床矿石矿物组成和结构显微照片

a. 粉砂岩中辉钼矿沿石英脉两侧分布；b、c. 花岗闪长斑岩中薄膜状和脉状辉钼矿；d. 花岗闪长斑岩中钾长石脉；e. 钾长石化和绿泥石化花岗闪长斑岩；f. 蚀变花岗闪长斑岩；g. 角砾状蚀变花岗闪长斑岩，长石具绢云母化、褐铁矿化、硅化，呈假象；h. 稀疏浸染状分布的黄铁矿、黄铜矿（反射光）；i. 脉状辉钼矿，具波状消光、膝折现象（反射光）

Mol—辉钼矿；Cp—黄铜矿；Py—黄铁矿；Sph—闪锌矿；Bi—黑云母；Ser—绢云母；Pl—斜长石；Chl—绿泥石；Kln—高岭土；

Kf—钾长石；Ep—绿帘石；Q—石英； $\gamma\delta\pi$ —花岗闪长斑岩

Fig. 4 Photomicrographs illustrating minerals and textures of ore rocks in the Matou Mo-Cu deposit

a. Molybdenite distributed on both sides of quartz vein in siltstone; b, c. Membrane and vein molybdenite in granodiorite porphyry; d. K-feldspar vein in granodiorite porphyry; e. K-feldspathized and chloritized granodiorite porphyry; f. Altered granodiorite porphyry; g. Brecciated altered granodiorite porphyry, feldspar characterized by sericitization, pyritization and quartzitification; h. Sparse disseminated pyrite and chalcopyrite (reflected light); i. Vein molybdenite characterized by undulatory extinction and kink phenomenon (reflected light)

入带出的某种或某些元素,作为惰性组分,在修正 Gresens 方程的基础上提出了 Grant 元素质量平衡计算方程,并在国内外得到广泛应用(Grant, 2005)。

Grant(1986)在 Gresens 方程的基础上,推导了用于研究蚀变岩成分变化的质量平衡方程:

$$C_i^A = (M^O/M^A) \{ C_i^O + \Delta C_i \} \quad (1)$$

其中, C_i^A 、 C_i^O 为蚀变岩和原岩中元素 i 的质量分数; ΔC_i 为元素 i 的质量变化; M^A 、 M^O 为蚀变岩和原岩的质量。当 $\Delta C_i > 0$ 时,代表该元素在蚀变过程中发生了带入; $\Delta C_i < 0$ 时,则被带出。元素在热液蚀变过程中得失量最直接的衡量是计算某一元素的质量变化与其蚀变前质量的比值($\Delta C_i/C_i^O$)。将(1)式两边同除以 C_i^O 经整理后得到:

$$\Delta C_i/C_i^O = (M^A/M^O) \{ C_i^A/C_i^O \} - 1 \quad (2)$$

方程(2)中,求解的关键在于确定惰性组分,即在矿化蚀变过程中基本没有发生质量迁移的元素,用来作为质量得失的参照标准。根据质量守恒定律,对于惰性组分而言, $\Delta C_i = 0$, 等式(1)变为

$$C_i^A = (M^O/M^A) C_i^O \quad (3)$$

系统质量变化 μ , 可以通过惰性元素求得, 即

$$\mu = (C_i^O/C_i^A) - 1 \quad (4)$$

联合(1)(2)(3)式就可以计算出蚀变岩石中元素相对于原岩的质量迁移量 ΔC_i 、元素质量变化百分率 $\Delta C_i/C_i^O$ 和系统质量变化 μ 。其中,当 $-1 \leq \mu < 0$ 时,表示系统有质量的净带出; $\mu = 0$ 时,无得失; $\mu > 0$ 时,有质量的净带入。

3.2 惰性元素判别

热液蚀变过程中存在的惰性元素是元素质量平衡理论的基础,也是进行元素质量迁移计算的前提。大量研究表明,视具体矿床、矿化蚀变、矿物岩石类型等因素,Al、Ti、Zr、Nb、Th、Y 和 REE 等在热液蚀变过程中大多是“不活动元素”(Gresens, 1967; Riverin et al., 1980; Grant, 1986; Sinha et al., 1986; MacLean et al., 1987; 李双保, 1994; Brauhart et al., 2001; 王睿等, 2010; Ague, 2011), 尤其是 Al 和 Ti 在大多数热液矿床蚀变中均可作为惰性元素。本文运用 Grant 计算方法中的 $C_i^A-C_i^O$ 图解来判别矿化蚀变过程中的惰性元素,即将原岩与蚀变岩的元素含量投点拟合出一条直线,其中最佳的惰性元素是在通过原点的直线上,而且该元素在不同蚀变过程中均保持惰性状态。

