

宁芜火山岩盆地凹山铁矿床侵入岩锆石微量元素特征及其地质意义

段 超^{1,2} 李延河¹ 毛景文¹ 侯可军¹ 袁顺达¹

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所,国土资源部成矿作用和资源评价重点实验室,北京 100037;2. 地质过程与矿产资源国家重点实验室,中国地质大学(北京)地球科学与资源学院,北京 100083)

摘要:凹山铁矿床是玢岩铁矿床的典型代表之一,矿床中发育有辉石闪长玢岩和花岗闪长斑岩两类侵入岩。锆石微量元素分析结果显示,两类岩浆岩中锆石的稀土元素配分模型相似,花岗闪长斑岩中的锆石较辉石闪长玢岩中锆石具有较高的 U 含量,较高的 U/Yb 比值以及相似的 Yb、Hf 和 Y 含量,结合前人的研究认为,两者的源区具有一致性,均源于富集地幔,并在其上涌就位过程中混染了壳源物质,其中花岗闪长斑岩混染了更多的壳源物质。花岗闪长斑岩中锆石的 Ce(IV)/Ce(III)比值集中于 0~100,远低于斑岩铜矿成矿岩体 Ce(IV)/Ce(III)>300 的特征,具有较弱的形成斑岩型铜金矿的特征,但在宁芜地区发育的这类花岗闪长斑岩是否具有形成铜金矿化的潜力仍需进一步的研究和勘查。

关键词:锆石微量元素;Ce(IV)/Ce(III)比值;凹山;玢岩铁矿;宁芜

中图分类号:P618.31 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2012)06-1874-12

1 引言

长江中下游多金属成矿带是中国东部中生代大规模成矿的重要地区之一^[1-5],受燕山期强烈的板块运动和壳幔作用的影响,带内发育许多大小不一的断陷盆地,从西到东有金牛、怀宁、庐枞、滁州、繁昌、宁芜、溧水、溧阳盆地。宁芜火山岩盆地是其中的典型代表,在白垩纪形成龙王山、大王山、姑山和娘娘山 4 组火山岩喷发喷溢旋回。伴随着火山作用形成了两大类主要的侵入岩系:一类为辉石闪长岩-辉石闪长玢岩,与铁矿床的形成密切相关;另一类为花岗闪长岩-花岗岩,形成于铁矿床之后,形成时代与娘娘山组火山岩接近^[6-8]。普遍认为与铁矿床形成有关的闪长玢岩类岩石主要为大王山旋回后期的产物^[9-13]。在宁芜盆地整个火山岩作用的后期,矿集区内还发育热液脉型(-斑岩型)铜、金矿床(点)(例如:铜井铜金矿、大平山铜矿等),这类矿化在时空上与娘娘山旋

回的碱性火山-岩浆活动有关^[9]。这也与区域中发育的 A 型花岗岩的含矿性相类似^[1-3,5]。

凹山铁矿床是玢岩型铁矿床的典型代表,其矿区中亦发育两类岩浆岩,一类为与成矿作用密切相关的辉石闪长玢岩(131 Ma);另一类为成矿后期穿切矿体发育的花岗闪长斑岩(126 Ma)。上述两类岩石的形成时间相差不大(约 5 Ma)。目前,对宁芜盆地成岩成矿作用的研究多集中探讨闪长玢岩与铁矿化间的成因联系,对后期发育的花岗质岩石及铜金成矿作用的研究较少,两者之间是否存在成因联系目前尚未揭示,后者在形成时代上与娘娘山组火山岩以及成矿带内 A 型花岗岩一致^[14],这是否暗示其具有铜金成矿潜力?

锆石(ZrSiO₄)是岩浆岩中最重要的副矿物,由于它的化学组成的稳定性,被广泛应用于同位素年代学和岩石成因及岩石圈演化研究。随着 LA-ICP-MS 测试技术的发展,锆石原位微量元素的测试,研究和应用也越来越广泛^[15-19]。稀土元素和微量元素

收稿日期:2012-11-20;改回日期:2012-11-25

基金项目:公益性行业科研专项项目(200911007,200811114)、国家自然科学基金重点项目(40930419)、国家重点基础研究发展计划项目(2007CB411405)和地质过程与矿产资源国家重点实验室开放基金项目(GPMR201029)联合资助。

作者简介:段超,男,1983年生,助理研究员,从事矿床学和地球化学研究;E-mail:duanchao626@yahoo.cn。

是对岩浆源区性质和岩浆形成过程具有非常重要的指示作用。本文通过对凹山铁矿床中发育的两类岩浆岩的锆石微量元素成分特征研究,探讨两类侵入岩成因关系,同时对花岗闪长斑岩的成矿潜力进行分析,为该地区铁铜矿床成因联系提供佐证。

2 矿床地质

凹山铁矿床位于安徽省马鞍山市雨山区向山镇,处于宁芜矿集区中部,为一大型磁铁矿床,矿区面积 2.25 km²,铁矿石总储量达 2.08 亿 t(图 1)。矿区大部分被第四系残积层和人工堆积物所覆盖,主要出露地层有白垩纪大王山组、龙王山组火山岩,侏罗纪象山群。矿区内构造活动多为断裂活动,N-NE 向隐伏断裂带为铁矿的形成提供了有利的条件,后

期发育部分断裂切穿矿体;矿区中发育的火山岩多为大王山组火山岩,其岩性为安山岩、安山质角砾岩。安山岩主要分布在矿区的北侧和西侧及矿区的西南(图 2)。凹山铁矿床发育有两类侵入岩,辉石闪长玢岩和花岗闪长斑岩。辉石闪长玢岩是凹山铁矿床赋矿围岩,主要矿体赋存于辉石闪长玢岩体顶部,后期发育的花岗闪长斑岩穿切破坏矿体。花岗闪长斑岩呈岩株状发育,宽约 15 m,发现于采场西邦-90 m 台阶 2 线,地表未见出露(图 3)。

铁矿体呈囊状赋存于凹山闪长玢岩岩体隆起部位与大王山组火山岩接触带附近的闪长玢岩岩体之中,主要受岩体冷凝收缩时的原生节理和“隐爆角砾岩筒”控制^[1,20]。成矿过程可分为热液期和表生期两个成矿期,其中,热液期可分为 5 个阶段,磁铁矿化

