

塞尔维亚 Mali Krivelj 斑岩型铜矿床热液蚀变作用 及元素迁移规律*

谭 威¹, 曾育龙¹, 林明钟², 曾兴宝², 林荣添¹, 郭红乐¹

(1 中色紫金地质勘查(北京)有限责任公司, 北京 100012; 2 塞尔维亚紫金铜业有限公司, 福建 龙岩 364200)

摘要 位于特提斯成矿域西段塞尔维亚 Bor 成矿带内的 Mali Krivelj 铜矿床是一大型斑岩型矿床。为揭示该矿床热液蚀变作用过程及元素迁移规律, 文章对新鲜安山岩及不同蚀变带典型样品进行了微量元素分析及元素迁移质量平衡计算。研究结果表明, 绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带显示类似元素迁移规律, REE、Sr、Ba、Zr、Th、U、Ti、Co、Ni 等元素显示一定程度迁出, 而 Rb、Cs 等元素显示一定程度迁入, 绿泥石-绢云母化带发育大量磁铁矿, 而绢英岩化带则大量出现石英+绢云母+黄铁矿组合, 这表明随着流体的持续演化, 流体的还原性逐渐增强。青磐岩化带蚀变较弱, 其元素迁移程度较低。研究区 Cu 与 Cr、Rb、Ti/Sr、Rb/Ba、Cr/Zn 比值等具较好的正相关性, Cu 与 REE、Ba、Zn、Mn、Sr 等元素具有一定的负相关性, 表明该矿床全岩元素迁移规律在一定程度上也能作为地球化学勘查指标为寻找斑岩矿化中心提供依据。

关键词 斑岩型矿床; 热液蚀变作用; 元素迁移; Isocon 分析; Bor 成矿带

中图分类号: P595; P618.41

文献标志码: A

Hydrothermal alteration and elements migration features of Mali Krivelj porphyry copper deposit in Bor metallogenic belt, Serbia

TAN Wei¹, ZENG YuLong¹, LIN MingZhong², ZENG XingBao², LIN RongTian¹ and GUO HongLe¹
(1 Sino-Zijin Resources Ltd., Beijing 100012, China; 2 Serbia Zijin Copper Doo Bor, Longyan 364200, Fujian, China)

Abstract

The Mali Krivelj porphyry copper deposit is located in the Bor metallogenic belt in the western segment of the Tethyan metallogenic domain. Typical samples of fresh andesite and rocks in different alteration zones are collected for the trace element testing and element mass-balance calculation to research the hydrothermal alteration and elements migration during mineralization. The analytical results show that the phyllic zone and the chlorite-sericite alteration zone have similar elemental migration laws. Sr, Ba, Zr, Th, U, Ti, Co, Ni and REE elements emigrate in a certain degree, while Rb, Cs and other elements migrate in a certain degree, a large number of magnetite develops in the chlorite-sericite zone, while a large number of quartz + sericite + pyrite occur in the phyllic zone. All of these show that the fluid reducibility gradually increases with the continuous evolution of the fluid. The alteration in propylitic zone is weak, and the overall elemental migration is not high. Cu has a good positive correlation with Cr, Rb, Ti/Sr, Rb/Ba and Cr/Zn, and a certain degree of negative correlation with REE, Ba, Zn, Mn and Sr, which indicates that the whole rock element migration law of porphyry deposits can also be used as geochemical exploration indicators to a certain extent, and provides support for finding porphyry mineralization center.

* 本文得到紫金集团塞尔维亚波尔市 Mali Krivelj 铜矿补充勘查项目、塞尔维亚 Bor-Majdanpek 矿集区斑岩-浅成地温热液铜金多金属矿床成矿规律研究及靶区验证项目共同资助

第一作者简介 谭 威, 男, 1991 年生, 工程师, 主要从事矿产勘查、矿床学、矿床地球化学等工作。Email: weitan2589@163.com

收稿日期 2022-04-12; 改回日期 2023-10-30。张绮玲编辑。

Keywords: porphyry deposit, hydrothermal alteration, elements migration, isocon analysis, Bor metallogenetic belt

塞尔维亚 Bor 成矿带作为特提斯成矿域 Apuseni-Banat-Timok-SrednGORIE (简称 ABTS) 成矿带中重要的组成部分, 发育有 Majdanpek、Bor、Peki 等 3 处世界级铜金多金属矿床, New Cerovo、Mali Krivelj、Jama、Veliki Krivelj 等 20 余处大型、超大型铜金多金属矿床及百余处矿点 (Jelenković et al., 2016), 成因类型主要为斑岩型及高硫型浅成低温热液型铜金多金属矿床。Bor 成矿带具有百余年的勘查开发历史, 国内外学者对该区开展了大量的勘查、科研等工作, 取得了丰硕的成果, 但成果主要集中在区域地质特征、区域构造演化及区域找矿方面 (Kolb et al., 2013; Antonijević et al., 2014; Gallhofer et al., 2015; Jelenković et al., 2016; Knaak et al., 2016; Pačevski et al., 2016; Velojić et al., 2020; Klimentyeva et al., 2021)。而对矿田-矿床尺度的矿床地质特征、成矿规律、蚀变分带及其元素迁移等方面研究较为薄弱, 尤其是已发现但未开发的矿床相关研究资料更少, 其中 Mali Krivelj 矿床作为 Timok 成矿带近年来勘探发现的大型斑岩型矿床, 只在少量论述区域成矿的文章中简单涉及 (Vasković et al., 2010; Antonijević et al., 2014), 成矿特征研究不足, 严重制约了该区成矿规律研究及找矿勘查工作。

热液蚀变作用的实质是流体与围岩发生水岩反应, 流体-岩石反应过程的研究对揭示热液蚀变过程中元素迁移规律、分析热液蚀变机理、探讨热液演化、成矿元素活化迁移、沉淀机制等具有重要的意义 (Chinnasamy et al., 2013; Qiu et al., 2016; Smith et al., 2017)。在热液蚀变作用过程中, 主量元素的变化直接体现在岩石中矿物组合的变化, 而微量元素呈数量级增加或降低, 反映热液蚀变过程中的微观作用 (Whitbread et al., 2004)。稀土元素在地质和地球化学作用过程中整体活动特征, 具有很好的流体示踪价值, 其分馏特征能灵敏地反映热液蚀变作用的环境 (Hopf, 1993; Pingitore et al., 2014; Tan et al., 2021)。近几十年来, 国内外学者运用岩石地球化学手段 (Isocon 法) 来探讨矿床热液蚀变过程中蚀变矿物组合特征、元素组分的迁移规律 (Whitbread et al., 2004; Li et al., 2007; Guo et al., 2012; 王翠云等, 2012; 艾金彪等, 2013; 郭顺等, 2013; 李守奎等, 2021), 取得了一批研究成果。运用有效的岩石地球

化学手段定量分析热液蚀变作用过程中元素的相对变化, 有利于认识斑岩型铜矿床热液蚀变强度、元素迁移规律及其成矿作用过程。

本文通过系统地质填图、岩芯编录及镜下鉴定, 总结了 Mali Krivelj 矿床的地质特征, 探讨矿床中不同蚀变类型岩石的微量元素和稀土元素组成、分布特征和迁移规律, 旨在阐明矿化蚀变过程中元素的富集贫化规律, 从而为 Bor 成矿带基础地质研究的进一步深入及区域找矿研究提供数据。

1 区域地质背景

塞尔维亚 Timok 构造-岩浆岩带位于特提斯最西段的 ABTS 造山带中 (图 1a)。ABTS 长约 1500 km, 宽约 70 km, 从罗马尼亚 Apuseni 延伸至多瑙河, 继续向南经塞尔维亚东部 Timok 到保加利亚的 SrednGORIE。受阿拉伯板块与欧洲板块间大规模俯冲汇聚作用的影响, 在晚中生代-新生代, 特提斯西段经历了复杂的沟弧盆演化过程, 形成了多个俯冲带, 其中塞尔维亚东部的岩浆岩带主要形成于晚白垩世, 包括 TMC (Timok Magmatic Complex)、RKB (Ridanj-Krepoljin Belt) (Karamata et al., 1997) 杂岩带。

区内主干断裂主要为 NNW 向展布, 次为 NW 向及 NE 向。NNW 向断裂由东向西依次有 Porec 断裂, Krevilj 断裂及 Bor 断裂等, 该组断裂为区内主要控岩控矿构造, 不仅控制了带内主要地层、火山岩、侵入岩的展布, 还控制区内蚀变矿化带的分布, 部分矿床直接受控于 NNW 向断裂。区内 NW 向断裂并不明显, 但矿体的展布, 采空区的形态, 均显示出存在 NW 向断裂控制矿体的就位。区内的 NE-NNE 向断裂主要为成矿后的断裂, 在区域 NNW 向断裂长期右行作用下, 沿北东方向形成张裂, 形成北东向展布的中新世断陷盆地 (图 1b)。

区域地层总体可分为 Timok 杂岩带及其外部的 Timok 基底岩层, 上覆新生界地层 (Gallhofer et al., 2015)。中生代上白垩统中基性火山岩-火山碎屑岩主要分布在 Timok 杂岩体带中, 构成 Timok 杂岩带的主体 (图 1b)。Timok 地区仍缺乏统一的晚白垩世地层划分方案, 不同文献方案的差异很大。较系统

