

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2020.06.006

湖南界牌岭花岗斑岩的蚀变过程与稀有稀土金属成矿

林晓青, 饶 灿*, 覃莉茜, 吴润秋, 王 琪

(浙江大学地球科学学院, 杭州, 310027)

摘 要:湖南界牌岭锡多金属矿床是南岭地区典型花岗斑岩型矿床之一,其稀有稀土矿化与花岗斑岩和灰岩围岩之间的蚀变作用密切相关。利用电子探针、LA-ICP-MS 等仪器,对界牌岭锡多金属矿床的一系列蚀变岩石进行系统矿物学研究,探讨花岗斑岩与围岩的蚀变过程和稀有稀土金属的富集、迁移与成矿。结果表明:(1)蚀变花岗斑岩中斑晶主要为钾长石、石英和萤石,随着蚀变程度加剧,钾长石和石英斑晶逐渐减少,萤石斑晶逐渐增多,蚀变晚期广泛发育细粒萤石和云母;(2)稀有稀土金属矿化主要与基质钾长石和萤石结晶有关,形成了一系列铌钽氧化物、稀土矿物、锡矿物等,大量锂矿物和铍矿物则出现在花岗斑岩蚀变晚期,并伴有稀有稀土矿物的交代现象;(3)黄铜矿的出熔成因指示该矿床经历了高温热液蚀变过程,这为稀有稀土金属的迁移、富集提供了有利条件。

关键词:斑岩矿床,稀有金属,稀土金属,界牌岭

中图分类号:P575.1

文献标识码:A

Alteration processes and rare (earth) metal mineralization of Jiepailing porphyry deposit, Hunan Province

Lin Xiaoqing, Rao Can*, Qin Lixi, Wu Runqiu, Wang Qi

(School of Earth Sciences, Zhejiang University, Hangzhou, 310027, China)

Abstract: Jiepailing tin polymetallic deposit in Hunan Province is one of the typical granite porphyry deposits in Nanling area, where the mineralization of rare and rare-earth metals is closely related to the hydrothermal alteration between the granite porphyry and its surrounding limestone. In this paper, a series of altered rocks from Jiepailing tin polymetallic deposit are systematically studied by EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) and LA-ICP-MS, with the aims to discuss the alteration processes between granite porphyry and surrounding rock, and the concentration, migration and mineralization of rare and rare-earth metals during these alteration processes. The results show below. (1) K-feldspar, quartz and fluorite occur as main phenocrysts in the altered granite porphyry. With the degree of alteration increasing, however, K-feldspar and quartz phenocrysts gradually decrease, fluorite phenocrysts gradually increase, and large amounts of fine-grained fluorite and mica are widely developed in the late stage of alteration. (2) The crystallization of rare and rare-earth minerals is mainly related to the formation of K-feldspar and fluorite matrix, forming a series of niobium tantalum oxides, rare earth minerals, tin minerals, etc., while a large amount of lithium and beryllium minerals occur in the late stage of granite porphyry alteration, accompanied by the metasomatism of rare and rare-earth minerals. (3) The exsolution genesis of chalcopyrite indicates that the deposit experienced a high temperature hydrothermal alteration, which provides favorable conditions for the migration and concentration of rare and rare-earth metals.

Key words: porphyry deposit, rare metals, rare earth metals, Jiepailing

基金项目:国家自然科学基金(41772031)

收稿日期:2020-03-15

* 通讯联系人, E-mail: canrao@zju.edu.cn

斑岩型矿床在成因和时空分布上与中酸性斑岩侵入体密切相关,是铜、钼、金、锡、铌钽、稀土等金属元素的重要来源^[1-2]。前人主要集中对斑岩型矿床的基本地质特征与成矿年龄^[3-6]、成矿作用^[7-10]和找矿方法等^[11-12]进行了深入研究,而对斑岩与围岩的相互作用及蚀变过程未给予足够重视。细致的矿物学工作不仅可以反映斑岩与围岩之间的相互作用与蚀变过程,还可能揭示稀有稀土金属的成矿过程^[1-2,9]。湖南界牌岭斑岩型矿床位于南岭钨锡成矿带中部,区内花岗斑岩及其围岩在热液流体的作用下发生了钾长石化、云英岩化、萤石化等蚀变现象,为研究斑岩型矿床中斑岩与围岩的蚀变作用和稀有稀土金属成矿过程提供了合适的研究对象。因此,本文以湖南界牌岭斑岩型矿床的蚀变岩石为研究对象,分析花岗斑岩与围岩的蚀变过程并揭示蚀变过程中稀有稀土金属元素的富集、迁移与成矿过程,进而约束斑岩矿床的成矿条件。

1 地质概况与矿床特征

1.1 区域地质背景 南岭地区位于我国华南地区的中南部,区内出露震旦系到第四系地层,构造上发育在华南前震旦纪-早古生代强烈褶皱-变质的基底之上,断裂带发育^[13]。在南岭地区,大规模锡、钨、铌、钽等稀有金属矿化,形成了南岭钨锡成矿带,横跨赣南、湘南、粤北和桂北四个主要的成矿区^[13-14]。其中,湘南地区瑶岗仙、香花岭、柿竹园、黄沙坪等大型、超大型锡钨多金属矿床,以及宜章界牌岭矿床都发育在南岭成矿带上(图1)^[15-18]。

南岭地区钨锡矿床的形成与花岗岩岩浆活动密切相关,燕山期是区内含矿花岗岩形成的峰期,也是南岭地区稀有稀土金属与有色金属的主要成矿期^[16,19-20]。燕山早期的花岗岩是区内多数矿床的成矿母岩,如癞子岭、千里山花岗岩等,而界牌岭锡多金属矿床主要由燕山晚期花岗斑岩提供成矿物质来源,其锆石U-Pb年龄为 $92 \pm 1 \text{ Ma}$ ^[21]。

1.2 矿床地质特征 界牌岭锡多金属矿区位于湖南省郴州市宜章县城东30 km处。该矿床位于瑶岗仙-汝城复式背斜中(图1c),发育大量NNE及NWW向断裂^[17]。矿区内出露的地层以石炭系

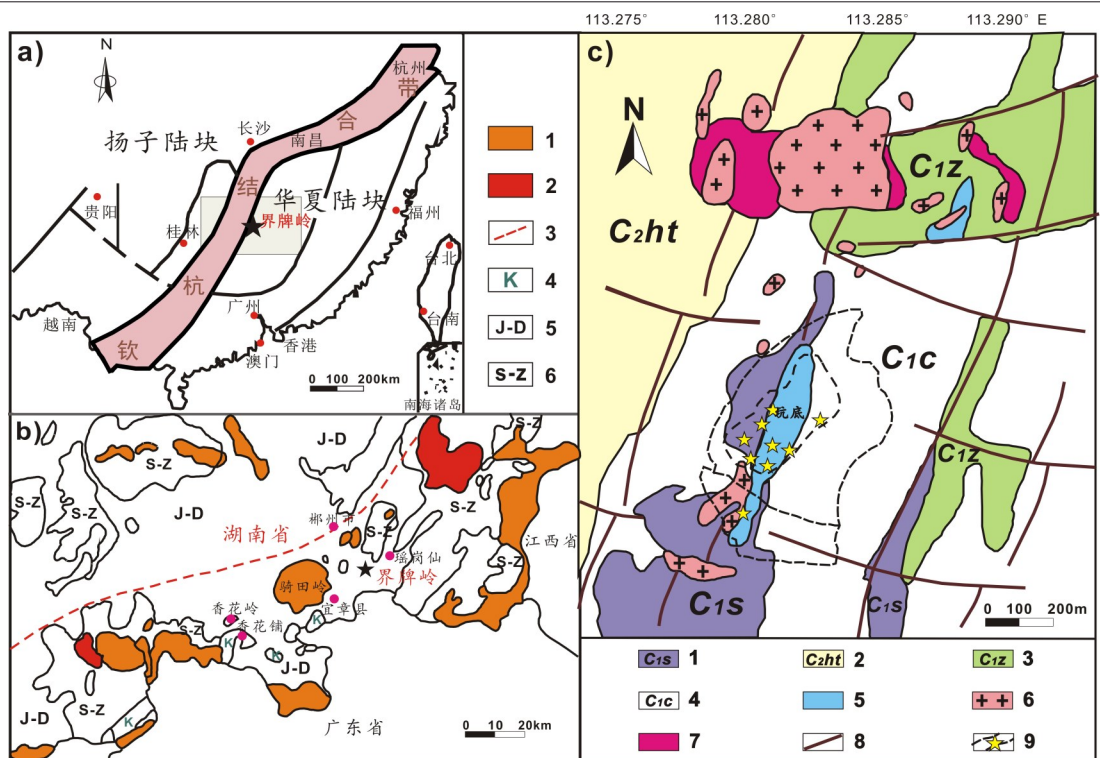
为主,从老到新分为下石炭统石磴子组、测水组、梓门桥组和中-上石炭统壶天群,伴有白垩系沉积岩零星分布,其中下石炭统石磴子组地层是主要的赋矿地层^[18,22]。矿床的金属矿化过程与区内花岗斑岩的热液作用密切相关,从地表到深部,依次发育与铍矿化相关的萤石化、云母化,与锡铜矿化相关的绢英岩化以及与锡钨矿化相关的云英岩化^[22]。

该矿区内岩浆及热液活动十分强烈,花岗斑岩与围岩接触带上发生蚀变,形成大量蚀变花岗斑岩和蚀变围岩。花岗斑岩呈灰白色,围岩呈深黑色。斑岩与围岩之间的接触蚀变带宽约20~30 m,岩体表面因遭受一定程度的蚀变、风化而呈黄色和褐色(图2)。

2 样品与分析方法

样品采自湖南界牌岭矿花岗斑岩与围岩的内外接触带。将岩石样品磨制成薄片,依次进行显微镜下的岩相学观察,电子探针的背散射电子(Back Scattered-Electron, BSE)图像观察和矿物的化学成分测定。电子探针分析测试在浙江大学地球科学学院电子探针实验室完成,所用电子探针型号为日本岛津EPMA-1720H。稀有稀土矿物、硫化物及萤石的定量分析条件为:加速电压15 kV,加速电流20 nA,束斑直径小于1 μm ,长石与云母的加速电压15 kV,加速电流10 nA,束斑直径5 μm ,铍矿物的加速电压12 kV,加速电流100 nA,束斑直径1 μm ,铍元素的特征峰测试时间为100 s,背景测试时间为50 s,其他元素的特征峰测试时间为10 s,背景测试时间为10 s,所有测试数据均进行ZAF处理。所用标样如下:钠长石(Na, Si)、正长石(K)、硅铍石(Be)、托帕石(Al)、绿泥石(Mg)、Rubidium titanium phosphate(Rb)、铌铁矿(Nb)、钽锰矿(Ta, Mn)、锡石(Sn)、白钨矿(W)、金红石(Ti)、锆石(Zr)、独居石(Ce, La, Nd, Th, U, Gd)、磷灰石(Ca, P)、钇铝榴石(Y)、氟铈矿(F)、天青石(Sr)、黄铜矿(S, Fe, Cu)、方铅矿(Pb)、闪锌矿(Zn)与毒砂(As)。