本文只讨论常见的5种惰性元素,即 Al_2O_3 、 TiO_2 、

Hf、Th 和 Zr, 比较其惰性程度,并从中选择最惰性的元素。由于等浓度线 $C_i^A-C_i^O$ 图解中,各元素含量的表示方式及数量级不同,为了方便对比,将 TiO_2 、Hf、Th 和 Zr 的含量分别乘以一个系数再进行投图。从 $C_i^A-C_i^O$ 图解(图5)可知, Al_2O_3 、 TiO_2 、Zr 在不同岩性、不同蚀变类型中,均较靠近拟合的直线,保持较好的惰性。惰性元素相关性(表2)表明, Al_2O_3 、 TiO_2 、Th 相互之间较显著相关, TiO_2 、Th、Zr 相互之间显著相关。由于 Th 介于两群之间、Hf 与其他元素相关性不明显,故将 Th、Hf 剔除。同时, Al_2O_3 与 TiO_2 等惰性元素都正相关,且相关性大部分较显著,因此,本文最终确定 Al_2O_3 为本项研究中的惰性元素,用于元素质量迁移的相关计算及论述。

3.3 元素质量迁移计算结果

本文采用 Grant 方程,进行常量元素带入带出的定量计算,确定马头矿床中不同蚀变类型岩石中元素的迁移特征,并探讨由常量元素迁移引起的成矿系统质量变化情况。马头钼铜矿床花岗闪长斑岩和粉砂岩的常量元素分析结果见表3,常量元素质量迁移计算结果见表4。

4 元素质量迁移规律及讨论

以下重点对马头钼铜矿床花岗闪长斑岩和粉砂岩在矿化蚀变过程中,常量元素的带入带出特征、迁移规律以及成矿系统质量变化进行阐述和讨论。

4.1 花岗闪长斑岩

马头矿床花岗闪长斑岩的蚀变类型主要有钾长石化、绢英岩化、青磐岩化,文中以钻孔 ZK902 的 VII 钾长石化花岗闪长斑岩和钻孔 ZK904 的 IX 绢英岩化花岗闪长斑岩、VIII 青磐岩化花岗闪长斑岩为例,探讨花岗闪长斑岩在不同蚀变带中常量元素的迁移规律(图6)。

表2 马头钼铜矿床蚀变岩惰性元素相关系数表

Table 2 Correlation coefficients between immobile elements in altered rocks from the Matou Mo-Cu deposit

组分	Al_2O_3	TiO_2	Hf	Th	Zr
Al_2O_3	1.000				
TiO_2	0.735	1.000			
Hf	0.506	-0.155	1.000		
Th	0.778	0.820	-0.583	1.000	
Zr	0.379	0.842	0.078	0.607	1.000