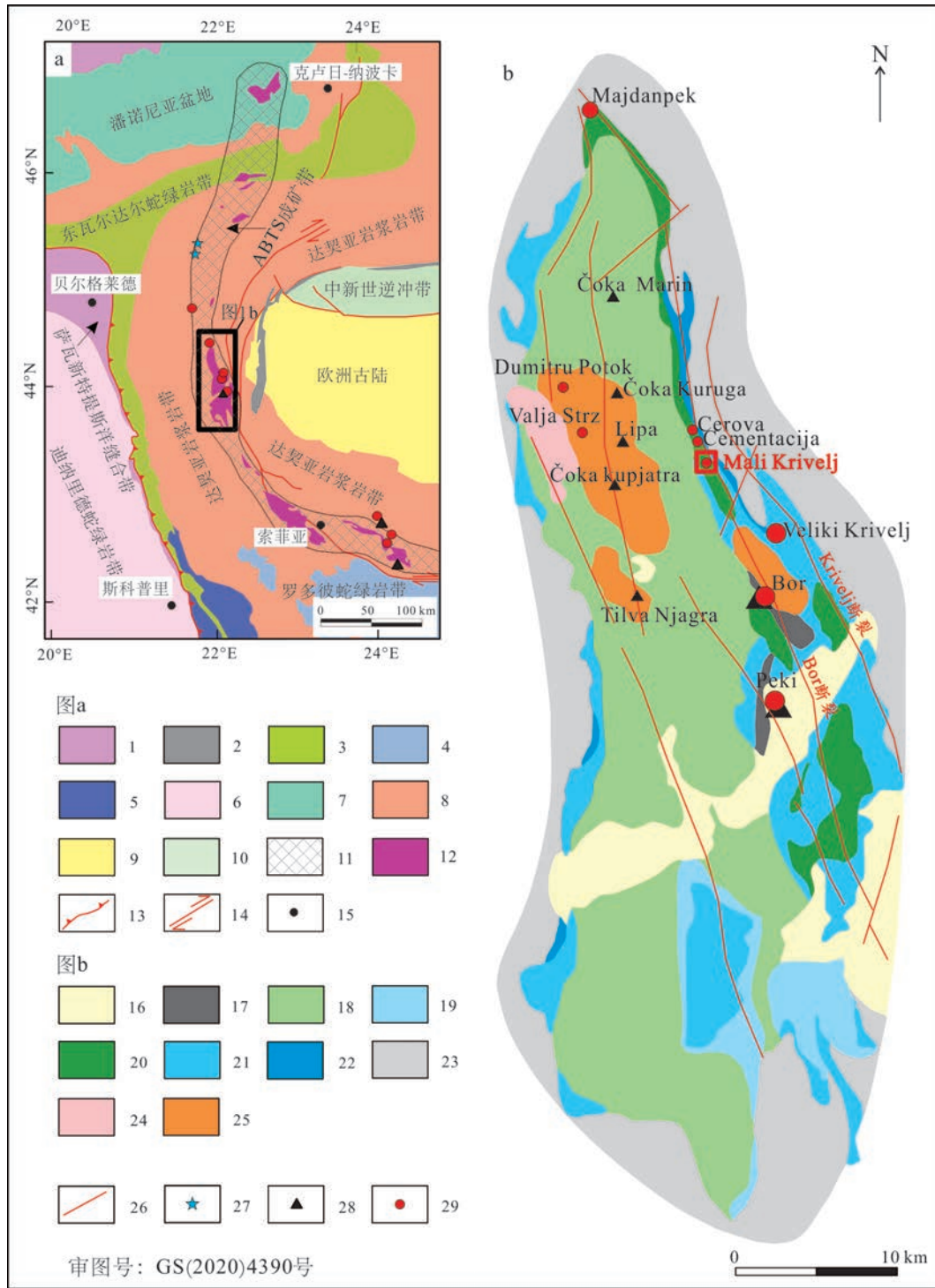


图1 特提斯构造-岩浆岩带西缘地质简图(a, 据Knaak et al., 2016修改)和Timok地区地质简图(b, 据Pačevski et al., 2016修改)
 1—萨瓦新特提斯缝合带; 2—阿尔卑斯-特提斯缝合带; 3—东瓦尔达尔蛇绿岩带; 4—罗多彼蛇绿岩带; 5—斯特兰贾及环罗多彼蛇绿岩带; 6—迪纳里德蛇绿岩带; 7—蒂萨岩岩浆岩带; 8—达契亚岩岩浆岩带; 9—欧洲古陆; 10—中新世逆冲带; 11—ABTS成矿带; 12—火山盆地; 13—主逆冲带; 14—主要走滑断层; 15—城市; 16—第四系沉积物; 17—上白垩统Bor组砾岩及砂岩; 18—上白垩统Wae组玄武安山岩; 19—上白垩统Ostrelj组细碎屑岩; 20—上白垩统Metovnica组安山岩; 21—上白垩统Krevilj组大理岩、灰岩; 22—上侏罗统一下白垩统灰岩; 23—基底地层; 24—晚白垩世花岗岩; 25—热液角砾岩带; 26—断层; 27—砂卡岩型矿床; 28—浅成低温热液型矿床; 29—斑岩型矿床
 Fig.1 Brief geological map of the Tethyan tectonic magmatic belt(a, modified after Knaak et al., 2016) and Brief geological map of the Timok region(b, modified after Pačevski et al., 2016)

1—Sava Neotethys suture; 2—Alpine Tethys suture; 3—Eastern Vardar ophiolites; 4—Rhodopes ophiolites; 5—Circum Rhodope and Strandzha ophiolites; 6—Dinarides ophiolites; 7—Tisza magmatic unit; 8—Dacia magmatic unit; 9—European foreland; 10—Miocene external thrust belt; 11—ABTS metallogenic belt; 12—Volcanics basin; 13—Major thrust; 14—Major strike-slip fault; 15—City; 16—Quaternary sediments; 17—Sandstone and conglomerate of Bor Formation in Upper Cretaceous; 18—Basaltic andesite of Wae Formation in Upper Cretaceous; 19—Fine grained clastic rock of Ostrelj formation in upper Cretaceous; 20—Andesite of Metovnica Formation in Upper Cretaceous; 21—Marble and limestone of Krevilj Formation in Upper Cretaceous; 22—Limestone in Upper Jurassic- Lower Cretaceous; 23—Basement; 24—Granite in Late Cretaceous; 25—Hydrothermal breccia zone; 26—Fault; 27—Skarn deposit; 28—Epithermal deposit; 29—Porphyry deposit

的地层分组研究见于 Ljubović-Obradović 等(2011), 将白垩系上部地层划分为4组,均以碎屑岩为主,未讨论火山岩; Antonijević 等(2014)也划分出4组,但与 Ljubović-Obradović 等(2011)差异较大。本文在前人研究基础上,将 Timok 地区晚白垩世地层由下至上划分为5个岩性组:① Krevilj 组(K_2k)为 Timok 盆地东部厚层安山岩之下的一套富钙质碎屑岩,地层下部为中厚层块状、条带状碳酸盐岩,含砂质、泥质,一般呈大理岩出现;② Metovnica 组(K_2m)分布于 Timok 盆地东部的晚白垩世厚层中性火山岩,多旋回,主要岩性为安山岩,安山质火山角砾岩、凝灰岩,其间分布多层富钙质细碎屑岩,为 Timok 盆地东部成矿带主要赋矿层位;③ Oštrej 组(K_2o)为 Metovnica 组火山活动与 Wae 组火山活动之间的沉积间断,岩性主要为厚层细碎屑沉积岩,其中夹少量细粒凝灰岩或沉凝灰岩,为一套滨浅海相细碎屑岩;④ Wae 组(K_2w)为广泛分布于 Timok 盆地中西部的一套玄武安山质火山岩,其火山岩厚度大,广泛发育强烈黏土化蚀变,伴随硅化,为 Timok 盆地西部成矿带主要赋矿层位;⑤ Bor 组(K_2b)分布于 Bor 一带,主要岩性包括砾岩、砂岩、泥岩,代表 Timok 火山作用的结束以及造山晚期的山间沉积。在 Timok 盆地东部外侧边缘分布晚侏罗世—早白垩世台型沉积建造,为一套台地沉积特征的稳定的碳酸盐岩及碎屑岩沉积物,代表 Timok 火山作用前的浅海相稳定沉积物。元古界的结晶基底广泛分布于 Timok 岩浆杂岩带以外的广大地区,主要为一套中级变质的片麻岩建造(图 1b)。

Timok 构造-岩浆岩带的岩浆作用持续了大约 10 Ma,介于上白垩统 Turonian 阶至 Campanian 阶之间(Clark et al., 2004; Kolb et al., 2013)。TMC 晚白垩世火山岩浆岩带属于 ABTS 白垩纪岩浆成矿带的东段,该钙碱性岩浆弧形成于新特提斯洋的俯冲、闭合过程(Knaak et al., 2016)。对应形成特提斯西段白垩纪—新近纪大范围的与晚白垩世火山岩、次火山岩相关的斑岩型铜金矿床-浅成低温热

液型金矿床-矽卡岩型铁、铅、锌、铜金矿床的成矿系列。

2 矿床地质特征

Mali Krivelj 矿床位于 Timok 火山盆地东部, Timok 火山岩盆地属于区域 NNW 向断裂右行形成的拉分盆地,断裂组合主要与盆地东缘的断裂活动有关。较大规模的断裂有 NNW 向、NW 向和 NEE 向 3 组,属同一应力作用在不同时期的产物。其中大规模火山活动及其相关的岩浆活动主要与 NNW 向断裂的活动有关,区内 NNW 向断裂系统以 Krevilj 为主断裂,主要分布于矿区东部,为 Veliki krivelj 矿床的控矿断裂,西侧发育一系列平行 NNW 向断裂,其中以 Bor 断裂为主,控制了区内 New Cerovo、Mali Krivelj、Jama 等矿床的蚀变矿化范围及产出特征。成矿后构造以位于 Bor 断裂西侧的张扭性正断层 F1 为主,将 MK 矿床分为 MK1 和 MK2 两个矿体(图 2、图 3)。

矿区地层展布与区域构造线一致,总体呈 NNW,出露的主要地层为 Bor 组(K_2b)碎屑岩、Oštrej 组(K_2o)细碎屑岩、Metovnica 组(K_2m)厚层中性火山岩、Krevilj 组(K_2k)富钙质碎屑岩及侏罗系灰岩(图 2)。在前人研究的基础上,结合对 Mali Krivelj 矿区进行的系统地质填图及地质剖面测量,本文将 Mali Krivelj 地区广泛出露的 Metovnica 组由下而上分为 2 个岩性段:第一岩性段(K_2m^1)岩性主要为黑云角闪安山岩、安山质火山角砾岩及凝灰岩,分布于矿区中东部, Bor 断裂以西,为矿区主要赋矿围岩,岩石特征主要为斜长石与角闪石斑晶大小基本一致或角闪石略大于斜长石,斜长石斑晶含量大于 20%,自形,粒径 1~3 mm;角闪石斑晶含量 5%~10%,粒径 1~4 mm;第二岩性段(K_2m^2)岩性主要为粗斑状角闪安山岩,火山角砾岩、凝灰岩,可见少量泥灰岩薄夹层,分布在矿区的西部,该岩性段整体蚀变较弱,为矿体的岩性边界。其岩石特征为出现角闪石

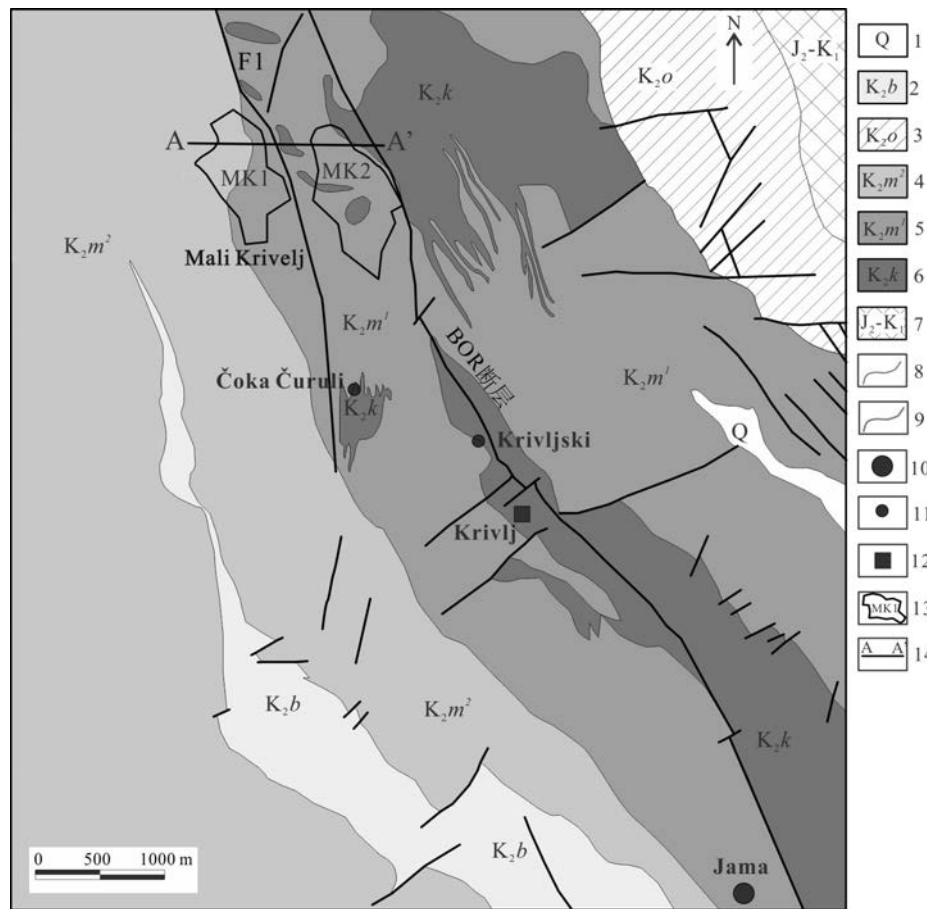


图2 Mali Krivelj矿区地质图(据 Marić., 1957 修测)

