

文章编号: 0258-7106(2013)06-1188-23

东天山黑峰山、双峰山及沙泉子(铜)铁矿床的 矿物微量和稀土元素地球化学特征*

黄小文^{1,2}, 漆亮^{1*}, 孟郁苗^{1,2}

(1 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要 东天山黑峰山铁矿床、双峰山铁矿床以及沙泉子铜铁矿床位于新疆哈密盆地以南, 是东天山阿齐山-雅满苏构造带的重要矿床。文章利用磁铁矿、黄铁矿和方解石的微量元素及稀土元素组成示踪了这些矿床的成矿流体来源和性质, 初步探讨了矿床的成因类型。激光剥蚀(LA)-ICP-MS 磁铁矿微量元素分析表明, 三个矿床的磁铁矿具有非常低的 $\omega(\text{V})$ 、 $\omega(\text{Cr})$ 和 $\omega(\text{Ti})$ 平均分别为 68×10^{-6} 、 13×10^{-6} 和 237×10^{-6} , 指示磁铁矿形成于热液过程而不是岩浆分异。黄铁矿中较高的 Cu 含量可能反映了含 Cu 矿物微颗粒的存在。黄铁矿中较低的 Pb、Zn 含量可能反映了成矿流体中较低的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度。黄铁矿中的 Co/Ni 比值表明这些矿床均为火山-热液成因。三个矿床黄铁矿的稀土元素总量都很低 (ΣREE 为 $0.58 \times 10^{-6} \sim 3.02 \times 10^{-6}$)。黑峰山铁矿中的黄铁矿轻、重稀土元素分馏不明显, 双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿中的黄铁矿均为轻稀土元素富集型 ($(\text{La}/\text{Yb})_N$ 分别为 3.51~13.4 和 2.76~17.2)。三个矿床略有差别的方解石稀土元素配分模式, 反映了其流体组成和形成机制的差别。黑峰山铁矿中的重稀土元素富集型的方解石稀土元素配分模式为方解石 Sm-Nd 定年提供了依据。三个矿床的黄铁矿和方解石均无 Ce 异常, 黑峰山铁矿中的黄铁矿和方解石表现为负 Eu 异常, 而双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿中的黄铁矿和方解石表现为正 Eu 异常, 反映了三个矿床均形成于较高的温度, 前者成矿流体可能为碱性, 后两者成矿流体为酸性、还原性。结合前人研究成果认为, 黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿均为火山热液-充填(交代)矿床。

关键词 地球化学, 微量元素, 稀土元素, 磁铁矿, 黄铁矿, 方解石, 铁矿床, 东天山, 新疆

中图分类号: P618.31, P618.41

文献标志码: A

Trace element and REE geochemistry of minerals from Heifengshan, Shuangfengshan and Shaquanzi (Cu-)Fe deposits, eastern Tianshan Mountains

HUANG XiaoWen^{1,2}, QI Liang¹ and MENG YuMiao^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract

Located in the south of Hami basin of Xinjiang, the Heifengshan, Shuangfengshan and Shaquanzi (Cu-)Fe deposits are important deposits in the Aqishan-Yamansu belt of eastern Tianshan. Based on trace element and REE geochemistry, this paper deals with the source and nature of the ore-forming fluid and also discusses ore genesis of these deposits. LA-ICP-MS analyses show that magnetite contains low V, Cr and Ti (68×10^{-6} , 13×10^{-6} and 237×10^{-6} on average, respectively), indicating that magnetite was derived from the hydrothermal process rather than from the magmatic differentiation. The relatively high Cu content in pyrite probably indicates Cu-bearing inclusions in pyrite, whereas low Pb and Zn concentrations in pyrite may indicate the low abun-

* 本文得到国家 973 项目(编号: 2012CB416804)和中国科学院“百人计划”项目(编号: KZCX2-YW-BR-09)的联合资助

第一作者简介 黄小文, 男, 1985 年生, 博士研究生, 元素及同位素地球化学专业。Email: huangxiaowen2008@live.cn

** 通讯作者 漆亮, 男, 1964 年生, 博士, 研究员, 从事铂族元素及 Re-Os 同位素研究。Email: qilianghku@hotmail.com

收稿日期 2013-02-03; 改回日期 2013-11-02。秦思婷编辑。

dances of Pb^{2+} and Zn^{2+} in the ore-forming fluids. The Co/Ni ratios of pyrite indicate that these deposits are of volcanic-hydrothermal origin. Pyrite from these deposits is characterized by very low REE content ($\Sigma\text{REE} = 0.07 \times 10^{-6} \sim 3.02 \times 10^{-6}$). Pyrite from the Heifengshan Fe deposit shows no obvious fractionation between LREE and HREE, whereas pyrite from the Shuangfengshan Fe deposit and Shaquanzi Fe-Cu deposit shows significant LREE enrichment, with $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ values being $3.51 \sim 13.4$ and $2.76 \sim 17.2$, respectively. The different REE patterns of calcite for these deposits indicate different fluid compositions and mechanisms responsible for the formation of calcite. There are no Ce anomalies for both pyrite and calcite, indicating the high-T formation of these deposits. Pyrite and calcite from the Heifengshan Fe deposit show REE patterns with negative Eu anomalies, whereas those from the Shuangfengshan and Shaquanzi deposits show positive Eu anomalies, indicating that the ore-forming fluids responsible for the Heifengshan Fe deposit were alkaline and those for the Shuangfengshan and Shaquanzi deposits were acid and reductive. Combined with previous studies, the authors hold that these deposits may be of the volcanic hydrothermal infilling/replacement type.

Key words: geochemistry, trace elements, rare earth elements, magnetite, pyrite, calcite, Fe deposit, eastern Tianshan Mountains, Xinjiang

东天山位于新疆东部,西起小热泉子,东至甘新交界,面积约6万 km^2 ,是中国重要的铜、镍、金、铁、铅锌等大型矿床集中区(王京彬等,2006)。东天山在空间上可分为吐哈盆地南缘铜矿带(北带)、康古尔金矿带(中带)和阿齐山-雅满苏铁(铜)银多金属矿带(南带)3个不同的构造-地层(岩浆)成矿带(王京彬等,2006)。本文研究的黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿均位于阿齐山-雅满苏成矿带中,是上世纪70年代铁矿会战发现的重要矿床。中国的地质学者对这些矿床的地质特征、成矿构造背景、成矿过程及成矿时代做了研究(Huang et al., 2013a; 方维萱等,2006; 宋治杰,1985; 宋治杰等,1983; 肖昱,2003; 姜福芝等,2002; 徐晓彤等,2010; 马瑞士等,1997),但对矿床的成矿流体特征等研究较少(任富根,1985),对这些矿床的成因一直存在争论,这些矿床被发现之初,被认为是与闪长岩有关的矽卡岩矿床(宋治杰,1985; 赵斌,1989)。七十年代以后这些矿床被认为是火山热液-充填交代矿床(宋治杰等,1983)、矿浆喷溢-贯入型矿床(何大伦等,1994)、接触变质火山-沉积矿床(姜福芝等,2002)及喷流沉积矿床(王京彬等,2006)等。本文利用磁铁矿、黄铁矿及方解石的微量和稀土元素探讨了成矿流体来源及成矿环境,为矿床成因的研究提供了依据。

1 区域地质概况

东天山是中亚造山带的重要组成部分。东天山

从北到南被区域上近东西向的断裂分成大南湖-头苏泉岛弧带、康古尔构造带、阿齐山-雅满苏构造带以及中天山地块(图1)。大南湖-头苏泉岛弧带位于吐哈盆地南缘,从小热泉子向东经康古尔塔格、大南湖、喀尔力克到头苏泉,分布着泥盆系—石炭系火山-沉积岩系(杨兴科等,1996)。康古尔构造带是早期伸展性断裂经历变形和变质作用形成的,主要由糜棱岩、构造碎屑岩、构造透镜体和角砾岩组成(秦克章等,2002)。阿齐山-雅满苏构造带位于苦水断裂和沙泉子断裂之间,由石炭纪的火山-沉积岩系及二叠纪互层的海相和陆相碎屑岩组成(杨兴科等,1996)。沙泉子断裂以南为中天山地块,主要由中元古界的长城系星星峡群和蓟县系卡瓦布拉克群的片岩、片麻岩、混合岩和大理岩等组成(杨兴科等,1996)。

阿齐山-雅满苏构造带是东天山重要的铁、铜矿床成矿带。沙泉子地区(研究区)位于阿齐山-雅满苏构造带的东段,出露地层主要有中元古界中天山群、下石炭统雅满苏组、下石炭统底坎儿组、下二叠统阿其克布拉克组以及新生界(图2)。下石炭统雅满苏组为一套以中酸性-酸性为主的浅海相火山岩,可分为上、下2个亚组。下亚组主要为中酸性-酸性凝灰岩、凝灰质砂砾岩,夹少量酸性熔岩和灰岩、砂质灰岩,薄层,局部夹中基性熔岩及其火山碎屑岩(宋治杰,1985)。上亚组主要为玄武岩、安山岩、英安岩和流纹岩及凝灰岩,夹有较多的石灰岩或大理岩透镜体,其中含大量珊瑚、腕足类化石(宋治

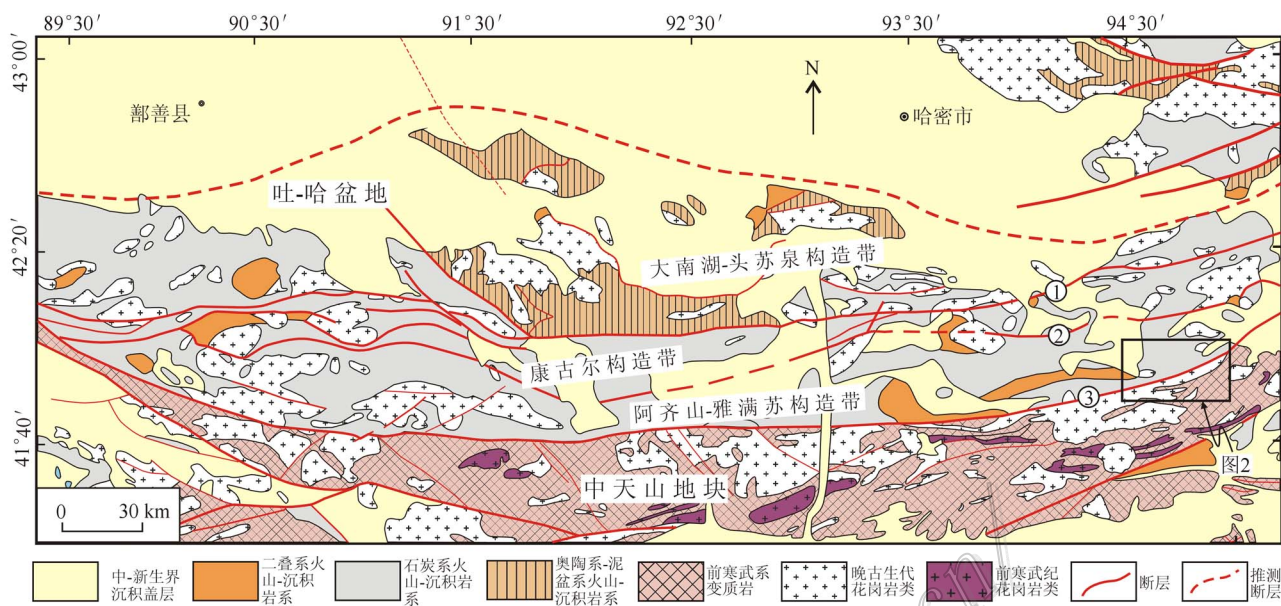


图 1 东天山地质简图(据中色地科矿产勘查股份有限公司, 2008 修改)

①—康古尔断裂; ②—苦水断裂; ③—沙泉子断裂

Fig. 1 Simplified geological map of Eastern Tianshan Mountains (modified after Sinotech Minerals Exploration Co. Ltd., 2008)

①—Kanggur fault; ②—Kushui fault; ③—Shaquanzi fault

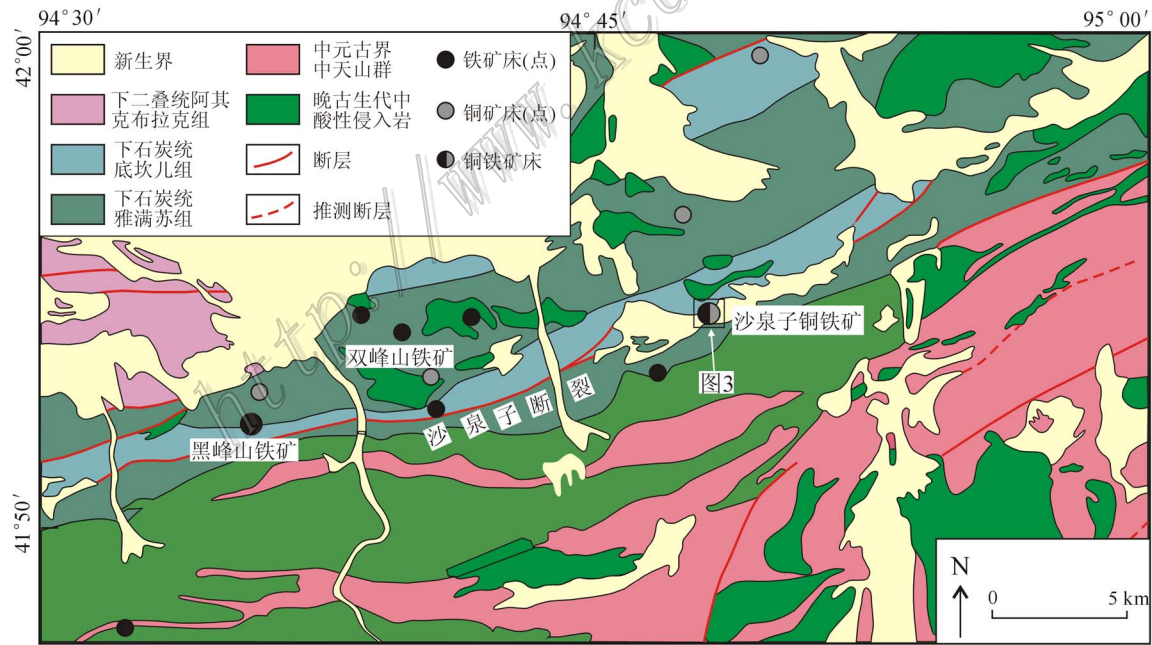


图 2 沙泉子地区地质简图(据地质部新疆维吾尔自治区地质局区域地质测量大队, 1965 修改)

