

胶东地区玲珑金矿矿石和载金矿物 Rb-Sr 等时线年龄与成矿时代

杨进辉 周新华

(中国科学院地质与地球物理研究所岩石圈构造演化开放实验室, 北京 100029. Email: jinhuiyang@hotmail.com)

摘要 采用亚样品(sub-sample)取样及载金矿物-黄铁矿直接定年技术, 研究胶东地区典型矿床玲珑金矿主成矿期载金矿物(黄铁矿)的形成时代. 黄铁矿亚样品 Rb-Sr 同位素年龄为 (121.6 ± 8.1) Ma, 矿石(黄铁石英脉)及矿石-矿物的 Rb-Sr 同位素年龄却集中在 120.0~122.5 Ma 和 110.0~111.7 Ma 两个年龄段之间. 结合矿床地质特征和矿石矿物学特征认为, 矿石和矿石-矿物的同位素年龄是混合线, 121.6 Ma 应当为玲珑金矿主成矿期——含金黄铁石英脉阶段的成矿时代. 研究表明, 利用亚样品取样技术直接测定载金矿物黄铁矿的 Rb-Sr 同位素年龄用于确定热液成因石英脉型金矿床的成矿时代是可行的.

关键词 玲珑金矿 主成矿期 Rb-Sr 等时线 黄铁矿 亚样品

关于玲珑金矿的成矿时代和矿床成因的争论由来已久, 概括起来主要有两种意见: (1) 认为成矿时代为燕山期, 金矿与碰撞后伸展花岗岩侵入有关^[1]; (2) 认为多期成矿, 即除燕山期外, 太古宙末和早元古代末期也是重要的成矿期, 并由此认为该矿床为绿岩带型金矿并受到中生代构造运动的改造^[2]. 所有这些争论主要是因不能准确确定矿床主成矿期成矿时代引起的, 因此采用先进的方法准确可靠地测定金矿的成矿时代是确定矿床成因的关键. 而热液成因金矿床(尤其是石英脉型金矿)主成矿期成矿时代的确定一直是矿床学的难题之一, 适合于传统定年方法矿物的缺失致使研究者不得不间接地确定金矿的成矿时代, 如: 利用与矿体有关的地质体(如地层、岩体等)之间相互关系或测定与金矿伴生的蚀变岩或蚀变矿物的同位素年龄来确定金矿的成矿时代^[3~5].

最近研究表明, 矿石矿物(如: 白钨矿、辉钼矿、磁铁矿等)可以用来直接测定金矿床的成矿时代^[6~9]. 但玲珑黄铁石英脉型金矿矿石矿物主要为黄铁矿, 而黄铁矿中 Rb 和 Sr 含量很低(有的低至 0.01 $\mu\text{g/g}$), 并且化学处理过程中 S 和 Fe 的吸附作用造成黄铁矿中 Rb 和 Sr 的回收率相对偏低, 近 30 年来很少有精确的黄铁矿 Rb-Sr 同位素年龄数据发表. 本文采用亚样品取样技术直接测定载金矿物黄铁矿以及含金矿石黄铁石英脉的 Rb-Sr 同位素年龄, 并结合矿床地质和矿物学特征讨论该年龄的地质意义.

1 矿床地质

胶东地区位于华北陆块东部, 从全球构造角度看位于环太平洋构造带上. 西临郯庐断裂带, 东南部发育中生代拉张盆地(胶莱盆地), 并以五莲-荣城断裂为界与大别-苏鲁超高压变质带相接.

玲珑金矿位于胶东半岛西北部招远-掖县成矿带东部, 是一个典型的超大型含金黄铁石英脉型金矿. 该矿由玲珑西山、玲珑东山、九曲及大开头等分矿组成, 共有大小 200 余条金矿脉, 受 NE~NNE 向断裂控制. 矿体在浅部产于玲珑花岗岩岩体 (156~160 Ma)内, 而在深

