

· 专题研究 ·

江西相山铀矿田深部多金属矿化中黄铁矿微量元素地球化学特征

郭建, 李子颖, 聂江涛, 黄志章, 李秀珍, 王健, 司志发, 王健菲

(核工业北京地质研究院, 中核集团铀资源勘查与评价技术重点实验室, 北京 100029)

摘要: 在对相山铀矿田的深部勘查过程中陆续发现了一批铅、锌、银、铜多金属矿化, 利用 ICP-MS 方法对多金属矿化中的重要金属矿物黄铁矿进行了微量元素分析。结果表明, 黄铁矿中富集 Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Sb、Tl、Pb、Bi 等微量元素。对比黄铁矿与矿区出露的主要岩浆岩和基底变质岩的 LREE/HREE、 $(La/Yb)_N$ 、Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 特征参数, 结果表明多金属成矿流体在上升运移过程中受到变质基底的强烈混染。LREE 富集, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值小于 1 的特征表明多金属矿化成矿流体并非为富 F 流体, 与铀成矿流体具有较大差异。微量元素 Co 含量与 Co/Ni 特征值显示矿化形成于中低温环境, 成矿物质主要来自于基底变质岩。

关键词: 相山铀矿田; 微量元素; 黄铁矿; 成矿流体; 江西

中图分类号: P578.2⁺92; P619.14

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)03-0257-10

Trace-element geochemical characteristics of pyrite in polymetallic mineralization in the depth of the Xiangshan uranium orefield, Jiangxi Province

GUO Jian, LI Zi-ying, NIE Jiang-tao, HUANG Zhi-zhang, LI Xiu-zhen, WANG Jian, SI Zhi-fa and WANG Jian-fei

(CNNC Key Laboratory of Uranium Resource Exploration and Evaluation Technology, Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China)

Abstract: Several kinds of lead, zinc, silver and copper polymetallic mineralization have been discovered in the Xiangshan uranium orefield during the deep exploration. In this paper, the authors used ICP-MS to determine the content of trace elements of pyrite in the polymetallic mineralization. The results show that the pyrites are rich in Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sb, Tl, Pb and Bi. The LREE/HREE, $(La/Yb)_N$, Y/Ho, Zr/Hf and Nb/Ta characteristics of pyrites were compared with those of the magmatic rocks and metamorphic basement, and the results show that the ore-forming fluid of polymetallic mineralization was strongly mixed with metamorphic basement materials during upward movement. The LREE enrichment and the low Hf/Sm, Nb/La and Th/La ratios (less than 1) indicate that the ore-forming fluid of polymetallic mineralization was not rich in F and was significantly different from the ore-forming fluid of uranium. The Co content and Co/Ni ratios show that the polymetallic mineralization occurred in a medium-low temperature environment and the ore-forming materials were mainly from metamorphic basement.

Key words: Xiangshan uranium orefield; trace elements; pyrite; ore-forming fluid; Jiangxi Province

Fund support: Nuclear Energy Development Project (HXS1403)

收稿日期: 2019-09-22; 接受日期: 2020-02-14; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 核能开发项目(地 HXS1403)

作者简介: 郭建(1989-), 男, 工程师, 从事热液铀矿成矿机理研究, E-mail: g272509402@163.com; 通讯作者: 李子颖(1964-), 男, 正高级工程师, 博士生导师, 从事铀矿地质科研与资源评价工作, E-mail: zyl9818@126.com。

相山铀矿田是我国最大的火山岩型铀矿田,已经有60年的勘查开发历史,共发现了30余个矿床、矿点。近年来,随着勘探深度的不断加大,一批深部多金属矿化得以揭露,受到地质工作者广泛关注,一定程度推动了相山地区工作由铀矿地质勘查向铀多金属综合研究发展。目前,相山深部多金属矿化相关研究尚处于起步阶段,针对其多金属矿物学特征(王建国等,2014)、成矿特征(吴志坚等,2014)、成矿流体(聂江涛等,2015;王健等,2015)等方面取得了一定的成果,但对于理解成矿机制起重要作用

的矿床微量元素地球化学研究稍显不足。本文试图通过研究相山深部多金属矿化中黄铁矿的微量元素地球化学特征,为探讨成矿物质和成矿流体来源与演化提供依据。

1 地质概况

相山火山岩型铀矿田位于华夏板块和扬子板块的结合部位,赣杭构造带西南段(图1a),其铀矿床、矿点的分布受相山大型塌陷式火山盆地(破火山口)