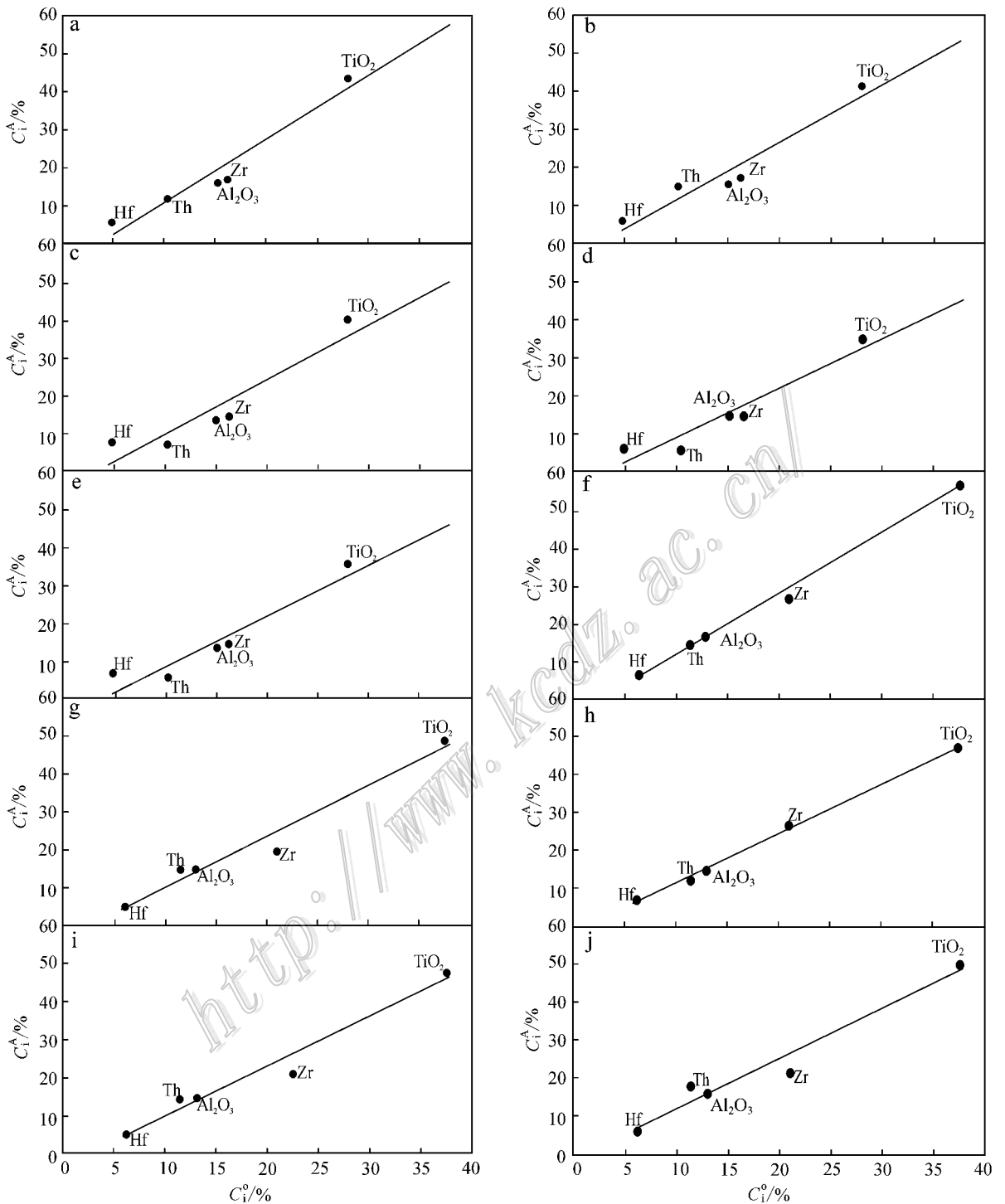


图 5 马头钼铜矿床蚀变岩惰性元素 $C_1^A-C_1^O$ 图解

a. ZK902 绢英岩化花岗闪长斑岩; b. ZK902 绢英岩化花岗闪长斑岩与粉砂岩内接触带; c. ZK902 钾长石化花岗闪长斑岩; d. ZK904 青磐岩化花岗闪长斑岩; e. ZK904 绢英岩化花岗闪长斑岩; f. ZK901 黄铁辉钼矿化粉砂岩; g. ZK901 青磐岩化蚀变粉砂岩; h. ZK902 黄铁辉钼矿化粉砂岩; i. ZK902 青磐岩化蚀变粉砂岩; j. ZK909 青磐岩化蚀变粉砂岩

Fig. 5 $C_1^A-C_1^O$ diagram for altered rocks from the Matou Mo-Cu deposit

a. Quartz-sericitic granodiorite porphyry of ZK902; b. Inner contact zone between quartz-sericitic granodiorite porphyry and siltstone of ZK902; c. Potassic granodiorite porphyry of ZK902; d. Propylitic granodiorite porphyry of ZK902; e. Quartz-sericitic granodiorite porphyry of ZK902; f. Pyrite-molybdenum mineralization siltstone of ZK901; g. Propylitic siltstone of ZK901; h. Pyrite-molybdenum mineralization siltstone of ZK902; i. Propylitic siltstone of ZK902; j. Propylitic siltstone of ZK909

表3 马头钼铜矿床岩石样品常量元素分析结果
Table 3 Major elements analyses of samples from the Matou Mo-Cu deposit

钻孔编号	岩性	$\omega(B)\%$										
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	H ₂ O ⁺
ZK901	矿化粉砂岩(17)	74.8	16.1	1.45	1.64	0.40	0.20	0.13	1.89	0.57	0.056	3.89
	蚀变粉砂岩(26)	72.8	15.2	1.57	3.10	1.06	0.26	0.16	3.95	0.49	0.058	2.81
ZK902	矿化粉砂岩(12)	82.3	13.9	1.20	1.00	0.30	0.14	0.08	1.50	0.46	0.033	3.48
	蚀变粉砂岩(38)	72.2	15.4	1.57	2.94	1.12	0.20	0.15	3.86	0.48	0.059	2.83
	花岗闪长斑岩(9)	69.5	15.5	1.00	3.32	1.69	3.10	0.85	3.97	0.44	0.059	2.92
	斑岩与粉砂岩(14)	73.1	15.3	0.81	3.51	1.34	1.64	0.13	4.28	0.42	0.057	2.64
ZK904	花岗闪长斑岩(23)	63.8	14.0	1.06	2.76	1.66	4.01	2.72	3.11	0.40	0.059	1.52
	花岗闪长斑岩(29)	72.0	14.4	1.50	2.04	1.47	3.36	0.38	4.45	0.35	0.048	2.45
ZK909	蚀变粉砂岩(45)	72.4	15.5	1.38	3.80	1.38	0.82	0.20	3.61	0.49	0.056	3.26
平均化学组成	花岗闪长岩	67.4	15.2	1.28	2.34	1.59	3.03	3.57	2.95	0.46	0.049	—
	粉砂岩	69.1	13.0	3.09	1.5	1.51	1.93	1.32	2.74	0.62	0.056	3.43

注:平均化学组成据鄢明才等,1997。括号内为样品数。“—”表示未检测。

表4 马头钼铜矿床蚀变岩中元素质量迁移计算结果
Table 4 Calculated result of elements migration in altered wall-rocks from the Matou Mo-Cu deposit