Fig. 2 Sketch geological map of Shaquanzi area (modified after Geological Surveying Party, Bureau of Geology and Mineral Resources of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Ministry of Geology, 1965)

杰, 1985)。下石炭统底坎儿组主要为细凝灰岩、火山角砾岩、安山质和玄武质熔岩, 夹少量中酸性熔岩和细碧-石英角斑岩、石灰岩透镜体, 含珊瑚、腕足及

蜓科化石, 其形成时代为 320 Ma 左右 (李源等, 2011)。下二叠统阿其克布拉克组与底坎儿组呈不整合或断层接触。下段主要为杂色长石石英砂岩、

钙质砂岩、泥质粉砂岩,夹不稳定砾岩层及灰色灰岩薄层或条带,上段主要为中基性熔岩及火山碎屑岩(宋治杰,1985)。

研究区内岩浆活动频繁。火山岩基本上属于深海沉积细碧-角斑岩系列,在岛弧带上以中心式喷发为主,自西向东构成一系列的火山构造(火山穹隆、火山洼地、火山机构),并形成了一系列相关的铁矿床和铜铁矿床(图2)(肖昱,2003)。除广泛分布的石炭纪和二叠纪火山岩外,呈岩枝状、似岩床状产出的基性-酸性小侵入体也很发育,以华里西中期岩浆侵入活动最为强烈,岩性以闪长岩、花岗闪长岩和花岗岩为主(方维萱等,2006)。

2 矿床地质

2.1 黑峰山铁矿和双峰山铁矿

黑峰山铁矿产在具浅色蚀变的凝灰岩中,主矿体上盘出现石英角斑岩、霏细岩。矿体呈脉状、透镜状,受构造裂隙控制。围岩为下石炭统底坎儿组基性-中酸性火山岩及砂岩。围岩蚀变主要为石榴子石化、绿帘石化、绿泥石化、黄铁矿化及碳酸盐化(任富根,1985)。矿石类型主要分为浸染状、块状和条带状。矿石矿物以磁铁矿为主,次为假象赤铁矿,并含一定量的黄铁矿。脉石矿物为石榴子石、绿帘石、绿泥石、方解石、石英。双峰山铁矿与黑峰山铁矿地质特征基本相似。

2.2 沙泉子铜铁矿

沙泉子铜铁矿床位于哈密市南东约180 km处,沙泉子深大断裂北侧约500 m处。沙泉子矿床为一

以铁为主的铜铁矿床,铜、铁共生,以不同形态产于含矿蚀变带中。含矿蚀变带长5.5 km,宽15~50 m,走向近东西,倾向及倾角与地层基本一致,其底部为安山岩,顶部为细-极细凝灰岩(杨建明等,2008)。矿区地表仅出露铁矿体,未见原生铜矿,但在铁矿体中见有零星的孔雀石,有价值的原生铜矿呈盲矿与铁矿构成铜铁矿体。矿体数量较多,其中规模较大的有8个。(含铜)铁矿体呈似层状、透镜状及扁豆体状产在下石炭统底坎儿组的凝灰岩夹石英角斑岩带中(图3)。(含铜)铁矿体一般长50~500 m,宽2~6 m,最宽可达11.3 m,全铁品位为25%~36%,Cu品位为0.2%~1.39%。主要铜矿体埋深在20~40 m以下,延伸达165 m,长约230 m,厚度2~5 m,最大厚度可达6.13 m,累计厚度为12.42 m,Cu品位为0.5%~1%,最高达2.32%(马瑞士等,1997)。围岩受后期闪长岩墙岩脉群以及石英钠长岩脉侵入穿插而发生矽卡岩化蚀变,形成石榴子石绿帘石矽卡岩。围岩蚀变有绿泥石化、碳酸盐化、黄铁矿化、钠长石化。矿石矿物为磁铁矿、镜铁矿,次为黄铁矿、黄铜矿等;脉石矿物有钾长石、绿泥石、绿帘石、方解石等。

3 样品采集及分析方法

黑峰山和双峰山铁矿的矿石样品均采自矿区的矿石堆,而沙泉子铜铁矿的样品采自钻孔和矿石堆。将样品清洗干净,粉碎到60~80目,过筛,再在双目镜下手工挑选出新鲜的黄铁矿。挑选出的黄铁矿经镜下多次检查,纯度高于99%,用玛瑙研钵将其磨到

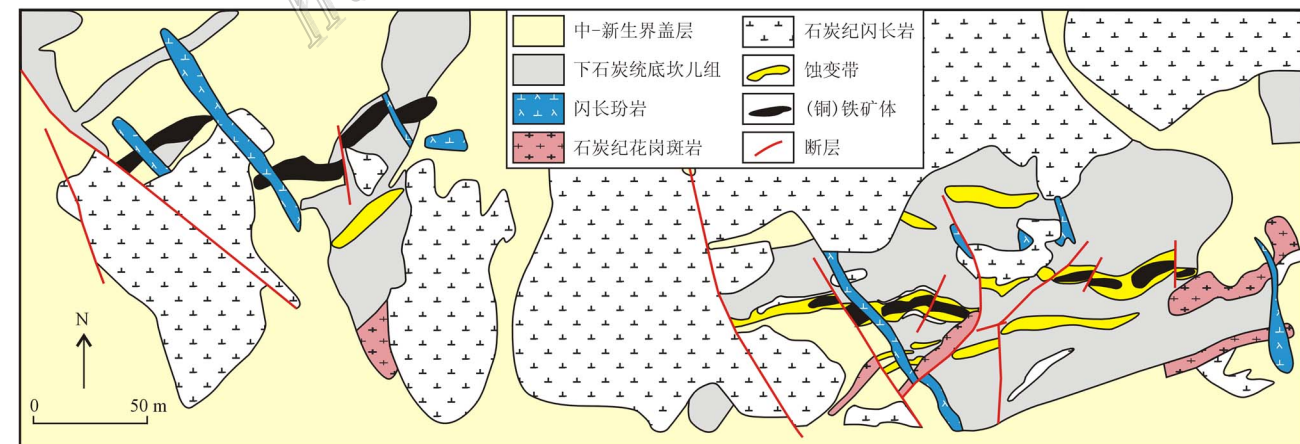


图3 沙泉子铜铁矿床地质图(据徐晓彤等,2010 修改)

Fig. 3 Geological map of the Shaquanzi Cu-Fe deposit (modified after Xu et al., 2010)

200 目。方解石的挑选也由人工完成,分离步骤同黄铁矿。磁铁矿的分选在廊坊地质服务公司完成。磁铁矿的微量元素分析采用 2 种方法:①磁铁矿粉末的溶液 ICP-MS 法;②薄片磁铁矿颗粒的激光剥蚀 ICP-MS 法(LA-ICP-MS)。黄铁矿微量元素分析方法及方解石稀土元素分析方法同磁铁矿的方法①,黄铁矿的稀土元素分析需预先富集。分析测试均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行。

溶液微量元素分析参照 Qi 等(2000)的方法,测试仪器为 PE ELAN DRC-e ICP-MS,大部分元素的相对误差优于 $\pm 10\%$ 。简单介绍如下:准确称取 50 mg 黄铁矿粉末于带不锈钢外套的 Teflon 密封溶样装置中,加入 1 mL HNO_3 于电热板上加热分解除硫,蒸干。然后加入 0.2 mL HF 和 1 mL HNO_3 ,加盖密封,在烘箱中于 185°C 加热 24 h,取出冷却后,在电热板上低温蒸干,加入 1 mL HNO_3 再蒸干。最后加入 2 mL HNO_3 、1 mL 500 ng/mL Rh 内标和 3 mL H_2O ,重新盖上盖,放入烘箱中于 140°C 加热 5 h 溶解残渣。冷却后取 0.4 mL 溶液至 15 mL 离心管中,稀释至 8~10 mL,进行 ICP-MS 测定。

磁铁矿原位微量元素含量分析参照 Liu 等(2008)的方法利用 LA-ICP-MS 完成,激光剥蚀系统为 Coherent GeoLasPro 193 nm,ICP-MS 为 Agilent 7700x。采用同位素 ^{23}Na 、 ^{25}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{29}Si 、 ^{31}P 、 ^{39}K 、 ^{44}Ca 、 ^{45}Sc 、 ^{49}Ti 、 ^{51}V 、 ^{53}Cr 、 ^{55}Mn 、 ^{57}Fe 、 ^{59}Co 、 ^{60}Ni 、 ^{65}Cu 、 ^{66}Zn 、 ^{71}Ga 、 ^{74}Ge 、 ^{85}Rb 、 ^{88}Sr 、 ^{89}Y 、 ^{90}Zr 、 ^{93}Nb 、 ^{95}Mo 、 ^{107}Ag 、 ^{111}Cd 、 ^{115}In 、 ^{118}Sn 、 ^{137}Ba 、 ^{178}Hf 、 ^{181}Ta 、 ^{182}W 、 ^{208}Pb 、 ^{209}Bi 、 ^{232}Th 和 ^{238}U ,总共分析了 37 个元素。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合。每个时间分辨分析数据包括大约 20 s 的空白信号和 40 s 的样品信号。剥蚀束斑直径为 $60\text{ }\mu\text{m}$,激光脉冲频率为 4 Hz。以 USGS 参考玻璃标样(GSE-1G、BCR-2G、BIR-1G、BHVO-2G 和 NIST610)为校正标准, ^{57}Fe 为内标进行元素强度的校正(Liu et al., 2008)。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用软件 ICPMSDataCal(Liu et al., 2008)完成。

黄铁矿的稀土元素分析:准确称取 300 mg 黄铁矿粉末于 Teflon 溶样装置中,缓慢多次加入 HNO_3 至反应结束,置于电热板上蒸干。加入 1 mL

HNO_3 再次蒸干。加入 1 mL HNO_3 、1 mL 200 ng/mL In 内标溶液及适量的水转移至 50 mL 离心管。滴加经 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀提纯后 30% 的 NaOH 溶液至刚出现沉淀,摇匀沉淀不消失,然后依次加入经 MgCl_2 共沉淀提纯后 3~5 mL 50% 的三乙醇胺溶液和 1 mL 1% MgCl_2 溶液,加水定容至 30 mL,摇匀、静置 10 min 左右离心。第一次离心后,弃上清液,补加少量 NaOH 溶液,加水至 25 mL,摇匀、离心、弃上清液。加 25 mL 左右的水,清洗沉淀、离心,此操作重复 2 次。最后的沉淀用 0.5 mL HNO_3 溶解,加水稀释至 15 mL,进行 ICP-MS 测定。

4 分析结果

4.1 微量元素组成

4.1.1 磁铁矿

溶液 ICP-MS 分析和 LA-ICP-MS 分析结果分别见表 1 和表 2。由表 1 可以看出磁铁矿中 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Ba、W 和 Pb 的含量变化。磁铁矿原位微量元素分析显示了磁铁矿中 Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Zn 和 Ga 的含量变化,其他元素的含量基本低于各自的检测限(表 2)。原位分析表明,磁铁矿中基本不含 Cu、Sr、Zr、Ba、W 和 Pb,因此,这些元素在溶液 ICP-MS 分析中表现为较高含量,可能是混入的硫化物或硅酸盐矿物所致。为进一步对比溶液 ICP-MS 分析和原位 LA-ICP-MS 分析磁铁矿中微量元素的差别,对元素进行二元投图是非常必要的。2 种分析方法得到的 V 含量基本一致,沙泉子铜铁矿的个别样品利用原位分析得到的 V 含量要高一些(图 4a)。原位分析得到的 Cr 含量明显低于溶液法得到的值(图 4b)。对于 Co 而言,几乎所有点都落在等值线上或其附近,说明无论采用溶液法还是原位法都能得到较准确的 Co 含量(图 4c)。但是对于双峰山铁矿样品 SFS0902,利用溶液法得到的 Co、Ni、Zn 含量明显高于原位分析方法得到的含量(图 4c~e),说明该磁铁矿样品可能混入了大量的硫化物,导致这些亲硫元素含量的明显升高。在 Ni 含量相关图(图 4d)上,双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿的磁铁矿基本落在等值线上,而黑峰山铁矿的磁铁矿投点却分布在等值线两侧。原位分析得到的磁铁矿中,Zn 含量要明显高于溶液法得到的含量(前者为后者的 3 倍左右)(图 4e),说明化学溶样法也

表 1 溶液 ICP-MS 分析磁铁矿微量元素组成
Table 1 Trace element compositions of magnetite determined by solution ICP-MS