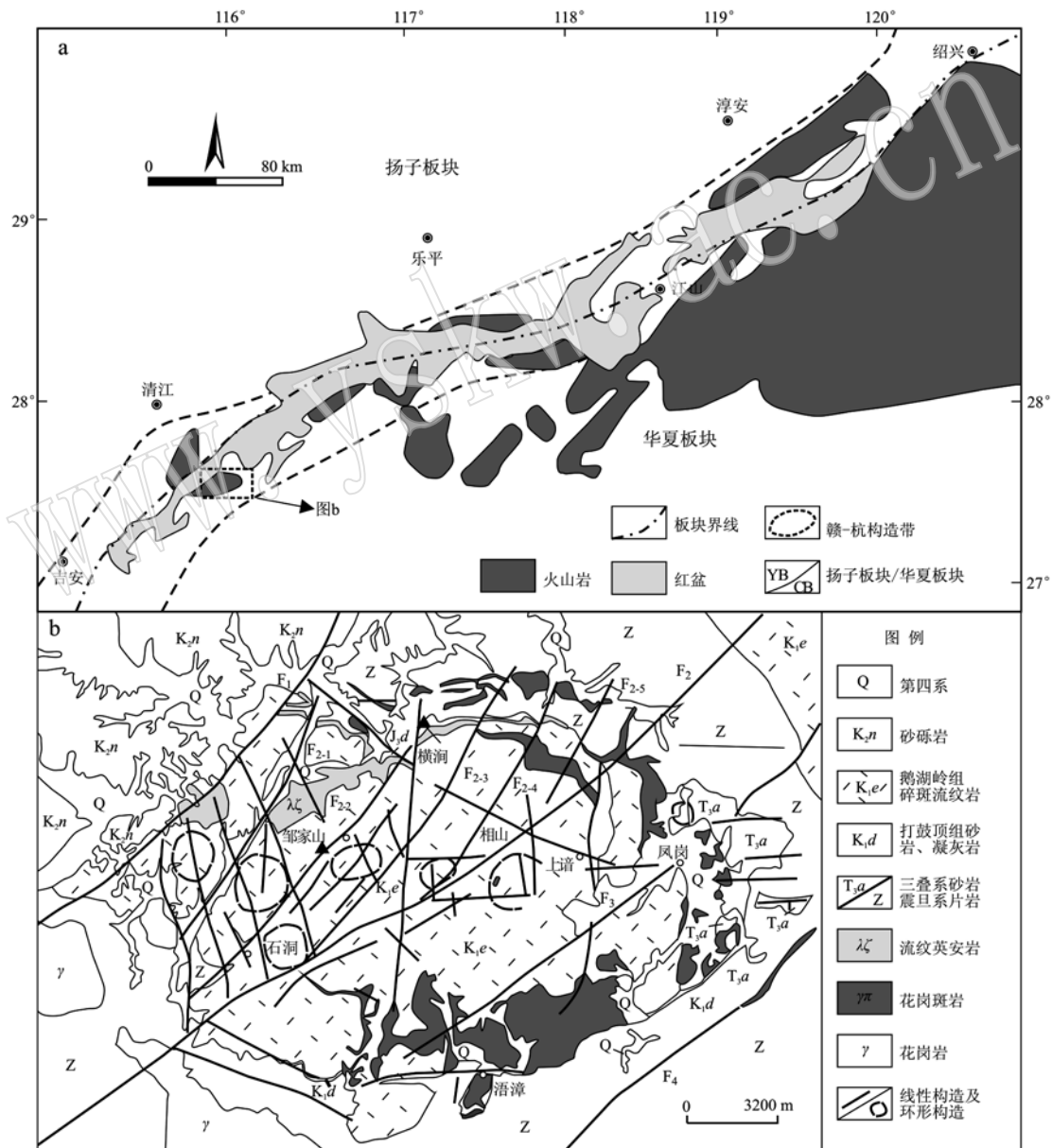


图1 赣杭构造带地质简图[a, 据余心起等(2006)修改]和相山火山-侵入杂岩体地质简图[b, 据郭建(2014)、李子颖等(2016)修改]
 Fig. 1 Geological sketch map of the Gan-Hang tectonic belt (a, modified after Yu Xinqi et al., 2006) and geological sketch map of Xiangshan volcanic-intrusive complex (b, modified after Guo Jian, 2014 and Li Ziying et al., 2016)

控制(图1b)。相山火山-侵入杂岩体和相山铀矿田整体位于区域EW向构造与NE向赣杭构造带的叠置转换地带(李子颖等, 2014)。

相山火山盆地(图2)基底主要为震旦系变质岩。盖层为早白垩世的火山岩系, 包括两个火山喷发旋回, 每个旋回火山作用由沉积到爆发、喷溢或侵入, 第1旋回为打鼓顶组, 以流纹英安岩为主体岩性, 第2旋回为鹅湖岭组, 以碎斑流纹岩为主体岩性。

岩性单元	地层柱状图	厚度/m	岩性描述
第四系沉积物		34.78	土壤、粘土和砂砾
鹅湖岭组上段, 早白垩世(K ₂ e)		844.90	碎斑流纹岩, 灰白色, 斑状结构, 斑晶为透长石、斜长石、石英, 少量黑云母。铀矿化段(深灰色条带)
鹅湖岭组下段, 早白垩世(K ₂ e)		13.59	上部: 凝灰岩, 灰绿色 下部: 细砂岩, 紫红色
打鼓顶组上段, 早白垩世(K ₂ d)		519.71	流纹英安岩, 红褐色, 斑状结构, 块状构造或流纹构造, 斑晶为斜长石、透长石和黑云母
打鼓顶组下段, 早白垩世(K ₂ d)		36.52	上部: 凝灰质角砾岩 下部: 含砾砂岩
霏细斑岩, 早白垩世		5.35	霏细斑岩, 侵入岩。多金属矿化(浅灰色条带)
变质基底(Pt ₂)		1363.81	云母片岩、云母石英千枚岩、十字石片岩和堇青石片岩。多金属矿化(浅灰色条带)

图2 相山铀矿田科学深钻地层柱状图

Fig. 2 The stratigraphic column of the CUSD1

近年来, 随着勘探深度的不断加大, 一批深部钻孔(如邹家山地区中国铀矿第一科学深钻 CUSD1)揭露了相山铀矿田深部存在的铅锌矿化。CUSD1 钻孔位于邹家山铀矿床西南 2 km, 终孔深度是 2 818 m。钻孔从 1 300 m 至 2 818 m 深度发育 5 个多金属矿化段, 自上至下编号为 M1 ~ M5(图2)。M1 段矿化厚度大约 0.2 m, 主要赋存于次火山岩霏细斑岩中, 发育强烈的热液蚀变。其余 4 个矿化段均产于基底变质岩中(图2)。

细网脉状、条带状(图3a)和团块状(图3b)是主

要的矿化形态。主要的矿石矿物有方铅矿(图3d)、闪锌矿(图3e、3d、3f)、毒砂(图3e)、黄铁矿(图3e、3d)、磁黄铁矿(图3f)、黄铜矿(图3f)和辉银矿。主要的脉石矿物有石英、方解石、绢云母和少量菱铁矿、绿泥石。