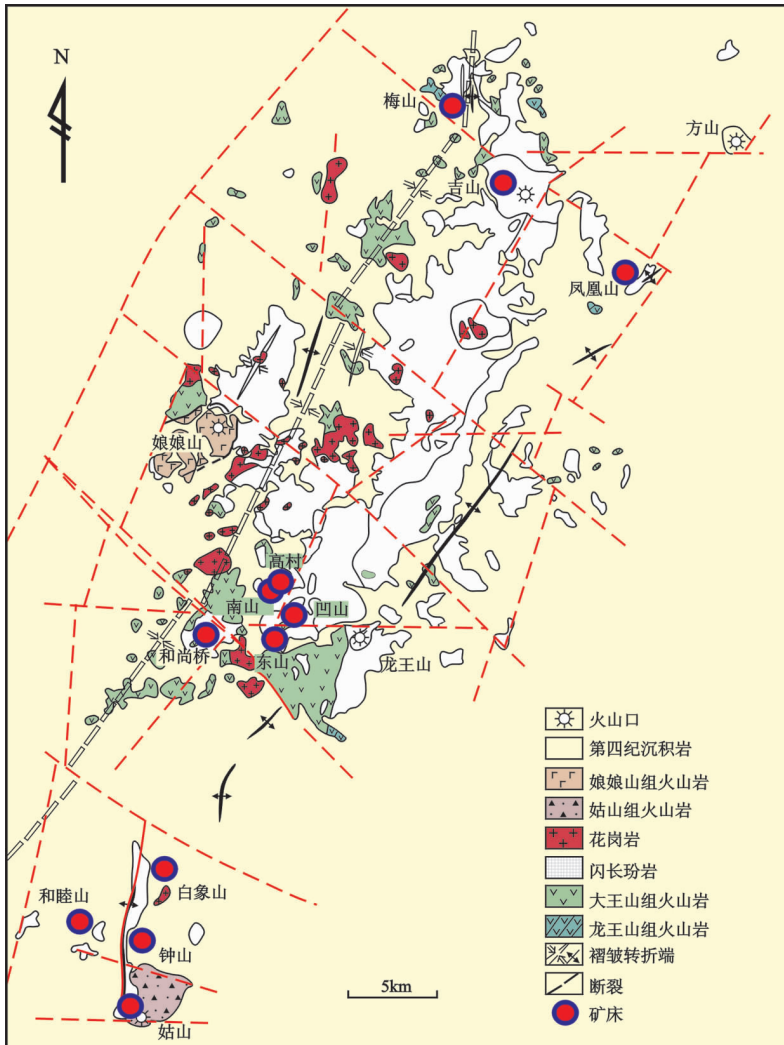


图 1 宁芜矿集区矿产地质图(据文献[9])

Fig.1 Geological map of the Ningwu ore concentration area, showing the distribution of ore resources(after Reference [9])

主要发育于前4个阶段,从早到晚依次形成浸染状磁铁矿石-角砾状磁铁矿石-粗粒脉状磁铁矿石-伟晶状磁铁矿石。浸染状矿石形成较早,角砾状矿石中磁铁矿胶结浸染状磁铁矿化辉石闪长玢岩和辉石闪长玢岩,粗粒磁铁矿脉穿切角砾状矿石及浸染状矿石,晚期发育的伟晶状阳起石-磁铁矿-磷灰石矿石穿切其他三种矿石。后期发育有黄铁矿、赤铁矿、菱铁矿、镜铁矿、石英脉、方解石脉等。在近地表氧化带中,磁铁矿多被氧化为赤铁矿。成矿过程具有多阶段的特征。

3 样品采集

笔者对凹山铁矿区的辉石闪长玢岩和花岗闪长斑岩这两种侵入岩进行了详细的野外研究工作,采集了岩石样品。

辉石闪长玢岩(WS-53)呈墨绿色,斑状结构,斑晶含量30%,主要为斜长石、角闪石、辉石、黑云母,基质主要为斜长石微晶(图4-a,b)。斜长石含量25%,粒径大小不一,0.5~2.5 mm,环带结构聚片双晶结构发育;暗色矿物中辉石和角闪石含量较少,蚀变强烈,角闪石多见暗化边现象;黑云母含量约3%。基质以微晶斜长石为主,多为聚片双晶未见环带结构,粒径0.02 mm左右。偶见磷灰石。后期发生碱性长石化,绿泥石化、绿帘石化。磁铁矿化发育,呈浸染状,粒径0.02~0.2 mm,含量5%左右。

花岗闪长斑岩(WS-92)呈肉红色,斑状结构,斑晶含量50%左右,主要为斜长石、石英、角闪石、黑

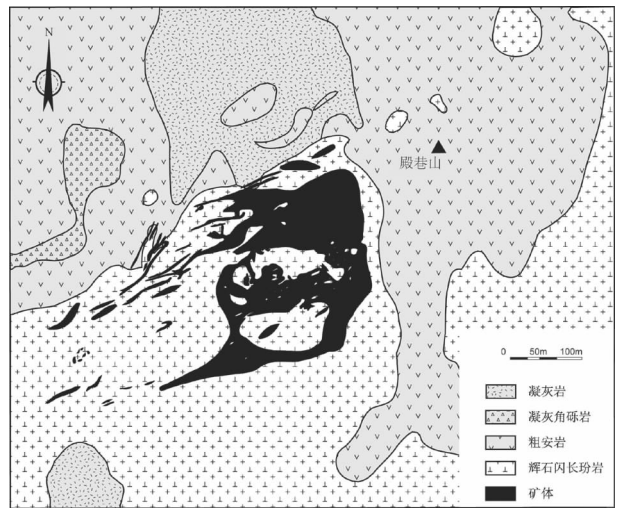


图2 凹山铁矿床地质图(据文献[9])
Fig.2 Geological map of the Washan iron deposit(after Reference [9])

云母,基质为碱性长石、石英(图4-c,d)。斜长石含量45%左右,粒径大小不一,大者3 mm,小者0.5 mm左右,聚片双晶及环带现象明显,后期多发生钾长石化;石英斑晶多发生熔蚀边现象;角闪石、黑云母含量较少。基质多为石英、碱性长石,矿物粒径较均一,为0.05 mm左右。后期多发生绿泥石化,并伴有黄铁矿化。