样品位置 及编号	$\mu\text{g(B)}/10^{-6}$											
	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Sr	Zr	Ba	W	Pb
黑峰山铁矿												
HFS0901	64.0	79.2	19.7	43.3	12.7	131	6.30	6.01	2.52	2.83	0.71	2.18
HFS0902	64.2	63.2	3.17	41.7	10.2	25.7	6.26	5.56	1.95	3.30	4.58	13.1
HFS0903	78.0	78.7	9.71	41.7	10.5	129	4.60	9.12	5.71	4.26	0.65	1.83
HFS0904	74.7	82.3	7.87	48.4	5.15	62.4	5.00	6.45	2.07	2.53	0.37	1.01
HFS0910	67.5	84.5	13.8	54.5	8.28	118	4.86	6.88	2.91	3.94	1.21	2.92
HFS0912	56.6	65.4	12.4	34.1	114	150	5.45	55.5	2.76	10.3	1.49	20.4
双峰山铁矿												
SFS0901	30.3	75.6	15.1	2.88	7.03	211	5.63	5.22	0.72	3.39	0.48	0.98
SFS0902	18.8	91.2	69.9	21.5	29.5	919	6.85	33.3	4.45	26.6	1.94	9.31
SFS0903	49.1	81.8	19.2	3.63	3.03	159	6.31	5.87	3.14	3.61	1.07	1.19
SFS0905	35.7	88.8	31.4	9.72	19.1	117	4.33	8.50	3.38	4.36	2.35	7.96
SFS0906	37.2	82.1	29.4	12.8	9.37	99	2.90	7.04	2.12	4.09	0.75	7.66
SFS0907	28.3	84.3	6.99	3.76	10.3	183	5.12	7.24	0.79	3.21	1.51	1.69
SFS0910	30.7	87.3	26.1	4.78	127	179	5.58	5.24	1.36	2.96	0.36	1.52
SFS0911	31.7	82.6	25.1	6.60	31.6	189	4.37	6.89	1.54	4.50	2.25	4.91
SFS0912	36.3	83.0	24.9	4.44	23.1	122	5.98	7.26	2.82	3.31	1.58	1.47
SFS0913	25.8	83.2	7.64	3.31	49.4	216	5.63	5.57	1.13	3.90	34.9	5.27
SFS0914	47.0	92.8	20.6	8.72	14.6	172	6.06	7.40	2.35	5.27	0.94	4.92
沙泉子铜铁矿												
SQZ0920	26.9	94.3	12.3	1.59	71.7	54.5	3.77	17.0	10.8	26.3	8.29	7.22
SQZ0921	37.5	98.8	17.3	2.09	48.3	48.5	4.81	19.8	12.8	53.0	3.65	3.75
SQZ0922	99.2	116	4.40	3.30	14.1	29.1	4.86	12.0	6.86	15.4	1.40	2.40
SQZ0923	23.7	91.4	3.60	3.63	26.0	41.1	5.83	17.8	3.38	22.2	1.27	2.21
SQZ0924	30.5	88.8	2.97	3.14	28.5	48.8	6.35	13.6	5.29	24.9	1.80	2.44
SQZ0925	30.0	93.0	3.47	4.64	15.6	52.8	5.92	19.0	5.05	36.4	1.63	2.50
SQZ0927	73.1	105	5.55	5.50	15.8	36.4	5.72	6.68	6.43	6.89	2.30	2.82
SQZ0928	68.3	91.7	4.15	3.57	22.1	34.9	5.86	6.59	4.47	9.12	1.28	6.62
SQZ0931	80.8	97.4	16.5	5.36	46.5	43.8	9.82	16.2	8.23	46.5	23.4	6.84
SQZ0932	126	90.8	2.09	8.20	13.0	35.7	13.3	3.49	5.66	2.68	56.6	2.03
SQZ0933	88.4	88.9	6.63	7.69	33.9	21.5	14.3	3.17	3.47	4.53	113	2.13
SQZ0934	102	95.5	26.9	12.6	199	37.9	7.45	10.7	12.0	45.8	3.97	17.3
SQZ0935	60.3	94.6	17.8	7.10	106	63.1	8.43	10.6	18.1	18.6	31.9	12.5
SQZ0936	41.3	85.2	11.5	1.30	53.2	33.2	9.02	8.80	4.32	10.5	36.6	2.56

许不能将磁铁矿中的 Zn 完全提取出来。对于 Ga 而言 ,双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿的磁铁矿采用溶液法和原位分析法能得到较一致的值 ,而黑峰山铁矿的磁铁矿采用原位分析方法能得到较高的值(图 4f),可能是由于磁铁矿中 Ga 含量分布不均匀造成的。鉴于矿物分选及化学溶样过程带来的外部污染或者不完全溶解 ,因此 ,利用溶液 ICP-MS 法获得的磁铁矿微量元素含量的可靠性不如原位分析法。后续讨论将采用原位磁铁矿微量元素含量数据。

4.1.2 黄铁矿

黑峰山铁矿、双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿床的黄铁矿微量元素含量及特征值列于表 3 ,上地壳标准

化(Rudnick et al. , 2003)的微量元素蛛网图见图 5。从表 3、图 5 可以看出 ,Co、Ni、Cu、As 在黄铁矿中强烈富集 ,Bi 中等富集 ,Pb、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb 含量与上地壳的含量相当 ,表现为弱的富集或者亏损。黑峰山铁矿围岩中黄铁矿(HFS0907)的微量元素总量要明显高于矿石中的微量元素总量 ,但具有最低的 Co 含量(图 5a)。除了样品 SFS0911 和 SFS0912 表现出 Ni 相对亏损和 Cu 相对富集外 ,双峰山铁矿的黄铁矿表现出非常一致的微量元素配分型式(图 5b)。沙泉子铜铁矿的黄铁矿也表现出较一致的微量元素配分型式 ,除了 Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Cd 和 Sn 等元素含量表现出一定的变化(图 5c)。从表 3 可

表 2 LA-ICP-MS 分析磁铁矿微量元素组成
Table 2 Trace element compositions of magnetite determined by LA-ICP-MS

样品位置 及编号	$\omega(B) \times 10^{-6}$									
	Mg	Al	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga
检测限	2.56	1.85	0.36	0.099	1.69	1.33	0.017	3.08	0.525	0.072
黑峰山铁矿										
HFS0901	974	3178	239	80.9	2.19	353	25.1	34.3	428	13.0
HFS0903	725	3409	339	78.9	3.48	341	10.6	44.6	269	12.0
HFS0904	573	2932	463	97.9	4.85	366	8.50	57.4	172	11.5
HFS0906	640	2954	287	102	4.01	380	5.89	62.2	228	13.0
HFS0910	663	2788	214	61.9	2.65	352	16.9	37.7	288	13.4
双峰山铁矿										
SFS0901	1086	2615	167	23.9	3.15	1160	18.6	b. d. l	636	6.21
SFS0902	758	2602	218	32.0	4.00	940	14.7	3.52	576	6.57
SFS0903	1196	2497	182	29.9	6.22	1447	23.2	b. d. l	616	6.57
SFS0904	489	2895	231	26.6	12.4	579	6.78	4.36	366	9.82
SFS0905	346	2545	224	28.1	3.77	756	18.4	b. d. l	375	7.23
SFS0906	311	2221	153	32.6	3.26	780	15.0	b. d. l	425	4.48
SFS0910	391	2592	381	36.6	19.9	776	15.3	3.54	373	8.3
SFS0911	276	2493	215	24.4	3.39	784	25.8	b. d. l	479	6.22
SFS0912	592	2232	375	75.6	4.37	770	15.4	3.75	376	6.65
沙泉子铜铁矿										
SQZ0917	99	835	168	4.51	6.20	749	15.6	b. d. l	21.2	3.93
SQZ0922	33	348	161	106	42.5	798	2.35	8.42	43.5	2.77
SQZ0925	109	582	239	134	47.2	612	4.91	4.43	35.4	4.35
SQZ0927	81	358	174	94.6	12.6	596	7.19	5.54	28.6	3.53
SQZ0930	413	860	217	56.3	61.8	465	13.5	8.13	37.8	6.66
SQZ0932	93	420	278	150	15.1	336	8.18	7.32	21.7	14.2
SQZ0933	81	415	279	225	14.0	26	0.38	8.59	34.3	13.0

注：“b. d. l”表示低于检测限。

知,黄铁矿中 Co、Ni 的含量均变化较大,随之 Co/Ni 比值变化也较大,黑峰山铁矿、双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿床的 $\omega(\text{Co})$ 分别为 $124 \times 10^{-6} \sim 1916 \times 10^{-6}$ 、 $291 \times 10^{-6} \sim 1404 \times 10^{-6}$ 、 $894 \times 10^{-6} \sim 3693 \times 10^{-6}$, $\omega(\text{Ni})$ 分别为 $162 \times 10^{-6} \sim 536 \times 10^{-6}$ 、 $8.28 \times 10^{-6} \sim 351 \times 10^{-6}$ 、 $33.4 \times 10^{-6} \sim 334 \times 10^{-6}$, Co/Ni 比值分别为 0.41~4.64、1.43~35.1、3.1~46.6。在 Co-Ni 分布图(图 6)上,多数黄铁矿落在火山成因区和热液成因区,只有一个围岩黄铁矿样品 HFS0907 落在沉积成因区。

4.2 稀土元素组成

4.2.1 黄铁矿

黑峰山铁矿、双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿床的黄铁矿稀土元素含量及特征值列于表 3,REE 模式采用 Taylor 等(1985)球粒陨石 REE 数据标准化,配分型式见图 7。铈异常和铈异常的计算公式分别为 $\delta\text{Eu} = \text{Eu}_N / (\text{Sm} \times \text{Gd})^{1/2}$ 和 $\delta\text{Ce} = \text{Ce}_N / (\text{La} \times \text{Pr})^{1/2}$ 。

由表 3 可知,三个矿床黄铁矿的稀土元素含量都

很低, ΣREE (不包括 Y) 分别为 $0.14 \times 10^{-6} \sim 8.92 \times 10^{-6}$ (黑峰山铁矿)、 $0.23 \times 10^{-6} \sim 0.86 \times 10^{-6}$ (双峰山铁矿) 和 $0.58 \times 10^{-6} \sim 3.02 \times 10^{-6}$ (沙泉子铜铁矿),三个矿床表现出不尽相同的稀土元素配分型式。

尽管黑峰山铁矿围岩中黄铁矿的稀土元素总量 ($< 8.92 \times 10^{-6}$) 明显高于矿石中的稀土元素总量 ($< 2 \times 10^{-6}$),但是它们都具有较平缓的稀土元素配分型式(图 7a)。围岩黄铁矿 HF0907 表现为较弱的轻稀土元素富集(图 7a),LREE/HREE 比值和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比值分别为 3.91 和 1.94。围岩黄铁矿无明显 Ce 异常 ($\delta\text{Ce} = 1.08$),但有弱的负 Eu 异常 ($\delta\text{Eu} = 0.62$)。总体上,黑峰山铁矿矿石黄铁矿表现出不同程度的轻稀土元素富集 ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} = 1.87 \sim 5.39$ ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 0.75 \sim 6.11$) (表 3))。虽然样品 HFS0911 的 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比值为 0.8 左右,但 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 比值的明显降低,主要是 La 含量降低导致的,总体还是表现为轻稀土元素富集 ($\text{LREE}/\text{HREE} = 2.54$)。矿石黄铁矿无明显 Ce、Eu 异常(图 7a),

表 3 东天山黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿黄铁矿的微量和稀土元素组成及相关参数

Table 3 Trace element and rare earth element compositions and parameters of pyrite from the Heifengshan, Shuangfengshan and Shaquanzi

组分	Fe(-Cu) deposits, Eastern Tianshan Mountains										双峰山铁矿				
	HFS0903	HFS0904	HFS0905	HFS0906	HFS0907	HFS0911	HFS0913	SFS0902	SFS0903	SFS0904	SFS0908	SFS0911	$w(B)/10^{-6}$		
Li	0.29	0.27	2.62	0.82	3.77	0.61	0.30	0.57	0.46	0.85	0.84	0.49			
Be	0.60	0.75	1.16	0.84	1.36	0.32	0.96	1.10	0.95	0.98	0.84	0.70			
Sc	0.93	1.08	2.86	1.77	6.95	0.06	1.05	0.86	0.78	1.05	0.89	0.90			
V	0.49	1.83	25.6	6.23	48.7	4.20	1.39	0.95	0.60	2.67	1.84	1.09			
Cr	12.7	12.6	29.7	15.8	21.0	9.6	12.7	12.7	11.8	16.0	12.9	15.5			
Co	860	388	1916	1144	124	1261	860	705	503	664	825	291			
Ni	286	162	536	347	302	332	185	242	351	339	272	8.28			
Cu	99.7	44.3	1418	708	213	23180	44.6	59.8	56.4	50.8	42.7	519			
Zn	16.2	11.7	240	38.9	45.9	13.0	11.2	13.1	10.3	13.8	16.6	25.7			
Ga	0.21	0.32	1.30	0.62	2.91	0.37	0.23	0.36	0.23	0.45	0.91	0.30			
Ge	0.86	0.77	0.78	0.62	1.51	0.42	0.84	0.68	0.73	0.73	0.78	0.68			
As	1348	563	469	416	1385	155	517	608	401	323	459	518			
Rb	0.10	0.08	0.25	0.08	0.56	0.01	0.03	0.03	0.06	0.12	0.02	0.11			
Sr	2.14	3.35	28.56	6.05	25.8	9.49	0.75	1.21	0.90	1.15	2.03	1.11			
Zr	3.11	1.13	7.49	3.81	92.4	1.51	1.14	1.22	0.77	1.57	1.10	2.02			
Nb	0.03	0.02	0.38	0.23	4.30	0.16	0.02	0.02	0.02	0.05	0.02	0.07			
Mo	0.87	0.13	0.63	0.31	3.39	0.52	0.16	0.30	0.16	0.24	0.81	0.36			
Ag	2.18	0.76	6.63	1.96	2.59	17.6	0.80	0.15	0.05	0.01	0.39	1.25			
Cd	0.31	0.05	2.39	0.34	0.39	0.16	0.05	0.06	0.05	0.08	0.06	0.25			
Sn	7.60	0.57	3.79	2.90	7.41	2.00	0.92	1.41	1.09	1.98	0.88	5.48			
Sb	0.98	0.37	0.67	0.76	1.02	0.63	1.80	0.52	0.25	0.46	0.48	1.19			
Ba	20.5	2.68	3.75	1.28	28.1	0.89	1.02	1.19	2.48	1.03	0.48	7.29			
Pb	22.7	7.66	1413	25.0	34.2	12.0	16.2	1.22	0.49	0.69	2.53	6.47			
Bi	3.92	2.68	5.50	7.25	10.8	2.18	1.22	0.33	0.20	0.35	0.29	0.95			
La	0.031	0.016	0.161	0.129	1.050	0.023	0.055	0.113	0.104	0.068	0.083	0.045			
Ce	0.056	0.051	0.466	0.394	3.158	0.114	0.151	0.323	0.322	0.170	0.156	0.106			
Pr	0.006	0.007	0.068	0.058	0.445	0.020	0.017	0.038	0.039	0.017	0.013	0.009			
Nd	0.030	0.030	0.313	0.267	1.939	0.122	0.065	0.145	0.139	0.060	0.052	0.041			

