

宁芜北段某些次火山岩和蚀变岩中的稀土元素

汪建明 陈可睦 宁仁祖

(江苏省地质矿产局实验室)

宁芜北段铁、铜、金的矿化大都与区内广泛发育的次火山岩有关。前人曾做过大量工作。在此基础上,本文试图从次火山岩及其在蚀变过程中稀土元素的地球化学特征方面进行分析,进一步了解它的成因、蚀变及其与矿化的关系,借以提供一些地质找矿的信息。

一、地质背景

位于郯城—庐江深大断裂以东,常州—岳阳深断裂北侧的宁芜中生代火山岩盆地是中生代燕山期大洋板块向欧亚板块俯冲所造成的一系列构造岩浆活动的产物^[1]。广泛的中基性火山活动,形成了丰富的铁、铜、金等矿产。

宁芜盆地中生代火山活动分四个喷发旋回:龙王山旋回、大王山旋回、姑山旋回和娘娘山旋回。区内各火山旋回晚期都有强烈的岩浆侵入活动形成各种次火山岩。与主要铁矿化和金矿化有关的次火山岩是大王山旋回的辉长闪长玢岩和辉石粗安玢岩。宁芜火山杂岩钙碱指数平均为54.7,属碱钙性岩系。岩浆分异程度中等,由早期到晚期逐渐增强。

围岩蚀变可分为早期“类矽卡岩化”,中期“类青盘岩化”(深色蚀变)和晚期“泥英岩化”(浅色蚀变)。本文讨论的是与主要铁矿化有关的中期深色蚀变和与铜、金矿化

有关的晚期浅色蚀变。两期矿化蚀变在有些地区常叠加在一起,使蚀变分带趋于复杂^{①②}。

二、次火山岩中的稀土元素

1. 次火山岩中稀土元素的特征

为了进一步了解岩浆演化过程中稀土元素的地球化学特征,笔者在配合普查找矿工作和前人研究工作的基础上,沿宁芜火山岩盆地的延伸方向,根据岩石酸性、碱性程度和主要的次火山岩类型,在本区的北部、中部和南部分别采取了铁心桥、阴山、皇始山和娘娘山地区大王山旋回未经矿化蚀变的钻孔和地表样品(辉长闪长玢岩、辉石安山玢岩、辉石粗安玢岩、石英二长斑岩)及娘娘山旋回的地表样品(蓝方石粗面斑岩^[2])进行稀土和主要元素分析(表1)。经球粒陨石标准化后的稀土配分见图1。

由图1可见五种岩石的稀土配分曲线都较平滑,坡度较大,彼此近于平行。其 $(La/Yb)_N = 6.82-27.50$,均属轻稀土富集型。表明这些岩石可能为同一岩浆源。由于是不同演化阶段的产物,故配分曲线的形态也有一定的差异。