部则产于郭家岭花岗闪长岩岩体(126~130 Ma)中,一般长 40~400 m,厚 1~10 m,延伸 40~1 000 m,规模大小不等,呈脉状或透镜体状,多呈雁行排列(图 1),沿走向和倾向均有膨胀收缩和分支复合特征.矿石类型主要为块状含金石英矿石、含金黄铁石英矿石和含金石英黄铁矿矿石.成矿阶段可分为:Ⅰ石英-黄铁矿阶段;Ⅱ含金黄铁矿-石英阶段;Ⅲ含金多金属硫化物阶段;Ⅳ黄铁矿-石英-碳酸盐阶段.其中第Ⅱ阶段是主要成矿阶段.金品位为每吨十到几百克.围岩蚀变主要有钾化、硅化、黄铁绢英岩化等.矿区内广泛发育中-基性闪长玢岩、辉绿岩和煌斑岩脉岩,这些脉岩多受 NE~NNE 断裂控制,有的与矿脉产于同一构造空间内,成岩时代为 84~135 Ma^[10],与金矿矿脉相互穿切的脉岩成岩年龄为(122.6±2.4) (九曲分矿全岩 K-Ar 年龄)和(123.5±2.9) Ma(玲珑西山分矿全岩 K-Ar 年龄).

2 矿石样品的矿相学特征

含金黄铁矿-石英成矿阶段的矿石矿物主要为黄铁矿(90%以上),其次为黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿和微量的磁铁矿和方铅矿.金主要赋存于黄铁矿内部,呈包体金、晶隙金形式存在,部分金则呈脉状穿插在其他矿物内部或矿物间裂隙中,即裂隙金.显微镜下黄铁矿可分 3 个世代:世代Ⅰ,粗粒自形黄铁矿,粒径 0.5~2 cm,呈完整的立方体晶形,晶面条纹极为发育,该种黄铁矿主要呈斑点状或小团块状与乳白色石英镶嵌共生,碎裂程度高,在裂隙内偶见自然金,是第Ⅰ成矿阶段的产物;世代Ⅱ,中细粒自形或半自形黄铁矿,粒径一般为 0.1~0.5 cm,多呈五角十二面体晶形或聚形晶,该世代黄铁矿矿石为块状,与烟灰色或灰色石英共生,形成于第Ⅱ成矿阶段,在晶体内部常见自然金^[11],为金矿的主要矿化期;世代Ⅲ,该世代黄铁矿多呈细粒、自形(立方体),与磁黄铁矿、闪锌矿、黄铁矿、方铅矿等硫化物共生,多呈细脉或微细脉状贯入到前两个成矿阶段形成的矿石中,形成于第Ⅲ成矿阶段.主成矿期形成的石英为混浊的灰白色或烟灰色,透明度差,粒度(0.1~5.5 mm)比早期乳白色石英细,多与世代Ⅱ黄铁矿共生.在石英内部常见细小的黄铁矿、黄铜矿等矿物和气液包体.

3 样品采集、制备、分析方法与结果

样品采集于玲珑西山分矿 108 号矿脉 110 m 中段、九曲分矿 10 号矿脉-30 m 中段和大开头分矿 48 号矿脉-100 m 中段,共 20 余件,经磨制薄片在显微镜下观察后,挑选 6 件主要为第Ⅱ成矿阶段矿石的样品,主要由黄铁矿(60%以上)、石英(35%)、少量的黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿和方解石组成.将样品(约 6 cm×6 cm×9 cm)分别取不同的部位分成亚样品,用去离子水清洗样品表面后,在玛瑙钵中将所有样品和亚样品粉碎至 80~100 目,然后在双目显微镜下剔除非第Ⅱ成矿阶段形成的矿物并仔细挑选出纯度大于 99%的第Ⅱ世代黄铁矿.