续表 3-1
Cont. Table 3-1

组分	黑峰山铁矿						双峰山铁矿					
	HFS0903	HFS0904	HFS0905	HFS0906	HFS0907	HFS0911	HFS0913	SFS0902	SFS0903	SFS0904	SFS0908	SFS0911
	$w(B)/10^{-6}$											
Sm	0.007	0.009	0.096	0.055	0.427	0.041	0.015	0.032	0.028	0.012	0.011	0.008
Eu	0.003	0.002	0.021	0.011	0.080	0.012	0.004	0.017	0.014	0.006	0.006	0.003
Gd	0.009	0.007	0.095	0.050	0.370	0.032	0.016	0.028	0.023	0.013	0.009	0.006
Tb	0.001	0.001	0.022	0.010	0.071	0.006	0.003	0.004	0.003	0.003	0.002	0.001
Dy	0.005	0.007	0.155	0.055	0.472	0.036	0.016	0.022	0.016	0.017	0.008	0.006
Ho	0.002	0.002	0.038	0.011	0.106	0.008	0.003	0.005	0.003	0.004	0.002	0.001
Er	0.004	0.004	0.116	0.036	0.320	0.020	0.011	0.013	0.009	0.011	0.006	0.003
Tm	0	0.001	0.019	0.005	0.052	0.003	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001
Yb	0.003	0.005	0.137	0.035	0.366	0.021	0.011	0.013	0.008	0.013	0.006	0.003
Lu	0	0.000	0.020	0.005	0.059	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
Y	0.032	0.037	0.660	0.220	1.844	0.123	0.051	0.093	0.080	0.072	0.039	0.030
Co/Ni*	3.01	2.39	3.58	3.29	0.41	3.80	4.64	2.91	1.43	1.96	3.04	35.1
ΣREE(不含 Y)	0.16	0.14	1.73	1.12	8.92	0.46	0.37	0.76	0.71	0.40	0.36	0.23
ΣLREE	0.13	0.12	1.13	0.91	7.10	0.33	0.31	0.67	0.64	0.33	0.32	0.21
ΣHREE	0.02	0.03	0.60	0.21	1.82	0.13	0.06	0.09	0.07	0.07	0.03	0.02
ΣLREE/ΣHREE*	5.39	4.30	1.87	4.41	3.91	2.54	4.87	7.37	9.76	5.07	9.43	9.79
(La/Yb) _N *	6.11	2.22	0.80	2.48	1.94	0.75	3.46	5.73	8.60	3.51	8.85	10.66
(La/Sm) _N *	2.58	1.14	1.05	1.49	1.55	0.36	2.40	2.23	2.32	3.47	4.71	3.72
(Gd/Yb) _N *	2.14	1.10	0.56	1.15	0.82	1.25	1.21	1.72	2.28	0.83	1.14	1.85
δEu*	1.21	0.98	0.67	0.65	0.62	0.99	0.88	1.76	1.64	1.47	1.82	1.32
δCe*	0.93	1.14	1.04	1.07	1.08	1.24	1.16	1.15	1.19	1.18	1.12	1.21

注：* 单位为 1。

续表 3-2
Cont. Table 3-2

组分	双峰山铁矿				沙泉子铜铁矿						
	SFS0912	SFS0913	SFS0914	SQZ0920	SQZ0921	SQZ0923	SQZ0924	SQZ0925	SQZ0928	SQZ0932	SQZ0933
						$w(B)/10^{-6}$					
Li	0.47	0.66	0.37	0.83	1.16	0.56	0.37	0.50	0.86	0.75	0.40
Be	0.79	0.97	0.84	0.53	1.38	1.21	0.66	0.76	0.47	0.82	0.41
Sc	0.64	0.80	0.71	0.09	0.69	0.65	0.79	0.76	0.28	0.88	0.75
V	0.85	1.83	0.82	0.04	3.75	0.25	1.36	1.68	1.33	3.33	2.73
Cr	10.8	12.0	10.9	9.4	13.4	11.6	11.2	10.3	5.9	10.8	11.4
Co	1404	998	659	1554	1457	1505	894	2875	974	3693	1037
Ni	66.4	263	247	33.4	71	179	188	175	142	309	334
Cu	76.0	53.7	42.0	661	1724	1044	644	2222	2002	720	1194
Zn	14.3	14.3	15.8	15.0	35.8	24.6	12.0	10.3	17.1	12.1	10.1
Ga	0.21	0.49	0.23	0.22	0.61	0.34	0.33	0.35	0.39	1.33	0.67
Ge	0.73	0.82	0.72	0.33	0.44	0.41	0.66	0.64	0.33	0.85	0.83
As	523	477	489	159	159	47.7	117	187	40.6	184	93.7
Rb	0.05	0.10	0.05	0.80	4.41	0.47	0.41	0.36	0.43	0.02	0.03
Sr	0.81	1.68	1.65	2.33	8.18	3.80	1.82	5.81	2.80	5.94	1.33
Zr	1.05	1.57	1.04	1.41	3.68	0.77	0.52	0.98	0.90	2.22	1.30
Nb	0.04	0.04	0.06	0.13	0.36	0.30	0.02	0.05	0.12	0.04	0.02
Mo	0.35	0.77	0.26	0.33	0.32	0.35	0.49	0.26	0.13	2.17	11.2
Ag	0.71	0.46	0.04	2.85	8.84	4.27	6.58	11.1	5.72	5.36	3.26
Cd	0.07	0.18	0.11	0.35	1.56	0.27	0.24	1.63	0.18	0.14	0.11
Sn	1.25	3.96	2.32	2.12	4.25	2.88	1.47	2.57	2.15	0.51	0.81
Sb	0.63	0.59	0.37	0.52	0.46	0.38	0.55	0.77	0.42	1.07	0.89
Ba	0.96	5.74	1.59	1.98	6.41	2.29	4.80	4.97	2.66	4.13	5.77
Pb	1.45	3.21	1.02	12.6	20.0	15.9	17.3	19.36	20.89	9.46	3.75
Bi	0.20	0.42	0.28	0.30	0.64	0.51	0.73	0.76	1.18	0.74	0.62
La	0.178	0.137	0.085	0.201	0.465	0.309	0.268	0.710	0.229	0.216	0.078
Ce	0.359	0.211	0.245	0.364	0.906	0.579	0.531	1.151	0.545	0.434	0.181
Pr	0.040	0.018	0.027	0.040	0.119	0.060	0.057	0.113	0.063	0.051	0.022
Nd	0.157	0.060	0.105	0.153	0.558	0.204	0.186	0.415	0.240	0.251	0.122
Sm	0.033	0.012	0.021	0.034	0.162	0.040	0.037	0.076	0.058	0.072	0.035
Eu	0.013	0.007	0.011	0.022	0.108	0.024	0.019	0.055	0.053	0.032	0.020

续表 3-3
Cont. Table 3-3

组分	双峰山铁矿 ^a				沙泉子铜铁矿 ^a						
	SFS0912	SFS0913	SFS0914	SQZ0920	SQZ0921	SQZ0923	SQZ0924	SQZ0925	SQZ0928	SQZ0932	SQZ0933
Gd	0.026	0.014	0.017	0.031	0.192	0.046	0.039	0.093	0.069	0.085	0.038
Tb	0.004	0.002	0.003	0.005	0.029	0.006	0.006	0.013	0.012	0.014	0.005
Dy	0.023	0.012	0.014	0.027	0.187	0.031	0.028	0.069	0.081	0.080	0.026
Ho	0.005	0.003	0.003	0.006	0.042	0.007	0.006	0.015	0.020	0.018	0.007
Er	0.012	0.008	0.007	0.018	0.105	0.017	0.013	0.036	0.053	0.050	0.017
Tm	0.002	0.001	0.001	0.002	0.018	0.002	0.001	0.005	0.009	0.008	0.003
Yb	0.010	0.007	0.006	0.018	0.114	0.014	0.011	0.031	0.053	0.050	0.018
Lu	0.002	0.001	0.001	0.002	0.017	0.002	0.002	0.004	0.009	0.008	0.003
Y	0.082	0.046	0.068	0.135	1.387	0.267	0.243	0.577	0.633	0.577	0.191
Co/Ni *	21.1	3.80	2.66	46.6	20.4	8.43	4.74	16.39	6.84	11.94	3.10
ΣREE(不含 Y)	0.86	0.49	0.55	0.92	3.02	1.34	1.20	2.79	1.49	1.37	0.58
ΣLREE	0.78	0.45	0.49	0.81	2.32	1.22	1.10	2.52	1.19	1.06	0.46
ΣHREE	0.08	0.05	0.05	0.11	0.70	0.12	0.11	0.27	0.31	0.31	0.12
ΣLREE/ΣHREE*	9.39	9.22	9.40	7.42	3.29	9.83	10.37	9.43	3.89	3.38	3.90
(La/Yb) _N *	11.83	13.36	9.23	7.51	2.76	14.57	17.18	15.61	2.93	2.93	2.84
(La/Sm) _N *	3.43	7.21	2.60	3.76	1.80	4.85	4.61	5.90	2.48	1.88	1.38
(Gd/Yb) _N *	2.06	1.60	2.23	1.40	1.36	2.58	3.01	2.46	1.05	1.38	1.67
δEu*	1.36	1.67	1.78	2.11	1.88	1.71	1.51	1.99	2.56	1.24	1.71
δCe*	0.99	0.99	1.19	0.95	0.90	0.99	1.01	0.95	1.06	0.97	1.02

注: * 单位为 1。

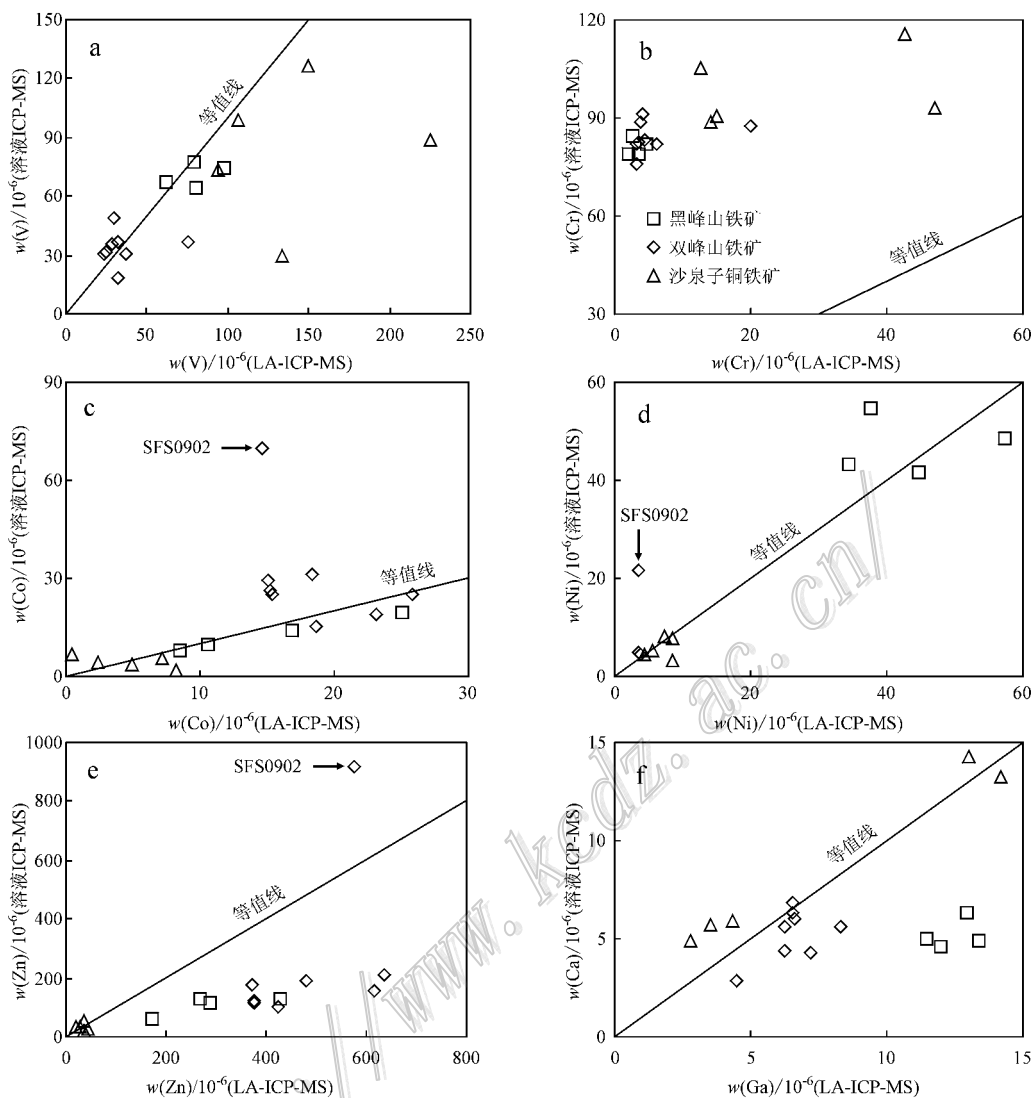


图 4 溶液 ICP-MS 法和 LA-ICP-MS 法磁铁矿微量元素对比图

Fig. 4 Comparative diagrams of trace element content in magnetite determined by solution ICP-MS and LA-ICP-MS

δCe 和 δEu 分别为 0.93~1.24 和 0.62~1.21。

双峰山铁矿中的黄铁矿具有非常一致的稀土元素配分模式(图 7b),均表现为强烈右倾的曲线,为强烈轻稀土元素富集型, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 5.07~9.79 (La/Yb)_N 为 3.51~13.36,正 Eu 异常明显, δEu 为 1.32~1.82,无 Ce 异常 δCe 为 0.99~1.21。

沙泉子铜铁矿中的黄铁矿表现为中等-强烈右倾曲线,为轻稀土元素富集型(图 7c), $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ = 3.29~10.37 (La/Yb)_N = 2.76~17.18。沙泉子铜铁矿中的黄铁矿具有较强的正 Eu 异常(δEu = 1.24~2.56) Ce 异常不明显 δCe 为 0.90~1.06。

4.2.2 方解石

黑峰山铁矿、双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿床的

方解石稀土元素含量及特征值列于表 4,三个矿床的方解石具有明显不同的稀土元素配分型式(图 7d~f)。球粒陨石标准及 Ce、Eu 异常的计算公式同黄铁矿。整体上,黑峰山铁矿大部分的方解石表现为重稀土元素富集型配分曲线,而样品 HFS0903 表现为中稀土元素相对富集。方解石样品 HFS0903 具有最低的稀土元素总量(ΣREE = 1.73×10^{-6}),轻、重稀土元素分馏不明显, LREE/HREE 比值为 1.08, (La/Yb)_N 值为 1.03, Ce、Eu 异常不明显(δCe = 0.80 和 δEu = 0.89)。黑峰山铁矿其他方解石样品具有相似的稀土元素总量(ΣREE = 2.96×10^{-6} ~ 8.44×10^{-6})轻、重稀土元素分馏明显,富集重稀土元素, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值为 0.25~0.48 (La/Yb)_N 值