通过显微镜下观察, 发现铅锌矿成矿过程是多阶段的。矿前期为碱性流体作用, 形成绿泥石和锡石。成矿期包括石英-毒砂阶段、黄铁矿阶段、闪锌矿-黄铜矿阶段、方铅矿-黄铜矿-碳酸盐阶段和辉银矿-自然银阶段。矿后期矿石矿物受到后期表生淋失作用, 有新生硫酸盐矿物形成。

2 样品采集、处理和分析测试方法

用于稀土、微量元素分析的黄铁矿和主要岩石样品均取自相山铀矿田科学深钻(CUSD1)钻孔岩心(图2)。选择黄铁矿较为富集的多金属矿化段进行劈心, 每件样品重约 1 ~ 2 kg。挑选黄铁矿时, 首先将矿石样品表面清洁、晾干, 逐级破碎至 60 ~ 80 目, 在双目镜下排除矿物包体和杂质, 挑选黄铁矿单矿物, 选出的黄铁矿纯度达 99% 以上。将新鲜岩石和黄铁矿单矿物样品研磨至 200 目以下送实验室进行测试。单矿物和岩石样品稀土、微量元素测试在核工业北京地质研究院分析测试实验室完成, 使用的仪器为 Finnigan MAT 公司生产的 HR-ICP-MS 质谱仪, 测试方法和流程依据《DZ/T0223-2001 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方法通则》。

3 测试结果

3.1 稀土元素特征

多金属矿化段中黄铁矿、区域岩浆岩和基底变质岩的稀土元素含量及特征值见表1、表2, 稀土元素球粒陨石标准化曲线如图4, 标准化值采用 Boyton (1984)的 C1 球粒陨石值。

由表1可见, 6 件黄铁矿样品 Σ REE 变化范围不大, 为 $21.21 \times 10^{-6} \sim 46.14 \times 10^{-6}$, 轻稀土元素含量($19.13 \times 10^{-6} \sim 43.15 \times 10^{-6}$)相对集中, 重稀土元素含量较低, 介于 $1.70 \times 10^{-6} \sim 3.00 \times 10^{-6}$ 之间。LREE/HREE 为 9.18 ~ 14.42, $(La/Yb)_N$ 为 10.54 ~ 30.83, 表现为极强的轻重稀土元素分馏。 $\delta Eu = 0.57 \sim 0.67$, $\delta Ce = 0.89 \sim 0.93$, 表现为 Eu 负异常, 而 Ce 异常不明显(图4a)。

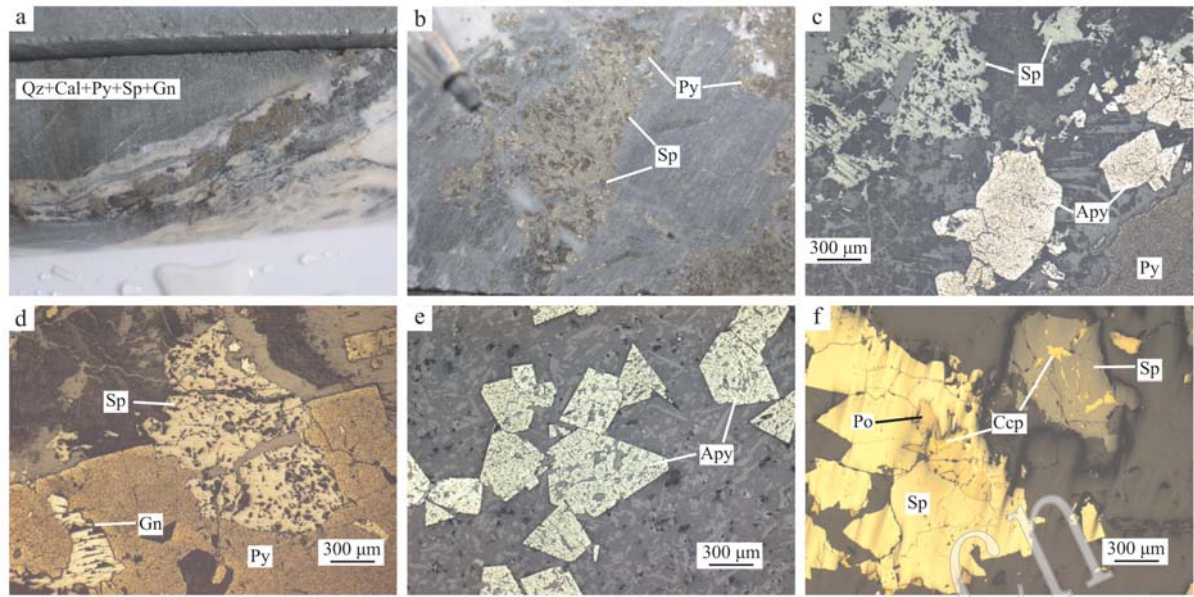


图3 相山铀矿田科学深钻多金属矿化显微特征

Fig. 3 Mineral assemblages of the polymetallic mineralization in CUSD1

a—条带状矿石；b—团块状矿石；c—黄铁矿、磁黄铁矿和闪锌矿；d—闪锌矿和方铅矿交代黄铁矿，显示交代残余结构；e—自形毒砂；f—闪锌矿和黄铜矿共生组合；Ccp—黄铜矿；Py—黄铁矿；Sp—闪锌矿；Gn—方铅矿；Apy—毒砂；Po—磁黄铁矿；Qz—石英；Cal—方解石

a—banded ore; b—massive ore; c—pyrite, pyrrhotite and sphalerite; d—sphalerite and galena replacing pyrite, exhibiting metasomatized residual texture; e—idiomorphic granular arsenopyrite; f—sphalerite associated with chalcopyrite; Ccp—chalcopyrite; Py—pyrite; Sp—sphalerite; Gn—galena; Apy—arsenopyrite; Po—pyrrhotite; Qz—quartz; Cal—calcite