① 王锡岳、陈可睦、汪建明, 1981年, 宁芜阴山地区次火山岩特征与矿化关系

② 宁芜研究项目编写小组: 1978年, 宁芜玢岩铁矿

表 1 未蚀变和蚀变岩石的全岩化学成分和稀土元素分析数据

Table 1 Chemical compositions and REE abundances of the fresh and altered rocks

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂ (%)	49.52	55.22	61.43	59.21		46.44	52.53	56.86	53.56
FeO	5.21	4.80	2.82	2.69		5.64	3.89	4.07	6.69
Fe ₂ O ₃	4.55	4.38	2.40	1.31		10.87	4.84	5.72	6.89
Al ₂ O ₃	17.02	17.42	15.41	18.88		15.07	17.09	14.14	16.34
TiO ₂	0.90	0.65	0.50	0.46		0.85	0.80	0.66	0.81
CaO	9.29	3.48	3.59	2.30		6.36	3.61	2.42	1.16
MgO	4.38	3.99	1.93	0.68		2.89	3.77	2.34	3.73
K ₂ O	1.21	1.87	4.14	6.68		1.31	2.44	3.01	0.20
Na ₂ O	3.38	3.55	4.22	5.96		4.92	4.53	1.90	5.31
MnO	0.19	0.20	0.09	0.13		0.18	0.23	0.08	0.19
P ₂ O ₅	0.39	0.34	0.20	0.15		0.45	0.36	0.21	0.43
CO ₂	1.54	0.18	1.56	0.12		2.67	2.31	3.24	1.22
H ₂ O ⁺	1.69	1.74	1.15	0.88		2.18	3.81	4.05	3.90
S	0.25	0.05	0.33	0.04		—	0.02	3.87	0.01
总 量	99.52	97.87	99.77	99.49		99.83	100.23	102.57	100.44
La(ppm)	18.8	28	25	100	18.2	33	18.4	18.2	16.8
Ce	41	49	46	208	38.0	62	39	35	32
Nd	23	28	20	96	19.7	28	22	18.0	18.0
Sm	4.8	5.9	40	17.8	4.08	5.0	4.6	3.8	3.8
Eu	1.41	1.62	1.00	4.3	1.16	1.26	1.32	0.97	1.07
Gd	4.6	5.4	3.6	12.2	3.47	4.5	4.3	3.5	3.5
Tb				1.44					
Dy	3.7	4.3	2.8	7.6	3.27	3.4	3.3	2.8	2.4
Er	2.1	2.4	1.59	2.8	1.78	1.88	1.88	1.57	1.41
Tm	0.30	0.30	0.28	0.53		0.25			0.20
Yb	1.82	2.2	1.72	2.4	1.75	1.86	1.74	1.60	1.51
Y	18.4	24	14.8	32	16.2	17.5	17.0	13.8	12.5
ΣREE	132.1	163.8	131.2	515.3	116.89	170.9	124.7	111.3	102.7
Eu/Et*	0.91	0.86	0.80	0.96	0.93	0.81	0.90	0.81	0.89
(La/Yb) _N	6.82	8.40	9.60	27.50	6.88	11.72	6.98	7.51	7.35

注: 1—辉长闪长玢岩(皇姑山); 2—辉石粗安玢岩(阴山); 3—石英二长斑岩(皇姑山); 4—兰方石粗面斑岩(娘娘山); 5—辉石安山玢岩(铁心镇); 6—钠长石—绿帘石—(绿泥石)—碳酸盐化蚀变岩(阴山); 7—绿泥石—碳酸盐化蚀变岩(阴山); 8—石英—碳酸盐—绢云母—黄铁矿化蚀变岩(烂山); 9—绿泥石—黄铁矿化蚀变岩(阴山)。

全岩化学成分和稀土元素分别由江苏省地矿局中心实验室和南京地质矿产研究所测定。

当被稀土元素置换的阳离子具有高次配位时, 将富集轻稀土, 反之则富集重稀土。一般阳离子在深色铁镁矿物中的配位数要比在长石类矿物中低, 所以当这些阳离子被稀土元素置换时, 铁镁矿物常富重稀土而长石类矿物则富轻稀土^①。矿物对熔体(或基质)的稀土元素分配量的测定也充分证明: 在岩

