

内蒙古林西大井铜多金属矿床矿石的 铂族元素分布及物质来源

储雪蕾^{①②} 孙 敏^③ 周美夫^③

(^①中国科学院地质与地球物理所, 北京 100029; ^②中国科学院矿物资源探查研究中心, 北京 100101; ^③香港大学地球科学系, 香港.
E-mail: xlchu@mail.c-geos.ac.cn)

摘要 对大井铜多金属矿床硫化物矿石和矿区出露的基性-超基性岩脉的铂族元素分布进行对比研究发现, 闪锌矿、方铅矿为主要成分的黑矿石与基性-超基性岩脉有着类似的正斜率的铂族元素分布, 反映了它们在物质来源上的密切关系. 黄铜矿、毒砂和黄铁矿为主的黄矿石的铂族元素分布变化较大, 有的接近地幔二辉橄榄岩的铂族元素分布, 有的与偏基性岩石的铂族元素分布接近, 但 Ru 含量偏高, 反映了母岩浆中硫达到或接近饱和. 矿石和脉岩的铂族元素特征显示岩浆来源于地壳深部, 成矿物质主要由古生代期间增生的地壳提供, 此外还有一些地幔物质加入.

关键词 大兴安岭 多金属矿床 铂族元素分布 深源岩浆

大兴安岭地区是我国北方重要的铜多金属成矿带. 大井铜多金属矿床位于内蒙古自治区林西县境内, 是大兴安岭成矿带南段一个有代表性的大型矿床, 其探明的 Cu, Sn, Ag, Zn 和 Pb 等金属储量都颇具规模^[1~4].

该矿床是由侵位于上二叠统林西组的上百条矿脉组成. 在矿区内没有发现深成侵入体, 但基性到中、酸性的各类岩墙或岩脉十分发育, 其中中-基性岩脉被认为与矿脉有着密切的时空分布关系, 所以大井矿床被普遍认为是与次火山岩岩浆活动有关的热液裂隙充填脉型矿床^[1~4]. 近年来, 也有人^[5,6]根据林西盆地晚二叠统沉积物、矿石结构构造(如层纹结构、角砾构造等)、矿体产状(平行于地层)和弱的围岩蚀变等提出大井矿床是同生或准同生沉积的海底喷流(SEDEX)型矿床. 争执的产生在于缺乏金属成矿物质的来源及同岩浆-热液关系的直接证据.

铂族元素(PGE)本身是贵金属元素, 具有既亲 Fe, Cu, 又亲 S 的地球化学性质, 是研究与基性-超基性岩浆活动有关的各类金属矿床的手段^[7], 所以在示踪贵金属、铜镍硫化物和铬铁矿等与地幔来源岩浆作用有关的矿床成因上发挥了重要作用^[8~11], 包括示踪我国南方黑色岩系中贵金属元素的来源^[12]. 对大井矿床的硫化物矿石和可能与成矿作用关系密切的基性-超基性岩脉开展 PGE 研究, 将会为大井及大兴安岭南段的铜多金属矿床的成矿物质来源和成因提供直接依据. 因此, 本文将采用 PGE 手段来探讨大井矿床的成矿金属物质来源和成因.