在玛瑙钵中将挑选出的黄铁矿和矿石粉碎至 200 目,用不同浓度的 HCl(详见表 1)在超声

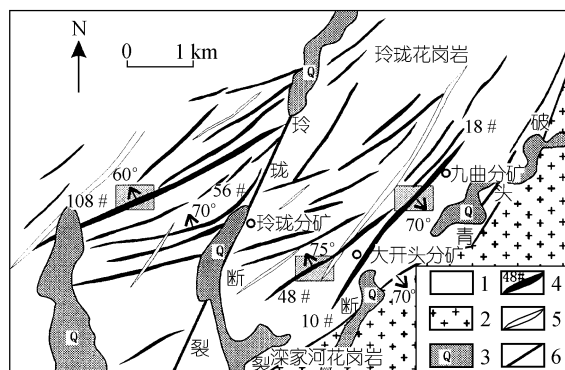


图 1 玲珑金矿区地质略图及采样位置

1. 玲珑花岗岩, 2. 漆家河花岗岩, 3. 第四系沉积物, 4. 矿脉及其编号, 5. 中基性脉岩, 6. 断裂. 图中灰色长方形表示采样位置

波振动器内清洗 10~12 h, 再用去离子水冲洗 3~5 次, 干燥后称取 0.5 g 左右样品,加入稀释剂

表 1 矿石和矿物的 Rb, Sr 分析结果

样品号 ^{a)}	矿石(物)	清洗 HCl 浓度(mol/L)	Rb / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	Sr/ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (2s)
98DK03	矿石	0.8	4.383	4.924	2.578	0.715 944± 0.000 010
	黄铁矿	0.8	0.817	0.638	3.708	0.717 951± 0.000 024
	黄铁矿	0.8	1.099	1.609	1.978	0.714 932± 0.000 016
98DK07	矿石	0.8	3.379	3.328	2.940	0.716 582 ± 0.000 014
	黄铁矿	0.8	0.413	0.060	19.865	0.745 334 ± 0.000 043
	黄铁矿	0.8	0.369	0.203	5.266	0.719 975 ± 0.000 023
98JQ01	矿石	0.8	0.605	1.338	1.309	0.714 197 ± 0.000 011
	黄铁矿	0.8	0.062	0.198	1.836	0.714 928 ± 0.000 038
98JQ03	矿石	0.8	27.640	7.548	10.617	0.728 838 ± 0.000 011
98JQ07	矿石	3	3.905	7.361	1.536	0.714 359 ± 0.000 012
	矿石	0.8	2.873	4.622	1.800	0.714 921 ± 0.000 023
	矿石	3	5.622	1.204	13.546	0.733 274 ± 0.000 020
	黄铁矿	0.8	0.512	0.071	20.981	0.745 900 ± 0.000 020
	黄铁矿	0.8	0.581	0.086	19.558	0.743 007 ± 0.000 032
	黄铁矿	3	0.941	0.189	14.443	0.734 583 ± 0.000 013
	黄铁矿	3	0.603	0.108	16.201	0.737 008 ± 0.000 024
	黄铁矿	3	0.603	0.108	16.201	0.737 008 ± 0.000 024
98LL06	矿石	0.8	0.267	0.793	0.977	0.711 881 ± 0.000 021
	黄铁矿	0.8	0.068	0.105	1.870	0.713 437 ± 0.000 024
	黄铁矿	0.8	0.023	0.040	1.645	0.713 005 ± 0.000 050

a) LL, DK 和 JQ 分别表示样品采集于玲珑西山分矿、大开头分矿和九曲分矿

和 HCl+HNO₃(混合比为 1 : 3), 加热使其全部溶解; 蒸干, 加入 HClO₄; 高温蒸干后, 加入两次浓 HCl 并蒸干; 再加入相应浓度的 HCl, 使沉淀物全部溶解, 用阳离子交换树脂分离出高纯的 Rb 和 Sr 同位素测试在动态多接收固体质谱(VG354)上完成. 质谱分析过程中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 用 $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.119 4$ 校正; 全部流程本底 Rb 和 Sr 均小于 $n \times 10^{-10}$ g/g. 与样品同时分析的国际标样 NBS607 的测试结果为: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 1.200 325 \pm 0.000 011$. 矿石和矿物 Rb-Sr 同位素分析结果见表 1. 年龄处理采用 ISOPLOT 计算机程序, $l(^{87}\text{Rb}) = 1.42 \times 10^{-11}/\text{a}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 输入误差为 0.5%~2%. 处理结果为: 黄铁矿亚样品(九曲分矿 98JQ07)Rb-Sr 等时线年龄为(121.6±8.1) Ma, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = 0.709 40 \pm 0.001 90$; 矿石和矿石-矿物同位素年龄值可分为两个年龄段: 120.0~122.5 和 110.0~111.7 Ma, 锶同位素初始值分别在 0.710 19~0.711 48 和 0.711 88~0.712 06 之间(详见表 2 和图 2; 图 2 中仅列典型等时线图).由此可知, 同一样品分出亚样品黄铁矿的 Rb-Sr 同位素年龄明显与矿石黄铁石英脉、矿石-矿物的年龄不同, 有的二者之差大于 10 Ma (如 98JQ07, 表 2).