表1 相山铀矿田深部多金属矿化黄铁矿单矿物稀土元素组成 $w_B/10^{-6}$

Table 1 REE composition of pyrite in polymetallic mineralization in the depth of the Xiangshan uranium orefield

样号	SZ055	SZ056	SZ057	B593-1	B598-1	B693-1
采样深度/m	1 461.27	1 528.27	1 532.27	1 782.59	1 797.03	2 075.41
La	10.60	7.94	4.51	4.94	6.19	7.31
Ce	19.00	14.40	8.39	9.10	10.90	13.30
Pr	2.23	1.64	1.01	1.13	1.34	1.54
Nd	9.25	6.89	4.27	4.72	5.41	6.63
Sm	1.73	1.25	0.78	0.89	0.90	1.20
Eu	0.34	0.22	0.16	0.15	0.18	0.23
Gd	1.26	0.96	0.69	0.65	0.77	0.88
Tb	0.19	0.14	0.10	0.08	0.11	0.14
Dy	0.67	0.61	0.49	0.46	0.52	0.69
Ho	0.11	0.10	0.08	0.07	0.08	0.10
Er	0.32	0.30	0.31	0.22	0.25	0.35
Tm	0.05	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04
Yb	0.35	0.29	0.31	0.18	0.14	0.23
Lu	0.04	0.04	0.06	0.02	0.02	0.03
Y	3.25	2.40	2.30	1.80	2.07	2.75
ΣREE	46.14	34.82	21.21	22.63	26.85	32.66
LREE	43.15	32.34	19.13	20.93	24.92	30.21
HREE	3.00	2.48	2.08	1.70	1.93	2.45
LREE/HREE	14.42	13.05	9.18	12.29	12.93	12.32
(La/Yb) _N	21.66	19.98	10.54	19.91	30.83	22.90
δEu	0.67	0.60	0.66	0.57	0.66	0.64
δCe	0.91	0.93	0.92	0.91	0.89	0.92

相山地区火山岩 Σ REE 介于 $209.01 \times 10^{-6} \sim 316.14 \times 10^{-6}$ 之间, LREE/HREE 介于 8.14 ~ 12.94 之间, $(La/Yb)_N$ 为 8.58 ~ 18.36, 轻重稀土元素分馏强烈, $\delta Eu = 0.22 \sim 0.53$, 表现为强烈 Eu 负异常(图 4b)。矿田内次火山侵入岩 Σ REE 介于 $293.11 \times 10^{-6} \sim 394.75 \times 10^{-6}$ 之间, LREE/HREE 介于 14.66 ~ 16.22 之间, $(La/Yb)_N$ 为 22.91 ~ 24.47, 轻重稀土元素分馏较为强烈, $\delta Eu = 0.42 \sim 0.64$, 呈强烈 Eu 负异常(图 4c)。基底变质岩 Σ REE 介于 $158.34 \times 10^{-6} \sim 199.22 \times 10^{-6}$ 之间, LREE/HREE 介于 8.16 ~ 9.91 之间, $(La/Yb)_N$ 为 8.42 ~ 10.36, 轻重稀土元素分馏较强, $\delta Eu = 0.69 \sim 0.82$, 呈中等程度 Eu 负异常(图 4d)。

3.2 微量元素特征

相山铀矿田深部多金属矿化黄铁矿微量元素 ICP-MS 测试结果见表 3, 相应的微量元素上地壳 (Taylor and McLennan, 1995) 标准化蛛网图见图 5。由表 3 和图 5 可以看出, 与大陆上部地壳相比, 相山深部多金属矿化黄铁矿中 Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Sb、Tl、Pb、Bi、U 的富集系数(某元素在黄铁矿中的平均含量与大陆上部地壳平均含量的比值)均大于 2, 为强