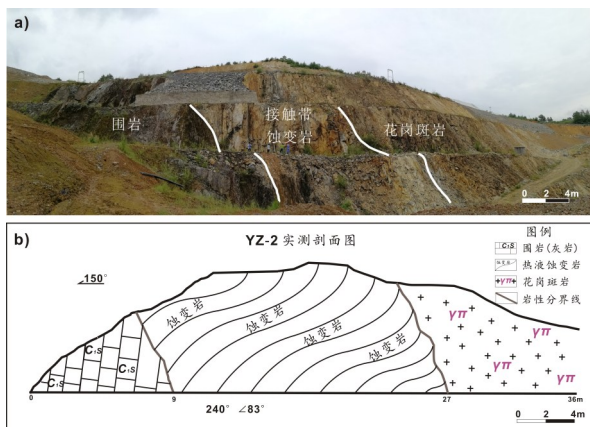
花岗斑岩的全岩主微量分析在广州澳实分析检测中心(ALS minerals-ALS chemax)完成。测试样品经过取新鲜岩石样品烘干,破碎至1~2



(a) 华南地区大地构造简图; (b) 湘南地区花岗岩分布图: 1. 燕山期花岗岩; 2. 加里东期花岗岩; 3. 构造断裂带中轴线; 4. 白垩系; 5. 侏罗系-泥盆系; 6. 志留系-震旦系; (c) 界牌岭矿区地质图及采样点: 1. 下石炭统石磴子组灰岩; 2. 中上石炭统壶天群白云岩; 3. 下石炭统梓门桥组灰岩、白云岩; 4. 下石炭统测水组石英岩、砂质页岩; 5. 云母萤石化蚀变岩; 6. 花岗岩岩; 7. 隐爆角砾岩; 8. 断层; 9. 矿坑及采样点

图1 湘南区域花岗岩分布^[17]及界牌岭矿区地质图^[18]

Fig. 1 Distribution map of granite in South Hunan^[17] and geological sketch of Jiepailing ore district^[18]



(a)2号采样点野外剖面图;(b)2号采样点实测剖面图

2号采样点为花岗斑岩与围岩接触蚀变带

图2 界牌岭矿区花岗斑岩与围岩接触蚀变带的实测剖面图

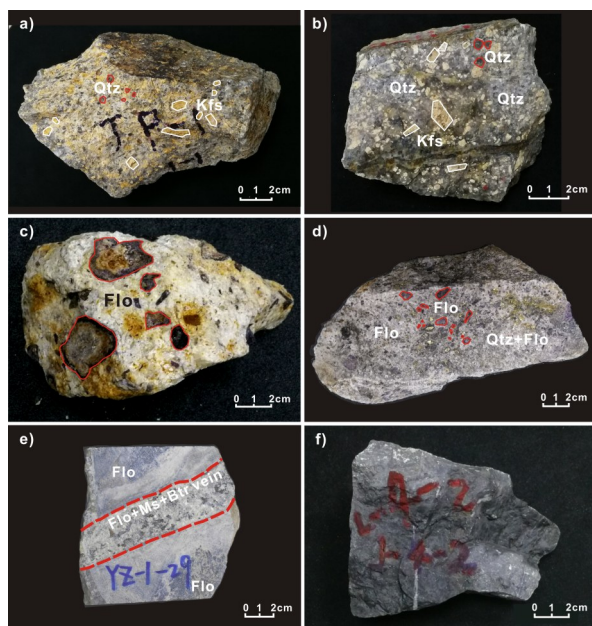
Fig. 2 The geological profile of the contact alteration zone between granite porphyry and surrounding rock in Jiepailing ore district

mm 以下, 缩分至 250~300 g, 再用无污染钵振动碾磨样品至 200 目, 最后加入适量硼酸锂-硝酸锂熔融粉末样品制成。全岩主量元素定量分析仪是型号为 PANalytical PW2424 的 X 射线荧光光谱仪(XRF), 全岩微量、稀土元素的测定仪器分别为 PerkinElmer Elan9000 与 Agilent VISTA 的电感耦合等离子体发射光谱(ICP-MS), 测试误差在 5% 以内。

3 界牌岭花岗斑岩与蚀变岩的岩相学特征

界牌岭花岗斑岩和围岩接触带的样品如图3所示,根据岩性和蚀变程度,可分为花岗斑岩、蚀变花岗斑岩、蚀变围岩及围岩,样品以蚀变花岗斑岩与蚀变围岩为主。

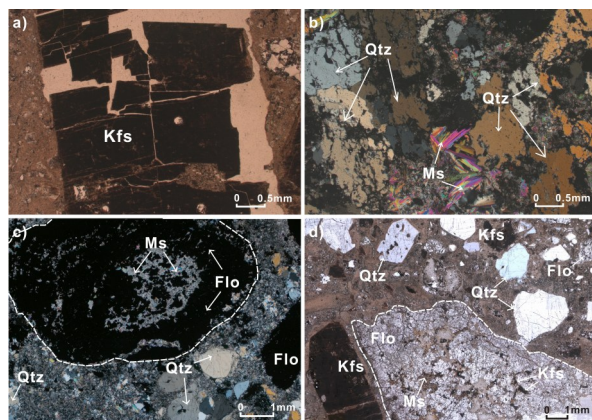
花岗斑岩:呈浅灰-灰白色,似斑状结构,块状构造。斑晶呈中粗粒,粒径在0.5~2 cm,主要为



(a,b)弱蚀变花岗斑岩,其中(a)以钾长石斑晶为主(远离接触带), (b)以石英斑晶为主(靠近接触带);(c,d)强蚀变花岗斑岩,其中(c)发育球状萤石斑晶(远离接触带), (d)发育萤石基质、硫化物(靠近接触带);(e)脉状云母-萤石化灰岩(与羟硅铍石共生);(f)未蚀变围岩(灰岩)。Qtz-石英;Kfs-钾长石;Ms-白云母;Flo-萤石;Btr-羟硅铍石

图3 界牌岭斑岩矿床中各类岩石手标本照片

Fig. 3 Photos of some samples from the Jiepailing porphyry deposit



(a)钾长石斑晶(单偏光);(b)石英-白云母矿物组合(正交偏光);(c)球状萤石斑晶(正交偏光);(d)球状萤石斑晶、钾长石斑晶、石英斑晶(单偏光)。Kfs-钾长石;Ms-白云母;Flo-萤石;Qtz-石英

图4 界牌岭蚀变花岗斑岩样品显微镜照片

Fig. 4 Microscopic photos of some samples from the altered granite porphyry in Jiepailing

石英、钾长石,总含量约30 vol. %~55 vol. %。钾长石斑晶多数呈自形板状(图4a)。基质呈微细粒,以石英、钾长石、云母为主(图4b),其含量约为45 vol. %~70 vol. %。远离接触带发育的花岗斑岩以钾长石斑晶为主,越靠近接触带,钾长石斑晶逐渐减少,自形程度降低,以石英斑晶为主的花岗斑岩增多(图3a和图3b)。

蚀变花岗斑岩:蚀变花岗斑岩中发育大量萤石斑晶,呈粗粒-巨晶,粒径约0.5~4 cm之间,颗粒边缘平滑似球状(图4c)。萤石斑晶在手标本中呈深浅不一的紫色,表现为颗粒中心较浅,边缘处较深的环带状或不均匀斑块状(图3c)。单偏光镜下萤石无色透明,紫色呈斑点状分布,可见菱形解理(图4d)。越靠近围岩,花岗斑岩的蚀变程度越高,萤石的粒度急剧变小,钾长石斑晶基本消失。蚀变花岗斑岩中可见黄铁矿等金属矿物呈浸染状或不规则团块状产出(图3d)。

蚀变围岩:以脉状、条纹状的云母-萤石化灰岩为主,岩体常呈紫色、黄褐色到深黑色,主要矿物为萤石和云母。萤石呈微细粒,云母类矿物包括白云母、钠锂云母、绢云母等;它们常伴生形成0.5~3 cm宽的云母萤石脉或宽约1 mm的条纹,脉体或条纹内部及周围发育大量羟硅铍石、硬水铝石及少量刚玉、金绿宝石(图3e)。靠近围岩,蚀变围岩内细粒萤石逐渐增多,常形成云母-萤石细脉,穿插于早期的矿石/矿脉中。

围岩:矿区的围岩主要是下石炭统石磴子组灰岩等钙质碳酸盐岩(图3f),呈深灰-灰白色,块状构造,碳酸岩矿物以方解石为主,其含量可达80 vol. %~90 vol. %以上。

4 花岗斑岩的地球化学特征

对界牌岭弱-未蚀变花岗斑岩样品进行全岩主微量地球化学分析,结果显示(表1):花岗斑岩含66.38 wt. %~68.52 wt. % SiO_2 , 15.56 wt. %~15.92 wt. % Al_2O_3 , 4.38 wt. %~5.97 wt. %碱含量($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$), 2.77 wt. %~3.85 wt. % FeO^T , 0.11 wt. %~0.18 wt. % MgO , 1.42 wt. %~2.81 wt. % CaO 以及4.40 wt. %~6.20 wt. % F,具有富硅、富碱、贫铁、贫镁、低钙和富挥发组分氟的特征,属于钙碱性($\delta=0.82\sim1.40$)、过铝质($A/\text{CNK}=1.61\sim$

1.73)花岗斑岩. 由于花岗斑岩样品可能发生了轻微蚀变,会对主量元素数据造成一定影响. 微量元素特征显示,花岗斑岩含 Li($4120 \times 10^{-6} \sim 5280 \times 10^{-6}$), Sn($61 \times 10^{-6} \sim 111 \times 10^{-6}$), Nb($61 \times 10^{-6} \sim 68 \times 10^{-6}$), Ta($22 \times 10^{-6} \sim 23 \times 10^{-6}$), Rb($2670 \times 10^{-6} \sim 2720 \times 10^{-6}$), Sr($45 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$)等.