表 2 矿石、矿物 Rb-Sr 等时线年龄计算结果

序 号	等时线	数据点组成	年龄/Ma (±2s)	同位素初始值(± 2s)	MSWD (统计值) ^{a)}
1	98JQ07 黄铁矿	4 黄铁矿	121.6±8.1	0.709 40 ± 0.001 90	1.7(3.0±1.0)
2	98LL06 矿石-黄铁矿	1 矿石+2 黄铁矿	121.8±3.5	0.710 19 ± 0.000 07	1.5(3.8±1.4)
3	98DK03 矿石-黄铁矿	1 矿石+2 黄铁矿	122.5±3.1	0.711 48 ± 0.000 11	1.4(3.8±1.4)
4	98DK07 矿石-黄铁矿	1 矿石+2 黄铁矿	120.0±29.0	0.711 30 ± 0.004 80	9.4(3.8±1.4)
5	JQ 矿石	5 矿石	110.6±2.4	0.712 06 ± 0.000 20	41(3.8±1.4)
6	98JQ07 矿石	3 矿石	110.0±10.0	0.712 00 ± 0.001 10	85(3.8±1.4)
7	98JQ07 矿石-黄铁矿	3 矿石+4 黄铁矿	111.7±3.8	0.711 88 ± 0.000 74	8.6(2.4±0.7)

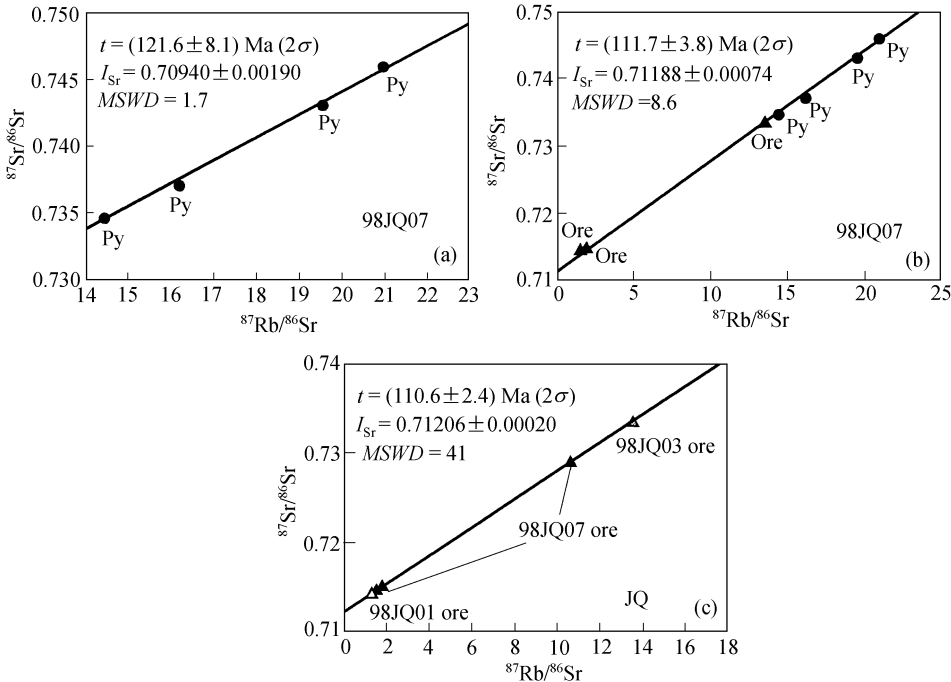


图 2 玲珑金矿矿石、黄铁矿矿物亚样品的 Rb-Sr 等时线

(a) 黄铁矿亚样品 Rb-Sr 等时线, (b) 矿石-矿物 Rb-Sr 等时线, (c) 矿石 Rb-Sr 等时线. Ore: 矿石, py:黄铁矿

a) MSWD (统计值) = $1+2(2/f)^{1/2}+(2/f)^{1/2}$, $f = n-2$, n 为样品数

4 讨论与结论

4.1 等时线拟合的 MSWD 判据

MSWD (mean squared weighted deviation)是等时线与误差线的重要标志, Wendt 等人^[12]给出了统计学判据(如果 $\text{MSWD} > 1+2(2/f)^{1/2}$, $s = \pm(2/f)^{1/2}$, $f = n-2$, 同位素数据构成等时线的概率小于 5%). 尽管大多数情况下可精确地给出 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的误差(如表 1), 但该误差只代表质谱测定过程计数统计误差而不是分析误差, 由于该误差代表分析误差的下限, 因此采用 York 方程拟合时, MSWD 往往偏大. 玲珑西山分矿 98LL06 (矿石-黄铁矿)、大开头分矿 98DK03 (矿石-黄铁矿)和九曲分矿 98JQ07(黄铁矿) 3 条 Rb-Sr 等时线的 MSWD 均小于统计值(表 2), 这表明实际分析误差与拟合等时线所输入误差($^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 输入误差为 0.5%~2%)相似, 等时线年龄结果可靠.而其余几条矿石和矿石-矿物等时线则有可能是输入误差比实际分析误差偏低, 致使 MSWD 值较大, 但也不排除误差线或混合线的可能. MSWD 不仅可以区分实验分析误差是否合理, 也可提示数据发散中地质误差是否存在, 而地质误差(如样品自身的不均一性, 是否同时形成, 同位素组成是否均一以及后期地质作用对其封闭性的扰动等)需要综合野外、镜下以及矿物学等基础背景来识别.