钻孔编号	岩性段编号	$\Delta C_i/\%$									
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	H ₂ O ⁺
ZK901	I	-8.74	-1.92	-0.18	-1.19	-1.77	-1.21	-1.22	-0.16	-0.011	-0.29
	II	-6.69	-1.74	1.16	-0.61	-1.70	1.18	0.64	-0.20	-0.007	-1.03
	III	7.98	-1.96	-0.56	-1.23	-1.80	-1.25	-1.33	-0.19	-0.026	-0.17
	IV	-8.03	-1.76	0.99	-0.56	-1.76	-1.19	0.52	-0.21	-0.007	-1.04
ZK902	V	0.76	-0.30	0.92	0.07	0.01	-2.73	0.95	-0.03	0.008	—
	VI	5.12	-0.47	1.14	-0.26	-1.40	-3.44	1.30	-0.04	0.008	—
	VII	2.29	-0.13	0.67	0.22	1.35	-0.60	0.44	-0.02	0.015	—
ZK904	VIII	8.95	0.31	-0.18	-0.03	0.53	-3.17	1.77	-0.09	0.002	—
	IX	8.90	-0.13	0.60	0.16	1.24	-2.59	2.16	-0.06	0.0002	—
ZK909	X	-8.42	-1.93	1.68	-0.36	-1.25	-1.15	0.29	-0.21	-0.009	-0.70

钻孔编号	岩性段编号	$(\Delta C_i/C_i^0)\%$									
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	H ₂ O ⁺
ZK901	I	-12.7	-62.3	-12.1	-78.5	-91.6	-91.8	-44.5	-26	-20.0	-8.6
	II	-9.7	-56.4	77.1	-40.1	-88.3	-89.4	23.5	-32	-12.3	-29.9
	III	11.6	-63.6	-37.6	-81.5	-93.4	-94.5	-48.6	-30	-45.5	-5.0
	IV	-11.6	-57.0	65.9	-37.2	-91.1	-90.3	19.0	-34	-12.0	-30.3
ZK902	V	1.13	-23.1	39.3	4.5	0.42	-76.6	32.0	-6.1	16.8	—
	VI	7.61	-37.1	48.8	-16.4	-46.3	-96.4	44.0	-9.0	15.5	—
	VII	3.40	-10.0	28.5	14.2	44.4	-16.8	15.0	-5.1	30.1	—
ZK904	VIII	13.3	24.3	-7.70	-1.85	17.6	-88.8	60.0	-19	3.10	—
	IX	13.2	-10.3	25.8	10.0	41.1	-72.6	73.3	-12	0.50	—
ZK909	X	-12.2	-62.5	112	-23.6	-64.6	-87.4	10.5	-34	-16.2	-20.4

注: ΔC_i 表示 1 g 原岩蚀变后元素的质量分数的变化; $\Delta C_i/C_i^0$ 表示元素质量分数的百分率。表中, 正数代表带入, 负数代表带出; “—”代表未计算。

钾长石化带(Kf)内, 主要带入的常量元素有 K₂O、FeO、CaO、MnO, 带出的常量元素有 Na₂O、Fe₂O₃。绢英岩化带(Q-S)内, 主要带入的常量元素有 K₂O、CaO、FeO、SiO₂, 带出的元素有 Na₂O、

Fe₂O₃, 其中 K₂O 的带入和 Na₂O 的带出最为明显, 质量变化分数分别为 73.3% 和 72.6%。青磐岩化带(C-H)内, 主要带入的常量元素有 K₂O、CaO、Fe₂O₃, 带出的元素有 Na₂O、FeO、TiO₂, 其中 K₂O 的

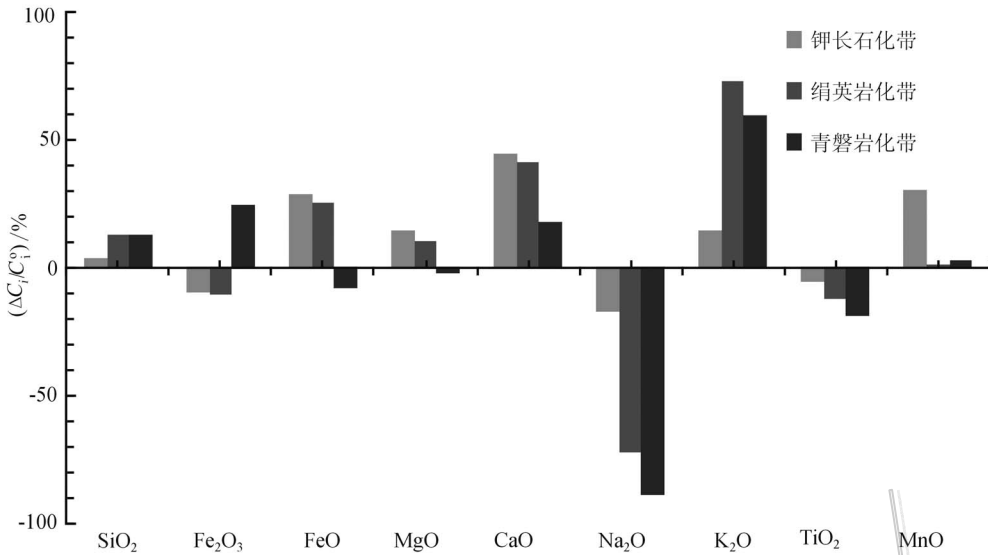


图 6 马头钼铜矿床蚀变花岗闪长斑岩常量元素质量迁移对比图

Fig. 6 Comparative histogram showing gain and loss of major elements in altered granodiorite porphyry from the Matou Mo-Cu deposit