稀土总含量 Σ REE为 $98 \times 10^{-6} \sim 118 \times 10^{-6}$,其中Y, Ce, Nd, La等稀土元素的含量分别为 $29 \times 10^{-6} \sim 57 \times 10^{-6}$, $31 \times 10^{-6} \sim 34 \times 10^{-6}$, $17 \times 10^{-6} \sim 19 \times 10^{-6}$ 和 $11 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$. 原始地幔微量元素配分图解如图5所示,具有相对富集Rb, Th, U等大离子亲石元素,贫Ba, Sr, Ti, P和明显Eu亏损的特征.

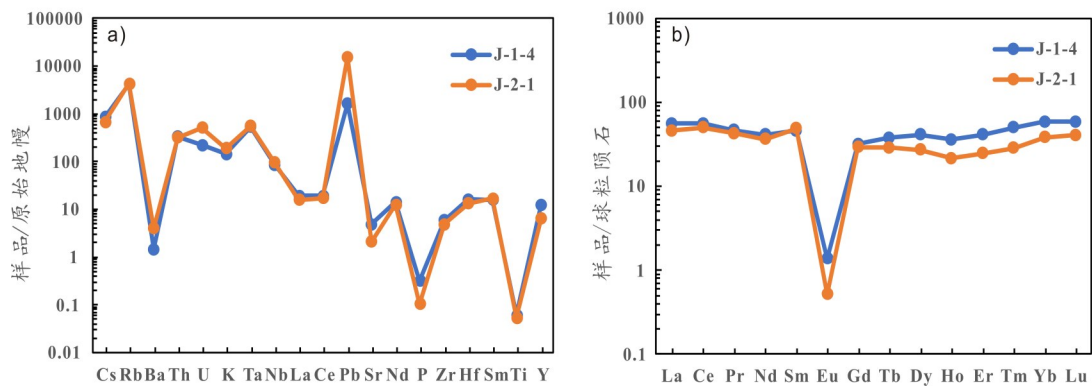
表 1 界牌岭花岗斑岩的部分主量、微量及稀土元素成分及含量

Table 1 Compositions and contents of major, trace elements and rare earth elements from Jiepailing granite porphyry

主量成分	J-1-4	J-2-1	微量元素	J-1-4	J-2-1	稀土元素	J-1-4	J-2-1
SiO ₂ (wt. %)	66.38	68.52	Li ($\times 10^{-6}$)	5280	4120	La ($\times 10^{-6}$)	13	11
Al ₂ O ₃	15.92	15.56	Be	13	9	Ce	34	31
FeO ^T	3.85	2.77	Cu	48	29	Pr	4	4
MgO	0.11	0.18	Pb	300	2890	Nd	19	17
MnO	0.52	0.48	Zn	399	4430	Sm	7	7
CaO	2.81	1.42	W	15	13	Eu	0	0
Na ₂ O	0.06	0.03	Sn	111	61	Gd	7	6
K ₂ O	4.32	5.94	Rb	2670	2720	Tb	1	1
P ₂ O ₅	0.01	<0.01	Sr	103	45	Dy	10	7
TiO ₂	<0.01	<0.01	Nb	61	68	Ho	2	1
F	6.20	4.40	Ta	22	23	Er	7	4
δ	0.82	1.40	Zr	66	54	Tm	1	1
A/CNK	1.61	1.73	Hf	5	4	Yb	10	6
ALK	4.38	5.97	U	5	11	Lu	1	1
Σ REE	118	98	Th	29	27	Y	57	29

注:里特曼指数 $\delta = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^2 / (\text{SiO}_2 - 43) \text{ (wt. \%)}$; 铝饱和指数 $\text{ALK} = \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \text{ (wt. \%)}$;

$\text{A/CNK} = \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \text{ (molar \%)}$; FeO^T 为全铁



(a)原始地幔微量元素配分图解;(b)球粒陨石标准化配分图解

图 5 界牌岭花岗斑岩微量元素、稀土元素特征

Fig. 5 Characteristics of trace elements and rare earth elements in Jiepailing granite porphyry

5 界牌岭斑岩型矿床的矿物学特征

本文主要针对界牌岭斑岩矿床中蚀变岩石的造岩矿物、稀有稀土金属矿物、硫化物进行分析(表2),其矿物学特征如下.

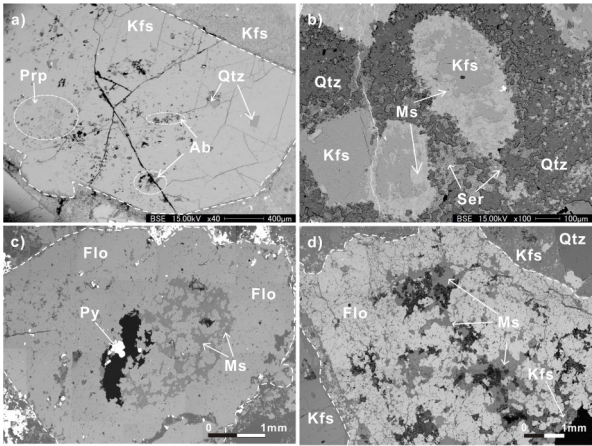
表2 界牌岭斑岩型矿床主要矿物含量分布
Table 2 Contents and distribution of main minerals in Jiepailing porphyry deposit

		花岗斑岩	蚀变花岗斑岩	蚀变围岩	围岩(灰岩)
长石	钾长石斑晶	+++	+	—	—
	钾长石基质	++	++	—	—
	钠长石	+	+	—	—
萤石	球状萤石斑晶	—	+++	—	—
	萤石基质	—	++	+++	—
	云母-萤石脉、条纹	—	—	+++	—
云母	铁锂云母	++	+++	++	—
	(锂)白云母	+++	++	++	—
	钠锂云母	—	—	+++	—
铌铁矿物	铌锰矿	—	++	—	—
	铌铁矿	—	+	—	—
锡矿物	锡石	—	+++	+++	—
	黄锡矿	—	+	—	—
钨矿物	黑钨矿	—	++	+	—
稀土矿物	氟铈矿	—	+	—	—
	氟碳铈矿	—	++	—	—
	磷铝铈矿	—	++	—	—
铍矿物	日光榴石	—	+	—	—
	羟硅铍石	—	—	+++	—
	金绿宝石	—	—	+	—
硫化物	闪锌矿	—	+++	+++	—
	黄铜矿	—	++	++	—
	黄铁矿	—	+++	+++	—
碳酸盐矿物	方解石	—	—	++	+++

注:“—”表示未发现该矿物,“+”“++”和“+++”分别表示矿物含量较少、中等和较多

5.1 造岩矿物

5.1.1 长石 界牌岭花岗斑岩及蚀变花岗斑岩中普遍发育长石,长石以钾长石为主,呈斑晶和基质两种形式产出;钠长石数量较少,主要呈微-细粒状分布于钾长石斑晶内部(图6a).



(a)钾长石斑晶内伴生钠长石、石英、氟铝钙矿;(b)钾长石斑晶的蚀变组合;(c)球状萤石斑晶;(d)萤石斑晶.注:Kfs-钾长石;Ab-钠长石;Ms-白云母;Flo-萤石;Qtz-石英;Ser-绢云母;Prp-氟铝钙矿

图6 界牌岭蚀变花岗斑岩中造岩矿物的背散射电子像照片
Fig. 6 BSE images of rock-forming minerals from the altered granite porphyry in Jiepailing

钾长石斑晶:多呈自形-半自形板状,中粗粒,粒径最大可达1~3 cm(图4a),常与石英、粗粒球状萤石、纤维状铁锂云母、白云母等共生.钾长石斑晶成分较稳定,其钠长石组分普遍低于3.2 wt.%,基本不含钙长石组分,Rb₂O可达0.38 wt. %~0.99 wt. %(表3).另外,钾长石斑晶边部发生了不同程度的绢云母化(图6b).

钾长石基质:呈微细粒,粒度普遍小于50 μm,与细粒萤石、云母、石英等共生,晶间发育氟铈矿、氟碳铈矿、磷铝铈矿、锆石、金红石等矿物.钾长石基质的化学成分接近钾长石端元,其钠长石组分小于2.3 wt.%,不含钙长石组分,部分Rb₂O含量高于0.50 wt. %(表3).

5.1.2 萤石 萤石在界牌岭蚀变岩中广泛分布,在蚀变花岗斑岩中以萤石斑晶和基质两种形式产出,在蚀变围岩中则发育为云母-萤石脉.

萤石斑晶:呈中粗粒球状,粒径可达数毫米至数厘米,常与钾长石、石英、铁锂云母、白云母、硫化物等共生,除少量锡石、黑钨矿外,基本不与其他稀有稀土矿物伴生(图6c和图6d).化学成分上,萤石斑晶中稀土含量低,Y,Ce,La,Nd等总量仅为0.05 wt. %~0.10 wt. %(表4).