1—第四系沉积物;2—上白垩统 Bor 组砾岩及砂岩;3—上白垩统 Ostrelj 组细碎屑岩;4—上白垩统 Metovnica 组第二岩性段粗斑状角闪安山岩;5—上白垩统 Metovnica 组第一岩性段黑云角闪安山岩;6—上白垩统 Krevilj 组大理岩、灰岩;7—上侏罗统—下白垩统灰岩;8—地质界线;9—断层;10—铜矿床;11—铜矿点;12—石灰石矿;13—矿体及编号;14—剖面及编号

Fig.2 Geological map of Mali Krivelj deposit (revised after Marić., 1957)

1—Quaternary sediments;2—Sandstone and conglomerate of Upper Cretaceous Bor Formation;3—Fine grained clastic rock of Upper Cretaceous Ostrelj Formation;4—Coarse grained porphyritic hornblende andesite of First Member of Upper Cretaceous Metovnica Formation;5—Biotite hornblende andesite of second member of Upper Cretaceous Metovnica Formation;6—Marble and limestone of Upper Cretaceous Krevilj Formation;7—Limestone of Upper Jurassic-Lower Cretaceous;8—Geological boundary;9—Fault;10—Copper deposit;11—Copper ore occurrence;12—Limestone deposit;13—Orebody and its number;14—Section and its number

粗斑晶,斜长石斑晶含量 15%~20%,粒径 2~4 mm;角闪石斑晶含量 10%~15%,粒径 8~10 mm,少数大于 1.5 cm。Krevilj 组 (K_2k) 富钙质碎屑岩主要分布于 Bor 断裂以东, Bor 断裂及 F1 断裂之间主要呈透镜状产出,普遍具大理岩化。Ostrelj 组 (K_2o) 主要分布于矿区东北部,主要岩性为一套滨浅海相细碎屑岩。Bor 组 (K_2b) 主要分布于矿区西南部,毗邻 JAMA 矿区,俗称波尔砾岩 (Antonijević et al., 2014),此外,在矿区东北角还发育少量侏罗系碳酸盐岩(图 2,图 3)。

Mali Krivelj 矿区地表暂未揭露侵入岩,侵入岩

主要出露于深部,呈岩脉及不规则透镜状沿断裂侵位,整体倾向南西,岩性为闪长玢岩,其斑晶主要为角闪石及斜长石,普遍发育黄铁绢英岩化(图 4d)。

Mali Krivelj 矿床具有斑岩型铜矿典型的蚀变和分带特征,由内向外依次发育钾化带,绢英岩-绿泥石化带,绢英岩化带,青磐岩化带及大理岩化带(图 3)。在对蚀变矿物组合、矿物共生关系、脉体穿插关系等系统的岩相学研究的基础上,将 Mali Krivelj 斑岩铜矿蚀变矿化过程划分为钾硅酸盐阶段、青磐岩化阶段、绿泥石化-绢云母化阶段、黄铁绢英岩化阶段及碳酸盐化阶段 5 个热液蚀变阶段。

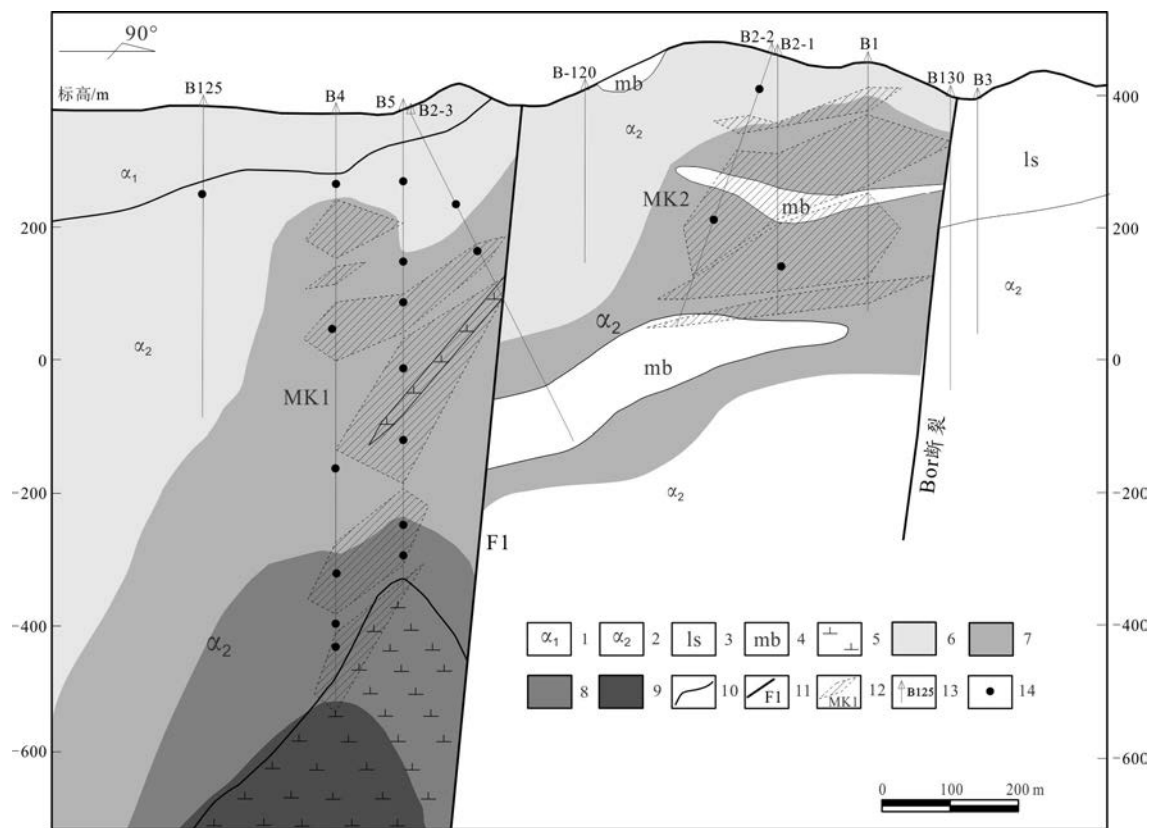


图3 Mali Krivelj 矿区 A-A' 典型剖面图(实测)

1—粗斑状角闪安山岩;2—黑云角闪安山岩;3—灰岩;4—大理岩;5—闪长玢岩;6—青磐岩化带;7—黄铁绢英岩化带;8—绿泥石-绢英岩化带;9—钾化带;10—地质界线;11—断层及编号;12—矿体及编号;13—钻孔及编号;14—采样位置

Fig.3 Brief geological section (A-A') through the Mali Krivelj deposit(measured)

1—Coarse grained porphyritic hornblende andesite; 2—Biotite hornblende andesite; 3—Limestone; 4—Marble; 5—Diorite porphyry; 6—Propylitic zone; 7—Phyllic zone; 8—Chlorite-phyllic zone; 9—Potassic zone; 10—Geological boundary; 11—Fault and its number; 12—Orebody and its number; 13—Drillholes and its number; 14—Sampling position

钾硅酸盐阶段:该阶段蚀变发生在成矿作用早期,蚀变矿物组合为钾长石+黑云母+磁铁矿。钾交代作用主要沿斜长石的边缘、解理和裂隙进行,蚀变形成的钾长石为肉红色及褐红色,多呈细粒肉红色分布于石英细脉的两侧,有时可见磁铁矿脉,硫化物矿物主要是黄铁矿、黄铜矿(图4g)。Mali Krivelj 矿床钾化带特征不明显,由于剥蚀水平低,仅少量孔深部局部见钾化,而MK1矿体900 m以下,绢英岩-绿泥石化及矿化并未尖灭,可能钻孔并未完全揭露到钾化带,其钾化带的范围现不明确。

青磐岩化阶段:该阶段蚀变稍晚于钾化阶段,分布于矿体外围安山岩中,钻孔及地表均广泛出露,但是总体蚀变较弱,岩石的原岩结构清晰可见,斜长石主要蚀变成绢云母,极少量的蚀变成次生石英;角闪石主要蚀变为绿泥石,绿帘石化则较弱,蚀变矿物组

合为绿泥石+黄铁矿+绢云母±方解石±石英±绿帘石,主要呈浸染状及团块状产出。局部可见零星黄铜矿化(图4b,图5e、f)。

绿泥石化-绢云母阶段:该阶段是蚀变矿化的过渡阶段,与黄铁绢英岩化带无明显界线,主要表现为安山岩中的斜长石发生强烈的水解,形成细粒鳞片状绢云母,并有细粒石英形成,钾化带生成的次生黑云母被绿泥石、金红石、钛铁矿所交代。角闪石发生强绿泥石化,局部地段绿泥石化强烈,形成绿泥石细脉和绿泥石团块;蚀变矿物组合为绢云母+绿泥石+石英(图4e、f,图5c、d),金属矿物有黄铜矿、黄铁矿及少量斑铜矿,主要呈浸染状分布或以石英-绢云母-绿泥石-硫化物、石英-绿泥石-碳酸盐-硫化物细脉、网脉形式分布,绢英岩-绿泥石化带与本区的富矿体有关(图6c、d)。