1 地质概况与样品采集

大井矿床构造上位于兴蒙海西地槽褶皱带的南段, 该地区出露的地层、岩浆岩和主要矿床如图 1 所示. 除第四纪沉积以外, 矿区内主要出露的为上二叠

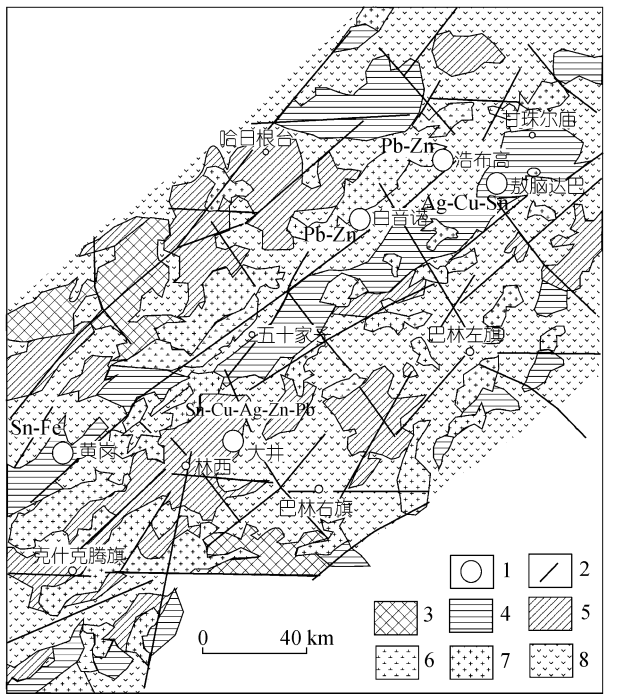


图 1 大兴安岭南段地质矿产简图(根据文献[2]简绘)
1. 大、中型矿床; 2. 断层或断裂带; 3. 元古/古生代地层; 4. 下二叠统;
5. 上二叠统; 6. 二叠纪花岗岩; 7. 中侏罗世至早白垩世花岗岩; 8. 晚侏罗世/早白垩世火山岩

统林西组, 自下而上划分为: (1) 暗色碎屑岩; (2) 含磷质结核碎屑岩; (3) 泥灰岩; (4) 杂色碎屑岩等 4 个岩性段^[1,4]. 主要矿体集中分布于第 2 岩性段的上部与第 3 岩性段的下部. 新的区域调查报告将林西组调整为 6 个岩性段, 并认为超覆实际存在, 原地层层序有错误^[13]. 根据新的划分大井矿体基本产在林西组最上部的第 6 岩性段. 矿区东部、东南部见有大面积出露的上侏罗统玛尼吐组火山杂岩, 自下而上为流纹(斑)岩、英安岩、安山岩和安山玄武岩等^[1,4].

矿区位于林西-官地侧伏背斜的端部, 区内断裂构造发育. 主要有北东、北西、北北西和南北向 4 组断裂, 其中北东向压扭性断裂规模最大, 且多期活动, 被认为提供了从深部来的岩浆-热液通道^[1,14]. 规模较小的北西向张性断裂不仅控制着矿区内的主要基性到中酸性的岩墙和岩脉, 也控制着大部分矿脉的主要走向. 矿体总体走向大致为北西 300°~320°, 倾向北东, 倾角一般为 40°~50°, 东部变陡. 矿体主要呈网脉或复脉状, 少数为单脉. 已探明有 200 余条大小矿脉, 长度在 10 多米到 600 余米之间, 平均厚度在 1 m 左右.

矿区内的次火山岩岩墙和岩脉从早到晚大体为霏细斑岩、英安斑岩、闪长玢岩、安山玢岩、玄武玢岩、含橄煌斑岩, 由酸性向中基性演变. 尽管不同作者给出的 K-Ar 同位素年龄并不一致(155~177^[1]和 134~156 Ma^[4]), 但都属于燕山早期. 这些次火山岩与上侏罗统玛尼吐组火山杂岩在岩性和同位素年龄上一致, 被认为属于同一火山岩系, 来自相同的分异完善的带状岩浆房^[1,2]. 岩浆房中的岩浆被分层抽取造成火山岩、次火山岩成分的反序演化^[2].