表 3 界牌岭蚀变花岗斑岩中长石族矿物的电子探针化学成分代表性结果(wt.%)

Table 3 Representative electron microprobe chemical compositions of feldspar from the altered granite porphyry in Jiepailing (wt.%)

钾长石						钠长石		
	斑晶			基质		自形晶	微细粒	
SiO ₂	66.28	64.78	65.66	66.46	65.98	68.16	67.57	68.28
Al ₂ O ₃	17.63	18.16	18.06	18.34	17.93	19.95	19.23	19.30
K ₂ O	15.92	15.81	16.18	15.16	15.15	0.86	0.71	0.12
Na ₂ O	0.35	0.31	0.24	0.21	0.25	11.06	11.75	11.73
Rb ₂ O	0.38	0.99	—	0.53	0.59	—	—	—
BaO	—	—	—	—	0.11	0.01	0.09	0.02
MnO	0.05	—	—	0.03	0.06	—	0.07	—
MgO	—	0.02	0.03	0.02	—	0.02	0.07	—
TiO ₂	0.01	0.02	—	0.02	—	—	0.03	—
FeO ^T	0.01	—	0.00	—	—	0.01	—	0.03
CaO	—	—	—	—	—	0.11	0.02	—
Total	100.63	100.10	100.17	100.77	100.07	100.16	99.53	99.49
以氧原子数 $n(O)=8$ 计算								
Si	3.040	3.006	3.030	3.019	3.036	3.170	2.983	3.176
Al	0.953	0.993	0.979	0.985	0.972	1.093	1.000	1.058
K	0.931	0.936	0.950	0.882	0.889	0.051	0.040	0.007
Na	0.031	0.028	0.022	0.018	0.022	0.997	1.006	1.058
Rb	0.011	0.029	—	0.016	0.017	—	—	—
Ba	—	—	0.000	—	0.002	—	0.002	—
Mn	0.002	—	—	0.001	0.002	—	0.003	—
Mg	—	0.002	0.002	0.001	—	0.001	0.004	—
Ti	—	0.001	—	0.001	—	—	0.001	—
Fe	—	—	—	—	—	—	—	0.001
Ca	—	—	—	—	—	0.006	0.001	—
Or	0.968	0.971	0.978	0.979	0.975	0.048	0.038	0.007
Ab	0.032	0.029	0.022	0.021	0.025	0.947	0.961	0.993
An	—	—	—	—	—	0.005	0.001	—

注:“—”为低于检测限;FeO^T为全铁;Or-钾长石;Ab-钠长石;An-钙长石

萤石基质:呈微细粒状产出,与铈钽氧化物、锡石、黑钨矿、铈矿物、磷钇矿、锆石等密切伴生(图7)。基质萤石具有富Y,Ce,La,Nd等稀土元素特征,其总量约为0.11 wt. %~3.46 wt. %(表4)。萤石内部常发育斑块状、条带状、脉状等成分环带(图7b)。部分基质萤石成分均一,不与稀有稀土矿物共生,其Y,Ce,La,Nd等稀土含量低,小于0.09 wt. %~0.31 wt. %,接近于萤石斑晶的稀土含量(表4)。

云母-萤石脉:萤石在蚀变围岩中呈微细粒

状,常与白云母、钠锂云母形成云母-萤石脉,脉体附近的萤石晶间可见羟硅铍石、金绿宝石等。该类萤石贫稀土,其Y,Ce,La,Nd等稀土元素的含量低于0.05 wt. %(表4)。

5.1.3 云母 云母作为重要的造岩矿物,在界牌岭花岗斑岩、蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中广泛发育,主要以铁锂云母和白云母为主。

铁锂云母 $\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$:界牌岭斑岩矿床中铁锂云母数量丰富、自形程度较好,呈片状,长约50~200 μm ,常和锂白云母、微细粒萤石

表4 界牌岭蚀变花岗斑岩、蚀变围岩中萤石的电子探针化学成分代表性结果(wt.%)

Table 4 Representative electron microprobe chemical compositions of fluorite from the altered granite porphyry and the altered wall rock in Jiepailing (wt.%)

	蚀变花岗斑岩							蚀变围岩	
	斑晶			基质				脉状	粒状
Ca	52.08	52.83	48.68	49.66	51.49	52.31	50.78	52.76	51.37
F	47.69	46.28	47.99	46.70	45.88	46.61	48.29	47.13	47.95
Ce	0.06	—	1.07	0.79	0.09	—	0.13	0.07	—
Y	0.01	0.01	1.19	0.93	1.82	0.05	0.04	—	0.07
Nd	—	—	0.66	0.50	0.15	0.04	—	—	0.10
La	—	0.07	0.39	0.38	—	—	0.14	—	—
Yb	—	—	0.15	0.04	0.02	—	—	—	—
Gd	—	—	0.15	0.12	—	—	0.03	—	0.02
Th	0.04	0.02	0.03	0.00	0.01	—	0.07	—	0.03
Total	99.87	99.20	100.32	99.10	99.45	99.02	99.48	100.97	100.53
以氟原子数 $n(F)=2$ 计算									
Ca	1.037	1.084	0.964	1.010	1.066	1.066	0.999	1.063	1.018
F	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
Ce			0.006	0.005	0.001		0.001		
Y			0.011	0.009	0.017				0.001
Nd			0.004	0.003	0.001				0.001
La			0.002	0.002			0.001		
Yb			0.001						
Gd			0.001	0.001					
Th	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		0.000		0.000

等密切伴生(图7和图8). 铁锂云母中 FeO^T 含量为5.71 wt. %~12.06 wt. %, F, Rb_2O , MgO 和 MnO 的含量较高, 分别为4.93 wt. %~6.37 wt. %, 0.62 wt. %~0.88 wt. %, 0.11 wt. %~0.69 wt. %和1.69 wt. %~5.47 wt. %. 晶体化学计算显示铁锂云母的 Li_2O 含量为1.46 wt. %~3.47 wt. %.

白云母 $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$: 白云母是该矿床分布最广泛的矿物, 多呈它形或片状集合体形式产出, 与钾长石、石英、萤石及稀有稀土矿物、硫化物等共生或伴生. 白云母中 FeO^T , MgO 含量分别为0.19 wt. %~3.85 wt. %和0.16 wt. %~2.41 wt. %, Rb_2O , Na_2O 含量均低于1.00 wt. %, TiO_2 等其他成分的含量普遍低于0.10 wt. %, 白云母含0.15 wt. %~1.33 wt. % Li_2O .

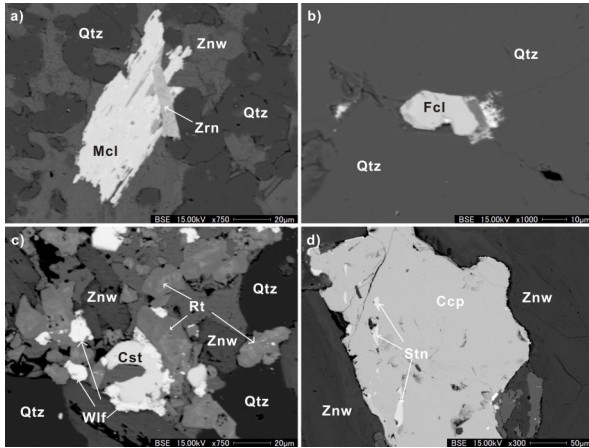
5.2 稀有稀土金属矿物 界牌岭蚀变花岗斑岩、蚀变围岩中发育了丰富的稀有稀土金属矿物, 主

要有铌钽氧化物、锡矿物、黑钨矿、铈矿物等. 稀土矿物主要发育在蚀变花岗斑岩中, 稀有金属矿物在蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中均有产出.

5.2.1 铌铁矿族矿物 铌铁矿族矿物主要发育在蚀变花岗斑岩中, 以铌锰矿为主, 有少量铌铁矿.

铌锰矿 MnNb_2O_6 : 铌锰矿呈自形-半自形板状, 长约10~40 μm , 分布于石英、铁锂云母和萤石晶间, 常与锆石、铌铁金红石、氟(碳)铈矿等共生(图7a). 电子探针成分分析表明, 铌锰矿中 Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , MnO 及 FeO^T 含量分别为55.35 wt. %~58.98 wt. %, 6.11 wt. %~14.77 wt. %, 16.95 wt. %~18.59 wt. %和1.80 wt. %~2.91 wt. %, 其 TiO_2 可达5.27 wt. %(表5).

铌铁矿 FeNb_2O_6 : 铌铁矿数量较少, 呈自形-半自形板柱状, 长度约20 μm , 共生矿物与铌锰矿类似(图7b). 化学成分上, 铌铁矿含有68.30 wt. % Nb_2O_5 , 6.98 wt. % Ta_2O_5 , 3.51 wt. %



(a) 铌锰矿、锆石组合; (b) 铌铁矿; (c) 锡石、黑钨矿、铌铁金红石组合; (d) 黄铜矿被黄锡矿交代. 注: Rt-铌铁金红石; Fcl-铌铁矿; Mcl-铌锰矿; Cst-锡石; Wlf-黑钨矿; Stn-黄锡矿; Ccp-黄铜矿; Zrn-锆石; Qtz-石英; Znw-铁锂云母

图 7 界牌岭蚀变花岗岩中稀有金属矿物的背散射电子像照片

Fig. 7 BSE images of rare metal minerals from the altered granite porphyry in Jiepailling

MnO 和 16.96 wt. % FeO^T, 其中 TiO₂ 较低, 仅为 0.70 wt. % 左右 (表 5).

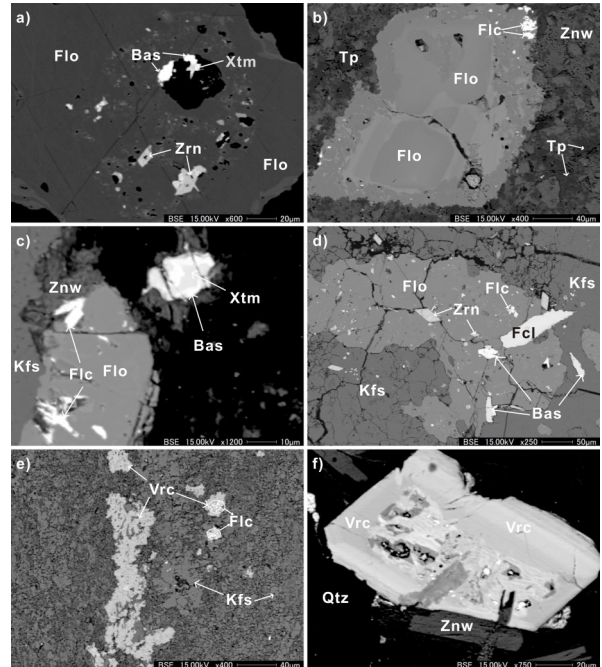
5.2.2 锡矿物 界牌岭斑岩矿床中锡矿物主要有锡石和黄锡矿两种, 其中以锡石为主.

锡石 SnO₂, 锡石分布于蚀变花岗岩和蚀变围岩中, 多呈半自形-它形粒状, 偶尔呈脉状, 粒径 5~200 μm, 常发育在石英、铁锂云母、白云母、萤石和黄玉晶间, 与铌钽氧化物、黑钨矿、铈矿物、硫化物密切共生 (图 7c). 化学成分上, 蚀变花岗岩中锡石的 TiO₂ 含量较高, 可达 3.06 wt. % (表 5).

黄锡矿 Cu₂(Fe, Zn)SnS₄: 黄锡矿仅发现于蚀变花岗岩内铁锂云母和萤石的裂隙中, 粒度为 5~15 μm, 呈细脉状, 沿半自形黄铜矿颗粒边缘和裂隙分布 (图 7d). 黄锡矿的 S, Cu 和 Sn 含量分别为 28.41 wt. %~31.25 wt. %, 27.60 wt. %~29.93 wt. % 和 23.13 wt. %~26.21 wt. %, 还含 12.05 wt. % Fe 和 11.93 wt. % Zn.