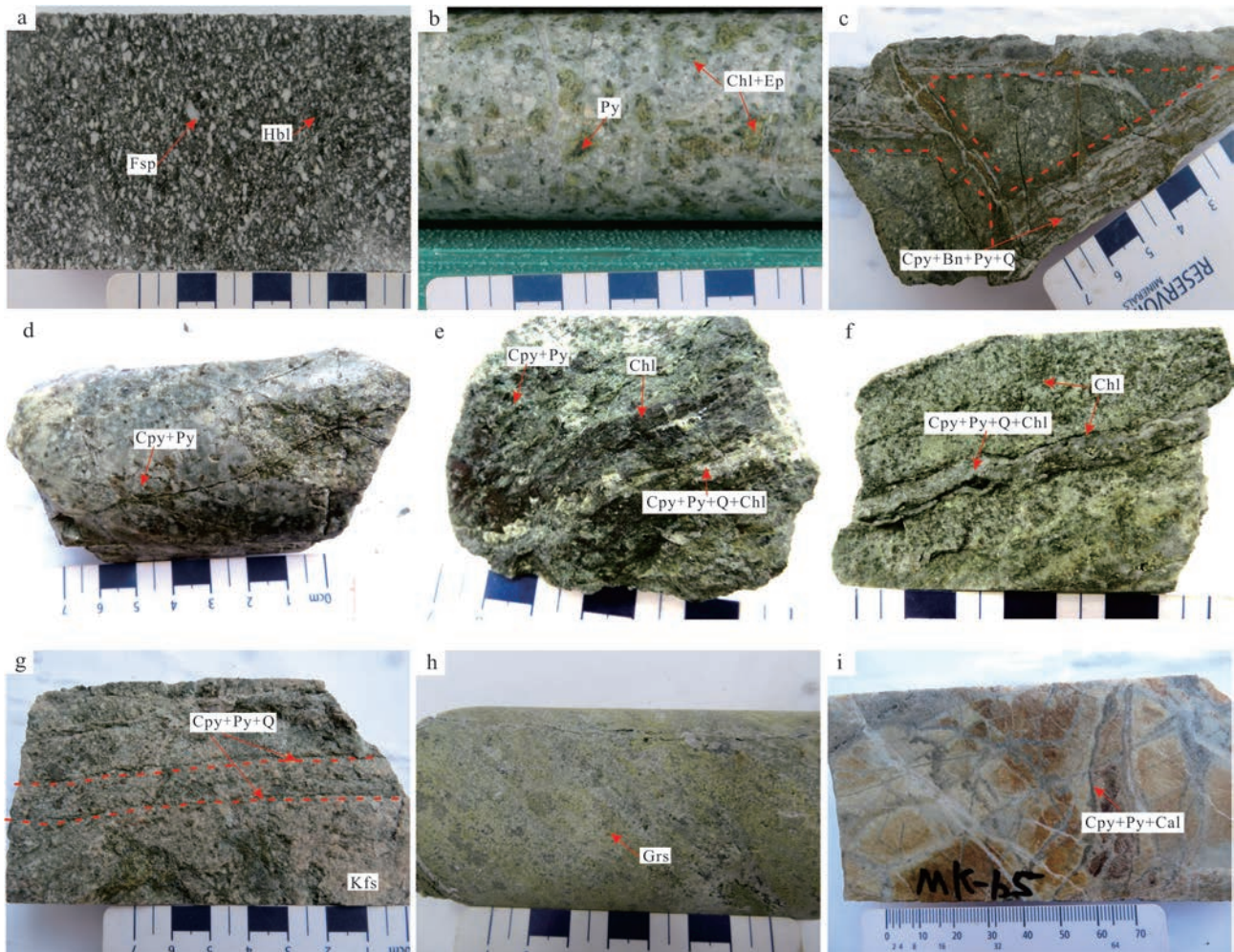


图4 Mali Krivelj 矿区不同蚀变带典型岩石照片

a. 新鲜黑云角闪安山岩; b. 青磐岩化安山岩; c. 黄铁绢英岩化安山岩中发育网脉状石英+黄铁矿+黄铜矿+斑铜矿脉; d. 黄铁绢英岩化闪长玢岩发育稠密浸染状绢云母化及硅化; e. 绿泥石-弱绢英岩化安山岩中发育浸染状及细脉状绿泥石化; f. 绿泥石-绢云母化安山岩中发育绿泥石+石英+黄铁矿+黄铜矿脉; g. 弱钾化安山岩中发育石英+黄铜矿+黄铁矿细脉; h. 矽卡岩化大理岩; i. 大理岩中发育网脉状方解石+黄铁矿+黄铜矿脉
Fsp—斜长石; Kfs—钾长石; Hbl—角闪石; Ep—绿帘石; Chl—绿泥石; Q—石英; Grs—钙铝榴石; Cal—方解石; Py—黄铁矿;
Cpy—黄铜矿; Bn—斑铜矿

Fig.4 Typical photos of volcanic rock in the Mali Krivelj deposit

a. Fresh biotite hornblende andesite; b. Andesite of phyllic alteration; c. The quartz+pyrite+chalcopyrite+bornite stockwork developed in andesite of phyllic alteration; d. Dense disseminated sericitization developed in andesite of phyllic alteration; e. Disseminated and veinlet chloritization developed in andesite of chlorite-weak phyllic alteration; f. Chlorite+quartz+pyrite+chalcopyrite veins developed in andesite of chlorite-phyllic alteration; g. Quartz+chalcopyrite+pyrite vein developed in andesite of weak potassic alteration; h. Skarn marble;

i. Calcite+pyrite+chalcopyrite stockwork developed in marble

FSP—Plagioclase; Kfs—Potassium feldspar; Hbl—Hornblende; Ep—Epidote; Chl—Chlorite; Q—Quartz; Grs—Grossularite; Cal—Calcite;

Py—Pyrite; Cpy—Chalcopyrite; Bn—Bornite

黄铁绢英岩化阶段:随着温度的降低,酸性流体与黑云角闪安山岩中的斜长石反应,斜长石强烈水解,导致大量绢云母和石英沉淀,形成稠密浸染状及网脉状绢英岩化,局部蚀变强烈形成绢英岩(图4c、d,图5a)。蚀变矿物组合为绢云母+石英+黄铁矿,金属矿物有黄铁矿、黄铜矿及少量斑铜矿,主要呈浸染

状分布或以石英-绢云母-硫化物细脉及网脉形式分布(图5b,图6a、b)。本区矿体主要发育于该蚀变带中,铜品位与网脉的密集程度相关,富矿体往往发育于强黄铁绢英岩化带中。而在该蚀变带边部安山岩中硅化及黄铁矿化减弱,局部见少量暗色矿物蚀变为绿泥石。

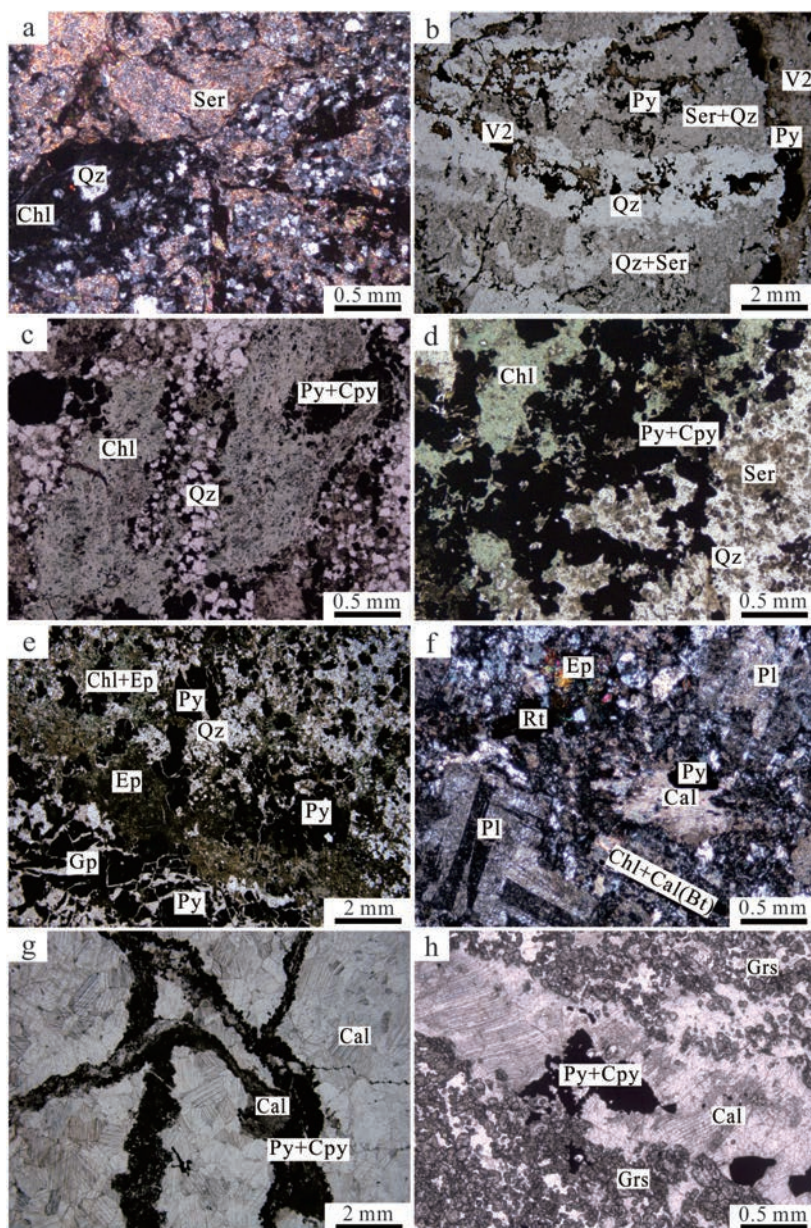


图 5 Mali Krivelj 矿区典型蚀变类型显微照片

a. 安山岩中斜长石基本被绢云母交代,发育稠密浸染状绢云母化及硅化,正交偏光; b. 安山岩中发育网脉状石英+硫化物脉及稠密浸染状硅化及绢云母化,单偏光; c. 安山岩中绿泥石化+石英+绢云母+黄铁矿+黄铜矿脉,单偏光; d. 安山岩中稠密浸染状绿泥石化、硅化、绢云母化、黄铁矿化、黄铜矿化,单偏光; e. 安山岩中发育脉状绿帘石+绿泥石+黄铁矿,单偏光; f. 安山岩中角闪石绿帘石化、绿泥石化,局部析出金红石,正交偏光; g. 大理岩中网脉状黄铁矿+黄铜矿化+方解石化,单偏光; h. 矽卡岩化大理岩中发育稠密浸染状钙铝榴石及脉状方解石+黄铁矿+黄铜矿,单偏光

Ep—绿帘石; Chl—绿泥石; Qz—石英; Grs—钙铝榴石; Cal—方解石; Rt—金红石; Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿; Gp—石膏; Ser—绢云母;
V1—早阶段石英脉; V2—晚阶段绿泥石-黄铁矿-黄铜矿脉

Fig.5 Typical microphotographs of alteration in the Mali Krivelj deposit

a. Plagioclase in andesite is basically metasomatized by sericite, with dense disseminated sericitization and silicification, cross-polarized light; b. Quartz+sulfide stockwork and dense disseminated silicification and sericitization developed in andesite, plane polarized; c. Chlorite+quartz+sericite+pyrite+chalcopyrite vein in andesite, plane polarized; d. Dense disseminated chloritization, silicification, sericitization, pyritization, chalcopyrite in andesite, plane polarized; e. Epidote+chlorite+pyrite vein developed in andesite, plane polarized; f. Hornblende in andesite is metasomatized by epidote and chlorite, locally separated rutile, cross polarized; g. Network vein pyrite+chalcopyrite+calcite in marble, plane polarized; h. Dense disseminated grossularite and calcite+pyrite+chalcopyrite vein developed in skarn marble, plane polarized
Ep—Epidote; Chl—Chlorite; Qz—Quartz; Grs—Grossularite; Cal—Calcite; Rt—Rutile; Py—Pyrite; Cpy—Chalcopyrite; Gp—Gypsum;
Ser—Sericite; V1—Quartz vien of the early stage; V2—Chlorite-pyrite-chalcopyrite vien of the late stage