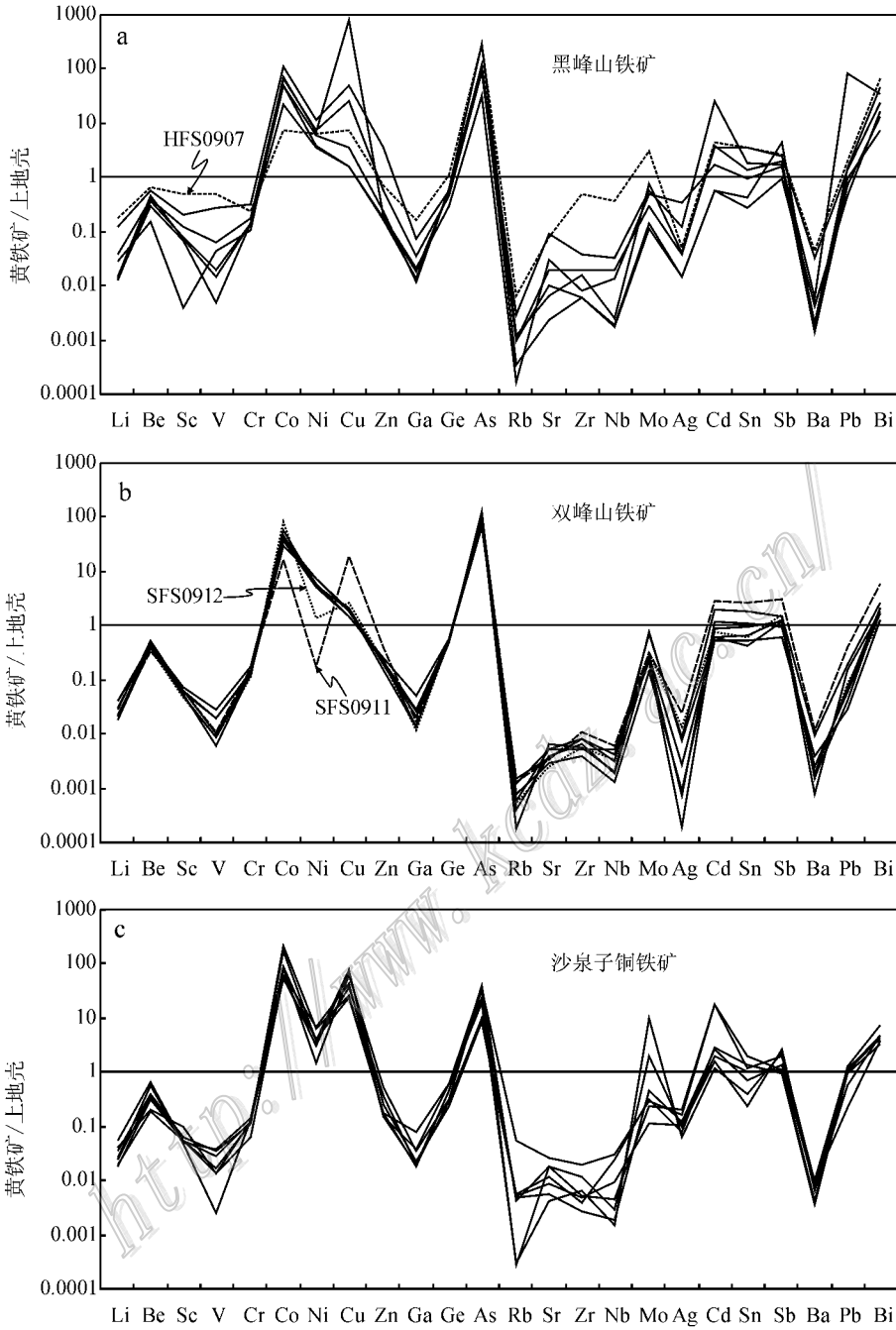


图 5 黄铁矿的微量元素蛛网图(上地壳数据引自 Rudnick et al. ,2003)

Fig. 5 Spider diagrams of trace elements in pyrite(trace element content of the upper crust after Rudnick et al. ,2003)

为 0.03 ~ 0.25。样品 HFS0914 无 Eu 异常,样品 HFS0912 表现出 Eu 的正异常,其他样品表现为 Eu 的负异常($\delta\text{Eu} = 0.38 \sim 0.57$)。所有样品均未表现出明显的 Ce 异常($\delta\text{Ce} = 0.80 \sim 1.01$)。与黑峰山铁矿相比,双峰山铁矿的方解石具有更低的稀土元素总量($\Sigma\text{REE} = 0.54 \sim 3.29$),轻、重稀土元素无明显分馏,表现为较平坦的稀土元素配分曲线(图 7e)。

双峰山铁矿中的方解石具有明显的正 Eu 异常($\delta\text{Eu} = 7.12 \sim 10.96$),无明显的 Ce 异常($\delta\text{Ce} = 0.88 \sim 1.88$)。沙泉子铁矿中的方解石具有较高的稀土元素总量,表现为右倾的稀土元素配分型式(图 7f);明显富集轻稀土元素, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 值为 6.32 ~ 16.1 (La/Yb)_N 值为 7.33 ~ 42.9;正 Eu 异常($\delta\text{Eu} = 1.59 \sim 2.58$),Ce 异常不明显(0.89 ~ 0.98)。

表 4 东天山黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿方解石稀土元素组成及相关参数
Table 4 Rare earth element compositions and parameters of calcite from the Heifengshan, Shuangfengshan and Shaquanzi Fe(-Cu) deposits.

Eastern Tianshan Mountains														
组分	黑峰山铁矿					双峰山铁矿					沙泉子铜铁矿			
	HFS0901	HFS0903	HFS0904	HFS0911	HFS0912	HFS0914	SFS0902	SFS0903	SFS0911	SFS0912	SFS0914	SQZ0923	SQZ0924	SQZ0925
	$w(B)/10^{-6}$													
La	0.218	0.156	0.214	0.060	0.052	0.042	0.289	0.138	0.070	0.176	0.234	4.570	2.915	1.571
Ce	0.651	0.284	0.553	0.338	0.147	0.158	0.920	0.358	0.126	0.315	0.650	8.085	5.537	2.728
Pr	0.131	0.044	0.087	0.102	0.029	0.036	0.116	0.053	0.016	0.039	0.091	0.931	0.601	0.330
Nd	0.978	0.243	0.589	0.912	0.233	0.376	0.498	0.254	0.088	0.182	0.481	3.706	2.217	1.357
Sm	0.591	0.124	0.334	0.550	0.125	0.213	0.155	0.065	0.020	0.046	0.134	0.573	0.458	0.270
Eu	0.159	0.047	0.066	0.087	0.144	0.116	0.589	0.248	0.057	0.191	0.447	0.286	0.402	0.200
Gd	1.211	0.213	0.655	0.893	0.240	0.486	0.173	0.094	0.031	0.097	0.147	0.529	0.495	0.307
Tb	0.217	0.044	0.131	0.203	0.059	0.105	0.027	0.014	0.007	0.015	0.022	0.059	0.082	0.050
Dy	1.659	0.260	1.005	1.537	0.542	0.932	0.176	0.081	0.047	0.096	0.154	0.261	0.449	0.262
Ho	0.400	0.051	0.267	0.422	0.149	0.277	0.045	0.021	0.012	0.026	0.033	0.049	0.107	0.057
Er	1.068	0.127	0.723	1.324	0.530	0.866	0.121	0.055	0.036	0.072	0.105	0.133	0.295	0.167
Tm	0.150	0.017	0.104	0.201	0.078	0.132	0.018	0.007	0.004	0.012	0.015	0.013	0.041	0.021
Yb	0.867	0.102	0.585	1.420	0.551	0.869	0.143	0.045	0.023	0.074	0.080	0.072	0.269	0.137
Lu	0.143	0.015	0.090	0.223	0.084	0.139	0.021	0.006	0.005	0.012	0.013	0.012	0.042	0.021
Y	15.0	1.68	11.3	12.5	6.07	8.52	1.90	0.80	0.50	1.00	1.56	2.71	4.26	2.45
ΣREE(不含 Y)	8.44	1.73	5.40	8.27	2.96	4.75	3.29	1.44	0.54	1.35	2.61	19.28	13.91	7.48
ΣLREE	2.73	0.90	1.84	2.05	0.73	0.94	2.57	1.12	0.38	0.95	2.04	18.15	12.13	6.46
ΣHREE	5.72	0.83	3.56	6.22	2.23	3.81	0.72	0.32	0.16	0.40	0.57	1.13	1.78	1.02
LREE/ΣHREE*	0.48	1.08	0.52	0.33	0.33	0.25	3.55	3.45	2.30	2.35	3.57	16.11	6.82	6.32
(La/Yb) _N [†]	0.17	1.03	0.25	0.03	0.06	0.03	1.37	2.08	2.02	1.60	1.99	42.92	7.33	7.76
(La/Sm) _N [‡]	0.23	0.79	0.40	0.07	0.26	0.13	1.17	1.34	2.25	2.41	1.10	5.02	4.01	3.66
(Gd/Yb) _N [‡]	1.13	1.69	0.91	0.51	0.35	0.45	0.99	1.69	1.08	1.05	1.50	5.96	1.49	1.82
δEu*	0.57	0.89	0.43	0.38	2.54	1.10	10.96	9.69	7.12	8.77	9.73	1.59	2.58	2.12
δCe*	0.90	0.80	0.95	1.01	0.90	0.95	1.18	0.98	0.88	0.89	1.04	0.92	0.98	0.89

注：* 单位为 1。

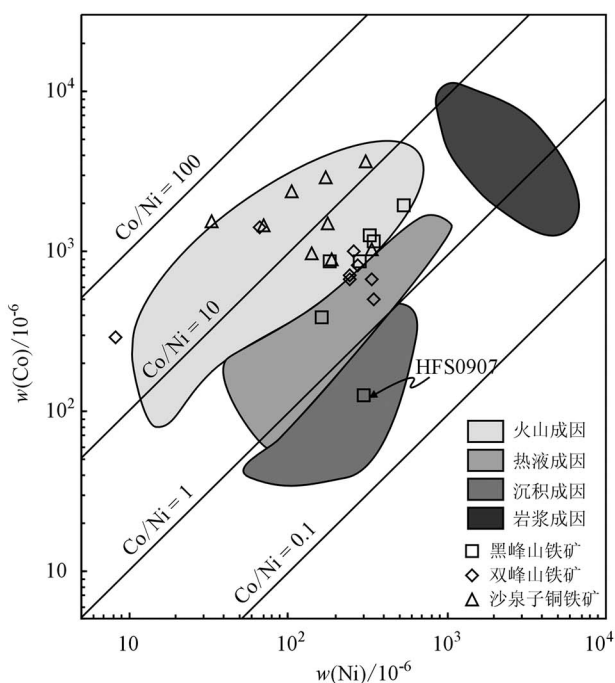


图6 黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿黄铁矿的Co-Ni分布图(不同地质环境边界的定义据 Bajwah et al., 1987; Brill, 1989)

Fig. 6 Co-Ni distribution diagram for pyrite from the Heifengshan, Shuangfengshan and Shaquanzi Fe(-Cu) deposits (the boundary of different geological environments after Bajwah et al., 1987; Brill, 1989)

5 讨论

5.1 微量元素在不同矿物相中的分配

矿物中的微量元素含量主要取决于流体中微量元素总量以及元素在该矿物中的分配系数。矿物组合在某种程度上影响了矿物的微量元素含量。对于黑峰山铁矿、双峰山铁矿以及沙泉子铜铁矿而言,磁铁矿和黄铁矿为2种主要的金属矿物,因此,这2种矿物的比例在某种程度上将会影响它们各自的微量元素含量。共生的磁铁矿和黄铁矿的微量元素含量对比结果显示,磁铁矿中的V含量通常为黄铁矿中的10~100倍(图8a),磁铁矿中的Cr含量与黄铁矿相似或者略高于黄铁矿(图8b),磁铁矿和黄铁矿的V、Cr含量没有很好的相关关系,说明磁铁矿中的V和Cr可能不受黄铁矿的影响,流体中的V和Cr主要是进入磁铁矿。实验结果表明,V、Cr和Ti能够优先分配进入磁铁矿(Nielsen et al., 1994),因此,其他矿物相的存在对磁铁矿中这些元素含量的影响

很小。黄铁矿中Co的含量通常为磁铁矿中的100倍左右(图8c),而黄铁矿中Ni的含量为磁铁矿的1~10倍(图8d),说明Co在黄铁矿中强烈富集,而Ni为中等富集。沙泉子铜铁矿床中磁铁矿和黄铁矿的Co及Ni含量均有一定的正相关(图8c、d),说明Co、Ni含量受矿物组合影响。考虑到黄铁矿中Co含量要明显高于磁铁矿,因此,磁铁矿中的Co更容易受黄铁矿在矿石中比例的影响,而Ni次之。该研究结果与Huang等(2013b)是一致的,即不含黄铁矿的矿石中磁铁矿的Co含量要明显高于含黄铁矿的矿石中磁铁矿的Co含量,而Ni含量规律不明显。因此,磁铁矿中的Co相对于Ni更容易受矿物组合影响。黄铁矿中Zn和Ga的含量明显低于磁铁矿中相应元素的含量(后者为前者的10~100倍左右),且没有明显相关关系(图8e、f),说明流体中Zn和Ga能够优先进入磁铁矿,受矿物组合影响较小。