浆分异结晶过程中, 早期结晶的角闪石、辉石等铁镁矿物的重稀土分配系数较大, 晚期结晶的斜长石、钾长石等浅色矿物的轻稀土分配系数较大。因此, 如果主要是由辉石、

① E. 阿列克谢耶夫(赵振华译): 1974, 稀土元素的原子结构、化学和晶体化学性质的地球化学意义。

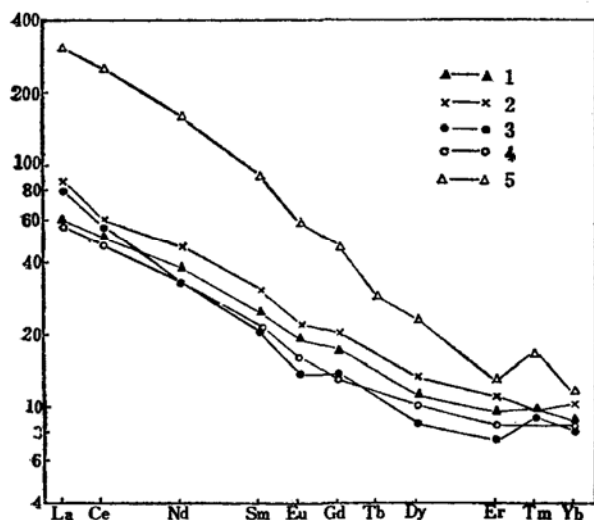


图1 球粒陨石标准化的稀土配分图
Fig 1 Distribution diagram of chondritenormalized REE

1—辉长闪长玢岩；2—辉石粗安玢岩；3—石英二长斑岩；4—辉石安山玢岩；5—蓝方石粗面斑岩

角闪石等铁镁矿物分离结晶所引起的岩浆分异作用，那么随着早期铁镁矿物的晶出重稀土发生分离，残余熔浆中就相对富集了轻稀土元素。 Eu^{3+} 较其它三价稀土元素更易置换斜长石中的Ca，使之与其它三价稀土元素分离。因此，在以斜长石为主的结晶分离作用过程中， Eu^{3+} 随之发生分离，富集在早期结晶的斜长石中，使残留岩浆中出现Eu亏损。这样稀土元素就在岩浆分离结晶过程中发生不同程度的分馏^①，从而可用于探讨岩浆的成因及演化。

本区辉长闪长玢岩、辉石粗安玢岩和石英二长斑岩是大王山旋回晚期岩浆演化的产物。随着岩浆中铁镁矿物的不断晶出，分异程度逐渐增加， $(La/Yb)_N$ 也明显增大，各岩石的 $(La/Yb)_N$ 与分异指数D. I. 均呈正相关(表2)，重稀土在岩浆分异的早期发生分离，晚期轻稀土相对富集。说明岩浆分异过程可能以铁镁矿物分离结晶作用为主。由于斜长石的结晶分离，在晚期岩石中，不但

表2 各岩石的分异指数、标准矿物
(An)、 $(La/Yb)_N$ 和 Eu/Eu^* 值表

Table 2 The fraction indexes, normal minerals (An), and $(La/Yb)_N$ and Eu/Eu^* ratios

岩石名称	分异指数 (D. I.)	$(La/Yb)_N$	标准矿物 (An)	Eu/Eu^*
辉长闪长玢岩	35.7	6.82	28	0.91
辉石粗安玢岩	47.7	8.40	26	0.86
石英二长斑岩	70.8	9.60	11	0.80

斜长石的含量逐渐减少，而且它的An%含量也由辉长闪长玢岩中的49下降到石英二长斑岩中的23， Eu/Eu^* 亦从0.91下降到0.80。由表2可见标准矿物钙长石(An)与 Eu/Eu^* 成正相关，愈晚的岩石中An含量愈低，负Eu异常也愈明显。与我国东部其它地区的同期火山岩相比，虽然出现Eu亏损但明显程度不够，可能是由于本区早期岩浆分异过程中，斜长石的结晶分离并不显著所致。

娘娘山旋回碱性次火山岩与大王山旋回的钙碱性次火山岩的稀土配分有较明显的差异，前者稀土总量大($\Sigma REE=515.3ppm$)，后者小($\Sigma REE=142.4ppm$ 平均)； $(La/Yb)_N$ 前者为27.50，后者为6.82—9.60。表明在碱性岩浆演化的晚期阶段有稀土元素的高度富集。

2. 利用稀土元素讨论岩石成因

在幔源火山岩及其广泛分布的大洋玄武岩中，稀土元素的丰度都很低，La/Yb比值近似于球粒陨石，其球粒陨石标准化配分曲线大都呈水平展布或LREE部分略有上下，无负Eu异常^③。下部陆壳的平均稀土丰度