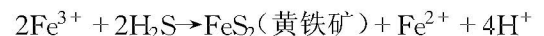
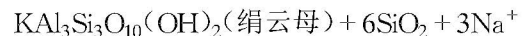
带入和 Na_2O 的带出最为明显, 质量变化分数分别为 60.0% 和 88.8%。中国东部新鲜的花岗闪长岩 H_2O^+ 的含量一般为 1.3% 左右, 为了便于讨论蚀变过程中 H_2O^+ 的迁移特征, 假设原岩中 H_2O^+ 的含量为 1.3%, 得出从内到外 3 个不同蚀变带单位质量的岩石中 H_2O^+ 的质量变化百分数, 依次为 27.2%、87.3% 和 101.6%, 呈现不断带入的趋势。

马头花岗闪长斑岩在蚀变过程中, 均为带入的常量元素有 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 、 H_2O^+ 、 MnO , 表明引起本区花岗闪长斑岩蚀变的流体富含 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 等。 Na_2O 的带出在矿化蚀变过程中, 带出量由内带到外带明显均呈递增趋势, 在青磐岩化带中达到最大值。 SiO_2 与 K_2O 、 H_2O^+ 是由岩浆期后热液带来的重要组分, 它交代原来的造岩矿物而代替 Na_2O 产生钾化。在钾长石化、绢英岩化过程中, 带入大量的 SiO_2 、 K_2O 和 H_2O^+ , 其中 H_2O^+ 的大量带入与含水矿物的形成有关。蚀变过程中, 被活化的 Ca、Na、Mn 和 Ti 等元素在温度、压力驱动下, 向外迁移有利于形成绿泥石、绿帘石、铁的碳酸盐矿物(刘英俊等, 1984; Derakhshani et al., 2009)。上述结论主要基于以下化学式(刘英俊等, 1984; 陈上达, 1987; 季克俭等, 1994; 王翠云等, 2012):

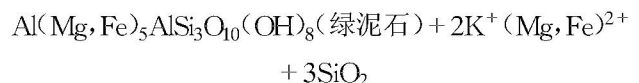
绢云母化主要有 2 种表现形式, 控制 Na、K 元素行为。一种是氢的交代作用:



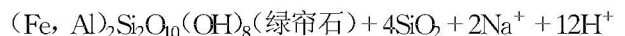
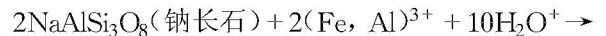
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{绢云母}) + 2\text{K}^+ + 6\text{SiO}_2$
另一种形式是由热液带入 K 交代斜长石, 形成绢云母和石英, 伴随黄铁矿的生成:



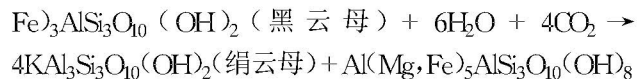
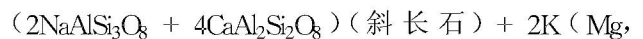
黑云母的绿泥石化是 H^+ 与 Mg、Fe 交换形成绿泥石:



斜长石的绿泥石、绿帘石化导致 Fe^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 加入蚀变矿物组分中:



斜长石和黑云母的绢云母化、绿泥石化、碳酸盐化如下式:



4.2 粉砂岩

区内地层以志留系坟头山组粉砂岩为主, 由于受后期热液活动的影响, 粉砂岩普遍受到硅化, 局部

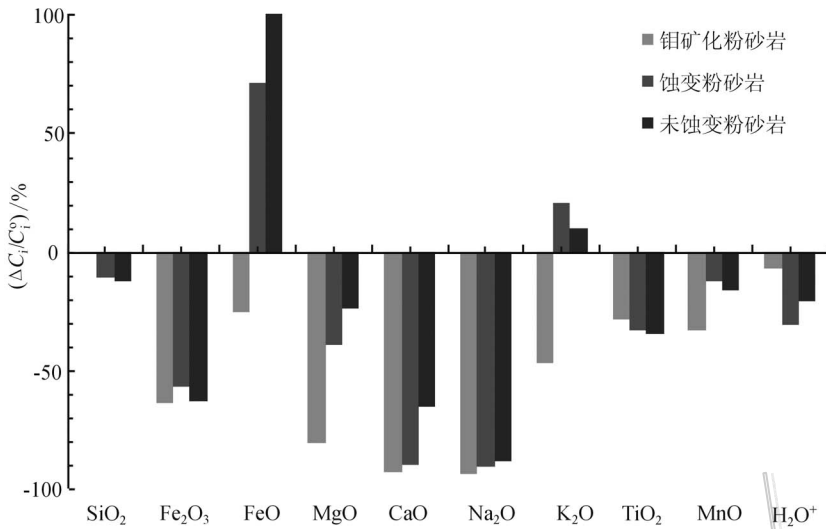


图7 马头钼铜矿床蚀变粉砂岩常量元素质量迁移对比图

Fig. 7 Comparative histogram showing gain and loss of major elements in altered siltstone from the Matou Mo-Cu deposit