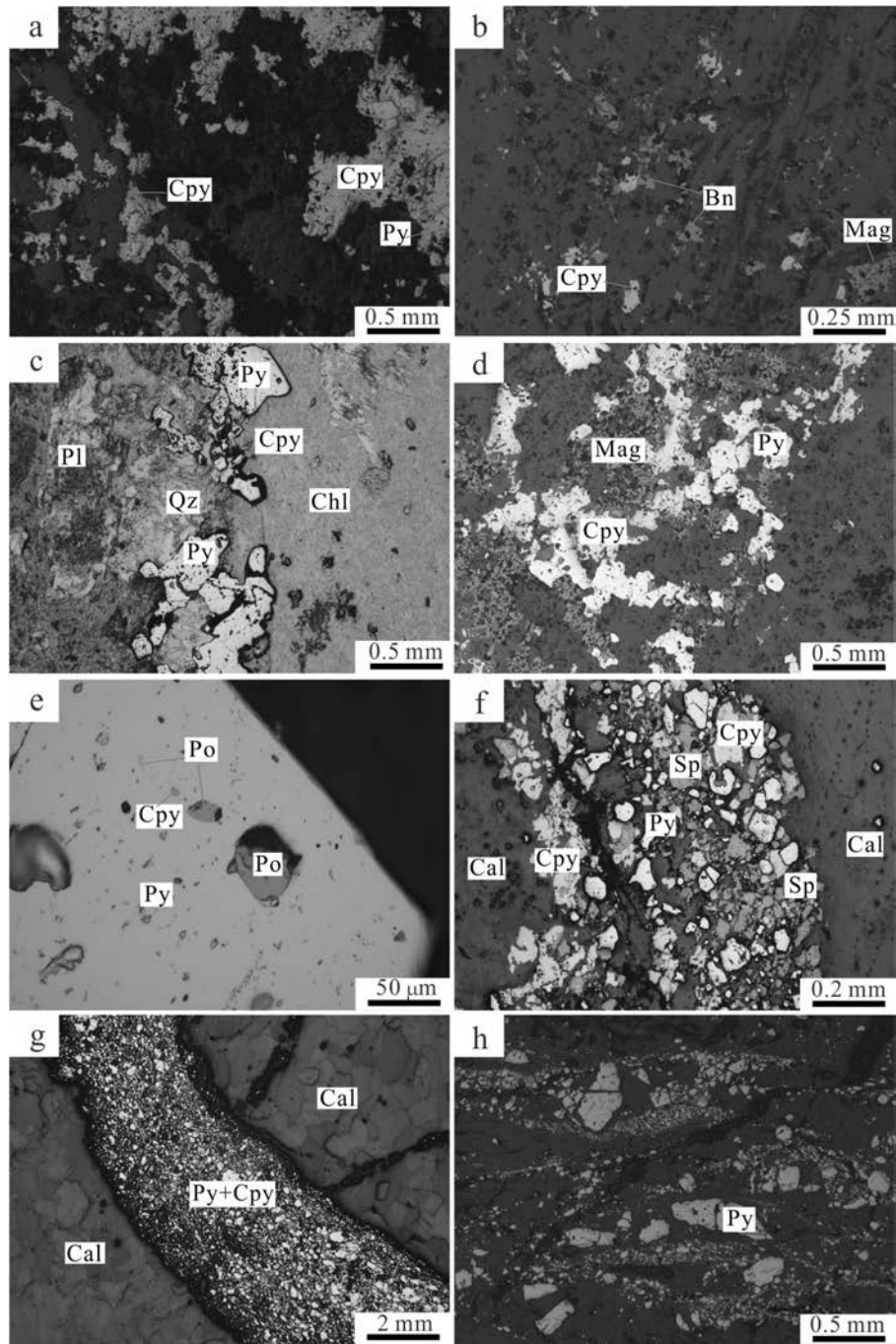


图6 Mali Krivelj矿区典型矿化类型显微照片

a. 安山岩中黄铜矿包裹黄铁矿颗粒; b. 安山岩中黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿共生; c. 安山岩中黄铁矿与黄铜矿分布绿泥石+石英脉两侧; d. 安山岩中黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿共生; e. 黄铁矿中出溶黄铜矿及磁黄铁矿颗粒; f. 大理岩中脉状黄铁矿+黄铜矿化+闪锌矿; g. 大理岩网状黄铁矿+黄铜矿; h. 安山岩中黄铁矿受剪切作用变形

Py—黄铁矿; Cpy—黄铜矿; Bn—斑铜矿; Sp—闪锌矿; Po—磁黄铁矿; Cal—方解石; Chl—绿泥石; Mag—磁铁矿

Fig.6 Typical microphotographs of mineralization in the Mali Krivelj deposit

a. Pyrite is wrapped by chalcopyrite in andesite; b. Pyrite, chalcopyrite and bornite coexist in andesite; c. Pyrite and chalcopyrite are distributed on both sides of chlorite+quartz veins in andesite; d. Pyrite, chalcopyrite and magnetite coexist in andesite; e. Chalcopyrite and pyrrhotite dissolved in pyrite; f. Pyrite+chalcopyrite+sphalerite vein in marble; g. Pyrite+chalcopyrite stockwork in marble; h. Pyrite in andesite is deformed by shear

Py—Pyrite; Cpy—Chalcopyrite; Bn—Bornite; Sp—Sphalerite; Po—Pyrrhotite; Cal—Calcite; Chl—Chlorite; Mag—Magnetite

碳酸盐化阶段:该阶段蚀变发生在成矿作用晚期。主要表现为产于早期热接触变质形成的大理岩中细网脉状黄铜矿+黄铁矿+石英+方解石脉,局部可见少量方铅矿及闪锌矿(图4i,图5g,图6f、g),为MK2矿体低品位铜矿石赋矿围岩。局部可见弱类矽卡岩化,以钙铝榴石发育为主要特征(图4h,图5h),在大理岩中以10 cm至2 m不等的脉状产出,无矿化。该蚀变带夹持于F1断裂及Bor断裂之间,在地表呈透镜状产出,剖面上主要呈层状产出,临近F1断裂大理岩铜矿化较弱,与MK1矿体之间存在100~300 m无矿带。

Mali Krivelj 矿床矿化域整体走向NW,倾向SW,沿走向延伸最高可达1300 m,沿倾向延伸最高可达650 m,最大埋深900 m且未穿过矿化域,该矿床具有规模大但品位低的特征,其矿体主要赋存于围岩安山岩中,与德兴斑岩铜矿类似(王国光等,2019),这是由于NW向区域断裂的长期活动导致了火山岩地层发育大量节理裂隙,成矿流体沿着围岩裂隙大量逃逸,在外围弱绢英岩化带形成大范围的低品位铜矿石。

3 样品采集分析及地球化学特征

3.1 采样及分析测试方法

本次研究对Mali Krivelj 矿区地表露头及钻孔岩芯进行详细的地质观察和编录,系统采集了不同蚀变带典型岩矿石,并通过岩相学研究,划分成矿期次。每个蚀变带选择5~13块典型样品,与斑岩矿化有关岩石主要为本区主要赋矿围岩黑云角闪安山岩(K_2m^1),共选择36件样品进行测试分析,测试样品类型主要有黑云角闪安山岩、青磐岩化安山岩、黄铁绢英岩化安山岩、绢英岩-绿泥石化安山岩,部分采样位置如图3所示。

稀土元素、微量元素测试均在北爱尔兰澳实(ALS)实验室完成,岩石样品破碎后缩分出300 g,研磨至200目进行化学分析,溶样采用四酸(HCl、HNO₃、HF和HClO₄)溶解法。分析方法采用等离子体质谱法(ICP-MS),若部分元素含量超过ICP-MS分析上限,再采用等离子光谱法(ICP-AES)或原子吸收光谱法(AAS)测试,分析精度和准确度一般优于5%。

3.2 测试结果及地球化学特征

Mali Krivelj 矿区典型岩矿石微量元素和稀土

元素组成测试结果及相关参数列于表1。未蚀变安山岩稀土元素总量(ΣREE)为 $74.92 \times 10^{-6} \sim 86.82 \times 10^{-6}$,平均为 79.31×10^{-6} ;在球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线图(图7)上,均具有轻稀土元素富集的(LREE/HREE=5.85~6.72)右倾特征, $(La/Yb)_N=5.87 \sim 6.26$,反映轻重稀土元素分馏程度不高。 δEu 为0.91~0.99,无明显Eu异常, δCe 为1.00~1.04,无明显Ce负异常。在微量元素组成上,具有高 $w(Sr)$ ($623.8 \times 10^{-6} \sim 818.8 \times 10^{-6}$),低 $w(Y)$ ($14.6 \times 10^{-6} \sim 17.1 \times 10^{-6}$)、低 $w(Yb)$ ($1.6 \times 10^{-6} \sim 1.8 \times 10^{-6}$)特征;在原始地幔标准化的微量元素蛛网图(图8)上,富集Rb、Ba、Sr、Pb等大离子亲石元素,亏损Nb、Ti、P、Zr等高场强元素。

青磐岩化安山岩稀土元素总量($\Sigma REE=77.37 \times 10^{-6} \sim 109.39 \times 10^{-6}$)明显较黄铁绢英岩化安山岩($\Sigma REE=17.55 \times 10^{-6} \sim 50.23 \times 10^{-6}$)及绿泥石化-绢英岩化安山岩的稀土元素总量($\Sigma REE=23.15 \times 10^{-6} \sim 40.02 \times 10^{-6}$)高;在球粒陨石标准化的稀土元素配分曲线图(图7)上,均具有轻稀土元素富集的右倾特征,且轻重稀土元素分馏程度不高。青磐岩化安山岩 δEu 为0.95~1.02,无明显Eu异常, δCe 为0.97~1.34,具弱正Ce异常。黄铁绢英岩化安山岩 δEu 为0.81~1.12, Eu具从弱负异常到弱正异常变化的特征, δCe 为0.82~1.06,无明显Ce异常。绿泥石化绢英岩化安山岩 δEu 为0.87~1.16, Eu具从弱负异常到弱正异常变化

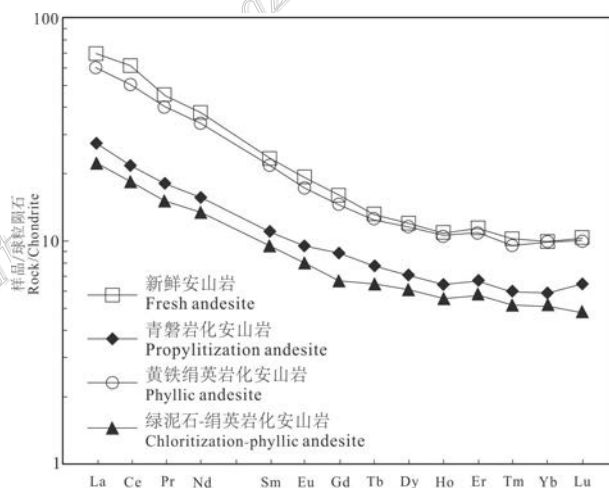


图7 Mali Krivelj 矿区不同蚀变带球粒陨石标准化稀土元素配分模式图(标准化依据 Sun et al.,1989)

Fig.7 Chondrite-normalized REE patterns of rocks from each alteration zone in the Mali Krivelj deposit (standardized data after Sun et al.,1989)

表1 Mali Krivelj 矿区典型岩石微量元素及稀土元素($w(B)/10^{-6}$)组成Table 1 REE and trace elements compositions($w(B)/10^{-6}$) of typical rocks in the Mali Krivelj deposit