① I.A.尼科尔斯, K.L.哈里斯: 1980, 与安山质和玄武质液体共存的石榴石、单斜辉石和角闪石的实验上的稀土元素分配系数。

略有增高,轻稀土部分上翘,故 La/Yb 比值较球粒陨石为大,一般不出现负Eu异常。上部陆壳平均稀土丰度明显增高(183ppm),曲线坡度较陡, $La/Yb=13.6$,负Eu异常明显^①。由此可见,由上地幔经下部陆壳到上部陆壳,其稀土丰度和轻稀土含量将由低到高,负Eu异常将从无到有并逐渐增强。另外,由于大洋板块的俯冲,玄武岩洋壳在高温下重熔,其低熔组份所形成的安山质岩石中轻稀土亦明显增大,形成轻、重稀土元素的分馏。

本区次火山岩,重稀土丰度类似于幔源火山岩、大洋玄武岩和下部陆壳,但轻稀土丰度则有明显增高, $La/Yb=10.33-14.53$,且具负Eu异常。故推论,本区的火山杂岩,很可能是分熔的上地幔物质混入了部分在高温下重熔的大洋壳,受大陆地壳的同化—混染所形成的混合岩浆分离结晶的产物。

氧和锶同位素资料也充分证明了上述推论。我国东部中生代火山活动在时间上和空间上均与板块运动密切相关,根据火山岩岩石组合特点,可划分为三大火山岩区(北岩区、中岩区、南岩区),它们是同一板块运动在不同块质条件下的产物^[1]。长江下游地区中生代火山岩(包括宁芜地区)属中岩区火山岩组合。滁县、宁芜地区火山岩的 $\delta O^{18}\%$ 分别为+5.92和+10.37,繁昌、罗河和庐枞地区火山岩 Sr^{87}/Sr^{86} 初始比值为0.7053—0.7088,分别略高于上地幔衍杰岩浆的 $\delta O^{18}\%$ 值(+5.5—+7.0)和大洋区玄武岩 Sr^{87}/Sr^{86} 初始比值(0.7037 $\pm$ 0.001),这就表明岩浆源于上地幔,但受到陆壳物质的混染。

长江下游各火山岩地区的火山岩组合类同,其稀土配分模式也相似^{[1]②},但宁芜北段 $(La/Yb)_N$ 较其它地区小,曲线坡度较平缓,负Eu异常也不及其它地区明显(表3)。这表明它们均属幔源产物并受陆壳的混染,

表3 长江下游火山岩地区Eu/Eu*,
(La/Yb)_N对比表

Table 3 The Eu/Eu* and (La/Yb)_N
ratios in the various volcanic areas
of the lower reach of Changjiang
(Yangtze) river

火山岩地区	Eu/Eu*	(La/Yb) _N
宁芜北段(4)	$\frac{0.80-0.93}{0.88}$	$\frac{6.82-9.60}{7.93}$
漂水地区(4)	$\frac{0.73-0.91}{0.84}$	$\frac{6.91-13.83}{10.83}$
庐江地区(2)	$\frac{0.52-0.56}{0.54}$	$\frac{21.23-28.80}{25.02}$
滁县地区(2)	$\frac{0.74-0.86}{0.80}$	$\frac{16.43-21.82}{19.13}$

注:括号内数字为分析样品数;短横线上方是数据范围,下方是平均值。资料来源吴利仁等(1982),汪建明等(1983)。

但混染程度宁芜北段较其它地区弱,岩浆分异作用亦不及其它地区显著。

三、蚀变过程中稀土元素的迁移

区内与铁矿化和金矿化有关的蚀变主要是广泛发育的中期深色蚀变和晚期浅色蚀变。本区两期蚀变及四种不同的蚀变矿物组合列于表4,球粒陨石标准化稀土配分见图2。

蚀变岩石的稀土丰度与未蚀变岩石相比(表1、5),除钠长石—绿帘石—(绿泥石)—碳酸盐蚀变组合外,其它组合的蚀变岩,稀土丰度均有不同程度的下降,其稀土配分曲线随着蚀变的增强逐渐下移(图2)。这种现象主要受二个因素控制:1.蚀变气液自身的稀土丰度低,这是由于强烈的分离结晶作用,大量的稀土元素均结合在固相矿物中,使岩浆期后的气液中稀土元素强烈亏损;2.蚀变过程中,原岩中的矿物被交代分解,释放出的