4 测试方法与结果

4.1 测试方法

锆石原位微量元素测试在国家测试中心进行,

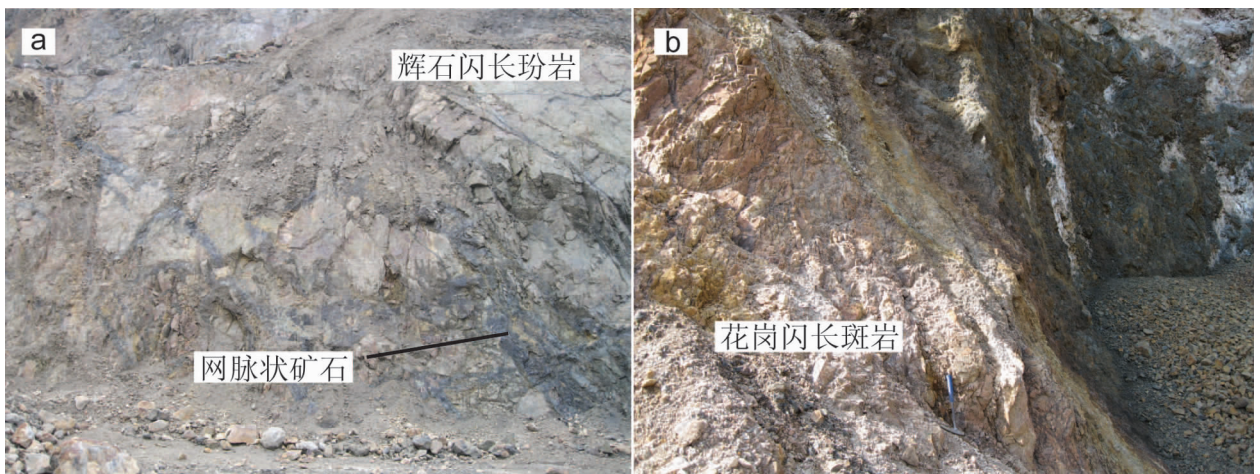


图3 凹山铁矿区内侵入岩
a—凹山铁矿床矿体与赋矿围岩辉石闪长玢岩关系照片;b—花岗闪长斑岩穿切赋矿辉石闪长玢岩

Fig.3 Intrusive rocks in the Washan mine

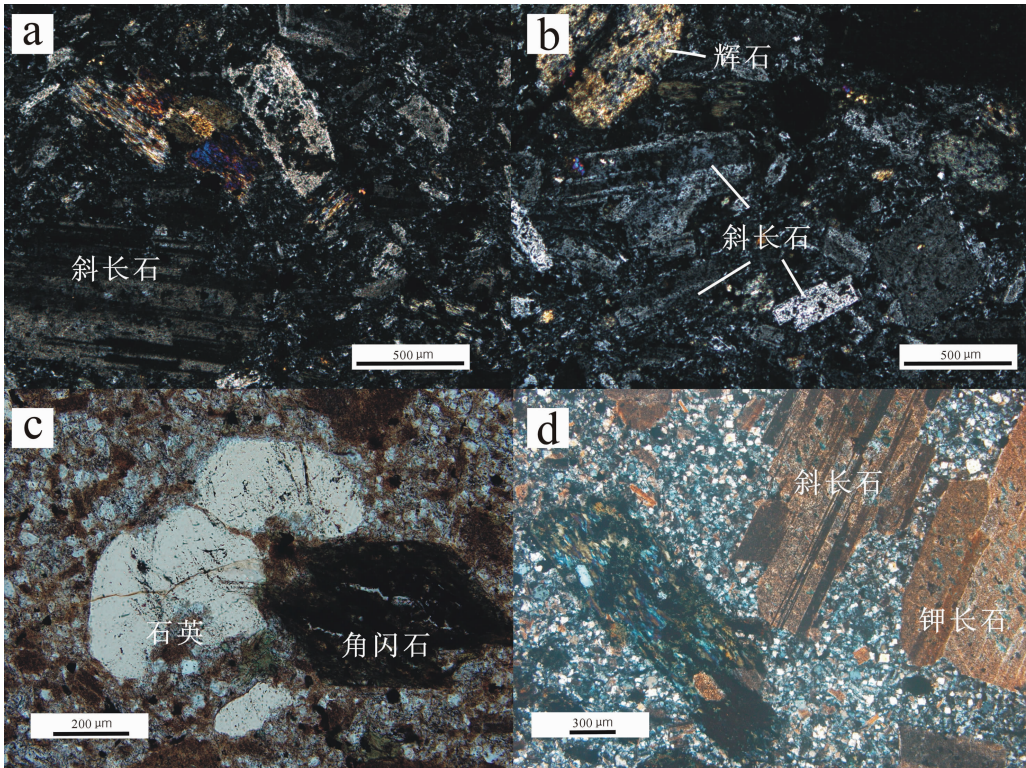


图 4 凹山铁矿床辉石闪长玢岩和花岗闪长斑岩岩相学显微照片

Fig.4 Petrographic microphotographs of gabbro-diorite porphyry and granodiorite porphyry in the Washan iron deposit

采用激光剥蚀等离子质谱(LA-ICP-MS)方法。使用仪器为 Thermo Element II 等离子质谱仪,激光剥蚀系统为 New Wave UP-213。实验采用 He 作为剥蚀物质的载气,激光波长 213 nm、束斑 $40\ \mu\text{m}$ 、脉冲频率 10 Hz、能量 0.176 mJ、密度 23~25 J/cm²,测试过程中首先遮挡激光束进行空白背景采集 15 s, 然后进行样品连续剥蚀采集 45 s, 停止剥蚀后继续吹扫 15 s 清洗进样系统,单点测试分析时间 75 s。等离子质谱测试参数为冷却气流速(Ar)15.55 L/min;辅助气流速 (Ar)0.67 L/min;载气流速 (He)0.58 L/min; 样品气流速 0.819 L/min, 射频发生器功率 1205 W。数据测试标样使用 NIST-610。

4.2 测试结果

两类岩石中锆石形态结构简单具有明显的振荡环带,为典型的岩浆成因锆石。锆石微区微量元素分析结果(表 1)显示:辉石闪长玢岩稀土总量较高,平均为 $1\ 010\times 10^{-6}$,微量元素中(平均含量)Y 为 761×10^{-6} ,Th 为 237×10^{-6} ,U 为 320×10^{-6} ,Hf 为 $9\ 574\times 10^{-6}$ 。稀土元素球粒陨石标准化分布型式(图 4)表现为轻稀土元素亏损,重稀土元素富集,具有强

烈的正 Ce 异常 (δCe 平均为 21.3) 和负 Eu 异常 (δEu 平均为 0.34) 的特征。花岗闪长斑岩稀土总量较低平均为 709×10^{-6} ,微量元素中(平均含量)Y 为 $1\ 286\times 10^{-6}$,Th 为 202×10^{-6} ,U 为 185×10^{-6} ,Hf 为 $8\ 959\times 10^{-6}$,稀土元素球粒陨石标准化分布型式(图 5),表现为轻稀土元素亏损,逐步富集重稀土元素,具有强烈的正 Ce 异常 (δCe 平均为 48)和负 Eu 异常 (δEu 平均为 0.48)。

5 讨论与结论

5.1 侵入岩源区

锆石(ZrSiO_4)是岩浆岩中最重要的副矿物,其携带有大量的岩浆岩形成源区及演化过程等信息,被广泛用于同位素年代学和岩石成因及岩石圈演化研究。Belousova et al [17-18]通过大量的实验研究提出锆石中的稀土元素含量对源岩的类型及其结晶条件十分敏感。从超基性岩-基性岩-花岗岩,锆石中的稀土元素丰度总体升高。其中,锆石的稀土总量在金伯利岩中一般低,为 50×10^{-6} ,在碳酸盐岩和煌斑岩中为 600×10^{-6} 到 700×10^{-6} ,在基性岩中可达 $2\ 000\times$

表 1 辉石闪长玢岩和花岗闪长斑岩锆石微量元素 LA-ICP-MS 测试结果 (10^{-6})
 Table 1 Zircon trace element data of gabbro-diorite porphyry and granodiorite porphyry in the Washan iron deposit