4.2 黄铁矿和石英中 Rb, Sr 的保存性及其相应同位素年龄的意义

受晶体化学条件的制约, 黄铁矿中 Rb, Sr 等微量杂质元素主要以类质同象形式^[11]、包裹体^[13]或机械混入形式赋存在矿物的晶格间或吸附在矿物的表面, 而在石英中除以上方式存在

外, 矿物气液包裹体是 Rb, Sr 的主要赋存场所. 成矿过程中, 黄铁矿结晶温度高(227~320 °C)^[11]、能力强, 在中温热液条件下迅速结晶并形成完好晶形, 从而保持良好的封闭状态, 不再受成矿热液的影响. 而石英结晶能力较弱, 多呈它形、亚固态, 在热液成矿过程中, 亚固态石英受矿物表面反应机理控制与处于开放体系的热液进行着同位素交换, 而成矿作用过程中热液体系与围岩一直进行着强烈的水-岩相互作用并形成蚀变岩, 一直到全部成矿作用结束, 因此石英矿物中的同位素组成与蚀变岩应该相似. Lutz 等人^[14]根据 Sr 加入理论模型对岩浆期后时间间隔为零的体系亚固态交换过程的研究表明, 被交换的火成岩年龄变化可正可负, 并且年龄变化与体系 Sr 同位素初始值变化呈负相关关系, 这与本研究结果相同. 等时线年龄为 110.0~111.7 Ma 的矿石和矿石-矿物样品或亚样品的 Sr 同位素初始值为 0.711 88~0.712 06, 等时线年龄为 120.0~122.5 Ma 的 Sr 同位素初始值为 0.710 19~0.711 48, 年龄小的样品 Sr 初始值明显高(表 2 和图 2), 反映本研究对象是同一期热液成矿作用的产物, 这与测试样品或亚样品为第 II 成矿阶段矿石、矿物的基本地质事实相符.

综上所述, 矿石和矿石-矿物同位素年龄(110.0~111.7 Ma)是成矿热液与石英进行物质交换、同位素混合作用的产物, 不具有定年意义. 张振海等人^[3]和骆万成等人^[4]利用蚀变矿物所测定的成矿年龄(蚀变矿物组合 Rb-Sr 等时线年龄(111.2±3.8) Ma; 绢云母 K-Ar 年龄(111±2) Ma; 绢云母 Rb-Sr 等时线年龄(112±2) Ma)与此相同, 因为蚀变岩和蚀变矿物是成矿热液在与石英进行物质交换的同时与围岩进行水-岩相互作用的产物. 黄铁矿亚样品的 Rb-Sr 同位素年龄(121.6 Ma)则代表主成矿期成矿作用的年代, 即玲珑金矿主成矿期热液成矿作用发生在 121.6 Ma 左右(早白垩纪).

4.3 方法的可行性和年龄的合理性

亚样品测年是一种新的尝试, 它不同于从同一地质体不同采样位置采样进行测年的传统方法, 其特点是: (1) 手标本上不同部位的亚样品与在地质体不同空间位置所采的样品相比, 更可能在成矿作用过程中达到同位素初始比值的均一; (2) 成矿作用本身是一个复杂的过程, 成矿过程中, 热液流体本身处于开放非平衡体系, 与围岩不停地进行着物质交换, 手标本范围(10 cm 内)远比几米甚至几百米范围的样品更有利于达到同位素平衡; (3) 黄铁矿中包裹体的存在^[13]及其分布不均一性可以使测得的 Rb, Sr 同位素比值在初始 Sr 同位素比值均一的情况下存在一定的变化范围以满足定年条件. 我们在考虑以上优点的同时, 用不同浓度的 HCl 淋洗亚样品, 不仅可以清除矿物颗粒表面吸附的 Rb-Sr 同位素, 而且可以使亚样品的 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值差值尽可能地变大, 以便获得较为合理的等时线.