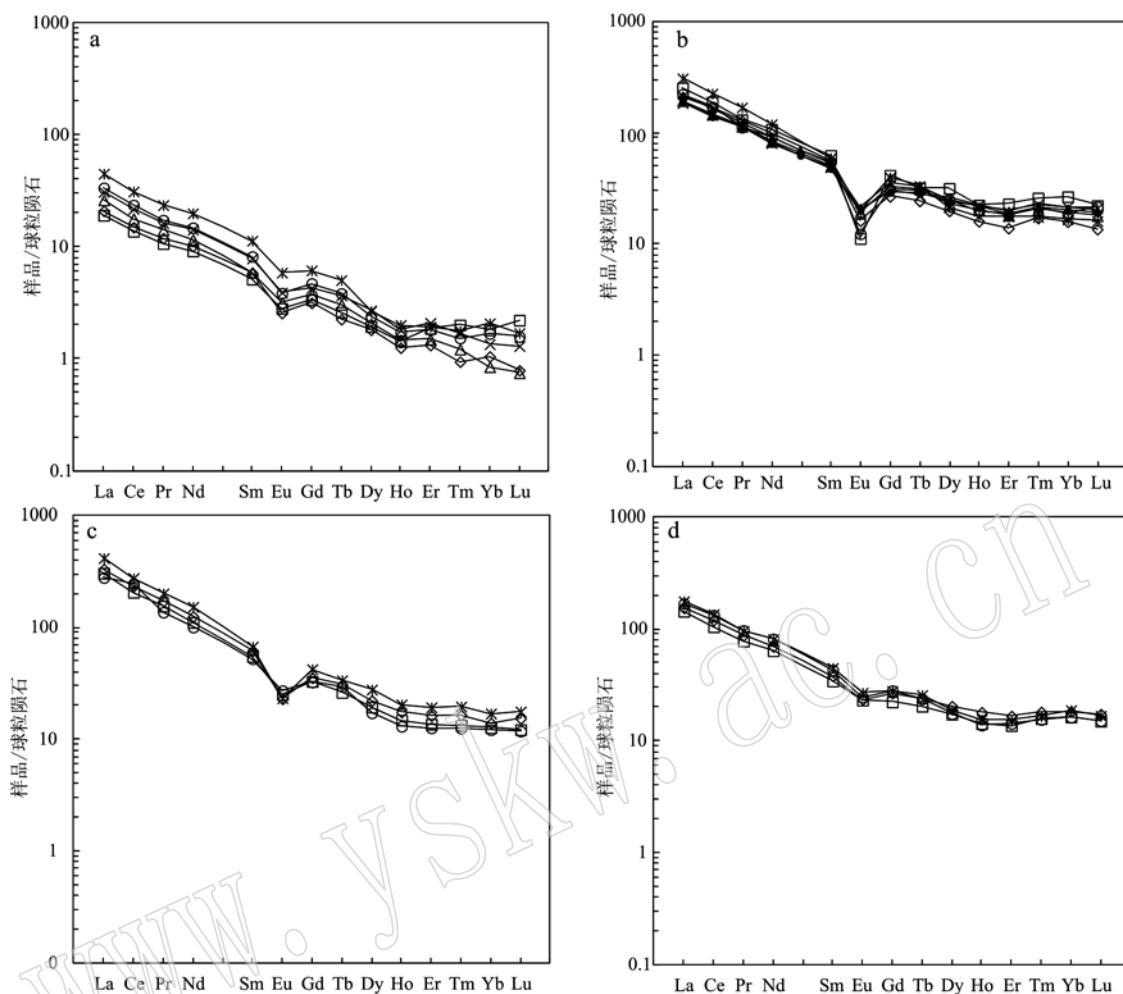


图4 黄铁矿和不同岩石稀土元素球粒陨石标准化模式图

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of rocks and pyrite

a—多金属矿化中黄铁矿；b—相山矿田火山岩；c—相山矿田次火山侵入岩；d—区域基底变质岩

a—pyrite in polymetallic mineralization; b—volcanic rocks in the Xiangshan uranium orefield; c—intrusive rocks in the Xiangshan uranium orefield; d—regional metamorphic basement

富集元素；In、Cs 的富集系数 1~2，为中等富集元素；其他富集系数小于 1 的元素为贫化元素。这种贫化现象可能与成矿作用过程中断裂带中有较大规模流体通过造成元素淋失有关，而水-岩相互作用和成矿物质带入导致的岩石质量增大也会造成这些元素含量相对减小。黄铁矿中富集 Cu、Zn、Cd、Pb、Bi、Tl 等亲硫元素显示了微量元素地球化学亲和性。

4 讨论

4.1 成矿流体来源

稀土元素因为其特殊的地球化学性质，使得矿石中的稀土元素特征可以大致代表成矿流体的稀土元素特征，因此通过对比矿石和岩石稀土元素特征，

根据其继承性可以大致判断成矿物质的来源(宋志娇等, 2018)。将黄铁矿单矿物稀土元素特征与相山火山岩、次火山岩和基底变质岩样品的稀土元素特征进行比较,发现所有样品的稀土元素配分型式均为右倾(图4),呈现较强的轻重稀土元素分馏模式,其中黄铁矿单矿物稀土元素 LREE/HREE 和 $(La/Yb)_N$ 值介于相山地区岩浆岩和基底变质岩之间(表2)。另外,黄铁矿单矿物的 δEu 平均值为 0.63,明显高于区域岩浆岩(0.41 和 0.53)而低于基底变质岩(0.74),呈现明显的叠加混合特征。黄铁矿单矿物的稀土元素配分型式继承了区域岩浆岩和基底变质岩的稀土元素地球化学特征,而黄铁矿的稀土元素特征值表现出“叠加混合”,据此推测多金属矿化成矿流体主要来自于岩浆流体,但在上升运

表3 相山铀矿田深部多金属矿化黄铁矿单矿物微量元素含量

$w_B/10^{-6}$

Table 3 Trace element content of pyrite in polymetallic mineralization in the depth of the Xiangshan uranium orefield

样号	SZ055	SZ056	SZ057	B593-1	B598-1	B693-1	大陆上地壳平均值	富集系数
Li	0.48	0.69	0.65	0.59	1.02	0.54	20.00	0.03
Be	0.12	0.04	0.04	0.03	0.06	0.04	3.00	0.02
Sc	0.31	0.22	0.20	0.28	0.49	0.22	11.00	0.03
V	1.53	1.44	1.44	1.09	3.79	1.10	60.00	0.03
Cr	1.91	1.88	3.61	1.90	3.44	1.62	35.00	0.07
Co	84.20	117.00	142.00	107.00	86.50	120.00	10.00	10.95
Ni	149.00	205.00	241.00	215.00	205.00	261.00	20.00	10.63
Cu	249.00	237.00	295.00	151.00	138.00	204.00	25.00	8.49
Zn	391.00	440.00	777.00	572.00	746.00	771.00	71.00	8.68
Ga	0.43	0.39	0.41	0.29	0.44	0.33	17.00	0.02
Rb	6.54	1.60	6.74	3.76	4.47	2.64	112.00	0.04
Sr	4.61	2.93	16.80	10.20	11.70	9.26	350.00	0.03
Y	3.25	2.40	2.30	1.80	2.07	2.75	22.00	0.11
Mo	0.98	1.36	1.39	0.31	0.68	0.27	1.50	0.55
Cd	0.92	0.41	0.73	1.85	2.22	2.91	0.10	15.07
In	0.13	0.03	0.02	0.04	0.17	0.12	0.05	1.66
Sb	79.70	88.30	96.20	37.90	39.00	43.80	0.20	320.75
Cs	4.47	2.80	5.31	2.93	4.08	3.04	3.70	1.02
Ba	18.50	9.52	24.80	17.00	26.80	15.80	550.00	0.03
W	0.29	0.25	0.15	0.15	0.16	0.20	2.00	0.10
Re	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-
Tl	9.51	9.65	7.62	3.24	5.63	3.29	0.75	8.65
Pb	76.20	385.00	180.00	2 112.00	2 036.00	1 117.00	20.00	49.22
Bi	0.58	0.59	0.51	2.12	2.25	1.98	0.13	10.31
Th	2.11	1.78	1.44	1.82	2.00	2.37	10.70	0.18
U	0.58	8.58	2.27	0.39	0.41	51.90	2.80	3.82
Nb	2.32	4.15	0.78	1.02	2.02	1.03	25.00	0.08
Ta	0.29	0.36	1.02	2.03	1.46	0.87	2.20	0.46
Zr	22.56	68.91	12.03	85.04	62.02	35.98	190.00	0.25
Hf	2.03	1.76	0.25	0.68	0.77	1.38	5.80	0.20
Co/Ni	0.57	0.57	0.60	0.50	0.42	0.46	0.50	
Y/Ho	28.80	24.70	28.00	25.40	24.90	27.00	27.50	
Hf/Sm	1.17	1.41	0.32	0.76	0.86	1.15	1.29	
Nb/La	0.22	0.52	0.17	0.21	0.33	0.14	0.83	
Th/La	0.20	0.22	0.32	0.37	0.32	0.32	0.36	
Zr/Hf	11.10	39.20	48.10	125.00	80.50	26.10	32.80	
Nb/Ta	8.00	11.50	0.77	0.50	1.38	1.18	11.40	