地段硅化强烈并伴有黄铁矿化。在强烈矿化部位,粉砂岩地层普遍发生强烈的绢云母化、绿泥石化。与中国扬子地台(东)粉砂岩常量元素对比,马头坟头组粉砂岩富Si,贫Na、Mg、Ca等元素。

由元素迁移计算结果可知,黄铁辉钼矿化粉砂岩与青磐岩化蚀变粉砂岩在矿化蚀变过程中,常量元素发生了不同程度的迁移(图7)。蚀变过程中,均为带出的元素有Na₂O、CaO、MgO、Fe₂O₃、H₂O⁺等,相比较而言,I、Ⅲ黄铁辉钼矿化粉砂岩常量元素的带入带出程度比Ⅱ、Ⅳ、Ⅹ蚀变粉砂岩大,且均以元素的大量带出为主。研究区蚀变粉砂岩的Na₂O、CaO、MgO含量低于原岩,矿化粉砂岩又低于蚀变粉砂岩,说明蚀变过程中Na₂O、CaO被带出,长石被交代。另外,蚀变和矿化粉砂岩中K含量略有降低,说

明长石分解释放出的K大部分转移到新生矿物云母中。矿化粉砂岩中K₂O、FeO均为带出,而蚀变粉砂岩发生一定的带入作用。随着花岗闪长斑岩的侵入,地层中常量元素发生较大程度的迁移,表现为常量元素基本上是净带出的,可能为成矿元素的运移和沉淀富集提供了有利条件。

4.3 成矿系统质量变化

本文利用惰性元素,计算了马头钼铜矿床成矿系统质量变化(表5)。

将Al₂O₃作为蚀变过程中的惰性元素,计算马头钼铜矿床成矿系统质量变化,结果表明,成矿系统总体平均质量变化为-0.047,介于-1~0之间,整个成矿系统是净带出的负异常系统。

对于花岗闪长斑岩而言,ZK902的V、Ⅵ、Ⅶ斑岩

表5 马头钼铜矿床成矿系统质量变化表

Table 5 Quality change of the metallogenic system in the Matou Mo-Cu deposit

钻孔编号	岩性段编号	$w(\text{惰性元素 Al}_2\text{O}_3)/\%$		质量变化(μ)	$w(\text{惰性元素 Zr})/\%$		质量变化(μ)
		C_1^0	C_1^A		C_1^0	C_1^A	
ZK901	I	13	16.1	-0.194	210	270	-0.222
	II	13	15.2	-0.143	210	200	0.05
	III	13	13.9	-0.064	210	264	-2.05
ZK902	IV	13	15.4	-0.154	210	196	0.071
	V	15.2	15.5	-0.019	162	168	-0.036
	VI	15.2	15.3	-0.008	162	171	-0.053
ZK904	VII	15.2	14.0	0.091	162	154	0.052
	VIII	15.2	14.4	0.06	162	149	0.087
ZK909	IX	15.2	13.6	0.119	162	147	0.102
ZK909	X	13	15.5	-0.162	210	213	-0.014

系统质量变化 μ 值分别为 -0.019 、 -0.008 、 0.091 。ZK904 Ⅷ、Ⅸ 斑岩系统 μ 值分别为 0.06 、 0.119 。其中 绢英岩化、钾长石化花岗闪长斑岩系统质量变化 μ 值分别为 0.092 、 0.091 。整体上 斑岩系统质量变化 μ 值为 0.048 , 即斑岩系统是净带入的。

对于粉砂岩而言 ZK901 的 I、II 粉砂岩系统质量变化 μ 值分别为 -0.194 、 -0.143 。ZK902 的 III、IV 粉砂岩系统 μ 值分别 -0.064 、 -0.154 。ZK909 的 X 粉砂岩系统 μ 值为 -0.162 。整体上看 粉砂岩系统质量变化 μ 值为 -0.14 , 即粉砂岩系统是净带出的。

同理将 Zr 作为蚀变过程中的惰性元素, 计算马头钼铜矿床成矿系统质量变化, 可知成矿系统总体平均质量变化为 -0.031 , 介于 $-1 \sim 0$ 之间, 整个成矿系统是净带出的负异常系统。

对于花岗闪长斑岩而言 ZK902 的 V、VI、VII 斑岩系统质量变化 μ 值分别为 -0.036 、 -0.053 、 0.052 。ZK904 的 VIII、IX 斑岩系统 μ 值分别为 0.087 、 0.102 。其中 绢英岩化、钾长石化花岗闪长斑岩系统质量变化 μ 值分别为 0.013 、 0.052 。青磐岩化 μ 值为 0.087 。整体上 斑岩系统质量变化 μ 值为 0.03 , 即斑岩系统是净带入的。

对于粉砂岩而言 ZK901 的 I、II 粉砂岩系统质量变化 μ 值分别为 -0.222 、 0.05 。ZK902 的 III、IV 粉砂岩系统 μ 值分别 -0.205 、 0.071 。ZK909 的 X 粉砂岩系统 μ 值为 -0.014 。整体上看 粉砂岩系统质量变化 μ 值为 -0.092 , 即粉砂岩系统是净带出的。