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	U	Th	Y	Nb	Ta
WS92-1	0.01	13.51	0.04	1.04	2.40	0.65	13.11	4.11	56.06	21.34	108.30	25.18	241.40	52.66	9037.22	156.20	122.40	656.00	1.52	0.56
WS92-2	15.75	49.06	4.15	19.07	9.29	1.82	35.67	10.46	137.90	50.01	241.10	51.23	465.10	95.44	8750.97	216.40	161.00	1388.00	1.53	0.55
WS92-3	0.08	17.47	0.08	1.25	2.33	0.94	13.03	4.18	59.76	24.01	131.10	32.38	338.50	80.66	8980.30	364.90	250.20	777.20	1.84	0.71
WS92-4	0.26	15.53	0.22	2.03	2.05	0.69	8.50	2.72	39.82	15.53	84.76	21.17	222.70	52.71	9180.35	261.10	171.70	496.60	1.73	0.81
WS92-5	1.24	23.10	0.34	2.49	2.71	1.05	14.65	4.47	63.60	24.75	136.40	32.73	339.10	79.77	9020.15	349.80	211.00	805.90	2.28	0.88
WS92-6	0.28	23.51	0.10	1.42	2.30	0.87	12.94	4.18	61.05	24.74	138.80	34.18	357.20	83.65	9196.61	386.60	293.80	802.70	2.59	0.99
WS92-7	0.88	19.15	0.21	2.23	2.86	0.89	14.01	4.42	61.07	24.05	128.90	31.38	319.90	74.68	9421.06	307.90	277.50	757.30	1.96	0.78
WS92-8	0.14	24.52	0.11	1.75	3.13	1.26	15.56	5.00	71.28	28.68	158.40	38.86	403.80	95.10	9297.45	473.80	380.50	915.40	2.52	1.00
WS92-9	6.56	33.32	1.58	7.54	4.94	1.80	19.17	5.65	81.34	30.90	164.30	40.35	417.20	97.48	9042.92	412.80	342.80	975.60	1.78	0.69
WS92-10	0.25	16.74	0.09	0.70	1.25	0.52	6.86	2.43	36.35	15.27	88.35	22.48	243.40	60.26	9239.71	333.30	203.30	502.60	1.95	0.88
WS92-11	50.66	122.60	12.41	47.30	10.03	2.00	18.39	5.31	65.13	25.13	136.90	33.58	347.90	78.09	10039.91	306.00	233.00	805.10	2.04	0.74
WS92-12	0.00	16.48	0.02	0.67	1.44	0.54	8.13	2.92	39.76	17.14	96.48	24.46	262.30	59.85	10047.23	248.10	158.00	542.50	1.95	0.91
WS92-13	0.09	18.14	0.08	1.46	2.99	1.06	13.29	4.55	60.85	24.27	134.30	33.01	348.90	78.28	9936.64	308.50	241.10	762.60	1.72	0.79
WS92-14	0.06	16.92	0.12	1.85	3.58	1.18	17.45	5.55	73.14	28.20	149.40	35.47	358.90	77.27	9664.21	251.40	208.30	897.70	1.65	0.65
WS92-15	0.32	21.36	0.15	1.58	2.36	0.86	12.04	4.06	54.62	22.33	122.70	30.48	327.00	74.74	9913.05	352.60	269.10	711.20	2.06	0.90
WS92-16	0.38	32.60	0.58	3.94	3.81	1.57	16.33	5.53	72.56	28.23	151.60	37.39	390.80	85.82	10178.16	591.10	491.60	908.20	3.34	1.30
WS92-17	3.19	24.42	0.77	3.73	1.85	0.66	7.82	2.96	41.50	17.31	101.30	26.61	288.70	66.60	9935.01	299.60	173.40	573.00	2.19	0.91
WS92-18	14.22	43.81	3.34	14.32	4.55	0.95	12.48	4.16	54.43	21.47	112.80	26.35	263.80	56.77	10530.28	194.60	141.30	675.10	1.72	0.81
WS92-19	1.44	23.74	0.36	1.97	1.84	0.61	8.90	3.20	43.09	18.17	104.30	26.83	284.40	65.77	10217.19	362.90	247.60	591.30	2.22	1.01
WS92-20	0.30	16.17	0.14	1.41	2.34	0.66	12.19	4.10	54.85	21.56	114.60	27.56	277.90	60.51	9861.01	222.80	161.30	678.60	1.65	0.73
WS53-1	5.16	42.67	0.78	6.79	12.15	3.00	62.40	21.06	257.80	94.02	434.10	90.17	771.20	150.00	9403.26	318.60	524.90	2321.00	3.31	1.06
WS53-2	0.29	28.93	0.30	4.89	9.50	2.39	47.50	15.98	200.10	71.59	331.90	71.10	624.40	121.70	9416.83	234.50	389.50	1934.00	2.71	0.98
WS53-3	0.43	13.48	0.13	1.93	3.53	0.97	19.10	6.43	85.47	33.42	170.90	37.62	351.80	73.76	8255.94	148.00	146.30	985.10	1.96	0.67
WS53-4	1.93	32.22	0.63	5.93	7.54	1.86	35.80	11.76	155.00	57.25	275.10	59.11	522.00	104.90	8712.16	253.20	376.30	1666.00	2.72	0.88
WS53-5	0.03	12.63	0.16	2.72	4.39	0.90	22.35	7.22	90.98	33.41	160.90	34.26	303.50	61.20	9137.00	162.60	107.20	999.80	1.72	0.94

续表 1

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	U	Th	Y	Nb	Ta
WS53-6	0.36	19.55	0.18	2.70	5.23	1.29	27.16	9.00	116.50	43.61	213.50	46.50	425.50	85.48	9444.81	164.40	169.20	1268.00	2.07	0.84
WS53-7	0.20	14.01	0.23	3.00	5.51	1.46	29.26	9.23	118.30	43.63	211.90	45.46	412.20	82.63	8876.67	183.70	180.00	1270.00	1.40	0.52
WS53-8	0.91	18.61	0.60	5.96	9.59	2.30	47.63	15.02	188.40	68.08	318.60	67.09	583.00	113.90	8137.23	217.00	282.80	1968.00	1.88	0.72
WS53-9	0.11	24.23	0.13	2.37	4.79	1.23	25.61	8.72	113.20	43.12	216.20	47.63	441.60	89.92	10090.97	197.50	224.20	1298.00	2.52	1.00
WS53-10	0.43	11.50	0.08	1.23	2.49	0.57	11.93	4.24	56.76	22.31	116.10	26.56	252.20	53.24	8177.93	175.10	139.80	696.50	1.46	0.58
WS53-11	3.26	17.38	0.97	4.56	3.50	0.72	15.06	4.92	63.82	24.65	122.50	27.17	250.60	51.97	8571.39	90.10	85.78	749.50	1.49	0.52
WS53-12	0.06	13.92	0.30	3.98	6.84	1.79	38.97	12.37	149.50	54.77	253.30	53.28	480.90	91.97	8146.55	192.80	217.30	1569.00	1.64	0.48
WS53-13	0.80	18.53	1.09	4.16	6.22	1.51	31.44	10.19	126.90	47.81	229.30	48.83	451.00	88.09	9145.48	172.10	171.40	1405.00	1.71	0.61
WS53-14	0.28	14.52	0.13	1.91	3.35	0.93	17.61	5.84	77.12	30.46	149.90	33.62	321.00	64.98	8657.04	162.90	120.50	921.80	1.77	0.60
WS53-15	0.01	12.55	0.18	2.62	4.83	1.55	27.33	8.66	108.30	40.50	189.70	40.62	379.80	74.25	9684.79	205.40	204.50	1174.00	1.47	0.64
WS53-16	0.09	15.30	0.14	2.55	5.22	1.44	26.31	8.44	107.10	40.54	196.30	42.97	402.60	79.49	8785.08	131.60	130.30	1193.00	1.86	0.63
WS53-17	37.76	105.10	11.52	55.35	17.08	2.93	47.34	13.77	164.20	58.40	273.80	57.60	523.10	99.90	8906.34	234.00	218.30	1672.00	1.66	0.61
WS53-18	0.06	14.53	0.05	0.94	1.85	0.51	11.57	3.85	51.73	21.02	109.90	25.41	255.40	51.79	9268.43	213.00	175.20	663.40	1.55	0.57
WS53-19	6.85	30.91	2.21	11.43	6.38	1.44	26.01	8.19	105.20	39.78	195.00	42.87	405.40	80.08	8783.39	165.80	139.70	1202.00	1.81	0.70
WS53-20	0.85	12.33	0.23	1.83	2.67	0.68	13.78	4.71	59.90	23.83	120.50	26.92	270.90	54.29	8841.90	129.60	88.21	722.30	2.11	0.68

表 2 花岗闪长斑岩锆石 Ce(III) 和 Ce(IV) 的分配系数及比值
Table 2 Partition coefficients and ratios of Ce (III) and Ce (IV) of zircons from granodiorite porphyry