组分	新鲜安山岩 ($n=5$)	青磐岩化安山岩 ($n=6$)	黄铁绢英岩化安山岩 ($n=12$)	绿泥石~绢云母化安山岩 ($n=13$)
Li	2.3~3.8(3.06)	2.7~5.6(3.77)	2.6~9.0(5.02)	2.43~4.50(3.39)
Be	0.80~0.97(0.91)	1.0~1.7(1.32)	0.47~0.61(0.51)	0.33~0.71(0.50)
P	798.7~927.4(850.08)	766.3~1518.1(850.1)	293.7~474.3(395.26)	189.92~402.04(309.78)
Sc	15.1~17.1(16.10)	14.1~18.7(15.63)	13.12~15.94(14.64)	11.28~15.19(13.16)
Ti	3143.7~3780.3(3500.7)	3072.8~3656.7(3258.7)	1899.24~2484.9(2143.3)	1749.61~2458.94(2114.6)
V	174.6~200.6(189.56)	154.4~262.0(210.73)	131.49~229.20(173.42)	135.06~198.66(159.87)
Cr	49.6~90.7(71.56)	160.3~169.5(182.27)	168.91~283.56(212.05)	112.79~302.31(221.07)
Mn	710.6~966.6(842.58)	482.5~1084.9(706.27)	144.10~546.36(318.80)	182.83~440.96(255.21)
Co	16.1~22.5(19.48)	12.9~31.5(22.17)	9.45~15.17(11.13)	7.96~12.48(10.86)
Ni	12.6~33.6(25.48)	14.4~55.0(30.7)	0.79~6.30(4.70)	4.28~7.61(6.17)
Zn	65.4~110.1(84.32)	45.2~174.5(110.25)	23.45~125.59(43.64)	20.59~51.55(28.50)
Ga	16.1~17.7(16.8)	15.9~17.3(16.68)	13.81~19.36(15.40)	11.65~16.01(13.83)
As	1.7~2.7(2.12)	1.1~5.0(1.6)	2.10~25.40(7.45)	1.57~3.03(2.23)
Rb	15.6~18.9(15.64)	13.6~29.5(20.93)	8.40~52.67(24.73)	14.56~51.87(23.82)
Sr	623.8~818.8(709.9)	560.9~994.3(849.87)	160.0~728.41(416.29)	180.88~494.65(340.44)
Y	14.6~17.1(15.5)	14.8~18.0(16.08)	5.20~12.91(9.43)	6.36~9.67(8.28)
Zr	33.8~42.3(38.42)	43.7~55.5(50.07)	4.4~13.3(10.11)	7.00~12.54(9.89)
Nb	2.9~4.1(3.6)	2.0~3.9(2.89)	1.90~3.39(2.51)	1.94~3.37(2.61)
Mo	0.73~1.60(0.81)	1.3~3.1(2.13)	0.81~9.15(3.40)	1.89~8.57(2.92)
Cs	0.23~0.32(0.30)	0.28~0.59(0.37)	0.16~0.79(0.48)	0.26~0.64(0.36)
Ba	185.1~254.2(211.36)	148.6~357.8(245.45)	70.0~318.9(166.52)	78.55~199.27(116.43)
La	13.1~15.7(14.08)	14.2~18.5(16.18)	2.44~9.75(6.50)	4.0~6.31(5.23)
Ce	28.4~34.1(30.46)	28.7~50.5(37.10)	4.80~18.09(13.24)	7.79~14.89(11.19)
Pr	3.6~4.1(3.78)	3.7~4.7(4.23)	0.86~2.25(1.69)	1.04~1.81(1.45)
Nd	14.8~17.2(15.72)	15.3~19.3(17.45)	3.90~9.42(7.24)	4.47~7.74(6.27)
Sm	3.2~3.5(3.34)	3.1~3.9(3.55)	0.98~2.08(1.66)	1.00~1.89(1.45)
Eu	0.98~1.00(0.99)	1.0~1.2(1.12)	0.35~0.71(0.55)	0.34~0.54(0.46)
Gd	2.9~3.1(3.0)	3.1~3.9(3.25)	1.00~2.44(1.80)	0.94~1.67(1.37)
Tb	0.45~0.50(0.47)	0.44~0.54(0.49)	0.18~0.37(0.29)	0.16~0.34(0.24)
Dy	2.8~3.1(2.92)	2.8~3.3(3.03)	1.20~2.34(1.77)	1.08~1.84(1.52)
Ho	0.58~0.64(0.60)	0.54~0.70(0.61)	0.29~0.96(0.53)	0.23~0.38(0.31)
Er	1.7~1.9(1.78)	1.70~2.10(1.87)	0.72~1.43(1.10)	0.67~1.20(0.95)
Tm	0.23~0.26(0.24)	0.23~0.30(0.26)	0.10~0.20(0.15)	0.10~0.17(0.13)
Yb	1.6~1.8(1.68)	1.50~1.90(1.68)	0.68~1.32(1.00)	0.64~1.08(0.87)
Lu	0.24~0.27(0.25)	0.24~0.30(0.26)	0.10~0.20(0.16)	0.09~0.15(0.12)
W	0.65~0.87(0.75)	0.65~2.30(1.39)	0.53~2.05(0.35)	0.55~0.81(0.33)
Pb	1.3~9.0(3.32)	2.3~7.7(4.53)	2.3~15.49(6.02)	2.40~14.28(4.39)
Th	2.7~3.2(2.96)	2.8~3.9(3.33)	0.68~1.74(1.40)	0.95~1.55(1.28)
S	0.69~2.47(1.55)	0.2~3.89(2.49)	0.96~4.98(2.72)	0.74~3.49(2.02)
Cu	0.01~0.031(0.22)	0.007~0.085(0.22)	0.10~1.10(0.47)	0.41~0.99(0.62)
Sn	0.98~1.35(1.23)	0.67~2.00(1.13)	0.58~1.30(0.81)	0.59~2.25(1.19)
U	0.9~1.1(1.02)	1.1~1.4(1.27)	0.12~0.44(0.29)	0.18~0.39(0.28)
Ti/Sr	4.57~5.58(4.96)	3.16~5.81(3.98)	2.87~12.06(6.21)	3.83~11.13(6.69)
Rb/Ba	0.06~0.10(0.08)	0.04~0.20(0.10)	0.11~0.18(0.14)	0.17~0.29(0.20)
Cr/Zn	0.66~1.01(0.85)	1.22~3.55(1.97)	1.88~10.94(5.83)	2.73~14.68(8.31)
Σ REE	74.92~86.82(79.31)	77.37~109.39(91.09)	17.55~50.23(37.52)	23.15~40.02(31.53)
LREE	64.29~75.58(68.37)	66.00~97.30(79.63)	13.29~41.86(30.89)	19.24~33.57(26.03)
HREE	10.60~11.47(10.94)	10.55~12.09(11.45)	4.26~8.79(6.63)	3.91~6.73(5.51)
LREE/HREE	5.85~6.72(6.25)	5.80~8.29(6.96)	3.12~5.36(4.56)	3.71~5.26(4.74)
La_N/Yb_N	5.87~6.26(6.01)	5.66~7.98(6.94)	2.53~5.88(4.48)	3.38~5.24(4.33)
δEu	0.91~0.99(0.96)	0.95~1.02(1.01)	0.81~1.12(0.99)	0.87~1.16(1.00)
δCe	1.00~1.04(1.02)	0.97~1.34(1.09)	0.82~1.06(0.97)	0.81~1.10(0.99)

注: n 为样品数量,括号中为平均值,比值单位为1。

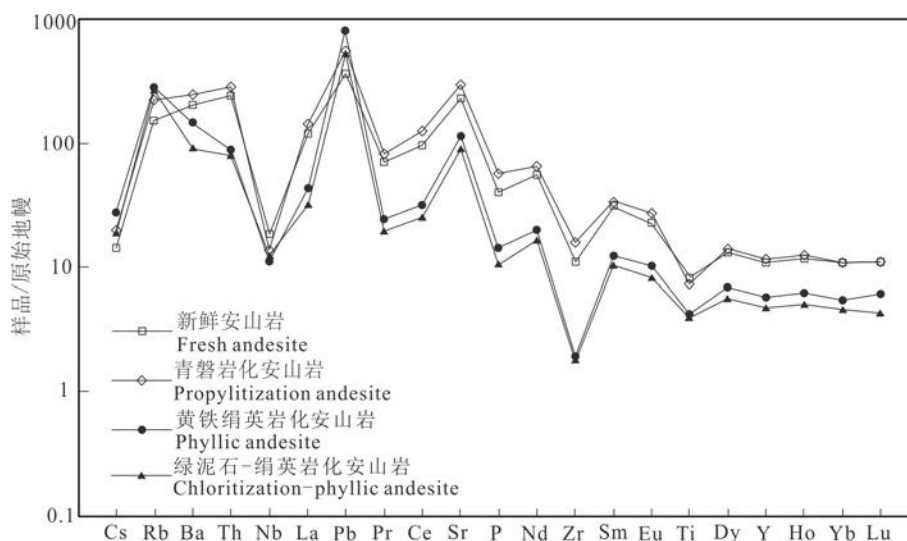


图 8 Mali Krivelj 矿区不同蚀变带原始地幔标准化微量元素蛛网图(标准化数据据 Sun et al.,1989)

Fig.8 Primitive mantle normalized trace element spider diagrams of rocks from each alteration zone in the Mali Krivelj deposit (standardized data after Sun et al.,1989)

的特征, δCe 为 0.81~1.10, 具有从弱负异常到弱正异常变化的特征(图 7)。在微量元素组成上, 青磐岩化安山岩, 黄铁绢英岩化安山岩, 绿泥石化-绢英岩化安山岩具有类似具从弱负异常到弱正异常变化的特征, 均具有高 Sr 低 Y 低 Yb 的特征; 在原始地幔标准化的微量元素蛛网图(图 8)上, 均富集 Rb、Ba、Sr 等大离子亲石元素, 亏损 Nb、Ti、P、Zr 等高场强元素。

3.3 元素质量迁移

为了定量地获得地质体系在开放过程中任意组分迁入迁出的真实情况, 进一步了解该过程中样品整体质量和体积的变化。Gresens(1967)推导出著名的 Gresens 公式并建立了相应的图解方法, 奠定了质

量平衡计算研究的基础。在此基础上, Grant(1986)提出了一个更加简便和直观的 Isocon 质量平衡图解分析方法, 该方法适用于两个样品之间物质迁移计算。Guo(2009)在 Grant(1986)建立的 Isocon 图解基础上, 建立了标准化 Isocon 图解法, 可实现多样品在一个 Isocon 图解中进行质量平衡分析。Grant(1986)建立的热液蚀变过程中组分-质量变化关系可用以下公式表达:

$$C_m^A = M^0/M^A(C_m^0 + \Delta C_m^{0-A}) \tag{1}$$

假如某组分 i 在地质体系开放过程中为不活动组分, 则有 $\Delta C_i^{0-A} = 0$, 那么公式(1)就变为

$$C_i^A = C_i^0(M^0/M^A) \tag{2}$$

表 2 Mali Krivelj 矿区典型岩矿石微量元素定量迁移结果

Table 2 Quantitative mass-balance calculation results of the typical rocks in the Mali Krivelj deposit

岩矿石	Li	Be	P	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Zn	Ga
青磐岩化安山岩	26.49%	49.56%	34.32%	-4.13%	14.48%	162.28%	-13.68%	17.17%	24.07%	34.66%	2.27%
黄铁绢英岩化安山岩	79.82%	-38.45%	-48.87%	-32.68%	0.59%	225.81%	-58.40%	-37.18%	-79.71%	-43.09%	0.77%
绿泥石-绢云母化安山岩	35.07%	-32.54%	-55.42%	-26.11%	3.16%	277.87%	-62.95%	-31.82%	-70.38%	-58.65%	0.74%
岩矿石	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba	W	Pb
青磐岩化安山岩	-21.54%	37.90%	23.29%	6.63%	34.22%	-17.52%	171.80%	29.60%	19.59%	92.18%	40.76%
黄铁绢英岩化安山岩	290.05%	73.91%	-35.52%	-33.26%	-71.05%	-23.21%	362.40%	78.22%	-13.37%	-48.70%	99.75%
绿泥石-绢云母化安山岩	29.76%	86.34%	-41.34%	-34.80%	-68.50%	-11.47%	342.35%	48.44%	-32.62%	-51.23%	61.97%
岩矿石	Th	S	Cu	Sn	U	ΣREE	LREE	HREE	Ti/Sr	Rb/Ba	Cr/Zn
青磐岩化安山岩	15.71%	65.91%	463.84%	-5.13%	26.44%	18.24%	19.91%	7.80%	-17.36%	28.73%	138.68%
黄铁绢英岩化安山岩	-48.20%	93.97%	5031.47%	-27.17%	-68.91%	-48.00%	-50.34%	-33.38%	37.67%	92.43%	654.20%
绿泥石-绢云母化安山岩	-47.06%	59.34%	7493.63%	12.84%	-66.80%	-51.38%	-53.45%	-38.44%	64.99%	205.82%	1095.92%