成矿金属元素呈明显的空间分带. Cu 和 Cu-Sn 为主的矿脉则多集中在矿区的中部和深部, 而 Pb-Zn 为主的矿脉主要产在矿区的浅部与周边. 就一条矿脉而言, 中间主要由黄铜矿、锡石或黄铜矿、毒砂、黄铁矿组成, 闪锌矿、方铅矿和碳酸盐脉石矿物分布于矿脉的两侧, 局部分布在矿脉的中部, 为已贯入的黄铜矿-黄铁矿脉再次张开充填而成^[15]. 根据颜色我们分别将铜矿石和铅锌矿石称之为黄矿石和黑矿石. 刘伟等人^[16]通过矿石矿物的稀土元素地球化学研究

指出, 与碳酸盐类矿物共生的闪锌矿、方铅矿和黄铜矿从晚期的相对富含 CO₃²⁻ 的成矿流体形成, 可见黑矿石形成晚于锡石和黄铜矿等黄矿石的主成矿期. 脉石矿物主要有菱铁矿、铁白云石、方解石、石英、萤石、绿泥石和电气石等. 与矿体接触的上下盘围岩是林西组地层或次火山岩岩脉, 蚀变一般比较弱.

我们的样品采自大井和官地两矿井下 600 m 中段. Fl 862602, Fl 862903 和 Fl 870104 为黄矿石, 分别采自矿区中部大井矿 4 号和 12 号矿体的黄铜矿富矿体. Fl 870306 为黑矿石, 采自矿区东部官地矿 42 号铅锌矿矿体. Fl 870201 和 Fl 870308A 均为采自东部官地矿井下 42 号矿体附近的脉岩, 前者为玄武玢岩, 后者为蚀变的含橄煌斑岩, 其铁含量异常高. 它们的化学组成如表 1 所示. Fl 870308A 样品的全岩 XRD 分析表明, 主要矿物为蛇纹石和绿泥石, 还有少量菱铁矿, 因此原岩可能由云母、辉石和橄榄石等矿物组成, 可称为含橄榄石的煌斑岩. 事实上, 在大井矿区的煌斑岩中已经发现有橄榄石^[1].

2 PGE 的分析方法与结果

PGE 含量分析采用的是 NiS 火试金与 ICP-MS 结合的方法, 通过 Te 共沉淀进一步富集 PGE, 在 ICP-MS 上测定 PGE 的含量. 无论矿石还是基性-超基性岩脉样品均取 50 g 以上, 在玛瑙研钵中研至 200 目以下. 火试金制备镍扣时, 准确称取 5 g 左右的试样. 然后取 1.7 g 的镍粉, 同样量的 S 粉和石英砂, 6.7 g 的 Li₂B₄O₇ 和 3.3 g 的 Na₂CO₃ 为试剂, 与称取的样品混合均匀, 倒入黏土坩锅中. 对金属硫化物为主的矿石样品根据经验适度调整了部分试剂的比例, 把 S 粉降到 1 g, 增加 Ni 粉到 2 g, 同时把 SiO₂ 的量增至 3.4 g. 制备镍扣是在 1250℃ 的马弗炉中进行的, 恒温 2 小时. 待马弗炉降至室温时取出黏土坩锅, 打碎坩锅完整地取出镍扣. 镍扣被置于 Telfon 器皿中加入 50 mL 浓 HCl, 盖上盖密闭好, 在 110℃ 的电热板上加热 5~7 天使镍扣全部溶解. Te 共沉淀、ICP-MS 分析溶液的准备与分析基本参照 Sun 等人^[17]描述的流程. 使用的 ICP-MS 是英国 VG 公司生产的 Plasma Quad 3 型.

表 1 基性-超基性岩脉的岩石化学分析结果(%)^{a)}

样品号	类型	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	总量
Fl 870201	玄武玢岩	48.37	1.14	17.94	21.27	0.15	5.62	0.46	0.06	1.26	0.28	96.55
Fl 870308A	蚀变的含橄煌斑岩	27.91	1.25	19.56	41.57	0.40	4.05	0.65	0.02	0.62	0.38	96.41