样号	WS92-1	WS92-2	WS92-3	WS92-4	WS92-5	WS92-6	WS92-7	WS92-8	WS92-9	WS92-10	WS92-11	WS92-12	WS92-13	WS92-14	WS92-15	WS92-16	WS92-17	WS92-18	WS92-19	WS92-20
D _{Ce(III)}	0.00335	0.49269	0.00812	0.01970	0.04547	0.01481	0.03368	0.01284	0.19616	0.01058	1.39314	0.00128	0.00916	0.00951	0.01826	0.03836	0.08318	0.37773	0.04236	0.01704
D _{Ce(IV)}	339.4	389.8	505.8	429.6	485.8	535.9	498.1	602.1	557.4	480.9	498.4	435.8	500.0	449.5	531.8	707.8	468.6	403.8	537.6	417.9
Ce _(IV) / Ce _(III)	111.3	1.8	59.0	21.0	13.2	43.3	14.9	52.3	3.7	43.1	1.5	359.4	54.2	48.6	31.6	22.7	7.2	2.2	14.6	25.5
δ Eu	0.35	0.31	0.52	0.51	0.51	0.48	0.43	0.55	0.56	0.55	0.45	0.48	0.52	0.46	0.49	0.61	0.53	0.38	0.46	0.38

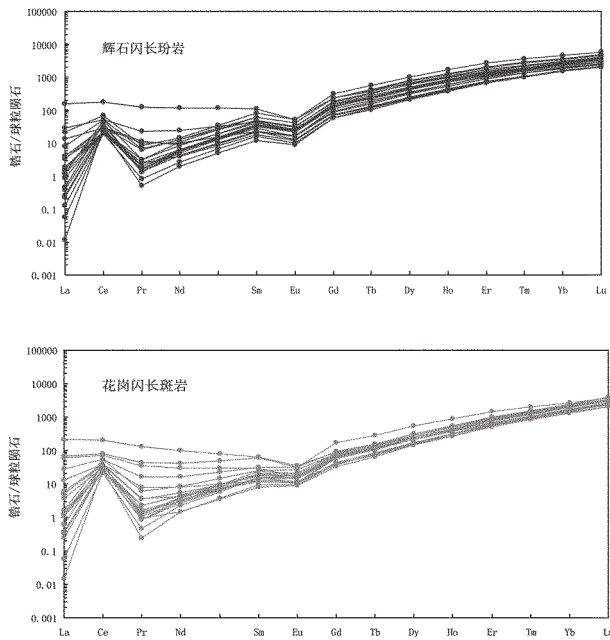


图5 侵入岩锆石稀土配分形式图(球粒陨石标注值据文献[24])
Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of zircons (chondrite values after Reference [21])

10^{-6} ,而在花岗质岩石和伟晶岩中更高达百分之几。这种趋势同时也反映了岩浆的分异程度。在 Belousova et al.^[18]建立的锆石微量元素成因变化和不同类型的岩浆锆石微量元素含量的统计分析树形系统中,凹山铁矿床中两类岩浆岩表现出相似的成因特征;在稀土元素配分图解中两者亦具有相似的特征(图5);反映出两者具有相似的源区特征。对这两类岩浆岩的稀土元素和 Sr-Nd 同位素研究亦得出,两者具有相似的源区特征(段超,未发表数据)(图6)。结合前人研究成果^[22-24],这两类岩浆岩的形成源于富集地幔。

凹山铁矿床中的花岗闪长斑岩较辉石闪长玢岩具有较低的稀土元素组成,其微量元素的含量亦低于辉石闪长玢岩,这与正常的岩浆岩演化特征相反^[18]。因而,两者不具有演化关系,根据 Grimes et al.^[16]对不同源区的锆石微量元素特征进行的总结研究成果,凹山铁矿床中花岗闪长斑岩中的锆石较辉石闪长玢岩中锆石具有较高的 U 含量,较高的 U/Yb 比值以及相似的 Yb、Hf 和 Y 含量,表现出了具有更强的陆壳源区特征(图7)。因此,笔者推断在相似的地球动力学背景中,凹山铁矿床中两类侵入岩的源区具有一致性,岩浆岩的形成源于富集地幔,并在其上

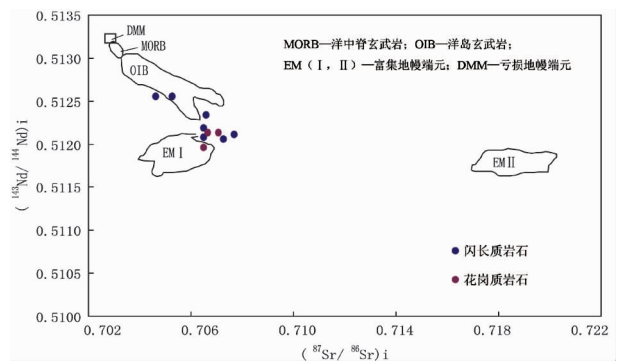


图6 凹山铁矿床侵入岩 INd-Isr 关系图解(底图据文献[25])
Fig.6 INd-Isr diagram of intrusions in the Washan iron deposit (EMI, EMII, OIB, MORB and DMM fields after Reference [25])

涌就位过程中混染了壳源物质,其中花岗闪长斑岩混染了更多的壳源物质。

5.2 成矿潜力分析

中生代时,长江中下游地区成岩成矿作用活动强烈,主要形成了(层控)斑岩-矽卡岩型 Cu-Au-Mo-Fe 矿床(148~135 Ma)和火山岩盆地地区发育的玢岩铁矿床(135~126 Ma)两期成岩成矿事件,此后发育有少量与碱性岩浆岩有关的 Cu-Au-U 矿床^[1-5,14,27-29],目前对这期与碱性岩有关的矿床的研究仍在进一步深入中。宁芜盆地内广泛发育的玢岩型铁矿床是宁芜矿集区的重要构成组分,是成矿带内第二期成岩成矿事件的重要代表。玢岩型铁矿床与大王山旋回火山活动及其后期发育的辉石闪长玢岩关系密切,这在找矿勘探工作中得到了进一步的证实^[1,2,30];铁矿化之后发育的少量铜金矿化被认为与娘娘山旋回的火山活动有关作用相关,这种矿化与成矿带中最晚期发育的与碱性岩有关的铜金矿化时代一致^[9,28],尽管目前尚未有大规模的铜金矿化的发现,但却为成矿学的深入研究以及铜金勘查靶区的确定提供了线索和依据。凹山铁矿床中发育辉石闪长玢岩和花岗闪长斑岩在时代上分属大王山旋回和娘娘山旋回,其中,辉石闪长玢岩与铁矿化具有密切的成因联系,但花岗闪长斑岩是否也具有成矿潜力而形成铜金矿床,目前尚未有研究和勘查工作的揭示。

铜金矿床的形成与氧化岩体具有紧密的联系,尤其是斑岩型铜金矿床^[31-33]。氧化岩浆可改变岩浆硫的价态,使得岩浆中硫处于不饱和状态而有利于亲铜元素在岩浆结晶分异过程中的富集成矿^[34]。锆石中 Ce(IV)/Ce(III)比值与 δ Eu 可指示岩浆的氧

化还原状态, 并且因锆石本身的抗蚀变能力强而使得这两种特征值具有更高的指示准确性。应用此方法, 对凹山铁矿床中的花岗闪长斑岩进行了成矿性的研究。

据 Ballard et al [34]:

$$Ce_{\text{锆石}} = Ce(III)_{\text{锆石}} + Ce(IV)_{\text{锆石}} \quad (1)$$

$$Ce_{\text{熔体}} = Ce(III)_{\text{熔体}} + Ce(IV)_{\text{熔体}} \quad (2)$$

对应 $Ce(III)$ 和 $Ce(IV)$ 的分配系数为:

$$D_{Ce(III)}^{\text{锆石/熔体}} = Ce(III)_{\text{锆石}} / Ce(III)_{\text{熔体}}$$

$$D_{Ce(IV)}^{\text{锆石/熔体}} = Ce(IV)_{\text{锆石}} / Ce(IV)_{\text{熔体}}$$

(1)和(2)可合并为:

$$Ce_{\text{熔体}} = \frac{Ce_{\text{锆石}} - Ce(IV)_{\text{锆石}}}{D_{Ce(III)}} + \frac{Ce(IV)_{\text{锆石}}}{D_{Ce(IV)}} \quad (3)$$