① S.R. 泰勒:1979,大陆壳的化学成分及其演化——稀土元素证据。

② 汪建明等:1983,江苏金矿石英脉型金矿成矿问题的探讨。

表 4 蚀变岩石中的蚀变矿物组合表
Table 4 Altered mineral assemblages
in the altered rocks

矿化期	矿化带	地点	蚀变矿物组合
晚期 矿化蚀变	上部 浅色蚀变	烂山	石英—碳酸盐—绢云母—黄铁矿局 部伴有金矿化
		阴山	绿泥石—黄铁矿
中期 矿化蚀变	中部 深色蚀变	阴山	绿泥石—碳酸盐 伴有浸染状磁铁矿化
		阴山	钠长石—绿帘石—(绿泥石)—碳酸 盐, 伴有磁铁矿—磷灰石—(透辉 石) 三组合矿化

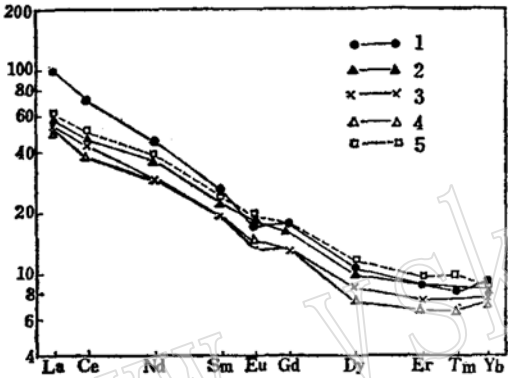


图 2 蚀变岩石球粒陨石标准化的稀土配分图

Fig. 2 Distribution diagram of chondritenormalized REE altered rocks

1—钠长石—绿帘石—(绿泥石)—碳酸盐蚀变岩; 2—绿泥石—碳酸盐蚀变岩; 3—石英—碳酸盐—绢云母—黄铁矿蚀变岩; 4—绿泥石—黄铁矿蚀变岩; 5—未蚀变辉长闪长玢岩

表 5 蚀变岩和未蚀变岩石中元素带进带出量与 ΣREE 、 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 和 Eu/Eu^* 比较表
Table 5 Comparison of element immigration and migration with ΣREE ,
 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ and Eu/Eu^* in altered rocks

岩 石	ΣREE (ppm)	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	Eu/Eu^*	Si ⁽¹⁾	K+Na	Ca	Mg	Fe ²⁺	Fe ³⁺
辉长闪长玢岩	132.1	6.82	0.91						
深色蚀变岩石	124.7	6.98	0.90	+20	+4	-68	-12	-13	+1
浅色蚀变岩石 ⁽²⁾	107.0	7.43	0.85	+59	+1	-88	-25	-1	+9

注 (1) 巴尔特法计算的蚀变岩石的阳离子数与未蚀变岩的比较值;
(2) 二个浅色蚀变岩样品的平均值

稀土元素未能被由蚀变形成的次生矿物所“捕获”, 使游离的稀土元素发生迁移^①。

在钠长石—绿帘石—(绿泥石)—碳酸盐组合的蚀变岩中, 伴有磁铁矿—磷灰石—(透辉石) 矿化。由于绿帘石、磷灰石晶格中允许大量的稀土元素, 特别是轻稀土元素进入, 所以使这种蚀变岩石稀土丰度增高 ($\Sigma\text{REE}=163.58\text{ppm}$), 并且 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 也增大 (11.7)。

由表 5 可见本区深色蚀变岩稀土丰度比浅色蚀变岩石高, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 略小于浅色蚀变岩, 与未蚀变的辉长闪长玢岩近似, 负 Eu 异常不明显。这是因为在深色蚀变过程中, 原岩中的矿物受交代分解 (主要是辉石、角闪石和斜长石), 基性组份 Ca、Fe、Mg 等有少量带出, Si、K、Na 有少量带出, 但主导作用还是这些元素间的重新组合。矿化蚀变所形成的绿帘石、绿泥石、磷灰石等都能较多地“捕获”原岩中的矿物分解释放出的稀土元素, 使稀土元素在新的物理化学环境下重新分配, 因此稀土元素没有发生明显的迁移。