a) 中国科学院矿物资源探查研究中心实验室完成分析

表 2 岩脉和矿石的 PGE 元素含量(ng/g)和比值^{a)}

样品号	类型	Ir	Ru	Pt	Pd	Pd/Ir	Pd/Pt	Pt/Ru
Fl 870201	玄武玢岩	0.11	0.18	1.22	3.7	33.6	3.0	6.8
Fl 870308A	蚀变的含橄煌斑岩	0.22	0.47	1.28	4.5	20.5	3.5	2.7
Fl 862602	黄矿石, Cpy-Py	6.77	19.22	7.88	12.8	1.9	1.6	0.4
Fl 870104	黄矿石, Cpy	0.08	22.41	1.28	36.6	458	28.6	0.1
Fl 862903	黄矿石, Cpy-Aspy	0.04	4.76	1.59	14.1	353	8.9	0.3
Fl 870306	黑矿石, Sp-Gn-Py	0.05	0.41	0.52	24.1	482	46.3	1.3

a) 在香港大学地球科学系实验室完成分析

按 Zhou 等人^[11]的报道, 该流程对 Ir, Pt 和 Pd 的平均检测限分别为 0.01, 0.04 和 0.10 ng/g. 分析过程中加入了加拿大地质调查所的 TDB-1(辉绿岩)和 WPR-1(橄榄岩)PGE 标样. 对 WPR-1 多次分析表明, Ru, Pt 和 Pd 的分析误差在 5% 以内, Ir 的分析误差在 10% 以内. 表 2 列出了矿石和脉岩的 PGE 分析结果和计算获得的比值.

3 矿石和脉岩的 PGE 含量与分布

考虑到在金属硫化物相中 PGE 具有比硅酸盐相高得多的分配^[18,19], 我们对大井矿床的硫化物矿石进行了 PGE 分析, 并与矿区出现的基性-超基性岩脉进行 PGE 分布的对比研究.

表 2 表明大井矿床矿石的 PGE 含量和元素比值是不同的, 所以也具有不同的 PGE 分布. 原始地幔标准化的矿石的 PGE 分布见图 2. 只有 Fl 862602 黄矿石样品的 PGE 分布曲线接近原始地幔的分布, 呈现近水平并在 1 附近的分布. 它的 Pd/Ir 和 Pd/Pt 比值都是样品中最低的, 分别为 1.9 和 1.6, 接近 1.16 和 0.57 的球粒陨石值^[21]. 它的 PGE 分布曲线与二辉橄榄岩相近, 呈比较平坦的在 1 附近的分布. 其他 3 个矿石样品的 PGE 含量有相似之处, 它们的 Pd/Ir 比值

都大大高于 1, 高于 Fl 862602 样品, 在分布图上呈具有正斜率的分布曲线. 这表明它们的 IPGE(即 Ir 组 PGE: Os, Ir 和 Ru)与 PPGE(即 Pd 组 PGE: Rh, Pt 和 Pd)之间发生了显著的分异. 如果把铂族元素按熔点降低的顺序排列(Os, Ir, Ru, Rh, Pt 和 Pd), 从相容逐渐到不相容, 在地幔部分熔融过程就会造成像 REE 一样的 PGE 分异^[21]. 从 PGE 的分异来看这 3 个矿石的 PGE 分布与玄武质岩浆相似, 而明显不同于没有分异的、具有较平坦 PGE 分布的 Fl 862602 黄矿石. 这 3 个矿石之间的主要差别是 Ru 富集程度不同. 黄矿石与黑矿石之间的 PGE 区别主要在 Pt / Ru 比值上, Fl 870306 黑矿石的 Pt/Ru 比值为 1.3, 明显高于黄矿石.