整理(3)式得出:

$$Ce(IV)_{\text{锆石}} = \frac{Ce_{\text{熔体}} - \frac{1}{D_{Ce(III)}} Ce_{\text{锆石}}}{\frac{1}{D_{Ce(IV)}} - \frac{1}{D_{Ce(III)}}} \quad (4)$$

合并(1)和(4)式得出:

$$Ce(III)_{\text{锆石}} = Ce_{\text{锆石}} - \frac{Ce_{\text{熔体}} - \frac{1}{D_{Ce(III)}} Ce_{\text{锆石}}}{\frac{1}{D_{Ce(IV)}} - \frac{1}{D_{Ce(III)}}} \quad (5)$$

合并(4)和(5)式得出:

$$[Ce(IV)/Ce(III)]_{\text{锆石}} = \frac{Ce_{\text{熔体}} - \frac{Ce_{\text{锆石}}}{D_{Ce(III)}}}{\frac{Ce_{\text{锆石}}}{D_{Ce(III)}} - Ce_{\text{熔体}}} \quad (6)$$

在式(6)中出现的 4 个变量中 $Ce_{\text{锆石}}$ 和 $Ce_{\text{熔体}}$ 可分别用锆石原位微量元素和岩石微量元素的测试获得, $D_{Ce(III)}^{\text{锆石/熔体}}$ 和 $D_{Ce(IV)}^{\text{锆石/熔体}}$ 可利用 Blundy and Wood [35] 提出的矿物-熔体间分配系数公式计算得出, 公式为:

$$D_i = D_0 e^{-\Delta G/RT} \quad (7)$$

根据热力学公式可得:

$$\Delta G = 4 \pi E N_A \left[\frac{r_0}{2} (r_i - r_0)^2 + \frac{1}{3} (r_i - r_0)^3 \right] \quad (8)$$

其中, E 为杨氏模量; N_A 为阿伏加德罗常数; r_i 为离子半径; r_0 为 Zr 离子八配位的离子半径。

将(8)式代入(7)式并取对数得:

$$\ln D_i = \ln D_0 - \frac{4 \pi E N_A}{RT} \left(\frac{r_i}{3} + \frac{r_0}{6} \right) (r_i - r_0)^2$$

以上公式可见 $\ln D_i$ 为对应的一元一次函数。

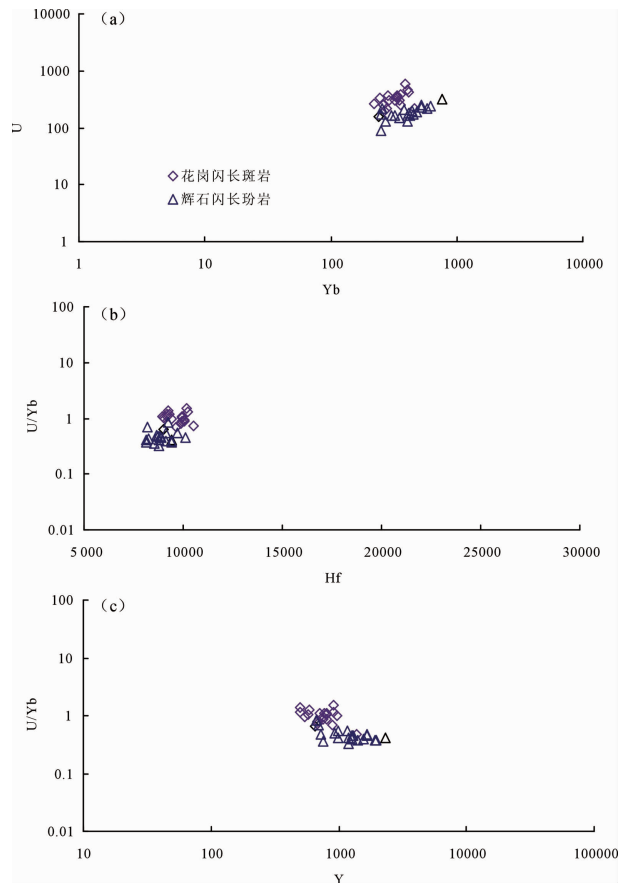


图 7 侵入岩锆石 Yb-U, Hf-U/Yb 和 Y-U/Yb 图解
Fig.7 Diagrams of Yb-U, Hf-U/Yband Y-U/Yb of intrusions in the Washan deposit

利用锆石中微量元素和全岩微量元素测试结果可分别求出微量元素在锆石和熔体中的分配系数。其中 Ce 元素由于存在 $Ce(III)$ 和 $Ce(IV)$ 两个化合价态, 其分配系数介于三价和四价之间。如果全部的 Ce 元素均以三价的形式存在, 那么其分配系数将落于三价稀土元素构成的直线上; 如果全部的 Ce 元素均以四价的形式存在, 那么其分配系数将落于四价阳离子元素 (Zr, Hf, U, Th) 构成的直线上 [35]。因此, 我们可以利用这两条趋势线分别估算出 $Ce(III)$ 和 $Ce(IV)$ 两个化合价态的分配系数。具体计算结果见表 2。

凹山铁矿床花岗闪长斑岩中锆石的 $Ce(IV)/Ce(III)$ 比值大多低于 100 (图 8), δEu 集中于 0.45~0.55 (图 9)。对比智利北部及西藏地区典型斑岩型矿床岩体锆石特征 [33,34,37-39], 花岗闪长斑岩具有较低的 $Ce(IV)/Ce(III)$ 比值, 远远低于斑岩铜矿成矿岩体 $Ce(IV)/Ce(III) > 300$ 的特征, 但 δEu 却与斑岩铜

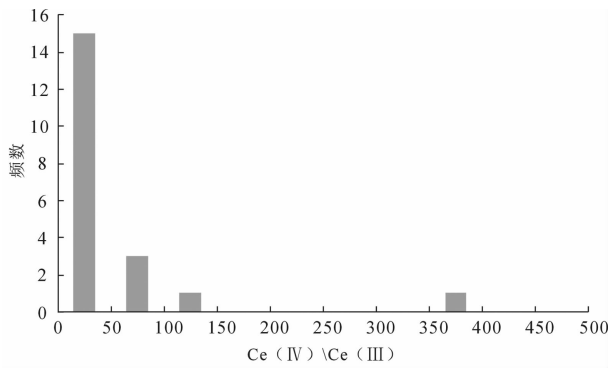


图8 花岗闪长斑岩锆石 Ce(IV)/Ce(III)比值直方图
Fig.8 Histogram of Ce(III)/Ce(IV)ratios of zircon from granodiorite porphyry

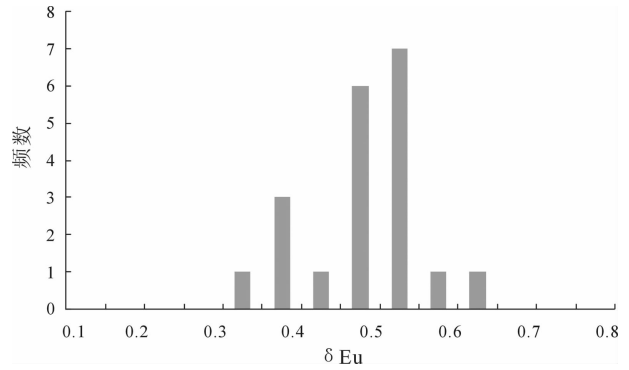


图9 花岗闪长斑岩 Eu异常直方图
Fig.9 Histogram of δ Eu values of zircons from granodiorite porphyry