综上所述, 花岗闪长斑岩系统的质量总体上是净带入的, 粉砂岩系统是净带出的, 且总体带出量大于带入量, 即整个成矿系统是净带出的。结果表明马头钼铜矿化产出在元素负异常体系中, 负异常可能反映了整个成矿地球化学环境影响的范围。钾化带系统的质量变化程度与绢英岩化带系统类似, 均表现为明显的净带入, 这与本区主要的矿体位于钾化带的外侧和绢英岩化带内相符。ZK904 整个钻孔表现为净带入, 出现较明显的钼(铜)矿化蚀变。另据流体包裹体资料显示, 马头矿区的成矿深度区间为 $0.60 \sim 1.70$ km, 成矿流体是中低盐度特征的中高温流体(宋国学等 2010)。目前, 马头钼铜矿探矿段主要位于中温阶段的绢英岩化带, 国内外许多斑岩钼矿的主要矿体部位多与高温阶段钾化带对应(王成等 2009), 本文斑岩系统质量变化计算结果暗示钾长石化带甚至岩体内部成矿条件有利, 所以深部可能存在较大找矿空间。

这里需要特别强调的是, 由于本文探讨元素质量迁移计算定量化结果在评价成矿前景时, 只涉及了马头矿床的 9 号勘探线剖面, 所以结果只能代表一个“平面”。这里提到的成矿系统质量变化, 是一个“狭隘”的系统质量概念, 仍然需要更深层次的在整个矿床“立体空间”上加以探讨。

5 结 论

(1) 通过对马头矿床不同蚀变岩元素质量迁移定量计算, 得出钼铜矿化蚀变过程中常量元素均发生不同程度的带入带出, 迁移规律明显。在花岗闪长斑岩中, 从钾化带、绢英岩化带到青磐岩化带, 主要表现为带入的常量元素有 K_2O 、 CaO 、 SiO_2 、 H_2O^+ ; 而主要带出的是 Na_2O , 表明矿化蚀变与钾长石化、绢云母化、去钠化等密切相关。在粉砂岩中, 蚀变岩明显带出的有 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 H_2O^+ 等, 其中黄铁辉钼矿化粉砂岩在常量元素的迁移程度上远大于青磐岩化粉砂岩, 且以元素的大量带出为主。

(2) 马头矿床常量元素质量迁移计算结果表明, 矿化蚀变过程中常量元素的迁移尤其是带出作用显著, 常量元素的迁移作用是引起成矿系统质量变化的主要因素。本文中常量元素质量迁移的计算, 将对探讨微量元素特别是成矿元素的迁移起到决定性作用, 同时为揭示矿化蚀变过程中元素的作用机制提供线索。

(3) 马头矿床成矿系统质量变化定量计算结果表明, 马头矿床花岗闪长斑岩系统的质量总体是净带入的, 粉砂岩系统是净带出的。因此, 马头矿床成矿系统总体上是净带出的, 表明矿体产出在元素负异常体系中, 负异常反映了整个成矿地球化学环境影响的范围。该成果证明了利用元素质量迁移计算结果评价成矿系统质量变化的有效性, 并且可能成为深部成矿潜力定量评价的有效途径之一。

志 谢 野外工作期间得到江苏省有色金属华东地质勘查局地球化学勘查与海洋地质调查研究院胡建博士、赵培松工程师以及项目组其他同志的大力支持与帮助。匿名审稿专家亦提供了大量宝贵的修改意见, 在此一并感谢!