5.2.3 稀土矿物 稀土矿物分布于蚀变花岗岩内, 主要有氟碳铈矿、氟碳铈矿及磷铝铈矿等.

氟碳铈矿 (Ce, La)(F, OH)₃: 氟碳铈矿多呈它形粒状, 粒径小于 20 μm, 分布于萤石、钾长石基质晶



(a) 萤石基质中氟碳铈矿、锆石; (b) 萤石基质的成分 (钇) 环带; (c) 萤石基质中氟碳铈矿及磷铈矿-氟碳铈矿组合; (d) 钾长石-萤石基质中的铌铁矿、氟碳铈矿、氟碳铈矿、锆石; (e) 钾长石基质与磷铝铈矿; (f) 磷铝铈矿的成分环带. 注: Flo-萤石; Xtm-磷铈矿; Fcl-氟碳铈矿; Bas-氟碳铈矿; Vrc-磷铝铈矿; Fcl-铌铁矿; Zrn-锆石; Qtz-石英; Znw-铁锂云母; Kfs-钾长石; Tp-黄玉

图 8 界牌岭蚀变花岗岩中铈矿物的背散射电子像照片
Fig. 8 BSE images of Ce-bearing minerals from the altered granite porphyry in Jiepailling

间, 与氟碳铈矿、磷铝铈矿、磷铈矿、锆石等矿物密切共生 (图 8c). 氟碳铈矿含 41.42 wt. %~43.35 wt. % Ce₂O₃ 和 26.52 wt. %~28.01 wt. % F, 还含 19.11 wt. %~20.72 wt. % La₂O₃, 14.30 wt. %~15.67 wt. % Nd₂O₃, 2.56 wt. %~3.07 wt. % Gd₂O₃, 1.25 wt. %~2.71 wt. % ThO₂ 和 0.08 wt. %~0.56 wt. % Y₂O₃ (表 6).

氟碳铈矿 (Ce, La)(CO₃)(F, OH): 氟碳铈矿呈不规则粒状, 粒径为 10~40 μm, 共生矿物与氟碳铈矿类似 (图 8d). 氟碳铈矿中 Ce₂O₃ 和 F 的含量为 29.53 wt. %~36.31 wt. % 和 7.61 wt. %~8.76 wt. %, 其 La₂O₃, Nd₂O₃, ThO₂, Gd₂O₃, CaO 等含量分别可达 17.77 wt. %, 18.08 wt. %, 6.22 wt. %, 2.62 wt. % 和 2.21 wt. % (表 6).

磷铝铈矿 (Ce, Sr, Ca)Al₃(PO₄)₂(OH, F)₅·H₂O: 磷铝铈矿是一种罕见的 Ce 矿物, 呈不规则微细粒

表5 界牌岭蚀变花岗斑岩中氧化物电子探针化学成分代表性结果(wt.%)

Table 5 Representative electron microprobe chemical compositions of oxides from the altered granite porphyry in Jiepailing (wt.%)

	铌锰矿		铌铁矿		锡石	
Nb ₂ O ₅	57.55	55.35	58.98	68.30	—	0.17
Ta ₂ O ₅	6.11	14.77	13.90	6.98	—	—
SnO ₂					96.55	99.09
WO ₃	9.73	5.61	5.47	1.99	0.09	0.15
MnO	18.59	16.95	1.98	3.51	0.01	—
FeO ^T	1.80	2.91	17.40	16.96	0.20	0.09
TiO ₂	5.27	2.68	3.19	0.71	3.06	0.01
Total	98.44	98.26	100.91	99.05	99.91	99.50
	以n(O)=6计算				以n(O)=4计算	
Nb	1.531	1.535	1.575	1.821		0.003
Ta	0.098	0.246	0.223	0.112		
Sn					1.933	1.992
W	0.148	0.089	0.084	0.030	0.001	0.002
Mn	0.927	0.881	0.871	0.175		
Fe	0.089	0.149	0.098	0.837	0.008	0.004
Ti	0.233	0.124	0.142	0.031	0.061	

注:FeO^T为全铁含量;“—”为低于检测限

状或细脉浸染状分布在石英、微细粒萤石、基质钾长石、铁锂云母和白云母晶间(图8e)。少数晶体呈60~80 μm板柱状,发育韵律环带(图8f)。磷铝铈矿含1.39 wt.%~10.56 wt.% Ce₂O₃, 26.45 wt.%~31.36 wt.% Al₂O₃和18.70 wt.%~25.13 wt.% P₂O₅,同时还含3.47 wt.%~16.73 wt.% SrO和0.11 wt.%~9.76 wt.% CaO。

5.2.4 铍矿物 铍矿物主要分布于界牌岭矿蚀变围岩中,以羟硅铍石和金绿宝石为主,常分布于云母-萤石脉边缘,少量日光榴石分布于蚀变花岗斑岩中。

羟硅铍石 Be₄Si₂O₇(OH)₂:羟硅铍石是蚀变围岩中最主要的铍矿物,呈自形柱状-它形粒状,10~100 μm宽,常与微细粒萤石、白云母等密切伴生形成脉状和条纹状的矿物集合体(图9a和图9b)。羟硅铍石含有50.28 wt.%~50.81 wt.% SiO₂和41.83 wt.%~42.28 wt.% BeO,其他成分低于0.5 wt.%。

金绿宝石 BeAl₂O₄:金绿宝石数量较少,呈它

形粒状,粒径普遍小于100 μm,常与硬水铝石、刚玉等富铝矿物共生,分布在基质萤石、钠锂云母和白云母晶间(图9c)。金绿宝石中Al₂O₃的含量为79.89 wt.%~80.27 wt.%,BeO的含量在19.52 wt.%~19.59 wt.%之间,FeO^T,CaO等其他成分的总量低于1.00 wt.%。

日光榴石 Mn₄Be₃(SiO₄)₃S:日光榴石仅在蚀变花岗斑岩中产出,粒度普遍低于10 μm,分布于石英晶间或孔洞处,与碳酸盐矿物和少量硫化物形成矿物组合(图9d)。日光榴石含有40.54 wt.%~41.65 wt.% MnO, 6.56 wt.%~9.72 wt.% FeO^T, 31.90 wt.%~32.96 wt.% SiO₂和5.46 wt.%~6.88 wt.% S。晶体化学计算出BeO的含量为13.22 wt.%~14.32 wt.%。

5.3 闪锌矿-斑点状黄铜矿伴生体 界牌岭蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中含丰富的硫化物,以黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、毒砂和方铅矿为主,其含量占硫化物的95%以上。非常有意思的是,界牌岭矿区还发育闪锌矿与斑点状黄铜矿的伴生体,它们在蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中均有出现。

闪锌矿中斑点状黄铜矿多呈微细粒乳浊状、点状和不规则状,定向-非定向分布于半自形-它形的中粗粒闪锌矿内部(图10和图11)。黄铜矿斑点的Fe, Cu和S含量分别为28.18 wt.%~29.41 wt.%, 31.97 wt.%~33.05 wt.%和34.92 wt.%~35.39 wt.%,还含3.00 wt.%~3.30 wt.% Zn(表7)。少量黄铜矿呈50~500 μm半自形粒状独立产出,其边缘常被富Sn和Ag的热液流体交代,其Zn含量普遍低于1.00 wt.%。化学成分上,含有黄铜矿斑点的闪锌矿与其他无伴生体闪锌矿存在明显差异,无斑点的闪锌矿富铁,Fe含量可达6.28 wt.%;含黄铜矿斑点的闪锌矿中Fe含量普遍低于1.50 wt.%(表7)。闪锌矿中均含有0.32 wt.%~1.12 wt.% Cu(表7)。

电子探针面扫描分析显示蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中闪锌矿-黄铜矿斑点伴生体具有不同结构特征。蚀变围岩中伴生体闪锌矿的边部具有富Fe和Cu的特征(图10c和图10d),而蚀变花岗斑岩中与黄铜矿斑点伴生的闪锌矿具有核、幔和边的分带特征,其核部富Fe和Cu,黄铜矿斑点少但粒度较大;幔部Fe含量高,基本不含Cu,伴生斑

表 6 界牌岭蚀变花岗斑岩中稀土矿物电子探针化学成分代表性结果(wt.%)

Table 6 Representative electron microprobe chemical compositions of rare earth minerals from the altered granite porphyry in Jiepailing (wt.%)

氟铈矿				氟碳铈矿				
Ce ₂ O ₃	41.42	43.35	42.06	36.31	36.22	32.69	32.85	29.53
La ₂ O ₃	20.05	19.11	20.72	17.68	17.02	17.22	17.30	17.77
Nd ₂ O ₃	15.67	15.44	14.30	14.94	13.97	13.63	14.16	18.08
ThO ₂	1.40	1.25	2.71	1.75	3.21	5.57	6.22	0.96
Gd ₂ O ₃	2.56	3.07	2.70	2.39	2.04	2.62	1.47	2.41
CaO	2.69	0.47	0.57	0.98	1.83	1.77	2.04	2.21
Y ₂ O ₃	0.56	0.48	0.08	0.38	0.13	0.62	0.54	2.98
Yb ₂ O ₃	0.11	0.09	0.09	0.01	—	—	0.19	0.04
F	28.01	26.52	27.24	9.26	8.20	8.44	8.76	7.61
H ₂ O*					0.30	0.13	0.03	0.71
CO ₂ *				20.22	20.49	20.19	20.44	21.10
O=F	-11.76	-11.14	-11.44	-3.89	-3.44	-3.54	-3.68	-3.20
Total	100.71	98.65	99.02	100.04	99.98	99.21	100.28	100.19
以 n(F)=3 计算				以一个阳离子和一个 CO ₃ ²⁻ 计算				
Ce	0.513	0.567	0.536	0.501	0.502	0.452	0.461	0.443
La	0.250	0.252	0.266	0.246	0.237	0.239	0.244	0.268
Nd	0.190	0.197	0.178	0.201	0.189	0.184	0.194	0.265
Th	0.011	0.010	0.021	0.015	0.028	0.048	0.054	0.009
Gd	0.029	0.036	0.031	0.030	0.026	0.033	0.019	0.033
Ca	0.098	0.018	0.021	0.040	0.074	0.072	0.084	0.097
Y	0.010	0.009	0.001	0.008	0.003	0.012	0.011	0.065
Yb	0.001	0.001	0.001	0.000			0.002	0.000
F	3.000	3.000	3.000	1.061	0.927	0.969	0.993	0.836
OH*					0.073	0.031	0.007	0.164