矿成矿岩体特征一致, δ Eu>0.4^[6]。就此研究结果而言,目前凹山铁矿床中发育的这类花岗闪长斑岩具有较弱的形成斑岩型铜金矿的特征,但不能排除其形成其他类型铜金矿床的可能,对于金矿成矿作用的科学研究和勘查勘探工作仍需进一步的深入。

致谢:本文在野外工作中得到安徽省地质矿产勘查局、安徽马钢集团南山矿业有限责任公司地测科、安徽省化工勘查总院的热情帮助和支持,在此一并致以衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] 常印佛, 刘湘培, 吴言昌. 长江中下游地区铜铁成矿带[M]. 北京: 地质出版社, 1991:1-379.
Chang Yinbo, Liu Xiangpei, Wu Yanchang. The Copper-iron Belt of the Lower and Middle Reaches of the Changjiang River [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991:1-379 (in Chinese with English abstract).
- [2] 翟裕生, 姚书振, 林新多, 等. 长江中下游地区铁铜(金)成矿规律 [M]. 北京:地质出版社, 1992:1-235.
Zhai Yusheng, Yao Shuzhen, Lin Xinduo, et al. Fe-Cu-Au Metallogeny of the Middle-Lower Changjiang Region [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992:1-235 (in Chinese).
- [3] Mao J W, Xie G Q, Duan C, et al. A tectono-genetic model for porphyry-skarn-stratabound Cu-Au-Mo-Fe and magnetite-apatite deposits along the Middle-Lower Yangtze River Valley, Eastern China [J]. Ore Geology Reviews, 2011, 43(1):294-314.
- [4] Pan Y M, Dong P. The Lower Changjiang (Yangzi/Yangtze River) metallogenic belt, East China: Intrusion- and wall rock-hosted Cu-Fe-Au, Mo, Zn, Pb, Ag deposits [J]. Ore Geology Reviews, 1999, 15(4):177-242.
- [5] 周涛发, 范裕, 袁峰. 长江中下游成矿带成岩成矿作用研究进展 [J]. 岩石学报, 2008, 24(8):1665-1678.

- Zhou Taofa, Fan Yu, Yuan Feng. Advances on petrogenesis and metallogenic study of the mineralization belt of the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River area [J]. Acta Petrologica Sinica, 2008, 24(8):1665-1678(in Chinese with English abstract).
- [6] Duan C, Li Y H, Hou K J, et al. Late Mesozoic ore-forming event in the Ningwu Ore District, Middle-Lower Yangtze River Polymetallic Ore Belt, East China: Evidences from Zircon U-Pb Geochronology and Hf isotopic compositions of the granodioritic stocks [J]. Acta Geologica Sinica, 2012, 86(3):719-736.
- [7] 袁峰, 周涛发, 范裕, 等. 宁芜盆地花岗岩类的锆石 U-Pb 年龄、同位素特征及其意义 [J]. 地质学报, 2011, 85(5):822-834.
Yuan Feng, Zhou Taofa, Fan Yu, et al. Zircon U-Pb ages and isotopic characteristics of the granitoids in the Ningwu basin, China, and their significance [J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(5):822-834 (in Chinese with English abstract).
- [8] 侯可军, 袁顺达. 宁芜盆地火山-次火山岩的锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素组成及其地质意义 [J]. 岩石学报, 2010, 26(3):888-902.
Hou Kejun, Yuan Shunda. Zircon U-Pb age and Hf isotopic composition of the volcanic and sub-volcanic rocks in the Ningwu basin and their geological implications [J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 26(3):888-902(in Chinese with English abstract).
- [9] 宁芜研究项目编写小组. 宁芜玢岩铁矿 [M]. 北京: 地质出版社, 1978:1-196.
Ningwu Research Group. Magnetite Porphyry Deposits in Ningwu Area [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1978:1-196 (in Chinese).
- [10] 毛建仁, 苏郁香, 陈三元, 等. 长江中下游中酸性侵入岩与成矿 [M]. 北京:地质出版社, 1990:1-191.
Mao Jianren, Su Yuxiang, Chen Sanyuan, et al. Intermediate-acid Intrusions and Mineralization in the Middle-Lower Reaches of Yangtze River [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1990:1-191 (in Chinese).
- [11] 邢凤鸣. 宁芜地区中生代岩浆岩的成因-岩石学与 Nd, Sr, Pb 同位素证据 [J]. 岩石矿物学杂志, 1996, 15(2):126-137.