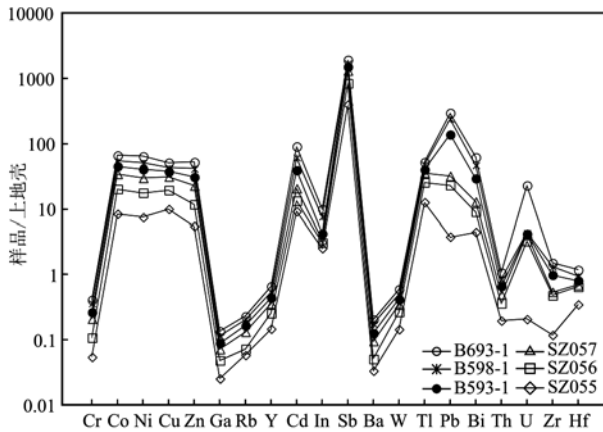


图5 相山铀矿田多金属矿化黄铁矿微量元素蛛网图

Fig. 5 Spider diagram of trace elements in pyrite in polymetallic mineralization of the Xiangshan uranium orefield

移过程中受到了基底变质岩的强烈混染。

4.2 成矿流体特征

稀土及微量元素在成矿流体中含量虽然很低，但由于其稳定的地球化学性质和分布的特殊性，常能对物质来源及流体演化起到重要的指示作用。运用稀土元素示踪热液体系性质的研究已有相当多的积累 (Flynn and Burnham, 1978; Alderton *et al.*, 1980; Bau *et al.*, 1991; Hopfs *et al.*, 1993)。研究表明，热液系统中配合物的种类制约了体系中 REE 的分异，相对富 Cl 流体易迁移 LREE，而富 F 流体则优先络合 HREE，从而使两种流体表现出不同的 REE 特征 (毕献武等, 2004)。但研究也表明，富 F 流体同样可以迁移大量的 LREE，富 Cl 和 F 的流体

均易富集 LREE,但是二者对高场强元素(HFSE)的富集能力不同导致高场强元素比值(Hf/Sm、Nb/La、Th/La)明显不同,富 F 热液的 Hf/Sm、Nb/La、Th/La 值一般大于 1 (Haas *et al.*, 1995; 毕献武等, 2004; 胡瑛等, 2009)。相山矿田深部多金属矿化中的黄铁矿明显呈 LREE 富集, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值均小于 1; Hf/Sm 值分布于 0.32 ~ 1.40 之间, 均值 0.94; Nb/La 值较为集中分布于 0.14 ~ 0.52 之间, 均值 0.26; Th/La 值分布于 0.20 ~ 0.37 之间, 均值 0.29。这些特征表明相山矿田深部多金属矿化成矿流体并非为富 F 流体, 与铀成矿流体(郭建等, 2014)具有较大差异。

Y/Ho 值与热液矿物物源无关, 而主要取决于流体的物质组成和迁移过程(Bau *et al.*, 1995)。由于具有两两相近的离子半径和价位, 在同一热液体系中 Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 值稳定, 但若是体系受到干扰, 例如发生水岩反应和交代作用时, 这些元素对会发生明显分异, 表现为不同样品间同一元素对比值有较大的变化范围(Yaxley and Green, 1998), 对成矿流体演化具有较好的指示意义。6 件黄铁矿单矿物样品 Y/Ho 值分布于 24.74 ~ 28.76 之间, Zr/Hf 值分布于 11.11 ~ 125.06 之间, Nb/Ta 值分布于 0.50 ~ 11.53 之间, 比值变化范围相对较大, 表明成矿作用过程中成矿流体体系平衡遭到了干扰, 有部分外来流体加入, 结合黄铁矿单矿物与区域岩石稀土元素特征对比结果, 推测基底变质岩的混染造成了成矿流体平衡体系干扰。