注:Li₂O*和H₂O*为计算所得;“—”为低于检测限

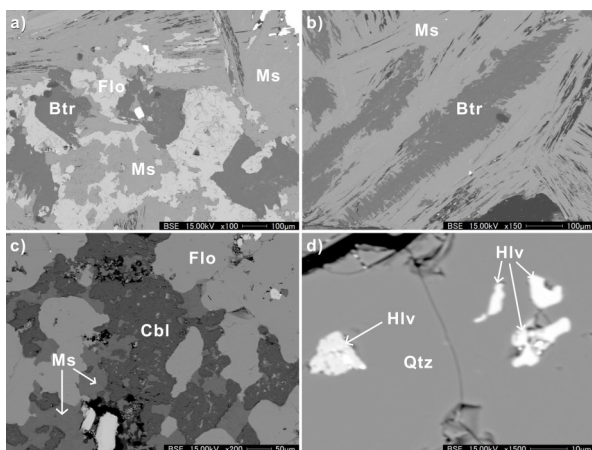
点较大,数量中等;边部Fe和Cu含量最低,黄铜矿斑点小但数量多(图11b至图11d)。

6 讨 论

6.1 界牌岭花岗斑岩的热液蚀变与稀有稀土金属成矿 花岗斑岩在侵位过程中,常与围岩发生蚀变形成斑岩型矿床。花岗斑岩蚀变过程中形成的矿物,如钾长石、萤石等矿物的产状和化学成分特征不仅能反映斑岩的热液蚀变过程,同时也能揭示稀有稀土金属成矿过程^[23-26]。如河南祁雨沟金矿床蚀变形成的钾长石、绢云母、萤石等矿物,揭示了热液流体从早到晚经历了高温碱性到中温酸性的变化,K,Na,Ca等亲石元素和成矿物质被

带入带出^[27-29]。界牌岭花岗斑岩与围岩的蚀变过程中形成了一系列蚀变矿物,根据萤石、长石、云母等造岩矿物的矿物组合与化学成分特征,界牌岭花岗斑岩的热液蚀变与稀有稀土金属成矿经历了三个阶段:

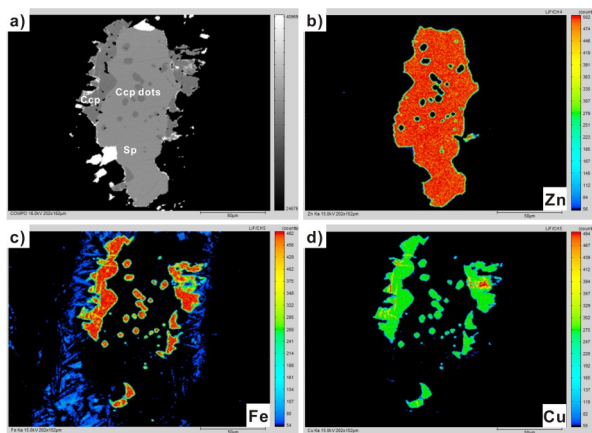
(1)蚀变早期:稀有稀土金属不断富集。界牌岭花岗斑岩蚀变早期,钾长石和石英斑晶逐渐减少,萤石斑晶逐渐增多(图3a和图3b),萤石斑晶边缘较圆滑,粒径最大可达3~4 cm(图3c)。该过程中,Si,Al,Na,K,Ca等相容元素逐渐晶出,Nb,Ta,Sn,W,REE等高场强元素以及Li,Be等大离子亲石元素由于电价较高或离子半径小、电价低,优先进入熔体中得到进一步富集,而稀土元素因



(a)蚀变围岩中羟硅铍石;(b)白云母被羟硅铍石交代;(c)金绿宝石的矿物组合;(d)石英中日光榴石。注:Btr-羟硅铍石;Cbl-金绿宝石;Hlv-日光榴石;Flo-萤石;Ms-白云母;Qtz-石英

图9 界牌岭蚀变岩中铍矿物的背散射电子像照片

Fig. 9 BSE images of Be-bearing minerals from the altered rocks in Jiepailling

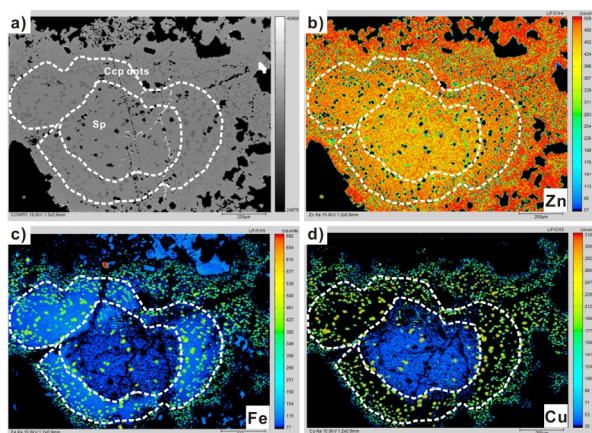


(a)背散射图像;(b~d)分别为伴生体中Zn,Fe,Cu元素及含量分布图。Sp-闪锌矿;Ccp-黄铜矿

图10 界牌岭蚀变围岩中闪锌矿-黄铜矿斑点伴生体的电子探针面扫描图

Fig. 10 Mapping images by EPMA of chalcopyrite dots-bearing sphalerite from the altered wall rock in Jiepailling

熔体中富F导致溶解度升高同样得到富集,仅有极少量稀土元素结晶^[30]。矿物组合上,该阶段形成的钾长石和萤石斑晶均不与稀土矿物共生(图6),且萤石斑晶中稀土元素的含量非常低, ΣREE 普遍低于0.10 wt. % (表4)。另外,花岗斑岩蚀变早期,部分早期矿物被溶解,其微量稀有稀土元素重新进入熔体/流体中,为稀有稀土金属进一步富



(a)背散射图像;(b~d)分别为伴生体中Zn,Fe,Cu元素及含量分布图。Sp-闪锌矿;Ccp-黄铜矿

图11 界牌岭蚀变花岗斑岩闪锌矿-黄铜矿斑点伴生体的电子探针面扫描图

Fig. 11 Mapping images by EPMA of chalcopyrite dots-bearing sphalerite from the altered granite porphyry in Jiepailling

集提供物质基础。

(2)蚀变中期:稀有稀土金属基本全部析出。随着热液蚀变的加强,早期形成的钾长石斑晶基本消失或被绢云母等矿物取代(图3d)。该阶段细粒钾长石、石英和萤石结晶(图8a至图8d),大量稀有稀土金属矿物分布于基质萤石和钾长石晶间。该阶段形成的蚀变岩石含丰富的萤石斑晶和基质,与花岗斑岩中萤石含量形成鲜明对比。蚀变斑岩中基质萤石常发育富稀土的环带(图8a和图8b),成分环带中 ΣREE 大于2.00 wt. %,其中Y的含量最高可达1.82 wt. % (表4)。在产状和化学成分上,钾长石和萤石的基质与斑晶之间存在明显的差异(图6和图8、表3和表4),这表明它们是不同的阶段形成的产物。

该阶段岩浆作用已进入到晚期,处于热液阶段。铈矿物、铌钽氧化物、锡矿物、钨矿物等矿物的晶形较完整,可能形成于岩浆作用晚期,而后被带出到晚期的流体中,分布于蚀变岩的钾长石和萤石基质、铁锂云母等富F, Li等挥发分矿物晶间。稀土矿物形成相对较早,其中氟铈矿最早晶出(图8c和图8d),其次是氟碳铈矿结晶(图8a、图8c和图8d)。Nb, Ta首先以铌铁金红石的形式产出(图7c),其晶出顺序依次为铌铁金红石、铌铁

表 7 界牌岭蚀变花岗斑岩、蚀变围岩中闪锌矿-黄铜矿斑点伴生体的电子探针化学成分(wt.%)

Table 7 Representative electron microprobe chemical compositions of sphalerite-chalcopyrite dots mineral association from the altered rock in Jiepailing (wt.%)

	黄铜矿斑点		与黄铜矿斑点伴生的闪锌矿					
			蚀变花岗斑岩			蚀变围岩		
S	34.92	35.39	33.99	32.98	33.73	34.03	33.87	33.66
Zn	3.00	3.30	63.13	61.90	64.05	64.38	64.04	65.03
Fe	28.18	29.41	3.02	5.05	1.46	1.22	0.77	0.56
Cu	33.05	31.97	0.37	0.32	0.08	1.12	0.65	0.38
As	0.19	0.15	0.02	—	—	0.01	—	0.02
Sb	0.03	—	0.02	—	—	0.03	0.03	0.02
Co	0.05	0.02	—	—	—	—	0.01	0.03
Se	—	—	—	—	0.02	0.01	—	0.01
Total	99.42	100.27	100.53	100.25	99.33	100.80	99.36	99.70
ZnS*			94.31	91.05	97.38	96.29	97.74	98.48
FeS*			5.14	8.48	2.49	2.06	1.298	0.96
CuS*			0.55	0.47	0.12	1.65	0.958	0.56

注: *为摩尔百分含量, “—”为低于检测限

矿、铌锰矿和钽铌锰矿,呈向富 Ta 演化的趋势(图 7 和表 5)。Sn 和 W 矿化相对较晚,半自形-它形粒状的锡石穿插早期形成的铌铁金红石,说明其形成晚于铌钽氧化物(图 7c),黑钨矿常呈条带状和不规则粒状交代锡石(图 7c),蚀变围岩中也出现少量锡石和黑钨矿。

(3) 蚀变晚期:稀有稀土金属矿物溶解再结晶。在花岗斑岩热液蚀变晚期,大部分稀有稀土金属均已晶出,成矿流体中仅有 Li 和 Be 等稀有金属元素相对较富集。因此,在蚀变围岩的萤石化、云母化等蚀变过程中,常发育丰富的 Li 和 Be 矿物(图 9a 至图 9c)。该阶段形成的萤石贫稀土,其 ΣREE 仅为 0.10 wt. %~0.20 wt. %(表 4)。另外,晚期热液流体十分活跃,常会导致早期的稀有稀土矿物发生溶解,在原地或准原地析出次生稀有或稀土矿物,如磷铝铈矿(图 8f),是在低温和微碱性($\text{pH}=8.0\pm 0.5$)条件下结晶的^[31]。部分氟碳铈矿也是氟碳铈矿发生热液蚀变而成。

6.2 成矿物质来源 通常情况下,斑岩型矿床中成矿物质主要来源于花岗斑岩,且稀有稀土矿物的分布具有明显环带特征^[32]。在界牌岭斑岩型矿床中,花岗斑岩与围岩的相互作用形成了一系列稀有稀土金属矿物,包括铌铁矿族矿物、锡矿物、