5.2 成矿流体来源

5.2.1 磁铁矿微量元素证据

磁铁矿的微量元素组成通常可以用来判断磁铁矿的来源(Beaudoin et al., 2009; Carew, 2004; Carew et al., 2006; Dupuis et al., 2011; Nadoll et al., 2012; Rusk et al., 2009; Singoyi et al., 2006)。黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿床的磁铁矿中都具有非常低的V、Cr和Ti含量,与热液磁铁矿非常相似,而明显低于岩浆磁铁矿(Huang et al., 2013b),指示了磁铁矿为热液来源。磁铁矿中的Cu含量低于检测限,即使是含黄铜矿的沙泉子铜铁矿也是如此,说明Cu在磁铁矿中是极不相容的。黑峰山铁矿及双峰山铁矿磁铁矿中较高的Mn和Zn含量反映了流体中含较高的Mn和Zn,因为这些元素具有非常低的磁铁矿-流体分配系数(Ilton et al., 1989)。沙泉子铜铁矿磁铁矿中非常低的Zn含量,可能暗示流体中较低的Zn含量。

5.2.2 黄铁矿微量元素证据

黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿黄铁矿中具有变化非常大的 $w(\text{Cu})$,从 42×10^{-6} 变化到2.3%。Cu主要以类质同象或包裹体的形式存在于黄铁矿中(Abratis et al., 2004; Chouinard et al., 2005)。Huston等(1995)报道了与火山岩有关的块状硫化物矿床中黄铁矿的 $w(\text{Cu})$ 为4.5%,认为黄铁矿中较高的Cu含量可能是含Cu矿物(如黄铜矿、砷黝铜矿)的包裹体造成的。而Oberthür等(1997)报道了黄铁矿中 $w(\text{Cu})$ 为 2004×10^{-6} ,认为可能

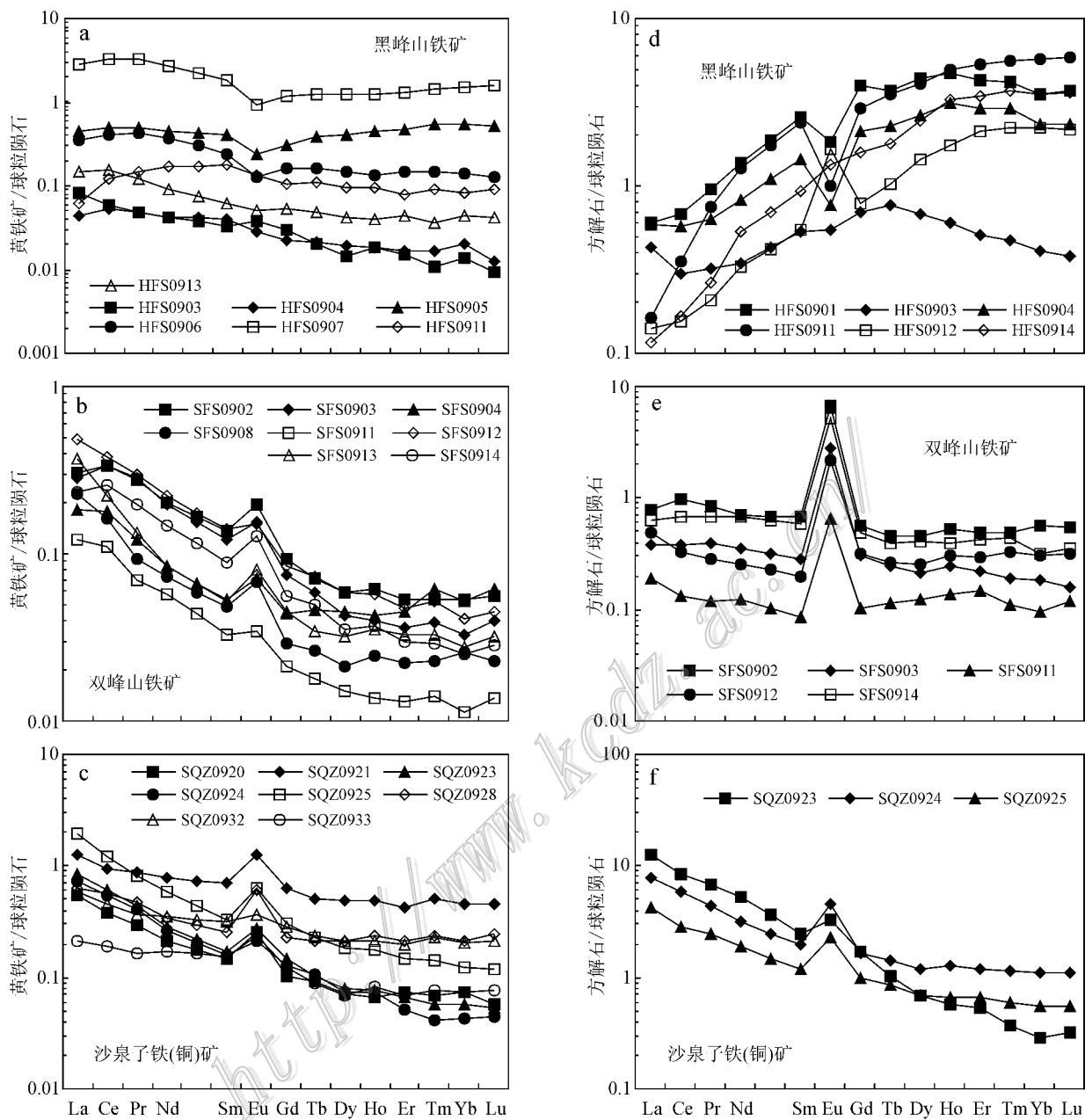


图 7 黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿床黄铁矿 (a~c) 和方解石 (d~f) 球粒陨石标准化稀土元素模式图
(球粒陨石值据 Taylor et al. , 1985)

Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns of pyrite from the Heifengshan , Shuangfengshan and Shaquanzi Fe(-Cu) deposits
(REE values of chondrite after Taylor et al. , 1985)

存在次表面的黄铜矿颗粒。因此 ,推测沙泉子铜铁矿床黄铁矿以及黑峰山铁矿黄铁矿样品 HFS0911 中较高的 Cu 含量可能反映了黄铁矿中存在含 Cu 矿物的微颗粒。黄铁矿中较高的 Cu 含量暗示了流体中富集 Cu。三个矿床中大部分黄铁矿的 Pb 含量明显低于加拿大 Sudbury 矿床以及澳大利亚 Big Cadia Fe-Cu 矿床的平均 Pb 含量(分别为 180×10^{-6} 和 97

$\times 10^{-6}$)(Bajwah et al. , 1987 ; Hawley et al. , 1961)。三个矿床的黄铁矿平均 Zn 含量明显低于澳大利亚 Little Cadia 矿床(平均为 180×10^{-6})和加拿大新布伦兹维克块状硫化物矿床(平均为 6322×10^{-6}),也低于澳大利亚 Big Cadia 矿床(平均为 44×10^{-6})(Bajwah et al. , 1987 ; Sutherland , 1967)。因此 ,这些矿床黄铁矿中较低的 Pb、Zn 含量可能反映

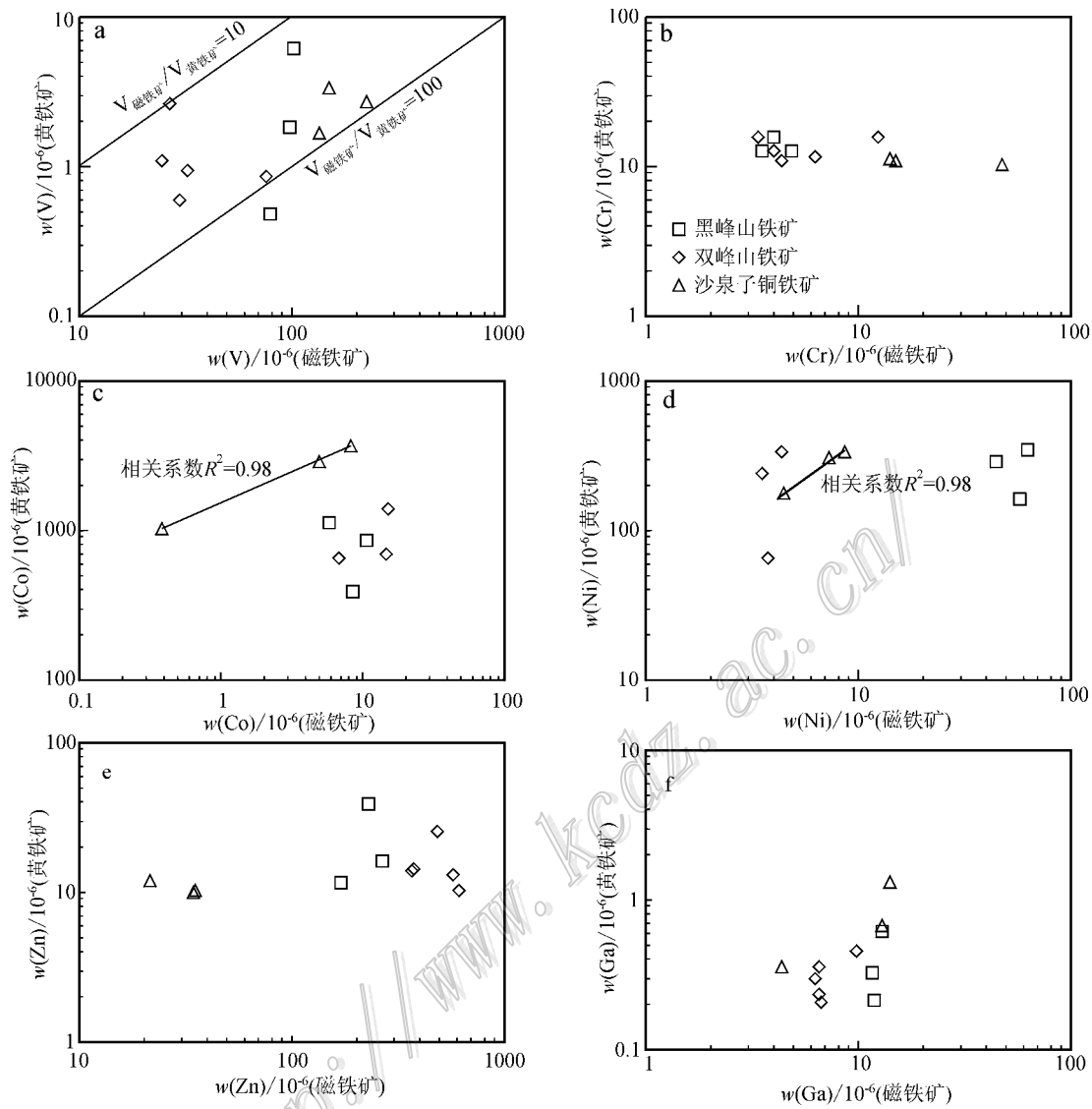


图 8 磁铁矿与共生黄铁矿微量元素含量对比图

Fig. 8 Binary plots of trace element concentrations of magnetite and associated pyrite

了成矿流体中较低的 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 浓度,或者说由于在成矿过程中由于氧逸度较高而硫逸度较低使得黄铁矿和磁铁矿、黄铜矿一起沉淀下来,而 Pb、Zn 仍然留在流体中。但是矿石中并未发现方铅矿和闪锌矿,排除了后一种可能性。考虑到磁铁矿中的 Pb 含量等于或者略高于检测限(0.004×10^{-6}),因此,黄铁矿和磁铁矿中较低的 Pb 含量反映了成矿流体中非常低的 Pb 含量。由于 Zn 在磁铁矿中相对于黄铁矿更加相容,黄铁矿中非常低的 Zn 含量可能是由于分配系数造成的。然而,黑峰山铁矿和双峰山铁矿的磁铁矿比沙泉子铜铁矿的磁铁矿含有更高的 Zn,可能反映了流体中 Zn 含量的差异。

由于 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的离子半径与 Fe^{2+} 的相近,因此 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 主要以类质同像的形式置换黄铁矿中的 Fe^{2+} ,而存在于黄铁矿中(Tossell et al., 1981; Vaughan et al., 1978)。黄铁矿中 Co/Ni 比值被认为是探讨矿床成因类型的重要参数(Bajwah et al., 1987; Bralía et al., 1979; Loftus-Hills et al., 1967; Roberts, 1982)。Price(1972)对来自不同矿床类型的黄铁矿 Co/Ni 比值进行了总结,并根据 Co/Ni 比值将黄铁矿划分为不同成因类型:① 沉积型黄铁矿,具有较低的 Co、Ni 含量和 Co/Ni 比值(平均约为 0.63),而且 Co、Ni 含量高度相关(相关系数为 0.93),矿物和围岩的 Co/Ni 比值高度相关;② 热液

型或脉型黄铁矿,具有高度变化的 Co/Ni 含量及 Co/Ni 比值,但一般 Co/Ni 比值不超过 5;③与块状硫化物矿床和火山喷流型矿床有关的黄铁矿, Co/Ni 比值范围约为 5~50(平均为 8.7),而且 $\epsilon(\text{Co})$ 一般较高, $\epsilon(\text{Ni})$ 一般低于 100×10^{-6} (平均分别为 486×10^{-6} 和 56×10^{-6})。

若将黑峰山铁矿、双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿黄铁矿的 Co/Ni 比值与 Price(1972)的分类进行对比可知,黑峰山铁矿的大部分黄铁矿属于热液型黄铁矿($\text{Co/Ni} < 5$),而围岩黄铁矿 HFS0907 属于沉积型黄铁矿($\text{Co/Ni} < 1$)。而双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿大多数黄铁矿的 Co/Ni 比值大于 5,与块状硫化物矿床(VMS)和火山喷流型矿床(SEDEX)的黄铁矿接近,但这 2 个矿床的矿石矿物主要为磁铁矿,而缺少铅锌矿物,不具有 VMS 和 SEDEX 的典型特征(Pirajno, 2009)。从这个角度也说明了此分类的局限性。

为了更好地限定黄铁矿的成因类型,笔者根据 Bajwah 等(1987)和 Bril(1989)的 Co 、 Ni 数据进行了不同地质边界的界定,结果见图 6。从图 6 可以看出,黑峰山和双峰山铁矿黄铁矿的 Co 、 Ni 值数据点较分散,但大部分投在火山成因矿床区域,少部分落在热液成因区,指示了其火山热液来源。围岩中黄铁矿样品 HFS0907 的 Co 、 Ni 含量明显低于其他样品,落在沉积成因区,反映了沉积过程的黄铁矿化。沙泉子铜铁矿的 Co 、 Ni 值数据点基本都落在火山成因区,说明沙泉子铜铁矿的形成与火山作用有关。因此,黑峰山铁矿、双峰山铁矿以及沙泉子铜铁矿的黄铁矿 Co/Ni 比值表明这三个矿床均为火山热液成因。