矿区两个基性-超基性岩脉样品的 IPGE 与 PPGE 也发生显著的分异, 如图 3 所示. 不过它们并不像矿石那样富集 Ru, 所以分布曲线平滑. 相近的 PGE 分布曲线(图 3)和稀土元素分布曲线(图 4)都表明 Fl 870201 和 Fl 870308A 的母岩浆可能是同源的. Fl 870308A 样品的 IPGE 元素含量略高是因为它的原岩为含橄榄石的超基性岩脉. 两个样品都呈 LREE 相对富集、HREE 变化相对舒缓的岛弧玄武岩的 REE 特征. 超基性的 Fl 870308A 样品的 REE 总量之所以

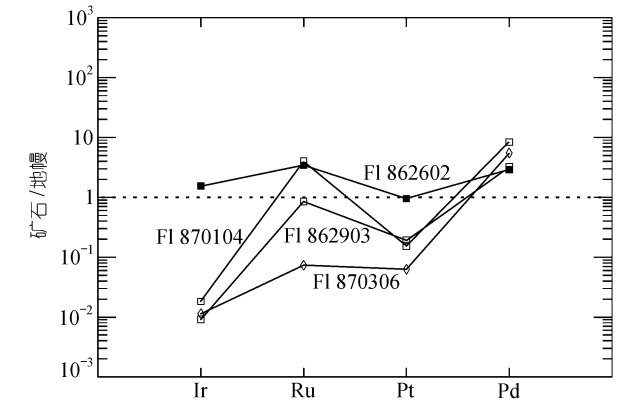


图 2 矿石的 PGE 分布图

根据 Barnes 等人^[20]的原始地幔 PGE 数据标准化

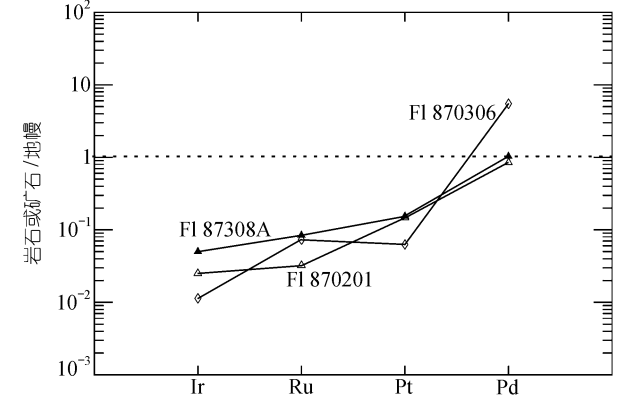


图 3 基性-超基性岩脉和黑矿石的 PGE 分布图

根据 Barnes 等人^[20]的原始地幔 PGE 数据标准化

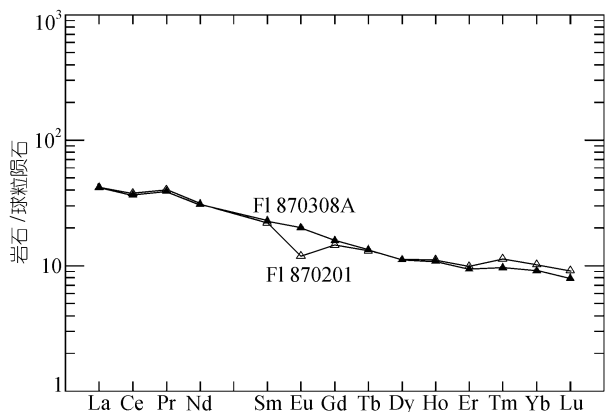


图 4 基性-超基性岩脉的 REE 分布图

高,可能与蚀变作用有关。但是,蚀变作用并没有对它的 PGE 产生多大影响。基性的 FI 870201 样品出现了 Eu 的负异常可能与岩浆结晶分异有关,表明斜长石从岩浆中先晶出。它们的 Pd 含量不高于原始地幔值,说明岩浆中硫并不饱和。