- Xing Fengming. Petrological and Nd, Sr, Pb isotopic evidence for genesis of Mesozoic rocks in Nanjing–Wuhu area [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 1996, 15 (2):126–137 (in Chinese with English abstract).
- [12] Zhou T F, Fan Y, Yuan F, et al. Geochronology and significance of volcanic rocks in the Ning–Wu basin of China [J]. *Science in China (Series D)*, 2011, 54(2):185–196.
- [13] 范裕, 周涛发, 袁峰, 等. 宁芜盆地闪长玢岩的形成时代及对成矿的指示意义[J]. *岩石学报*, 2010, 26(9):2715–2728.
Fan Yu, Zhou Taofa, Yuan Feng, et al. Geochronology of the diorite porphyrites in Ning–Wu basin and their metallogenic significances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2010, 26 (9):2715–2728 (in Chinese with English abstract).
- [14] 段超, 毛景文, 李延河, 等. 宁芜盆地凹山铁矿床辉长闪长玢岩和花岗闪长斑岩的锆石 U–Pb 年龄及其地质意义[J]. *地质学报*, 2011, 85(7):1159–1171.
Duan Chao, Mao Jingwen, Li Yanhe, et al. Zircon U–Pb geochronology of the gabbro–diorite porphyry and granodiorite porphyry from Washan iron deposit in Ningwu basin, and its geological significance [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85 (7): 1159–1171 (in Chinese with English abstract).
- [15] 赵振华. 副矿物微量元素地球化学特征在成岩成矿作用研究中的应用[J]. *地学前缘*, 2010, 17(1):267–286.
Zhao Zhenhua. Trace element geochemistry of accessory minerals and its applications in petrogenesis and metallogenesis [J]. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(1):267–286(in Chinese with English abstract).
- [16] Grimes C B, John B E, Kelemen P B, et al. Trace element chemistry of zircons from oceanic crust: A method for distinguishing detrital zircon provenance [J]. *Geology*, 2007, 35(7): 643–646.
- [17] Belousova E A, Griffin W L, Pearson N J. Trace element composition and cathodoluminescence properties of southern African kimberlitic zircons [J]. *Mineralogical Magazine*, 1998, 62 (3):355–366.
- [18] Belousova E A, Griffin W L, O’ Reilly S Y, et al. Igneous zircon: trace element composition as an indicator of source rock type [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 143(5):602–622.
- [19] Hoskin P W O, Schaltegger U. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2003, 53(1):27–62.
- [20] 向缉熙. 凹山、大东山铁矿床的地质特征[J]. *地质论评*, 1959, 19 (5):195–200.
Xiang Jixi. Geological features of Washan and Dadongshan iron deposits [J]. *Geological Review*, 1959, 19(5):195–200 (in Chinese).
- [22] Duan C, Li Y H, Hou K J, et al. Late Mesozoic Ore–forming Events in the Ningwu Ore District, Middle–Lower Yangtze River Polymetallic Ore Belt, East China: Evidence from Zircon U–Pb Geochronology and Hf Isotopic Compositions of the Granodioritic Stocks[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012, 86(3):719–736.
- [23] 薛怀民, 董树文, 马芳. 安徽庐枞火山岩盆地橄榄玄粗岩系的地球化学特征及其对下扬子地区晚中生代岩石圈减薄机制的约束 [J]. *地质学报*, 2010, 84(5):664–681
- Xue Huaimin, Dong Shuwen, Ma Fang. Geochemistry of shoshonitic volcanic rocks in the Luzong basin, Anhui Province (Eastern China): Constraints on Cretaceous lithospheric thinning of the Lower Yangtze Region[J]. *Acta Geological Sinica*, 2010, 84(5): 664–681. (in Chinese with English abstract).
- [24] 王德滋, 任启江, 邱检生, 等. 中国东部橄榄安粗岩省的火山岩特征及其成矿作用[J]. *地质学报*, 1996, 70(1):23–34.
Wang Dezi, Ren Qijiang, Qiu Jiansheng, et al. Characteristics of volcanic rocks in the Shoshonite Province, Eastern China, and their metallogenesis [J]. *Acta Geologica Sinica*, 1996, 70 (1):23–34. (in Chinese with English abstract).
- [25] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [C]//Saunders A D, Norry, M J. *Magmatism in the Ocean Basins*. Geological Society Special Publication, 1989:313–345.
- [26] Zindler A, Hart S R. Chemical dynamics [J]. *Annual Review of Earth and Planetary Science Letters*, 1986, 14, 493–571.
- [27] 章邦桐, 张富生, 倪琦生, 等. 安庐石英正长岩带的地质和地球化学特征及成因探讨[J]. *岩石学报*, 1988, 4(3):1–12.
Zhang Bangtong, Zhang Fusheng, Ni Qisheng et al. Geology and geochemical characteristics of the Anqing–Lujiang quartz syenite rock belt and its genesis [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 1988, 4(3): 1–12 (in Chinese with English abstract).
- [28] 唐永成, 吴言昌, 储国正, 等. 安徽沿江地区铜金多金属矿床地质[M]. 北京:地质出版社, 1998:1–351.
Tang Yongcheng, Wu Yanchang, Chu Guozheng, et al. *Geology of Copper–Gold Polymetallic Deposits in the Along–Changjiang Area of Anhui Province* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998:1–351(in Chinese with English abstract).
- [29] 范裕, 周涛发, 袁峰, 等. 安徽庐江–枞阳地区 A 型花岗岩的 LA–ICP–MS 定年及其地质意义 [J]. *岩石学报*, 2008, 24(8): 1715–1724.
Fan Yu, Zhou Taofa, Yuan Feng, et al. LA–ICP–MS zircon U–Pb ages of the A–type granites in the Lu–Zong (Lujiang–Zongyang) area and their geological significances [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2008, 24 (8):1715–1724 (in Chinese with English abstract).
- [30] 高道明, 赵云佳. 玢岩铁矿再认识 [J]. *安徽地质*, 2008, 18(3): 164–168.
Gao Daoming, Zhao Yunjia. Rerecognition of porphyrite iron ore deposit [J]. *Geology of Anhui*, 2008, 18(3):164–168 (in Chinese with English abstract).
- [31] Candela P A. Controls on ore metal ratios in granite–related ore systems: An experimental and computational approach [J]. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Science*, 1992, 83:317–326.
- [32] Blevin P L, Chappell B W. The role of magma sources, oxidation states and fractionation in determining the granite metallogeny of

- eastern Australia [J]. Transactions of the Royal Society of Edinburgh:Earth Science, 1992, 83:305–316.
- [33] Hedenquist J W, Lowenstern J B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits [J]. Nature, 1994, 370: 519–527.
- [34] 梁华英, 谢应雯, 张玉泉, 等. 富钾碱性岩体形成演化对铜矿成矿制约——以马厂箐铜矿为例 [J]. 自然科学进展, 2004, 4(1): 116–120.
- Liang Huaying, Xie Yingwen, Zhang Yuquan, et al. Formation and evolution of K - rich alkaline rock from Machangjing: Constrains on copper ore deposit [J]. Progress in Natural Science, 2004, 14(1) :116–120(in Chinese).
- [35] Ballard J R, Palin J M, Campbell I H. Relative oxidation states of magmas inferred from Ce (IV) /Ce (III) in zircon:application to porphyry copper deposits of northern Chile [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2002, 144(3):347–364.
- [36] Blundy J, Wood B. Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli [J]. Nature, 1994, 372:452–454.
- [37] Liang H Y, Campell H I, Allen C, et al. Zircon Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratios and ages for Yulong ore–bearing porphyries in eastern Tibet [J]. Mineralium Deposita, 2006, 41(2):152–159.
- [38] 辛洪波, 曲晓明. 西藏冈底斯斑岩铜矿带含矿岩体的相对氧化状态:来自锆石 Ce⁴⁺/Ce³⁺比值的约束[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 152–160.
- Xin Hongbo, Qu Xiaoming. Relative oxidation states of ore–bearing porphyries inferred from Ce⁴⁺/Ce³⁺ratio in zircon:application to the porphyry copper belt at Gandense, Tibet [J]. Acta Mineralogical Sinica, 2008, 28(2):152–160 (in Chinese with English abstract).
- [39] 罗茂澄, 王立强, 冷秋锋, 等. 邦辅钼(铜)矿床二长花岗斑岩、黑云二长花岗岩锆石 Hf 同位素和 Ce⁴⁺/Ce³⁺比值 [J]. 矿床地质, 2011, 30(2):266–278.
- Luo Maocheng, Wang Liqiang, Leng Qiufeng, et al. Zircon Hf isotope and Ce⁴⁺/Ce³⁺ ratio of the monzogranite porphyry and biotite monzonitic granite in Bangpu Mo (Cu) deposit, Tibet [J]. Mineral Deposits, 2011, 30(2):266–278 (in Chinese with English abstract).

Zircon trace element characteristics of intrusions in the Washan iron deposit of Ningwu volcanic basin and their geological significance

DUAN Chao^{1,2}, LI Yan–he¹, MAO Jing–wen¹, HOU Ke–jun¹, YUAN Shun–da¹

(1. MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The Washan iron deposit is a representative porphyrite iron deposit. There are two types of intrusions: One is gabbro–diorite porphyrite closely related to the iron mineralization and serves as the host rocks, and the other is granodiorite porphyry cutting across the ore body, which has been rarely studied. Detailed zircon LA–ICP–MS trace element measurement was performed on these two intrusions. The two intrusions have similar chondrite–normalized REE patterns of zircons and Yb, Hf and Y values, whereas zircons from the granodiorite porphyry have higher U values and U/Yb ratios. In combination with previous studies of isotope geochemistry, the authors infer that these intrusions have similar sources, and much crust material was involved in the formation of granodiorite porphyry during the ascending process. Zircon Ce(IV)/Ce(III) ratios of the granodiorite porphyry are concentrated in the range of 0–100, lower than the values of zircons (>300) from the granite related to the porphyry Cu–Au mineralization; nevertheless, they have similar characteristics of δEu (>0.4). Thus, it is not certain whether the granodiorite porphyry had the potential to form copper and gold deposits, and hence further researches are needed concerning the possible relationship between the granitic stocks and copper and/or gold mineralization.

Key words: trace element of zircons; Ce(IV)/Ce(III) ratio; porphyry iron deposit; Washan; Ningwu

About the first author: DUAN Chao, male, born in 1983, assistant researcher, mainly engages in the study of ore deposits and geochemistry; E–mail: duanchao626@yahoo.cn.