在平面图 C^0-C^A 上,方程(2)表现为一条经过原点的斜率为 M^0/M^A 的直线“Isocon”,含义为落在这条线上的所有组分质量没有发生迁移。

Guo(2009)建立的标准化 Isocon 图解法的基本思路为:①将所有交代样品与未交代样品所建立的多个 Isocon 调整成同一条 Isocon;②按照 Isocon 调整的比例来调整对应的活动组分成分。标准化组分-质量变化关系可用以下公式表达:

$$C_m^B = M^0/M^A(C_m^0 + \Delta C_m^{0-B}) \quad (3)$$

质量平衡定量计算的元素迁入/迁出程度则由下式计算获得:

$$\Delta C_m^{0-A}/C_m^0 = (C_m^A/C_m^0) \cdot (C_i^0/C_i^A) - 1 \quad (4)$$

公式(1)、(2)、(3)、(4)中:假设 O、A、B 是一套成分连续变化的样品,O 代表体系开放前样品,样品 A 由样品 O 交代产生,样品 B 由样品 A 进一步交代产生。i 为不活动组分,m 为活动组分, M^0 、 M^A 为样品 O、A 的质量, C_i^0 、 C_m^0 为样品 O 中组分 i、m 的含量, C_m^B 为样品 B 中组分 m 的标准化值, ΔC_m^{0-A} 、 ΔC_m^{0-B} 为样品 O 向样品 A、B 转变后 m 浓度变化值。

在整个质量平衡计算过程当中,除了不活动组分需要独立判断外,其他所有步骤都经过了严格的数学推导。因此,确定不活动组分是否合理,决定了质量平衡计算结果的可信程度(Guo et al., 2009; 郭顺等, 2013)。Grant(2005)在综合评估了各种确定体系中不活动组分的方法之后,认为最有效的方法是根据实际所研究的地质过程选取最不活动组分作为参照组分,并计算其他组分相对于该组分的迁移情况。Sc 为典型高场强元素通常呈正三价且在大部分风化和热液蚀变环境下仍然不易迁移(Williams et al., 2018),且系统镜下鉴定未发现富 Sc 稀土元素矿物,因此选择 Sc 元素作为热液蚀变过程中不活动组分。在此基础上,以原岩及各蚀变带样品的元素平均值作为弱蚀变安山岩及各蚀变带的元素含量,分别计算了与斑岩型矿化相关 3 个蚀变带各元素相对于弱蚀变安山岩中的迁移量(图 9)。元素迁移质量平衡计算的结果如表 2、图 10 所示。结果表明,多数亲石、亲硫微量元素在围岩蚀变过程中发生较大规模的迁移,而高场强元素和稀土元素迁移量则相对较低。其中绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带显示类似的元素迁移规律,大离子亲石元素 Sr、Ba、高场强元素 Zr、Th、U、Ti 及亲铁元素 Co、Ni 等均显示一定程度的迁出,稀土元素也表现出较强的迁出特征,而 Rb、Cs 等元素显示一

定程度的迁入。青磐岩化带元素迁移程度整体不高,其中 Rb、Cs、Zr、Th、U、Ti、Co、Ni 等元素显示一定程度迁入(图 9)。

4 讨论

4.1 热液蚀变过程中稀土元素及微量元素迁移规律

通过对比蚀变样品与未蚀变样品稀土元素组成,可以判断热液蚀变过程中稀土元素的地球化学行为,并能有效地约束矿质来源、成矿物理化学环境和矿床成因(Bau, 1991; Hopf, 1993)。有研究表明,在斑岩铜矿床中,经历热液蚀变的岩石较未蚀变岩石亏损 REE(Lang et al., 1998; Lickfold et al., 2007; Shafiei et al., 2009)。虽然稀土元素具有相似的地球化学性质,但在不同的热液蚀变作用过程中会表现出不同的活动性(王翠云等, 2012; 祁冬梅等, 2015)。REE 的活动性主要受控于温度、pH 值、原岩类型、蚀变形成的次生矿物和热液流体中 REE 的含量(Michard et al., 1986; Michard, 1989; 余海东等, 2018),此外,热液体系中高配体浓度、低 pH 值环境和高岩/水比有利于 REE 的迁移(Haas et al., 1995)。

Mali Krivelj 矿床斑岩型矿化蚀变中各类岩石球粒陨石标准化配分模式曲线变化趋势相似,均表现为轻稀土元素富集的右倾型,其黄铁绢英岩化安山岩及绿泥石-绢英岩化安山岩稀土元素总量显示明显的迁出特征,迁移率分别为 48.00% 与 51.38%,而青磐岩化安山岩稀土元素总量则显示一定迁入特征,迁移率为 18.24%,表现稀土元素在热液蚀变过程中发生活化迁移,且其活化能力随着蚀变强度增强而显著提高。青磐岩化带过程中岩石体系整体处于相对封闭的状态,水岩石比值较低,因此流体对体系的 REE 影响很小,这也导致青磐岩化带稀土元素较低的迁移率。在绢英岩化阶段,石英+绢云母+黄铁矿矿物组合的大量出现,表明流体的 pH 值维持较低水平,而 REE 在流体的富集程度随 pH 值的降低而增加(Michard, 1989),且 REE 在酸性条件下优先与 SO_4^{2-} 和 Cl^- 结合的络合物形式被流体运移(Haas et al., 1995),局部环境 E_h 的变化破坏了硫酸盐络合物稳定性,使硫酸盐矿物转变为硫化物,从而释放 REE^{3+} 到流体并导致蚀变岩的 REE 含量会逐渐降低。绿泥石-绢云母化带作为钾化带与绢英岩化带之间的过渡带,其形成深度一般较绢英岩化带大,pH 值较绢英岩化带低,时间上也早于绢英岩化带

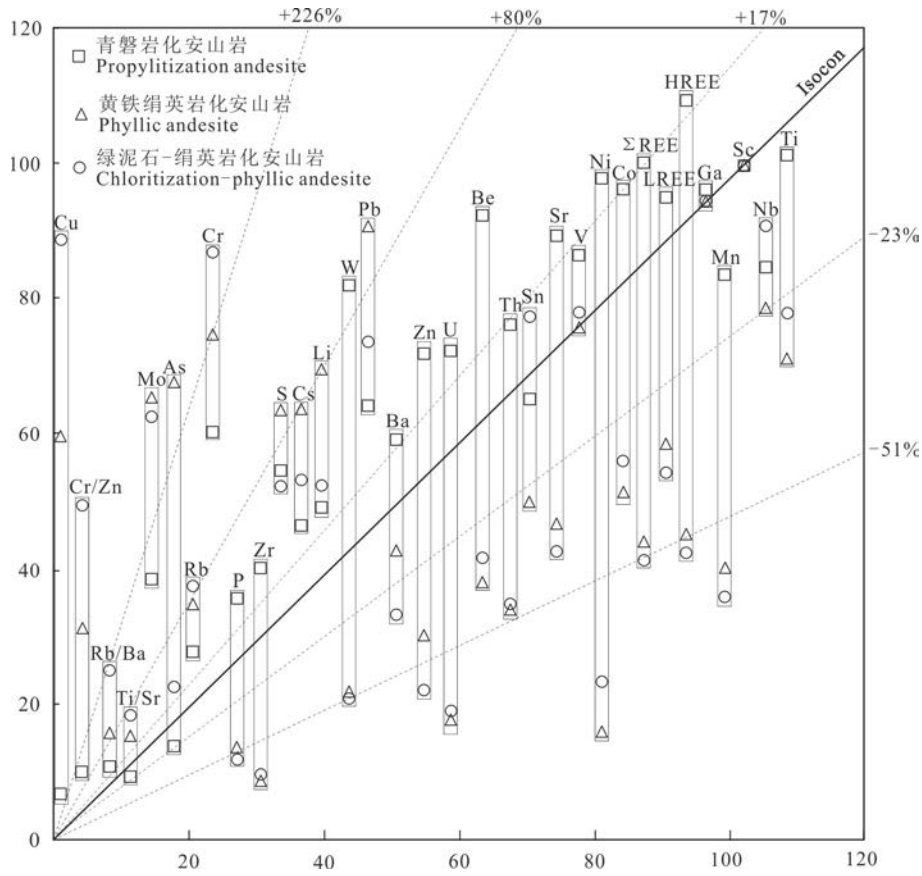


图 9 Mali Krivelj 矿区不同蚀变带安山岩 Isocon 图解

横坐标为新鲜安山岩相关元素含量经缩放后值,纵坐标为不同蚀变安山岩相关元素含量标准化及缩放后值

Fig.9 Isocon diagram of andesites from each alteration zone in the Mali Krivelj deposit

The X-axis represents the scaled values of element content in fresh andesite, while the Y-axis represents the standardized and scaled values of element content in andesites of different alteration

(Sillitoe, 2010), 因此,绿泥石-绢云母化带比绢英岩化阶段的稀土元素迁移率更高。与LREE相比, HREE能形成更稳定的络合物(Takahashi et al., 2004),在蚀变过程中,重稀土元素通常较轻稀土元素稳定,导致绿泥石-绢云母化带及绢英岩化带的LREE/HREE比值明显比青磐岩化带中的低。

热液蚀变过程中,流体与矿物之间的离子交换和含微量元素矿物的分解是微量元素活化迁移的重要机制,而元素在矿物中的扩散速率非常缓慢,与离子交换机制相比,矿物分解机制对微量元素的活化迁移作用更为明显(Campbell et al., 1984; 凌其聪等, 2002; Jiang et al., 2005)。在热液作用中,某些微量元素的地球化学行为受相似元素的控制,如微量元素Sr主要以替代Ca的形式出现于斜长石中(王翠云等, 2012; 吴德海等, 2019),它们在绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带中均显示一定程度迁出,指示其较

强的活动性,迁移率分别为33.52%及41.43%,可能与长石类矿物大规模水解有关,而在青磐岩化带中显示较弱迁入,迁移率为23.29%,可能与流体中富Sr有关。Rb、Cs与K化学性质类似,可以通过类质同象替换黑云母、钾长石中的K(Fourcade et al., 1981; Noyes et al., 1983),在各个蚀变带中均显示一定的迁入,迁移率29.60%~86.34%,这与在热液蚀变过程中各蚀变带的钾长石、黑云母等含K矿物发生了不同程度的绢云母化、伊利石化和绿泥石化有关,为热液流体在边缘带萃取了K质组分带入到矿化中心带所致。Ba元素主要赋存于钾长石和黑云母中(Fourcade et al., 1981; Noyes et al., 1983),在绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带中均显示一定程度迁出,可能与长石水解及黑云母的绿泥石化有关,而在青磐岩化带中显示较弱迁入,可能与角闪石的黑云母化有关。Zr元素主要分布于锆石中(Jiang et al.,