4.3 对矿床成因的指示

矿石矿物的微量元素特征在一定程度上反映了矿石的形成条件, 可作为矿床成因的间接证据。黄铁矿中杂质元素 Co、Ni 呈类质同像取代 Fe (Deer, 1992; Craing *et al.*, 1998), 而 Co 与 Fe 具有更为相近的地球化学性质, 因此 Co 较 Ni 更容易进入黄铁矿晶格, 因此黄铁矿中 Co 和 Ni 含量及其比值对于反映成矿条件和成矿物质来源具有一定的指示。前人研究表明, 黄铁矿中 Co 含量越高, 矿物形成的温度越高(盛继福, 1999)。一般低温黄铁矿 Co 含量低于 100×10^{-6} , 中温型黄铁矿 Co 含量为 $100 \times 10^{-6} \sim 1\,000 \times 10^{-6}$, 高温型黄铁矿 Co 含量高于 $1\,000 \times 10^{-6}$ (梅建明, 2000)。相山深部多金属矿化黄铁矿 Co 含量为 $84.20 \times 10^{-6} \sim 142.00 \times 10^{-6}$, 均值 109.45×10^{-6} , 说明本地区多金属矿化成矿温度不高, 可能形成于中低温环境。共生沉积黄铁矿的 Co/Ni 值通

常小于 1, 火山成因(VMS 型矿床)黄铁矿的 Co/Ni 值一般介于 5 ~ 100 之间, 而热液型黄铁矿的 Co/Ni 值变化范围很大, 但一般大于 1, 这是由 Co、Ni 的八面体择位能差异造成的。根据表 3 和图 6, 相山深部多金属矿化黄铁矿 Co/Ni 值较为稳定, 介于 0.42 ~ 0.60 之间, 均值为 0.52, 均小于 1, 投点位于沉积成因黄铁矿区域范围(图 6), 说明本区黄铁矿并非区域岩浆直接作用产物。因此, 我们认为相山地区深部黄铁矿主要来自于沉积变质作用形成的基底变质岩, 与前人硫化物铅同位素示踪结果相一致(Guo *et al.*, 2018)。

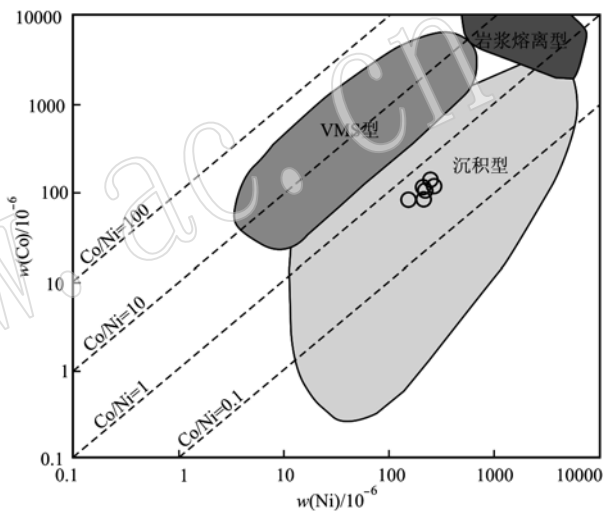


图 6 相山铀矿田多金属矿化黄铁矿的 Co-Ni 协变图 (不同地质环境边界据冷成彪, 2017)

Fig. 6 Covariant graph of Co-Ni for pyrite in polymetallic mineralization of Xiangshan uranium orefield (boundaries of different geological settings are defined after Leng Chengbiao, 2017)

5 结论

(1) 黄铁矿轻重稀土元素分馏强烈, 稀土元素、Y/Ho、Zr/Hf 和 Nb/Ta 特征值显示多金属成矿流体在上升运移过程中受到基底变质岩强烈混染。LREE 富集, Hf/Sm、Nb/La 和 Th/La 值小于 1 的特征表明多金属矿化成矿流体并非为富 F 流体, 与铀成矿流体存在较大差异。

(2) 相山铀矿田深部多金属矿化黄铁矿微量元素富集 Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Sb、Tl、Pb、Bi; 黄铁矿 Co 含量表明矿化形成于中低温环境, Co/Ni 值表明多金属矿化成矿物质主要来自于基底变质岩。

致谢 衷心感谢匿名审稿人和编辑部老师对本文修改提出的建设性意见!