钨矿物、铈矿物及锂、铍矿物等。这些矿物的分布具有明显的空间差异性:靠近花岗斑岩一侧主要发育铌、钽及稀土矿化,近围岩一侧发育一定规模铍矿化,锡、钨和锂的矿化在蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中皆有发育,但蚀变花岗斑岩中的锡石和黑钨矿数量更多。这种稀有稀土矿物的空间分布特征指示其成矿物质主要来源于花岗斑岩(表 2)。

全岩地球化学分析数据表明界牌岭矿未蚀变的花岗斑岩富含 Li($4120\times 10^{-6}\sim 5280\times 10^{-6}$), Sn($61\times 10^{-6}\sim 111\times 10^{-6}$), Nb($61\times 10^{-6}\sim 68\times 10^{-6}$), Ta($22\times 10^{-6}\sim 23\times 10^{-6}$)等稀有金属元素,稀土含量可达 100×10^{-6} 以上(表 1)。因此,花岗斑岩应为稀有稀土金属成矿的主要物质来源。而矿区围岩为富含方解石的碳酸盐岩,主要组成为 CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 等,对稀有稀土成矿贡献不大。但 CO_3^{2-} 对热液蚀变过程中稀有稀土元素的富集、迁移具有促进作用,如氟碳铈矿热液蚀变为氟碳铈矿^[33]。此外,花岗斑岩的 Be 含量在 $9.05\times 10^{-6}\sim 13\times 10^{-6}$ 之间,且(蚀变)花岗斑岩中的铍矿物也很少,铍矿化主要出现在热液蚀变晚期,这说明 Be 在界牌岭斑岩型矿床中完整经历了岩浆-热液过程。

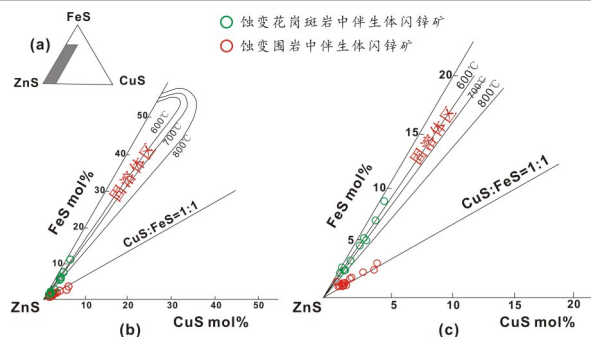
6.3 界牌岭斑岩型矿床的成矿条件 斑岩型矿

床存在各种矿化现象,如Cu、Zn、W、Sn、Nb、Ta、REE等矿化。因此,斑岩型矿床的成矿条件范围较宽,在此过程中也会出现流体不混溶作用、沸腾作用等现象^[34-38]。Cu、Mo、Pb和Zn通常在200~400℃的中低温流体中发生大规模矿化沉淀,而少数斑岩锡矿、稀土矿经历了500~700℃的高温^[34-40]。另外,斑岩型矿床中形成的闪锌矿-黄铜矿伴生体可用于指示成矿的顺序和物理化学条件^[41-42]。

目前,闪锌矿-斑点状黄铜矿伴生体的成因有两种:(1)出溶成因,闪锌矿-斑点状黄铜矿伴生体在高温下形成,然后在中低温条件下出溶,主晶与出溶物同源^[42];(2)交代成因,富Cu热液交代富Fe闪锌矿(Fe含量大于3 mol%)形成了“黄铜矿病毒”^[43-44],或是富Cu和Fe热液流体交代贫Fe闪锌矿(1.82 mol%)而成^[45]。Kojima and Sugaki^[46-47]和 Sugaki et al^[48]根据500~800℃和300~500℃的相平衡实验制作了CuS-FeS-ZnS三元体系相图,用于判断闪锌矿-斑点状黄铜矿伴生体的成因。界牌岭蚀变花岗斑岩、蚀变围岩中闪锌矿-斑点状黄铜矿伴生体的化学成分分析表明,闪锌矿的Fe含量在0.56 wt.%~5.05 wt.%,分为富铁和贫铁两类(表7),其CuS-FeS-ZnS投图结果显示,蚀变花岗斑岩中闪锌矿主晶的成分主要落在出溶区域(600~800℃,出溶温度 $\text{FeS} > \text{CuS}$) (图12^[48]),这表明界牌岭斑岩矿床的蚀变经历了600~800℃的高温,为稀有稀土金属的富集和迁移提供了有利条件;而蚀变围岩中与斑点黄铁矿组合的闪锌矿成分则远离出溶区,处于摩尔比 $\text{CuS}:\text{FeS}=1:1$ 的直线上,属于热液交代的产物(图12^[48]),温度在该阶段可以降到200~300℃^[43-45]。另外,电子探针面扫描分析显示,蚀变围岩与蚀变花岗斑岩中两类不同成因的伴生体均有富Cu和Fe的后期热液流体沿闪锌矿主晶的晶体薄弱面、边部对其进行交代的现象发生(图10和图11),这表明闪锌矿出溶后还受到后期热液的交代作用。

7 结 论

(1)湖南界牌岭锡多金属矿床是南岭地区一个典型的斑岩型矿床,成矿母岩为燕山晚期花岗



(a) Cu-Fe-Zn-S体系固溶体区;(b~c) 界牌岭伴生体闪锌矿CuS-FeS-ZnS三元体系投影图,其中(c)为(b)的局部放大

图12 界牌岭蚀变岩中伴生体闪锌矿成分的CuS-FeS-ZnS三元体系图(据文献[48]修改)

Fig. 12 CuS-FeS-ZnS ternary system diagram of chalcopyrite dots-bearing sphalerite from the altered rocks in Jiepailing (modified after ref. [48])

斑岩,稀有稀土金属成矿与花岗斑岩演化和热液蚀变过程密切相关。稀有稀土金属矿化呈环带分布,靠近花岗斑岩铌、钽及稀土矿化较强,远离斑岩铍矿化较强,锡、钨和锂的矿化在蚀变花岗斑岩和蚀变围岩中均发育。

(2)界牌岭花岗斑岩-钙质围岩体系的演化经历了三个阶段:蚀变早期主要形成石英、钾长石和萤石,呈中粗粒,萤石呈球状;蚀变中期形成大量基质钾长石和萤石,金属硫化物大量结晶;蚀变晚期主要发育萤石、云母、方解石等。

(3)稀有稀土金属随着花岗斑岩演化和热液蚀变得到富集与结晶,钨铁族矿物、氟铈矿等较早晶出,大量稀有稀土矿物与钾长石和萤石基质析出有关,部分稀有稀土矿物受热液作用形成次生稀有稀土矿物,铍矿物(羟硅铍石)主要结晶于热液蚀变晚期。

(4)闪锌矿-斑点状黄铜矿伴生体在界牌岭斑岩矿床中普遍发育,蚀变花岗斑岩中以闪锌矿出溶黄铜矿为主,蚀变围岩中斑点黄铜矿由富铜和铁的热液交代闪锌矿而成,这反映界牌岭斑岩型矿床经历了高温热液蚀变过程,这为稀有稀土金属的富集和迁移提供了有利条件。

参考文献

- [1] 金利勇, 钟长林. 中国斑岩矿床成矿系列的几点认识. 吉林地质, 2001, 20(3): 23—29. (Jin L Y, Zhong C L. The views on the metallogenetic series of China porphyry deposits. Jilin Geology, 2001, 20(3): 23—29.)
- [2] 侯增谦, 杨志明. 中国大陆环境斑岩型矿床: 基本地质特征、岩浆热液系统和成矿概念模型. 地质学报, 2009, 83(12): 1779—1817. (Hou Z Q, Yang Z M. Porphyry deposits in continental settings of China: Geological characteristics, magmatic - hydrothermal system, and metallogenic model. Acta Geologica Sinica, 2009, 83(12): 1779—1817.)
- [3] Cooke D R, Hollings P, Walshe J L. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. Economic Geology, 2005, 100(5): 801—818.
- [4] Hou Z Q, Ma H W, Zaw K, et al. The Himalayan Yulong porphyry copper belt: Product of large-scale strike - slip faulting in Eastern Tibet. Economic Geology, 2003, 98: 125—145.
- [5] Hou Z Q, Yang Z M, Qu X M, et al. The Miocene Gangdese porphyry copper belt generated during post-collisional extension in the Tibetan orogen. Ore Geology Reviews, 2009, 36(1—3): 25—51.
- [6] Hamlyn P R, Keays R R, Cameron W E, et al. Precious metals in magnesian low - Ti lavas: Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1985, 49(8): 1797—1811.
- [7] Richards J P, McCulloch M T, Chappell B W, et al. Sources of metals in the Porgera gold deposit, Papua New Guinea: Evidence from alteration, isotope, and noble metal geochemistry. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(2): 565—580.
- [8] Richards J P. Alkalic-type epithermal gold deposits—A review. In: Thompson J F H. Magmas, fluids, and ore deposits. Mineralogical Association of Canada Short Course Series, 1995, 23: 367—400.
- [9] Lowell J D, Guilbert J M. Lateral and vertical alteration - mineralization zoning in porphyry ore deposits. Economic Geology, 1970, 65(4): 373—408.
- [10] 朱训, 黄崇轲, 芮宗瑶等. 德兴斑岩铜矿. 北京: 地质出版社, 1983, 1—32.
- [11] Richards J P. Tectono - magmatic precursors for porphyry Cu-(Mo-Au) deposit formation. Economic Geology, 2003, 98(8): 1515—1533.
- [12] 侯增谦, 王二七. 印度-亚洲大陆碰撞成矿作用主要研究进展. 地球学报, 2008, 29(3): 275—292. (Hou Z Q, Wang E Q. Metallogenesis of the Indo-Asian collisional orogen: New advances. Acta Geoscientica Sinica, 2008, 29(3): 275—292.)
- [13] Xu K Q, Zhu J C. Time-space distribution of tin/tungsten deposits in South China and controlling factors of mineralization//Hutchison C S. Geology of tin deposits in Asia and the Pacific. Berlin, Heidelberg: Springer, 1988: 265—277.
- [14] Hua R M, Chen P R, Zhang W L, et al. Metallogenic systems related to Mesozoic and Cenozoic granitoids in South China. Science in China Series D: Earth Sciences, 2003, 46(8): 816—829.
- [15] 毛景文, 谢桂青, 郭春丽等. 南岭地区大规模钨锡多金属成矿作用: 成矿时限及地球动力学背景. 岩石学报, 2007, 23(10): 2329—2338. (Mao J W, Xie G Q, Guo C L, et al. Large-scale tungsten-tin mineralization in the Nanling region, South China: Metallogenic ages and corresponding geodynamic processes. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(10): 2329—2338.)
- [16] 陈富文, 付建明. 南岭地区中生代主要成锡花岗岩地质地球化学特征与锡矿成矿规律. 华南地质与矿产, 2005, 21(2): 12—21. (Chen F W, Fu J M. Geological and petrochemical characteristics of main Mesozoic tin - mineralized granitoids and regional metallogenetic regularities in Nanling region. Geology and Mineral Resources of South China, 2005, 21(2): 12—21.)
- [17] Xie L, Wang R C, Che X D, et al. Tracking magmatic and hydrothermal Nb - Ta - W - Sn fractionation using mineral textures and composition: A case study from the late Cretaceous Jiepailing ore district in the Nanling Range in South China. Ore Geology Reviews, 2016, 78: 300—321.
- [18] 刘悟辉, 李海龙, 李毅等. 界牌岭锡矿床地质、地球化学特征及成因类型. 矿产与地质, 2006, 20(4—5): 327—333. (Liu W H, Li H L, Li Y, et al. Geological geochemical characteristics of the Jiepailing tin deposit and its genetic type. Mineral Resources and Geology, 2006, 20(4—5): 327—333.)
- [19] Zhou X M, Sun T, Shen W Z, et al. Petrogenesis of Mesozoic granitoids and volcanic rocks in South China: A response to tectonic evolution. Episodes, 2006, 29(1): 26—33.