参考文献/References

艾金彪, 马生明, 朱立新, 樊连杰, 胡兆鑫, 席明杰. 2013. 长江中

- 下游马头斑岩型钼铜矿床常量元素、稀土元素特征及迁移规律[J]. 地质学报, 87(5): 691-702.
- 常印佛, 刘相培, 吴言昌. 1991. 长江中下游铜铁成矿带[M]. 北京: 地质出版社. 1-89.
- 陈上达. 1987. 论安基山铜矿热液蚀变的地球化学过程[J]. 江苏地质, 3: 17-19.
- 邓海琳, 涂光炽, 李朝阳, 刘从强. 1999. 地球化学开放系统的质量平衡: 1. 理论[J]. 矿物学报, 19(2): 121-131.
- 董胜. 2006. 安徽省贵池地区区域地球化学特征及找矿意义[J]. 物探与化探, 30(3): 215-223.
- 高尔根, 刘同庆, 贺传松. 2000. 安徽寻找大型、超大型铜金矿床的可能性研究[J]. 地质与勘探, 36(3): 5-7.
- 霍明宇. 2012. 安徽省池州市马头铜钼矿容矿构造特征及构造应力场研究[学位论文][D]. 导师: 张庆龙. 南京: 南京大学.
- 季克俭, 王立本. 1994. 热液源研究的重要进展和“三源”交代热液成矿学说[J]. 地学前缘, 1(3): 126-132.
- 李曙光. 2001. 长江中下游中生代岩浆岩及铜铁成矿带的深部构造背景[J]. 安徽地质, 11(2): 118-122.
- 李双保. 1994. 热液交代蚀变作用元素迁移定量研究方法在矿床、岩石研究中的应用[J]. 国外前寒武纪地质, 6(1): 33-43.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 孙景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-548.
- 吕庆田. 2007. 我国东部深部找矿方向、找矿思路与勘查技术——以长江中下游成矿带为实例[A]. 中国地球物理学会第二十三届年会论文集[C]. 12-19.
- 任云生, 刘连登, 张辉煌, 黄景源. 2004. 安徽池州地区金鸡山金矿床成矿流体特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 34(4): 522-526.
- 宋国学, 秦克章, 李光明. 2010. 长江中下游池州地区矽卡岩-斑岩型 W-Mo 矿床流体包裹体与 H₂O、S 同位素研究[J]. 岩石学报, 26(9): 2768-2782.
- 唐永成, 邢凤鸣, 吴言昌, 王永敏, 常印佛, 储国正, 曹奋扬. 1998. 安徽沿江地区铜多金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社. 1-351.
- 王成, 龚庆杰, 席斌斌. 2009. 斑岩钼矿热液流体的地球化学演化——以美国亨德森斑岩钼矿为例[J]. 地质找矿论丛, 24(2): 146-151.
- 王翠云, 李晓峰, 肖荣, 白艳萍, 杨峰, 毛伟, 蒋松坤. 2012. 德兴朱砂红斑岩铜矿热液蚀变作用及元素地球化学迁移规律[J]. 岩石学报, 28(12): 3869-3886.
- 王睿, 李霞, 董成, 金晓玲, 刘柯. 2010. 从江翁浪地区蚀变岩型金矿床常量元素及稀土元素迁移规律研究[J]. 矿床地质, 29(3): 489-500.
- 王伟华. 2012. 安徽池州马头钼(铜)矿床地质特征及成因研究[学位论文][D]. 导师: 徐兆文. 南京: 南京大学.
- 吴言昌, 曹奋扬, 常印佛. 1999. 初论安徽沿江地区成矿系统的深部构造-岩浆控制[J]. 地学前缘, 6(2): 285-296.
- 郝明才, 迟清华. 1997. 中国东部地壳与岩石的化学组成[M]. 北京: 科学出版社. 73-100.
- 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. 1-11.
- 张遵忠, 薛虎, 陈雪, 张蕤, 郭佳. 2009. 安徽省池州市马头钼铜矿床地质地球化学及找矿方向研究[R]. 江苏省有色金属华东地质勘查局资源调查与评价研究院.
- 郑远川, 顾连兴, 汤晓茜, 吴昌志, 李春海, 刘四海. 2010. 辽宁红透山块状硫化物矿床蚀变带元素迁移特征及定量计算[J]. 矿床地质, 29(5): 785-809.
- 周涛发, 岳书仓. 2000. 长江中下游铜、金矿床成矿流体系统的形成条件及机理[J]. 北京大学学报(自然科学版), 36(5): 697-707.
- 周永章, 涂光炽, Chown E H, Guha J, 卢焕章. 1994. 热液围岩蚀变过程中数学不变量的寻找及元素迁移的定量估算——以广东河台金矿田为例[J]. 科学通报, 39(11): 1026-1028.
- Ague J J. 2011. Extreme channelization of fluid and the problem of element mobility during Barrovian metamorphism[J]. American Mineralogist, 96: 333-352.
- Brauhart C W, Huston D L, Groves D I, Mikucki E J and Gardoll A S. 2001. Geochemical mass-transfer patterns as indicators of the Architecture of a complete volcanic-hosted massive sulfide hydrothermal alteration system, Panorama district, Pilbara, Western Australia[J]. Econ. Geol., 96: 1263-1278.
- Derakhshani R and Abdolzadeh M. 2009. Mass change calculation during hydrothermal alteration/mineralization in the porphyry copper deposit of Darrehzar, Iran[J]. Research Journal of Environmental Sciences, 3(1): 41-51.
- Grant J A. 1986. The isocon diagram—a simple solution to Gresens equation for metasomatic alteration[J]. Econ. Geol., 81: 1976-1982.
- Grant J A. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and application[J]. Physics and Chemistry of the Earth, 30: 997-1004.
- Gresens R L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism[J]. Chemistry Geology, 2: 47-55.
- MacLean W H and Kranidiotis P. 1987. Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec[J]. Econ. Geol., 82: 951-962.
- MacLean W H, Bonavia F F and Sanna G. 1997. Argillite debris converted to bauxite during Karst weathering: Evidence from immobile element geochemistry at the Olmedo deposit, Sardinia[J]. Mineralium Deposita, 32: 607-616.
- O'Hara K. 1988. Fluid flow and volume loss during mylonitization: An origin for phyllonite in an overthrust setting, North Caralia USA[J]. Tectonophysics, 156: 21-36.
- Riverin G and Hodgson C J. 1980. Wall-rock alteration at the Millenbach Cu-Zn mine, Noranda[J]. Econ. Geol., 75: 424-444.
- Sinha A K, Hewitt D A and Rimstidt J D. 1986. Fluid interaction and element mobility in the development of ultramylonites[J]. Geology, 14: 883-886.