References

- Alderton D H M, Pearce J A and Potts P J. 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 49: 149 ~ 165.
- 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: 219 ~ 230.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119: 213 ~ 223.
- Boynton W V. 1984. Geochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies[A]. Henderson P. *Rare Earth Element Geochemistry*[C]. Amsterdam: Elsevier Science Publication, 63 ~ 114.
- Bi Xianwu, Hu Ruizong, Peng Jiantang, *et al.* 2004. REE and HFSE geochemical characteristics of pyrites in Yao'an gold deposit: Tracing ore forming fluid signatures[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(1): 1 ~ 4 (in Chinese with English abstract).
- Craig J R, Vokes F M and Solberg T N. 1998. Pyrite: Physical and chemical textures[J]. *Mineralium Deposita*, 34(1): 82 ~ 101.
- Deer W A. 1992. An introduction to rock-forming minerals[M]. Longman Scientific and Technical, 509 ~ 517.
- Flynn T R and Burnham C W. 1978. An experimental determination of rare earth partitions coefficients between chloride containing vapor phase and silicate melts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42: 685 ~ 701.
- Guo Jian, Li Ziyang, Li Xiuzhen, *et al.* 2014. Mineralization fluid features of Zoujiashan uranium deposit in Xiangshan orefield, Jiangxi [J]. *Uranium Geology*, 30(5): 263 ~ 270 (in Chinese with English abstract).
- Guo Jian, Li Ziyang, Nie Jiangtao, *et al.* 2018. Genesis of Pb-Zn mineralization beneath the Xiangshan uranium orefield, South China: Constraints from H-O-S-Pb isotopes and Rb-Sr dating[J]. *Resource Geology*, 68(3): 275 ~ 286.
- Haas J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal system: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4 329 ~ 4 350.
- Hopfs S. 1993. Behaviors of rare earth elements in geothermal system of New Zealand[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 47: 333 ~ 357.
- Hu Ying, Chen Maohong, Dong Qingji, *et al.* 2009. Trace elements features of the vein quartzs, arsenian pyrite and their fluid inclusions in Jinfeng (Lannigou) gold deposit, Guizhou Province, China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 15(4): 506 ~ 516 (in Chinese with English abstract).
- Leng Chengbiao. 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: Constraints from LA-ICPMS trace element of pyrite and pyrrhotite[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 162 ~ 175 (in Chinese with English abstract).
- Li Ziyang, Huang Zhizhang, Li Xiuzhen, *et al.* 2014. Pyrogenesis and Uranium Metallogeny in Xiangshan Volcanic Basin, South China [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1 ~ 5 (in Chinese).
- Li Ziyang and Zhang Wangliang. 2016. Main uranium mineralization types and their comparison of geochemical characteristics in Xiangshan orefield, Jiangxi[J]. *Geoscience*, 30(1): 1 ~ 16 (in Chinese with English abstract).
- Mei Jianming. 2000. Chemical typomorphic characteristics of pyrites from Zhilintou gold deposit, Suichuan, Zhejiang [J]. *Geoscience*, 14 (1): 51 ~ 54 (in Chinese with English abstract).
- Nie Jiangtao, Li Ziyang, Wang Jian, *et al.* 2015. Characteristics of polymetallic ore-forming fluid and metallogenesis of the Xiangshan orefield in Jiangxi[J]. *Geological Bulletin of China*, 34(2/3): 535 ~ 547 (in Chinese with English abstract).
- Sheng Jifu, Li Yan and Fan Shuyi. 1999. A study of minor elements in minerals from polymetallic deposits in the central part of the Da Hingan mountains[J]. *Mineral Deposits*, 18(2): 153 ~ 160 (in Chinese with English abstract).
- Song Zhijiao, Chen Cuihua, Zhang Yan, *et al.* 2018. Geochemical characteristics of rare earth elements from the Nanmushu Pb-Zn deposit in the Mayuan area, Shanxi, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 45(6): 659 ~ 669.
- Sun S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and [A]. Saunders A D and Norry M J. *Magmatism in the Ocean Basins*[C]. London: Geological Society, 313 ~ 345.
- Taylor S R and McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 33(2): 241 ~ 265.
- Wang Jian, Nie Jiangtao and Guo Jian. 2015. Characteristic of copper mineralization and ore-forming fluid evolution in Xiangshan ore field,

- Jiangxi[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 35(4): 74~84 (in Chinese with English abstract).
- Wang Jianguo, Chen Rongqing, Xie Guofa, *et al.* 2014. Geological features and prospecting potential of multimetal deposit in Niutoushan area of Xiangshan ore field[J]. *World Nuclear Geoscience*, 31(1): 23~26 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yongjian. 2015. Study on the Relationship between Granite Porphyry, Intermediate-basic Dyke Rocks and Uranium Mineralization (Master Dissertation)[D]. Beijing: Beijing Research Institute of Uranium Geology, 1~104 (in Chinese with English abstract).
- Wu Zhijian and Hu Zihua. 2014. Uranium-polymetallic metallogenic characteristics and prospecting direction of Niutoushan uranium deposit in Xiangshan orefield[J]. *World Nuclear Geoscience*, 31(2): 89~94 (in Chinese with English abstract).
- Yaxley G M and Green D H. 1998. Reactions between eclogite and peridotite: Mantle refertilisation by subduction of oceanic crust [J]. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 78(2): 243~255.
- Yu Xinqi, Wu Ganguo, Shu Liangshu, *et al.* 2006. The Cretaceous tectonism of the Gan Hang tectonic belt, Southeastern China[J]. *Earth Science Frontiers*, 13(3): 31~43 (in Chinese with English abstract).
- 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 等. 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.
- 郭建, 李子颖, 李秀珍, 等. 2014. 相山铀矿田邹家山矿床成矿流体特征[J]. *铀矿地质*, 30(5): 263~270.
- 胡瑛, 陈懋弘, 董庆吉, 等. 2009. 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微量元素特征[J]. *高校地质学报*, 15(4): 506~516.
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. *地学前缘*, 24(6): 162~175.
- 李子颖, 黄志章, 李秀珍, 等. 2014. 相山火成岩与铀成矿作用[M]. 北京: 地质出版社, 1~5.
- 李子颖, 张万良. 2016. 江西相山矿田主要铀矿化类型及其地球化学特征对比研究[J]. *现代地质*, 30(1): 1~16.
- 梅建明. 2000. 浙江遂昌冶岭头山矿床黄铁矿的化学成分标型研究[J]. *现代地质*, 14(1): 51~55.
- 聂江涛, 李子颖, 王健, 等. 2015. 江西相山矿田多金属成矿流体特征与成矿作用[J]. *地质通报*, 34(Z1): 535~547.
- 盛继福, 李岩, 范书义. 1999. 大兴安岭中段铜多金属矿床微量元素研究[J]. *矿床地质*, 18(2): 57~64.
- 宋志娇, 陈翠华, 张燕, 等. 2018. 陕西楠木树铅锌矿床稀土元素地球化学特征及其意义[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 45(6): 659~669.
- 王健, 聂江涛, 郭建. 2015. 江西相山矿田铜矿化特征及成矿流体演化[J]. *矿物岩石*, 35(4): 74~84.
- 王建国, 陈荣清, 谢国发, 等. 2014. 相山铀矿田牛头山地区多金属矿地质特征及找矿远景[J]. *世界核地质科学*, 31(1): 23~26.
- 王勇剑. 2015. 相山花岗岩斑岩和中基性脉岩特征及其与铀成矿关系[D]. 北京: 核工业北京地质研究院.
- 吴志坚, 胡志华. 2014. 相山矿田牛头山铀矿床铀-多金属成矿地质特征及找矿方向[J]. *世界核地质科学*, 31(2): 89~94.
- 余心起, 吴淦国, 舒良树, 等. 2006. 白垩纪时期赣杭构造带的伸展作用[J]. *地学前缘*, 13(3): 31~43.

附中文参考文献