- [20] 孙涛. 新编华南花岗岩分布图及其说明. 地质通报, 2006, 25(3): 332—335. (Sun T. A new map showing the distribution of granites in South China and its explanatory notes. Geological Bulletin of China, 2006, 25(3): 332—335.)
- [21] 王艳丽, 彭齐鸣, 祝新友等. 湖南界牌岭锡多金属矿地球化学、年代学特征及成矿区带归属. 地质与勘探, 2014, 50(3): 475—485. (Wang Y L, Peng Q M, Zhu X Y, et al. Geochemical and chronological characteristics of the granite porphyry in the Jiepailing tin-polymetallic deposit, Hunan Province and mineralization belt division. Geology and Exploration, 2014, 50(3): 475—485.)
- [22] 雷泽恒, 王晓甫, 乔玉生等. 湖南宜章界牌岭锡多金属矿床地质特征及成因浅析. 华南地质与矿产, 2009(3): 43—50. (Lei Z H, Wang X F, Qiao Y S, et al. Geological characteristic and metallogeny of Jiepailing tin polymetallic deposit in Yizhang, South Hunan Province. Geology and Mineral Resources of South China, 2009(3): 43—50.)
- [23] Parsapoor A, Khalili M, Mackizadeh M A. The behaviour of trace and rare earth elements (REE) during hydrothermal alteration in the Rangan area (central Iran). Journal of Asian Earth Sciences, 2009, 34(2): 123—134.
- [24] Im C B, Koh S M, Chang H W, et al. The geochemical behavior of altered igneous rocks in the Tertiary Gampo basin, Kyongsang Province, South Korea. Geochemical Journal, 2002, 36(5): 391—407.
- [25] 董晓燕, 李葆华, 吴大伟等. 干沙河稀土矿床萤石特征及其意义. 矿床地质, 2014, 33(增刊): 1161—1162.
- [26] 许成, 黄智龙, 漆亮等. 四川牦牛坪稀土矿床萤石稀土元素、同位素地球化学. 地球化学, 2002, 31(2): 180—190. (Xu C, Huang Z L, Qi L, et al. REE and isotopic geochemistry of fluorites in the Maoniuping rare earth deposit, Sichuan Province. Geochimica, 2002, 31(2): 180—190.)
- [27] 祁冬梅, 周汉文, 宫勇军等. 岩石热液蚀变作用过程元素的活动性——河南祁雨沟金矿Ⅳ号岩体蚀变花岗岩的研究. 岩石学报, 2015, 31(9): 2655—2673. (Qi D M, Zhou H W, Gong Y J, et al. Element mobility during the fluid-rock hydrothermal alteration: Evidence from altered porphyritic granite in Ⅳ pipe of the Qiyugou gold deposit, Henan Province. Acta Petrologica Sinica, 2015, 31(9): 2655—2673.)
- [28] 范宏瑞, 谢奕汉, 郑学正等. 河南祁雨沟热液角砾岩体型金矿床成矿流体研究. 岩石学报, 2000, 16(4): 559—563. (Fan H R, Xie Y H, Zheng X Z, et al. Ore-forming fluids in hydrothermal breccia-related gold mineralization in Qiyugou, Henan Province. Acta Petrologica Sinica, 2000, 16(4): 559—563.)
- [29] Zhang Y H, Zhang S H, Pirajin F. Fluidization: An important process in the formation of the Qiyugou Au-bearing breccia pipes in central China. Acta Petrologica Sinica, 2007, 81(2): 226—238.
- [30] Selway J B, Breaks F W, Tindle A G. A review of rare - element (Li - Cs - Ta) pegmatite exploration techniques for the Superior Province, Canada, and Large Worldwide Tantalum Deposits. Exploration and Mining Geology, 2005, 14: 1—30.
- [31] 沈忠悦, 叶瑛. 浙江诸暨地开石矿床中的磷铝锑石及其成因探讨. 地质与勘探, 1996, 32(4): 32—35. (Shen Z Y, Ye Y. Cozazite in Dickite deposit of Zhuji, Zhejiang and its origin. Geology and Exploration, 1996, 32(4): 32—35.)
- [32] Keppler H. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1993, 114(4): 479—488.
- [33] 欧阳怀, 刘琰. 四川冕宁木落寨稀土矿床稀土矿化与围岩特征. 地球学报, 2018, 39(3): 329—341. (Ouyang H, Liu Y. REE mineralization and characteristics of wall rocks in the Muluoazhai REE deposit, Mianing County, Sichuan Province. Acta Geoscientia Sinica, 2018, 39(3): 329—341.)
- [34] 刘师先. 塌山斑岩锡矿床地质特征及成矿机理. 地球化学, 1992(2): 149—157. (Liu S X. Geological characteristics and metallogenic mechanism of Tashan porphyry tin deposit. Geochimica, 1992(2): 149—157.)
- [35] 谭运金. 莲花山斑岩钨矿床的成矿机理. 中国科学, 1985, 15(6): 563—570.
- [36] 彭惠娟. 西藏甲玛铜多金属矿床成因矿物学与找矿矿物学初步研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 2011: 1—80. (Peng H J. Preliminary study of genetic mineralogy and prospecting mineralogy from Jiama polymetallic copper deposit, Tibet. Master Dissertation. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2011: 1—80.)

- [37] 张栋, 范俊杰, 刘鹏等. 新疆东准噶尔松喀尔苏铜金矿区斑岩型矿床成因研究. 矿床地质, 2014, 33(2): 286—306. (Zhang D, Fan J J, Liu P, et al. Genetic study of porphyry-type deposit in Songkaersu Cu-Au ore district in eastern Junggar, Xinjiang. Mineral Deposits, 2014, 33(2): 286—306.)
- [38] 李登峰, 张莉, 郑义. 新疆阿尔泰塔拉特铁铅锌矿床流体包裹体研究及矿床成因. 岩石学报, 2013, 29(1): 178—190. (Li D F, Zhang L, Zheng Y. Fluid inclusion study and ore genesis of the Talate Fe-Pb-Zn deposit in Altay, Xinjiang. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(1): 178—190.)
- [39] 谢奕汉, 赵瑞, 李若梅等. 银岩斑岩锡矿成矿物理化学条件及成矿物质来源. 矿床地质, 1988, 7(3): 42—49. (Xie Y H, Zhao R, Li R M, et al. Physical-chemical conditions and material sources for mineralization of the Yinyan porphyry tin deposit. Mineral Deposits, 1988, 7(3): 42—49.)
- [40] 李葆华, 杨倩倩, 高昆丽等. 甘肃干沙鄂博稀土矿床熔体和流体包裹体对成矿的制约. 矿物学报, 2018, 38(2): 223—233. (Li B H, Yang Q Q, Gao K L, et al. Melt and fluid Inclusions and their constraints on ore-forming conditions of Ganshaebo rare earth deposit, Gansu Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 2018, 38(2): 223—233.)
- [41] 唐然坤, 吕新彪, 曹晓峰等. 内蒙古大井铜锡多金属矿床金属硫化物共生体成因分析. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(2): 252—261. (Tang R K, Lv X B, Cao X F, et al. Genetic analysis of sulfides intergrowths in the Dajing tin and copper polymetallic deposit. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(2): 252—261.)
- [42] 陈正海, 王大伟. 闪锌矿-黄铜矿密切共生体的实验研究和成因判别. 中南矿冶学院学报, 1990, 21(6): 567—574. (Chen Z H, Wang D W. An experimental study on the intimate intergrowth of sphalerite-chalcopyrite and their genetic judge. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1990, 21(6): 567—574.)
- [43] Barton P B, Bethke P M. Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. American Mineralogist, 1987, 72(5—6): 451—467.
- [44] Bortnikov N S, Genkin A D. The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: Exsolution, coprecipitation, or “disease”? Economic Geology, 1991, 86(5): 1070—1082.
- [45] 周兵, 顾连兴, 张文兰等. 福建尤溪梅仙矿床闪锌矿中黄铜矿共生体的交代成因. 地质论评, 1999, 45(1): 15—18. (Zhou B, Gu L X, Zhang W L, et al. The replacement origin of “Chalcopyrite Disease” in sphalerite in the Meixian deposit, Youxi County, Fujian. Geological Review, 1999, 45(1): 15—18.)
- [46] Kojima S, Sugaki A. Phase relations in the central portion of the Cu-Fe-Zn-S system between 800 °C and 500 °C. Mineralogical Journal, 1984, 12(1): 15—28.
- [47] Kojima S, Sugaki A. Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500 °C and 300 °C under hydrothermal conditions. Economic Geology, 1985, 80(1): 158—171.
- [48] Sugaki A, Kitakaze A, Kojima S. Bulk compositions of intimate intergrowths of chalcopyrite and sphalerite and their genetic implications. Mineralium Deposita, 1987, 22(1): 26—32.

(责任编辑 杨 贞)