5.2.3 黄铁矿稀土元素证据

稀土元素属于不活泼元素,在热液体系中稀土元素可以有效地示踪成矿流体的来源以及水-岩相互作用过程等(Graf, 1977; Lottermoser, 1992; Taylor et al., 1982)。研究表明,硫化物具有与热液流体相似的 REE 组成特征(Mills et al., 1995)。由于 REE^{3+} 的离子半径($0.977 \times 10^{-10} \sim 1.16 \times 10^{-10}$)与 Fe^{2+} 的离子半径(0.78×10^{-10})相差较远(Shannon, 1976), REE^{3+} 替换黄铁矿晶格中的阳离子是比较困难的,推测其可能存在于黄铁矿的流体包裹体中(毛光周等, 2006; 毕献武等, 2004)。通常黄铁矿具有比其包裹体更高的稀土元素含量,但两者的配分模式基本相似(Shen et al., 2007; 李厚

民等, 2003)。因此,黄铁矿中的 REE 组成可以反映成矿流体的 REE 组成及成矿时的物理化学条件。

黑峰山铁矿的黄铁矿具有较平坦的球粒陨石标准化 REE 配分曲线,沉积成因的黄铁矿与热液成因的黄铁矿具有相似的 REE 配分模式,但前者的稀土元素总量明显高于后者,与陈懋弘等(2007)的研究一致。为了探讨黄铁矿与赋矿地层(双峰山铁矿赋存在雅满苏组,黑峰山铁矿和沙泉子铜铁矿赋存在底坎儿组)的关系,笔者将其稀土元素进行了对比。从图 9 可以看出,底坎儿组火山岩(包括玄武岩、安山岩和流纹岩)与黑峰山围岩沉积黄铁矿、热液黄铁矿的稀土元素比值呈现明显右倾的曲线,说明黑峰山铁矿中黄铁矿的 REE 并不是来自于赋矿地层。雅满苏组火山岩(包括玄武岩和安山岩)与双峰山铁矿黄铁矿的稀土元素比值呈现左倾的曲线(图 9),也说明双峰山铁矿与赋矿地层雅满苏组没有明显的成因联系。然而,底坎儿组火山岩与沙泉子铜铁矿床黄铁矿的稀土元素比值比较稳定,特别是重稀土元素,指示了它们成因上的联系,说明热液流体可能部分交代了赋矿地层。黄铁矿硫同位素研究表明,三个矿床黄铁矿的硫同位素组成 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 为 -0.41% 到 4.7% (Huang et al., 2013a),显示为幔源特征。而沙泉子铜铁矿有 2 个黄铁矿样品(SQZ0920 和 SQZ0921)明显富集重硫($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 分别为 15.6 和 17.5)(Huang et al., 2013a),解释为地层石膏硫的加入,进一步说明了热液流体交代地层的可能。因此,三个矿床的成矿流体来源于地幔,黑峰山和双峰山铁矿以热液充填为主,而沙泉子铜铁矿伴随一定的热液交代作用。

5.2.4 方解石稀土元素证据

黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿中的方解石具有非常低的稀土元素总量,与大多数热液方解石是一致的(Su et al., 2009; 李荣清, 1995; 袁顺达等, 2008; 彭建堂等, 2004; 双燕等, 2006; 黄智龙等, 2003)。但三个矿床方解石的元素配分模式明显不同,黑峰山铁矿中的方解石总体表现为 HREE 富集型(除 HFS0903 外),双峰山铁矿中的方解石表现为平坦型,沙泉子铜铁矿中的方解石表现为 LREE 富集型。尽管黑峰山铁矿中不同的方解石样品稀土元素配分模式略有不同,但在 Y/Ho-La/Ho 相关图(图 10),它们基本沿直线分布,说明它们是同源的(Bau et al., 1995)。双峰山铁矿中的方解石具有非常集中的 Y/Ho 和 La/Ho 比值(图 10),指示

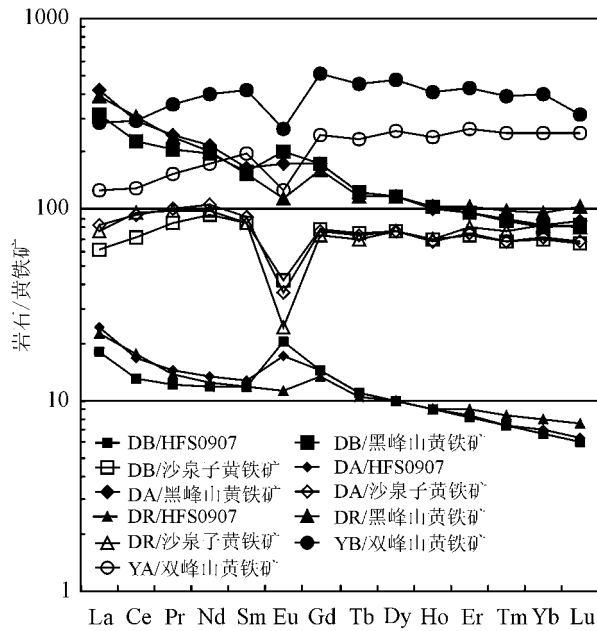


图9 黄铁矿与赋矿地层稀土元素对比图

DB—底坎儿组玄武岩; DA—底坎儿组安山岩; DR—底坎儿组流纹岩; YB—雅满苏组玄武岩; YA—雅满苏组安山岩
底坎儿组火山岩稀土元素平均值取自黄小文等(2012) 雅满苏组火山岩稀土元素平均值取自侯广顺等(2006)

Fig. 9 Comparison of REE values of pyrite and the hosting strata

DB—Basalt of Dikan'er Formation; DA—Andesite of Dikan'er Formation; DR—Rhyolite of Dikan'er Formation; YB—Basalt of Yamansu Formation; YA—Andesite of Yamansu Formation
Average REE contents of Dikan'er Formation and Yamansu Formation are from Huang et al. (2012) and Hou et al. (2006) respectively

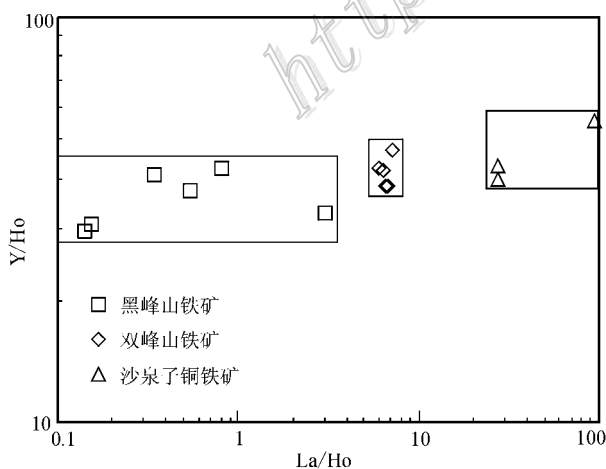


图10 方解石的 La/Ho-Y/Ho 图

Fig. 10 La/Ho versus Y/Ho plot of calcite

它们可能形成于同一成矿阶段的相同成矿流体。沙泉子铜铁矿中的方解石也有变化范围较小的 Y/Ho 比值, 暗示了它们的同源性。黑峰山铁矿中方解石的碳、氧同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$) 分别为 $-2.8\text{‰} \sim -1.0\text{‰}$ 和 $11.0\text{‰} \sim 12.6\text{‰}$ (Huang et al., 2013a), 沙泉子铜铁矿中方解石的碳、氧同位素组成分别为 $-5.5\text{‰} \sim -2.3\text{‰}$ 和 $10\text{‰} \sim 12.7\text{‰}$ (Huang et al., 2013a)。同一矿床不同方解石样品变化非常小的碳、氧同位素组成, 也说明了这些方解石是同源的。

三个矿床的方解石具有不同的稀土元素配分模式, 暗示了其可能的形成机制也不同。研究表明, 方解石是稀土元素的重要载体, 方解石中的稀土元素含量主要受流体组成控制, 而不是受晶体结构控制 (Lakshatanov et al., 2004; Terakado et al., 1988)。热液矿物的稀土元素配分模式主要受流体中稀土元素络合物稳定性的制约 (Haas et al., 1995; Lottermoser, 1992; Wood, 1990a; 1990b)。稀土元素通常与流体中的阴离子 (如 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 F^-) 形成络合物并发生共沉淀 (Bau et al., 1992), 且络合物稳定性随着稀土元素原子序数的增大而增加。就方解石而言, 由于 LREE 的离子半径较重稀土元素更接近 Ca^{2+} , 因而 LREE 的方解石-流体配分系数要大于重稀土元素 (Wood, 1990b)。因此, 理论上流体中的 LREE 相对 HREE 更容易沉淀出来进入方解石中, 方解石的稀土元素配分模式应为轻稀土元素富集型。沙泉子铜铁矿中的方解石表现为 LREE 富集型 (图 7f), 与正常沉淀的方解石是一致的。然而, 黑峰山铁矿中的方解石总体为 HREE 富集型 (除 HFS0903 外)。双峰山铁矿中的方解石为平坦型, 这可能与稀土元素络合的条件 (温度、pH 值和流体组成) 有关 (Bau, 1991; Haas et al., 1995)。Bau 等 (1992) 将方解石平坦的稀土元素配分模式被解释为成矿流体中有具有非常低的 CO_3^{2-} , 而右倾的稀土元素配分模式被解释为流体中有较高含量的 CO_3^{2-} 。因而, 双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿中方解石的稀土元素配分模式可能主要受控于成矿流体组成。黑峰山铁矿中的方解石表现为 HREE 富集型, 与湖南锡矿山成矿晚期方解石相似 (彭建堂等, 2004), 无法用稀土元素络合机制来解释。湖南锡矿山方解石中轻、重稀土元素富集的配分模式被解释为受晶体结构控制 (彭建堂等, 2004)。黑峰山铁矿方解石的稀

土元素配分模式也有可能是受晶体结构控制,但需进一步的证据。黑峰山铁矿方解石重稀土元素富集的稀土元素配分模式为方解石的 Sm-Nd 定年提供了依据。

5.3 成矿物理化学条件

稀土元素配分模式中的 Ce、Eu 异常可以很好地反映成矿时的物理化学条件。研究表明含水溶液中 Eu 异常的产生(即 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 氧化还原电位的变化)取决于温度、压力、pH 值及稀土元素的赋存形态,而其中最重要的因素是温度(Sverjensky, 1984; Wood, 1990b)。低温环境($<200^{\circ}\text{C}$)下出现 Eu 异常几乎是不可能的,因为需要极低的氧逸度;而在高温环境($>200^{\circ}\text{C}$)下,即使在中等还原的环境也能出现 Eu 异常。大洋中部扩张中心还原性、酸性的高温热液流体具有明显的正 Eu 异常,说明在此种环境条件下 Eu^{2+} 是主要的(Bau et al., 1992; Michard et al., 1983)。Ce 异常的产生往往和溶液中的 pH 值及氧逸度的变化有关,且对于 pH 值的变化更加敏感(Elderfield et al., 1987)。在具有强络合能力的弱碱性环境中就有可能发生 Ce 异常,但是 Ce 异常在高温环境下似乎是不可能发生的,因为随着温度的升高, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原平衡所需要的氧逸度也随之升高(Bau et al., 1992)。

黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿中的黄铁矿和方解石均表现为无 Ce 异常,说明成矿流体形成温度较高($>200^{\circ}\text{C}$)。黑峰山铁矿黄铁矿和方解石均表现出一定的负 Eu 异常,说明成矿流体是碱性的。双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿中的黄铁矿和方解石均表现出明显的正 Eu 异常,说明成矿流体是酸性、还原性的。因此,三个矿床均形成于较高的温度条件下,黑峰山铁矿形成于碱性的流体,而双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿形成于酸性的还原性的流体。

5.4 矿床成因

黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿床的成因类型一直存在争议。由于与闪长岩关系密切,这些矿床被认为是矽卡岩矿床(宋治杰, 1985; 赵斌, 1989)。这些矿床均产在下石炭统的火山-沉积岩中,因而被认为是火山热液-充填交代矿床(宋治杰等, 1983)、矿浆喷溢-贯入型矿床(何大伦等, 1994)、接触变质火山-沉积矿床(姜福芝等, 2002)以及喷流沉积矿床(王京彬等, 2006)等。笔者进行了详细的磁铁矿、黄铁矿及方解石的微量和稀土元素研究,为矿床成因的判定提供了一些依据。磁铁矿

的微量元素组成表明,磁铁矿形成于热液过程而不是岩浆分异,这些矿床与矽卡岩有密切关系,但又有别于矽卡岩型矿床(Huang et al., 2013b)。黄铁矿的微量元素表明,黄铁矿相对富集 Co、Ni、Cu,亏损 Pb、Zn,不同于沉积喷流矿床(Pirajno, 2009),而且成矿年龄明显晚于赋矿地层,也进一步证明了此结论(Huang et al., 2013a)。黄铁矿的 Co、Ni 含量和 Co/Ni 比值与火山成因和热液成因的黄铁矿非常相似,而明显区别于沉积成因及岩浆成因的黄铁矿,因此,这些矿床应属于火山热液型。方解石的稀土元素含量很低,为热液成因。黄铁矿的稀土元素表明,黑峰山和双峰山铁矿中黄铁矿的稀土元素配分模式明显区别于赋矿地层,而沙泉子铜铁矿中黄铁矿的稀土元素配分模式与赋矿地层具有一定的相似性,指示了前者以充填为主,而后者伴随着交代作用。因此,这三个矿床应属于火山热液充填(交代)型。

6 结 论

(1)溶液 ICP-MS 与 LA-ICP-MS 分析磁铁矿微量元素表明,前者可能由于样品的不纯或者溶样的不完全而导致错误的微量元素含量,特别是 V、Cr、Zn 和 Ga。硫化物的混入,将导致磁铁矿 Co、Ni 和 Zn 含量的明显升高。

(2)磁铁矿中的 V、Zn 和 Ga 含量,通常为黄铁矿的 10~100 倍,黄铁矿中的 Co 含量通常为磁铁矿的 100 倍左右,而黄铁矿中的 Ni 含量为磁铁矿的 1~10 倍。磁铁矿中 Co 的含量受矿物组合影响较明显,而 Ni 不明显。

(3)三个矿床的黄铁矿微量元素配分型式基本一致,Co、Ni、Cu、As 在黄铁矿中强烈富集, Bi 中等富集, Pb、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb 含量与上地壳中的含量相当,表现为弱的富集或亏损。黄铁矿较高的 Cu 含量可能反映了含 Cu 矿物微颗粒的存在。三个矿床中黄铁矿较低的 Pb、Zn 含量,可能反映了成矿流体中较低的 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 浓度。

(4)黄铁矿的 Co/Ni 比值表明,黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿在成因上基本相似,均为火山-热液矿床。

(5)三个矿床略微差别的方解石稀土元素配分模式,反映了流体组成和形成机制的差别。黑峰山铁矿重稀土元素富集型的方解石稀土元素配分模式,为方解石 Sm-Nd 定年提供了依据。

(6)三个矿床均形成于较高的温度条件下,黑峰山铁矿形成于碱性的流体,而双峰山铁矿和沙泉子铜铁矿形成于酸性的还原性的流体。

(7)黑峰山铁矿、双峰山铁矿及沙泉子铜铁矿均为火山热液-充填(交代)矿床。

志 谢 野外工作得到新疆地矿局第六地质大队邓刚总工程师及香港大学高剑峰的帮助,在此表示感谢!