本研究利用载金矿物黄铁矿 Rb-Sr 同位素直接测定的玲珑金矿主成矿期成矿时代(121.6 Ma)与野外地质事实相符, 并得到同一地区花岗岩高精度年代学工作的支持^[15]. 上述研究表明, 矿脉晚于最年轻的控矿围岩-郭家岭花岗闪长岩岩体的侵入时间(126~130 Ma, SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄), 早于穿切矿脉的石英斑岩岩脉形成时间(120 Ma, SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄)^[1, 15], 并与矿脉相互穿切的中基性岩脉同时形成(九曲分矿: (122.6±2.4) Ma; 玲珑西山分矿: (123.5±2.9) Ma; 全岩 K-Ar 年龄). 这不仅充分表明利用亚样品取样技术直接测定载金矿物黄铁矿的同位素年龄以确定热液成因石英脉型金矿主成矿期成矿时代是可行的, 而且准确确定了玲珑金矿主成矿期成矿时代, 即 121.6 Ma.

致谢 在采样及成文过程中得到刘秉光研究员、郭敬辉和陈立辉博士、山东玲珑金矿陈玉民矿长和地质勘测处的帮助;分析过程中得到乔广生研究员和储著银博士的帮助,在此表示诚挚的谢意.本工作为国家“九五”攀登项目(95-预-25).

参 考 文 献

- 1 关 康,罗镇宽,苗来成,等.胶东招掖郭家岭花岗岩锆石 SHRIMP 年代学研究.地质科学,1998,33(3):318~328
- 2 王鹤年,汪 耀,陈延安.胶东西北部混合岩、花岗岩及其与金矿化的关系.南京大学学报,1984,增刊:29~40
- 3 张振海,张景鑫,叶素芝.胶东金矿同位素年龄的厘定.北京:地质出版社,1994.1~56
- 4 骆万成,伍勤生.应用蚀变矿物测定胶东金矿的成矿年龄.科学通报,1987,32(16):1245~1248
- 5 李华芹,刘家齐,魏 林.热液矿床流体包裹体年代学研究及其地质应用.北京:地质出版社,1993.1~126
- 6 Bell K, Anglin C D, Franklin J M. Sm-Nd and Rb-Sr isotope systematic of scheelites: Possible implications for the age and genesis of vein-hosted gold deposits. *Geology*, 1989, 17: 500~504
- 7 Darhyshire D D F, Pitfield P E J, Campell S D G. Late Archean and early Proterozoic gold-tungsten mineralization in the Zimbabwe Archean Craton: Rb-Sr and Sm-Nd isotope constraints. *Geology*, 1996, 24: 19~22
- 8 姬金生,李华芹,张连昌,等.东天山晚古生代火山岩区磁铁矿绿泥石建造金矿床 Sm-Nd 和 Rb-Sr 同位素年龄.科学通报,1999,44(4):439~442
- 9 Frei R, Nagler Th F, Schonberg R, et al. Re-Os, Sm-Nd, U-Pb, and stepwise lead leaching isotope systematics in shear-zone hosted gold mineralization: Genetic tracing and age constraints of crustal hydrothermal activity. *Geochemica et Cosmochemical Acta*, 1998, 62(11): 1925~1936
- 10 李兆龙,杨敏之.胶东金矿床地质地球化学.天津:天津科学技术出版社,1993.1~300
- 11 陈光远,邵 伟,孙岱生.胶东金矿成因矿物学与找矿.重庆:重庆出版社,1989.1~452
- 12 Wendt I, Carl C. The statistical distribution of the mean squared weighted deviation. *Chemical Geology*, 1991, 86: 275~285
- 13 Lueders V, Ziemann M. Possibilities and limits of infrared light microthermometry applied to studies of pyrite-hosted fluid inclusions. *Chemical Geology*, 1999, 154(1-4): 169~178
- 14 Lutz T M, Srogi L A. Based isochron ages resulting from subsolidus isotope exchange: A theoretical model and results. *Chemical Geology*, 1986, 56: 63~71
- 15 Wang L, Qiu Y, McNaughton N J, et al. Constraints on crustal evolution and gold metallogeny in the Northeastern Jiaodong Peninsula, China, from SHRIMP U-Pb zircon studies of granitoids. *Ore Geology Reviews*, 1998, 13(1-5): 275~291

(2000-03-16 收稿, 2000-05-12 收修改稿)