在晚期浅色蚀变过程中, 气液活动增强, 大量的 Ca、Mg 被带出, Si、Fe、K 被带出, 形成石英、绢云母、黄铁矿等蚀变矿物。由于这些矿物对稀土元素的“捕获”能

① D.H.M. 奥尔德顿等 (郭永泉 1980 年译): 花岗岩蚀变过程中稀土元素的活性。

力差,大量稀土元素随同基性组份一起活化而被迁移出去。斜长石分解与Ca的大量带出,也促使 Eu^{3+} 与其它三价稀土元素发生明显的分离。因为镧系元素的迁移能力从La到Lu和Y逐渐增强,重稀土更易形成稳定的络合物而被带走^①,因此在晚期浅色蚀变岩中, ΣREE 减少, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 增大,负Eu异常增强。

四、小 结

综上所述,从稀土元素地球化学特征方面看,本区岩石和矿化蚀变的成因及其在矿化蚀变过程中稀土元素的活动性可得到如下信息:

1. 根据稀土配分模式的相似性,本区次火山岩是同源不同阶段的产物;

2. 随着岩浆的演化稀土元素也呈规律性的变化,轻稀土相对富集,负Eu异常增强;

3. 根据我国东部火山岩组合特征、稳定同位素资料和稀土元素的研究可推论:宁芜火山岩是上地幔和部分洋壳重熔并受大陆壳同化—混染的岩浆强烈活动的产物;

4. 在岩石矿化蚀变过程中,稀土元素是活动的。早期深色蚀变主要表现为稀土元素的再分配,没有明显迁移。晚期浅色蚀变过程中稀土的活动性增强,可能形成稳定络合物,有较显著的迁移。

本文经季寿元和刘昌实副教授审阅并提出宝贵意见,在此一并致谢。

主要参考文献

- [1] 吴利仁等: 1982, 中国东部中生代火山岩, 地质学报, Vol.56, No.3, 223—232页。
- [2] 黄蕴慧、周秀仲: 1982, 江苏铜井娘娘山碱性火山杂岩体中黧方石之正名—蓝方石, 岩矿测试, Vol.1, No.3, 25—30页。
- [3] C.J. Allegre & S.R. Hart, 1978, Trace elements in igneous petrology, p. 26—42, 95—111.

The Rare Earth Elements in some Sub-Volcanic and Altered rocks in North Nanjing-Wuhu area

Wang Jianming Chen Kemu Ning Renzu

Abstract

In North Nanjing-Wuhu area, the gabbrodiorite porphyrite, augite-trachyandesite porphyrite and the quartz-monzonite porphyry of Dawang Shan volcanic cycle together with the hauyne-trachyte porphyry of Niangniang Shan cycle are all the comagmatic products formed at various stages of magma event. All these rocks display light REE enriched patterns which plot parallel to each other. As a consequence of evolution of magma, the HREE are fractionated and concentrated in the minerals crystallized in the early stage, while the LREE are remained in the residue and concentrated in the latter formed rocks with increasing in negative Eu anomaly. It indicates that the magmatic differentiation is dominated by the fractional crystallization of the mafic minerals, while that of the plagioclase is quite mild in this area. In

accordance with the rock assemblages, the data of stable isotopes as well as the features of the REE patterns, it may be suggested that this rock series may have been derived from upper mantle with some portions of partially melted oceanic crust and contaminated by some continental crustal materials.

The REE are mobile during hydrothermal alteration. Although there is no significant variation in their total concentration in the process of So-called dark-colored alteration, they are migrated away in large amounts during the light-colored alteration, enlarging the $(La/Yb)_N$ ratio and negative Eu anomaly.