参考文献/References

- 毕献武,胡瑞忠,彭建堂,吴开兴. 2004. 黄铁矿微量元素地球化学特征及其对成矿流体性质的指示[J]. 矿物岩石地球化学通报, 23(1):1-4.
- 陈懋弘,吴六灵,Phillip J U, Tony N, 郑建民,秦运忠. 2007. 贵州锦丰(烂泥沟)金矿床含砷黄铁矿和脉石英及其包裹体的稀土元素特征[J]. 岩石学报, 23(10):2423-2433.
- 地质部新疆维吾尔自治区地质局区域地质测量大队. 1965. 1:20 万沙泉子幅 K-46-2[R].
- 方维萱,高珍权,贾润幸,刘正桃,李丰收,徐国端. 2006. 东疆沙泉子铜和铜铁矿床(矿)石地球化学研究与地质找矿前景[J]. 岩石学报, 22(5):1413-1424.
- 何大伦,周济元,茅燕石. 1994. 东天山火山型铁矿床的产出特征及成矿机制[A]. 新疆地质科学第五辑[C]. 北京:地质出版社. 41-53.
- 侯广顺,唐红峰,刘丛强. 2006. 东天山党罗塔格构造带晚古生代火山岩地球化学特征及意义[J]. 岩石学报, 22(5):1167-1177.
- 黄小文,漆 亮,高剑峰,刘莹莹,王怡昌. 2012. 东天山党罗塔格地区底坎儿组火山岩地球化学特征及构造环境探讨[J]. 岩石矿物学杂志, 31(6):799-817.
- 黄智龙,李文博,陈 进,吴 静,韩润生,刘丛强. 2003. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. 矿床地质, 22(2):199-207.
- 姜福芝,秦克章,方同辉,王书来. 2002. 东天山铁矿床类型、地质特征成矿规律与找矿方向[J]. 新疆地质, 20(4):379-383.
- 李厚民,沈远超,毛景文,刘铁兵,朱和平. 2003. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例[J]. 岩石学报, 19(2):267-274.
- 李荣清. 1995. 湘南多金属成矿区方解石的稀土元素分布特征及其成因意义[J]. 矿物岩石, 15(4):72-77.
- 李 源,杨经绥,张 健,李天福,陈松永,任玉峰,徐向珍. 2011. 新疆东天山石炭纪火山岩及其构造意义[J]. 岩石学报, 27(1):193-209.
- 马瑞士,舒良树,孙家齐. 1997. 东天山构造演化与成矿[M]. 北京:科学出版社. 152-170.
- 毛光周,华仁民,高剑峰,赵葵东,龙光明,陆慧娟,姚军明. 2006. 江西金山金矿床含金黄铁矿的稀土元素和微量元素特征[J]. 矿床地质, 23(4):412-425.
- 彭建堂,胡瑞忠,漆 亮,赵军红,符亚洲. 2004. 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素[J]. 地质论评, 50(1):25-32.
- 秦克章,方同辉,王书来,朱宝清,冯益民,于海峰,修群业. 2002. 东天山板块构造分区、演化与成矿地质背景研究[J]. 新疆地质, 20(4):302-308.
- 任富根. 1985. 东疆天山地区某些铁矿床(矿化)的硫同位素组成特征及有关问题的讨论[J]. 中国地质科学院天津地质矿产研究所文集, 13:49-62.
- 双 燕,毕献武,胡瑞忠,彭建堂,李兆丽,李晓敏,袁顺达,齐有强. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 矿物岩石, 26(2):57-65.
- 宋治杰,任秉琛,王心泉,魏士娥,杨树理,姚爱民. 1983. 新疆北天山东段南缘火山-侵入杂岩地区雅满苏、黑峰山、沙泉子铁矿床形成条件的研究[J]. 中国地质科学院年报(增刊):114-115.
- 宋治杰. 1985. 新疆哈密火山-杂岩地区一组磁铁矿床的形成条件与成矿作用[J]. 中国地质科学院西安地质矿产研究所文集, 9:58-73.
- 王京彬,王玉往,何志军. 2006. 东天山大地构造演化的成矿示踪[J]. 中国地质, 33(3):461-469.
- 肖 昱. 2003. 新疆哈密市沙泉子铜矿地质特征及其找矿方向[J]. 新疆有色金属, 26(2):9-10.
- 徐晓彤,袁万明,龚庆杰,吴发富,黄志新,邓 军. 2010. 利用裂变径迹定年分析新疆沙泉子铜铁矿成矿时代[J]. 中国矿业, 19(4):105-108.
- 杨建明,张玉君,邓 刚,薛春纪,傅旭杰,姚佛军,高景刚. 2008. 中国天山铜矿带找矿靶区优选[M]. 北京:地质出版社.
- 杨兴科,陶洪祥,罗桂昌,姬金生. 1996. 东天山板块构造基本特征[J]. 新疆地质, 14(3):221-227.
- 袁顺达,彭建堂,胡瑞忠,漆亮,沈能平,张东亮. 2008. 湖南香花岭锡多金属矿床方解石稀土元素地球化学[J]. 矿物岩石地球化学通报(增刊):174-177.
- 赵 斌. 1989. 中国主要夕卡岩及夕卡岩型矿床[M]. 火山热液作用形成的夕卡岩型矿床. 北京:科学出版社. 258-268.
- 中色地科矿产勘查股份有限公司. 2008. 1:100 万新疆东天山地区区域地质矿产图[R].
- Abraitis P K, Patrick R A D and Vaughan D J. 2004. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: A review[J]. International Journal of Mineral Processing, 74(1-4):41-59.
- Bajwah Z U, Seccombe P K and Offler R. 1987. Trace element distribution, Co:Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia[J]. Mineralium Deposita, 22(4):292-300.

- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 93(3-4): 219-230.
- Bau M and Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. *Mineralogy and Petrology*, 45(3): 231-246.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2): 213-223.
- Beaudoin G and Dupuis C. 2009. Iron-oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types[R]. In *Exploring for iron oxide copper-gold deposits: Canada and global analogues*. GAC Short Course Notes.
- Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems[J]. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353-374.
- Brill B A. 1989. Trace-element contents and partitioning of elements in ore minerals from the CSA Cu-Pb-Zn deposit, Australia[J]. *Canadian Mineralogist*, 27: 263-274.
- Carew M J. 2004. Controls on Cu-Au mineralisation and Fe oxide metasomatism in the Eastern Fold Belt, NW Queensland, Australia(Ph. D. thesis) [D]. Supervisor. Queensland: James Cook University. 213-277.
- Carew M J, Mark G, Oliver N H S and Pearson N. 2006. Trace element geochemistry of magnetite and pyrite in Fe oxide (+ / - Cu-Au) mineralised systems: Insights into the geochemistry of ore-forming fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18): A83-A83.
- Chouinard A, Paquette J and Williams-Jones A E. 2005. Crystallographic controls on trace-element incorporation in auriferous pyrite from the Pascua epithermal high-sulfidation deposit, Chile-Argentina [J]. *Canadian Mineralogist*, 43(3): 951-963.
- Dupuis C and Beaudoin G. 2011. Discriminant diagrams for iron oxide trace element fingerprinting of mineral deposit types[J]. *Mineralium Deposita*, 46(3): 1-17.
- Elderfield H and Sholkovitz E R. 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 82(3-4): 280-288.
- Graf J L. 1977. Rare earth elements as hydrothermal tracers during the formation of massive sulfide deposits in volcanic rocks[J]. *Econ. Geol.*, 72(4): 527-548.
- Haas J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329-4350.
- Hawley J and Nichol I. 1961. Trace elements in pyrite, pyrrhotite and chalcopyrite of different ores[J]. *Econ. Geol.*, 56(3): 467-487.
- Huang X W, Qi L, Gao J F and Zhou M F. 2013a. First reliable Re-Os ages of pyrite and stable isotope compositions of Fe(-Cu) deposits in the Hami region, Eastern Tianshan Orogenic Belt, NW China[J]. *Resource Geology*, 63(2): 166-187.
- Huang X W, Qi L and Meng Y M. 2013b. Trace element geochemistry of magnetite from the Fe(-Cu) deposits in the Hami region, Eastern Tianshan Orogenic Belt, NW China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)* (accepted).
- Huston D L, Sie S H, Suter G F, Cooke D R and Both R A. 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. *Econ. Geol.*, 90(5): 1167-1196.
- Ilton E S and Eugster H P. 1989. Base metal exchange between magnetite and a chloride-rich hydrothermal fluid[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 291-301.
- Lakshatanov L and Stipp S. 2004. Experimental study of europium(III) coprecipitation with calcite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4): 819-827.
- Liu Y, Hu Z, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C and Chen H. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43.
- Loftus-Hills G and Solomon M. 1967. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 2(3): 228-242.
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 7(1): 25-41.
- Michard A, Albarede F, Michard G, Minster J F and Charlou J L. 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13° N) [J]. *Nature*, 303(5920): 795-797.
- Mills R A and Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26 N Mid-Atlantic Ridge[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3511-3524.
- Nadoll P, Mauk J L, Hayes T S, Koenig A E and Box S E. 2012. Geochemistry of magnetite from hydrothermal ore deposits and host rocks of the Mesoproterozoic Belt Supergroup, United States[J]. *Econ. Geol.*, 107(6): 1275-1292.
- Nielsen R L, Forsythe L M, Gallahan W E and Fisk M R. 1994. Major-and trace-element magnetite-melt equilibria[J]. *Chemical geology*, 117(1): 167-191.
- Oberthür T, Cabri L J, Weiser T J, McMahon G and Mueller P. 1997. Pt, Pd and other trace elements in sulfides of the Main Sul-

- fide Zone , Great Dyke , Zimbabwe : A reconnaissance study[J]. *Canadian Mineralogist* , 35(3) : 597-609.
- Pirajno F. 2009. Hydrothermal processes and mineral systems[M]. London : Springer.
- Price B G. 1972. Minor elements in pyrites from the Smithers Map area , B. C. and exploration applications of minor elements studies (M. Sc. Ⅱ D). Supervisor. University of British Columbia. 270.
- Qi L and Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research* , 24(1) : 51-63.
- Roberts I. 1982. Trace element chemistry of pyrite : A useful guide to the occurrence of sulfide base metal mineralization[J]. *Journal of Geochemical Exploration* , 17(1) : 49-62.
- Rudnick R L and Gao S. 2003. Composition of the continental crust [A]. In : Holland H D and Turekian K K , eds. *Treatise on geochemistry*[C]. Oxford : Elsevier-Pergaman. 1-64.
- Rusk B G , Oliver N H S , Zhang D , Brown A , Lilly R and Jungmann D. 2009 . Compositions of magnetite and sulfides from barren and mineralized IOCG deposits in the eastern succession of the Mt Isa Inlier , Australia[R]. Society for Geology Applied to Mineral Deposits , 10th Bi-ennial SGA Meeting. Townsville , Australia.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics , Diffraction , Theoretical and General Crystallography* , 32(5) : 751-767.
- Shen P , Shen Y C , Liu T B , Li G M and Zeng Q D. 2007. Genesis of volcanic-hosted gold deposits in the Sawur gold belt , northern Xinjiang , China : Evidence from REE , stable isotopes , and noble gas isotopes[J]. *Ore Geology Reviews* , 32(1-2) : 207-226.
- Singoyi B , Danyushevsky L , Davidson G J , Large R and Zaw K. 2006. Determination of trace elements in magnetites from hydrothermal deposits using the LA ICP-MS technique[R]. SEG Keystone Conference. Denver , USA : CD-ROM.
- Su W , Hu R , Xia B , Xia Y and Liu Y. 2009. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit , Guizhou , China [J]. *Chemical Geology* , 258(3) : 269-274.
- Sutherland J K. 1967. The chemistry of some New Brunswick pyrites [J]. *Canadian Mineralogist* , 5(1) : 71-84.
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution [J]. *Earth and Planetary Science Letters* , 67(1) : 70-78.
- Taylor R P and Fryer B J. 1982. Rare earth element geochemistry as an aid to interpreting hydrothermal ore deposits[J]. *Metallization Associated with Acid Magmatism* , 6 : 357-365.
- Taylor S R and McLennan S M. 1985. The continental crust : Its composition and evolution[M]. Palo Alto , CA : Blackwell Scientific Publisher.
- Terakado Y and Masuda A. 1988. The coprecipitation of rare-earth elements with calcite and aragonite[J]. *Chemical Geology* , 69(1) : 103-110.
- Tossell J , Vaughan D and Burdett J. 1981. Pyrite , marcasite , and arsenopyrite type minerals : Crystal chemical and structural principles [J]. *Physics and Chemistry of Minerals* , 7(4) : 177-184.
- Vaughan D J and Craig J R. 1978. Mineral chemistry of metal sulfides [M]. Vol. 250. Cambridge : Cambridge University Press.
- Wood S A. 1990a. 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 waters [J]. *Chemical Geology* , 82 : 159-186.
- Wood S A. 1990b. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium : 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure[J]. *Chemical Geology* , 88(1-2) : 99-125.