与脉岩对比,矿石的 PGE 含量、分布彼此之间差别较大。根据 PGE 特征,矿石大致可以分成二类:一类是具有接近地幔橄榄岩的 PGE 含量和分布特征,如 FI 862602 黄矿石;另一类是 Ir 含量低且 Pd/Ir 比值大大高于 1 的,如 FI 870306 黑矿石和 FI 870104 及 FI 862903 的黄矿石。后一类矿石与脉岩有相似之处,IPGE 与 PPGE 发生明显的分异,分布曲线呈正斜率等。Ru 富集程度低的 FI 870306 黑矿石更接近矿区脉岩(图 3)。由于铂族元素中只有 Ru 能够形成硫化物 RuS_2 ^[9,21], Ru 的富集就与硫化物联系起来,反映了岩浆中硫的饱和与否。像 FI 870104 和 FI 862903 黄矿石中 Ru 那样富集,意味着其熔浆的硫达到或接近饱和,有硫化物加入到岩浆中。

4 成矿物质的来源

我们对大井矿床的稳定同位素和矿石铅同位素研究¹⁾都表明,这个多金属矿床的形成与矿区内次火山岩岩浆活动有关,成矿物质由深源岩浆提供,属于岩浆-热液脉型铜多金属矿床。

从矿石中的 PGE 含量(表 2)和分布(图 2)来看,它们都与地球上出现的某些基性和超基性岩石相似。

例如,FI 862602 黄矿石与原始地幔线及平坦的二辉橄榄岩分布接近,其他 3 个矿石则与玄武岩的 PGE 特征相似,而 FI 870306 黑矿石(图 3)则与矿区基性-超基性岩脉的 PGE 分布更接近。这意味着大井矿床的成矿金属来源与深源岩浆活动有密切关系。矿石之间的 PGE 分布差别较大反映岩浆成分和源区物质有差异,即不同成矿阶段的金属是由不同物源和不同成分的岩浆所提供。

根据 FI 870104 和 FI 862903 的 PGE 含量与分布推断,铜矿化阶段活动的岩浆应是硫逸度高(接近或达到硫饱和)的基性或偏基性熔浆。英安斑岩、安山玢岩等次火山岩岩脉在空间上与铜矿体关系密切,往往为矿体顶、底板或直接就是矿体的一部分^[1,2],这与我们的 PGE 数据分析是吻合的,因为中-基性的岩浆一般硫逸度较高,与铜矿化关系密切。与二辉橄榄岩 PGE 分布接近的 FI 862602 黄矿石表明,该矿床的铜等金属可能还有其他来源,除了由中-基性的岩浆源区物质提供外,还有一部分可能直接由地幔物质提供。黑矿石与基性-超基性岩脉的 PGE 分布的相似意味着 Zn 与基性-超基性岩浆关系密切。铅同位素数据也显示闪锌矿矿石与基性-超基性岩脉的铅同位素比值非常接近,并且都处于 Zartman 和 Doe 的铅构造模式^[22]的上地幔区,反映 Zn 是由基性-超基性岩浆提供¹⁾。实际上 FI 870201 和 FI 870308A 两个基性-超基性岩脉样品就采在铅锌矿体附近,可见空间关系之密切。

图 5 显示大井矿区的岩脉和矿石的 PGE 基本落在低 Ti 的熔岩区,只有 FI 862602 黄矿石例外。大兴安岭地区像我国北方造山带其他地区一样,在新元古代-古生代经历了重要的地壳生长期^[23]。岩脉与矿石的 PGE 特征暗示大井矿床的 Cu, Zn 和 Pb 等成矿元素来自该地区地壳深部的、增生期残留的洋壳物质。贺根山、柯单山等地的蛇绿岩出现都证明在古生代这一地区确实发生过洋壳的俯冲作用。此外,如 FI 862602 矿石所示,一部分成矿物质可能直接由地幔物质提供。因此,大井铜多金属矿床是一个与深源岩浆-热液有关的脉型矿床。

5 小结

大井铜多金属矿床矿石和基性-超基性岩脉的

1) Chu X, Huo W, Zhang X. Sulfur, carbon and lead isotope studies of the Dajing polymetallic deposit in Linxi county, Inner Mongolia, China—— implication for metallogenic elements from hypomagmatic source. Resource Geology (待发表)