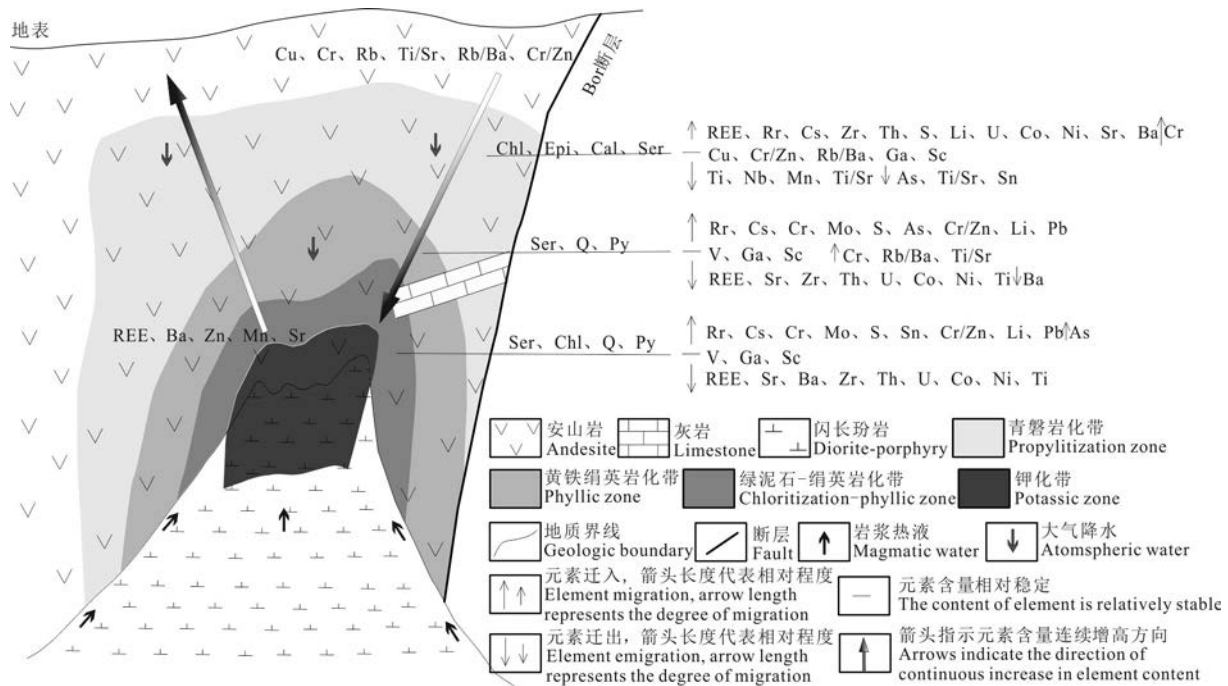


图 10 Mali Krivelj 矿区微量元素迁移的模式图

Chl—绿泥石;Epi—绿帘石;Cal—方解石;Ser—绢云母;Q—石英;Py—黄铁矿

Fig.10 Schematic migration pattern of trace elements in the Mali Krivelj deposit

Chl—Chlorite; Epi—Epidote; Cal—Calcite; Ser—Sericite; Q—Quartz; Py—Pyrite

2005), 而 Th 和 U 元素主要分布于榍石、锆石、褐帘石中(Gromet et al., 1983)。实验结果显示, Zr 元素在强酸和强碱性流体中均有较高的溶解度(Brendebach et al., 2007)。在中高温热液蚀变过程中, Th 和 U 元素也具有一定活化迁移的能力(Blackburn et al., 1994; Valsami-Jones et al., 1997)。绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带中 Zr、Th 和 U 显示类似的迁出特征, 迁移率 47.06%~71.05%, 可能与中高温、低 pH 环境下锆石的溶解有关, 而青磐岩化带中则显示一定的迁入特征, 这主要是由于晚期流体中富 Zr、Th 和 U。Co、Ni 可以通过类质同象替换角闪石、黑云母及黄铁矿中的 Fe, 在绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带中显示一定程度的迁出, 可能主要与热液蚀变过程中角闪石及黑云母分解有关, 青磐岩化带中则显示一定的迁入特征, 可能与蚀变过程中黄铁矿的沉淀有关。Ti 在流体中的溶解度随着酸度或碱度的增加而增大(Jiang et al., 2003)。绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带中极少见金红石, 而 Ti 元素显示一定的迁出特征, 迁移率为 26.11%~32.68%, 说明在强酸性流体中, 富 Ti 矿物不稳定而分解, Ti 被流体迁出。

4.2 矿化元素迁移富集规律及找矿意义

铜在未蚀变地层中的背景值较低, 从青磐岩化带-绢英岩化带-绿泥石-绢云母化带铜迁入率逐渐升高, 迁入率依次为 463.84%、5031.47% 及 7493.63%, 表明成矿元素主要来自于岩浆热液。S 元素在未蚀变安山岩则显示较高的背景值, 从青磐岩化带-绢英岩化带 S 迁入率逐渐升高, 与其中普遍发育石膏脉有关, 而在绿泥石-绢云母化带则显示相对较低的迁入率 59.34%, 此外, 在青磐岩化带中普遍发育石膏脉, 证实了成矿流体中含有很高的 S, 其中 S 元素可能部分来自于地下卤水。研究表明, Cu 在低密度气相流体中多呈 Cu^{+1} -S 络合物形式迁移, 如 $Cu(HS)_2$ 和 $Cu(HS)(H_2S)$ 等(Mountain et al., 2003; Heinrich et al., 2004), 而在高盐度流体中则与 Cu^{+1} -Cl 络合物形式迁移(Crerar et al., 1976; Mountain et al., 2003; Seo et al., 2012)。硫化物沉淀需要大量的还原态 S 元素, 主要有同源氧化态的 S 被还原或者额外还原态 S 元素的加入两类机制(Zhong et al., 2015)。同源氧化态硫被还原的可能机制包括磁铁矿的结晶或者与围岩中还原性物质反应(Sun et al., 2015), 而绿泥石-绢云母化带中磁铁矿不断的结晶导致流体还原性逐渐增

强,从而促使硫化物不断沉淀。该带整体矿化较为均匀,黄铜矿主要呈浸染状及细脉状绿泥石+石英+绢云母+黄铁矿+黄铜矿分布。在绢英岩化阶段,石英+绢云母+黄铁矿矿物组合的大量出现,表明流体的pH值仍旧维持较低水平,而温度的逐渐降低、大气水的加入导致金属硫化物的大量沉淀,该带铜品位变化较大,黄铜矿含量主要与绢英岩化程度及网脉发育程度有关。

热液蚀变作用的实质是流体与围岩发生水岩反应,主要表现为矿物的分解与沉淀,其过程中的元素质量迁移具有一定的内在规律性,综合利用矿床中元素富集贫化特征,可以为矿床地球化学勘查提供更可靠的信息。近20年来,随着矿物原位微区分析技术在斑岩矿床勘查中的广泛应用,前人在金红石、绿泥石、绿帘石、绢云母和明矾石等指示性矿物的研究方面积累了大量资料,并总结了诸多勘查指标(Wilkinson et al., 2015)。虽然单矿物中元素分布对物理化学条件变化灵敏,能较好的指示热源中心,但实验及数据分析周期较长,本文关于元素变化规律的讨论及图9显示成矿元素Cu与Cr、Rb、Ti/Sr比值、Rb/Ba比值、Cr/Zn比值等具较好的正相关性,与REE、Ba、Zn、Mn、Sr等元素具有一定的负相关性,且Mali Krivelj矿床大面积分布的矿化域,其温度、氧化还原环境及酸碱度等物理化学条件显示一定连续变化的特征,也使得元素迁移也随之具有连续变化的规律,表明斑岩型矿床全岩元素迁移规律在一定程度上也能作为地球化学勘查的指示标志,为寻找斑岩热液中心提供依据。

5 结 论

(1) Mali Krivelj矿床具有斑岩型铜矿典型的蚀变和分带特征,由内向外主要发育绿泥石-绢云母化带、绢英岩化带、青磐岩化带。绿泥石-绢云母化带发育大量磁铁矿,局部可见黄铁矿-磁黄铁矿固溶体表明该阶段体系由相对氧化状态向相对还原状态转变,随着流体的持续演化,流体还原性逐渐增强。绢英岩化带石英+绢云母+黄铁矿组合的大量出现,表明流体的pH值维持较低水平,该阶段体系处于相对还原的环境,流体中大量氧化态S转化为还原态S,出现大量硫化物沉淀。绢英岩化带及绿泥石-绢云母化带显示类似的元素迁移规律,REE、Sr、Ba、Zr、Th、U、Ti、Co、Ni显示一定程度的迁出,而Rb、Cs等

元素显示一定程度的迁入。青磐岩化带整体蚀变较弱,水岩比值极低,其元素迁移程度整体较低,REE、Rb、Cs、Zr、Th、U、Ti、Co、Ni等元素显示一定程度迁入。稀土元素配分模式均表现为轻稀土元素富集的右倾型,无明显Eu异常。

(2) 铜在未蚀变地层中的背景值均较低,在各个蚀变带均显示较高的迁入特征,表明成矿元素主要来自于岩浆热液。硫元素在未蚀变安山岩显示较高的背景值,结合外围蚀变带中广泛发育的石膏脉,表明硫元素可能部分来自于地下卤水。Cu与Cr、Rb、Ti/Sr比值、Rb/Ba比值、Cr/Zn比值等具较好的正相关性,与REE、Ba、Zn、Mn、Sr等元素具有一定的负相关性,且元素迁移具有一定连续变化的特征,表明该矿床全岩元素迁移规律在一定程度上也能作为地球化学勘查的指示标志,为寻找斑岩热液中心提供依据。

致 谢 本研究在野外工作以及成文过程中得到项目组成员及塞尔维亚紫金铜业有限公司的大力支持和帮助,评审专家对本文提出诸多宝贵意见和建议,提高了本文质量,在此一并感谢。

References

- Ai J B, Ma S M, Zhu L X, Fan L J, Hu Z X and Xi M J. 2013. Characteristic and migration regularity of major elements and REEs in Matou porphyry Mo-Cu deposit in the Middle-Lower Reaches of Yangtze River[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(5): 691-702(in Chinese with English abstract).
- Antonijević I and Mijatović P. 2014. The copper deposits of Bor, eastern Serbia: Geology and origin of the deposits[J]. *Geoloski anali Balkanskoga Poluostrva*, (75): 59-74.
- 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(3-4): 219-230.
- Blackburn W H, Metcalf R V and Ragland P C. 1994. Geochemical evolution of the Precambrian Old Rag Granite, Virginia, USA: Testing a U-Th exploration model[J]. *Chemical Geology*, 111(1-4): 177-206.
- Brendebach B, Altmaier M, Rothe J, Neck V and Denecke M. 2007. EXAFS study of aqueous ZrIV and ThIV complexes in alkaline CaCl₂ solutions: Ca₃[Zr(OH)₆]⁴⁺ and Ca₄[Th(OH)₈]⁴⁺[J]. *Inorganic Chemistry*, 46(16): 6804-6810.
- Campbell I H, Leshner C M, Coad P, Franklin J M, Gorton M P and Thurston P C. 1984. Rare-earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn-sulfide deposits[J]. *Chemical Geology*

- gy, 45(3-4): 181-202.
- Chinnasamy S S and Mishra B. 2013. Greenstone metamorphism, hydrothermal alteration, and gold mineralization in the genetic context of the granodiorite-hosted gold deposit at Jonnagiri, eastern Dharwar Craton, India[J]. *Econ. Geol.*, 108(5): 1015-1036.
- Clark A H and Ullrich T D. 2004. ⁴⁰Ar-³⁹Ar age data for andesitic magmatism and hydrothermal activity in the Timok Massif, eastern Serbia: Implications for metallogenetic relationships in the Bor copper-gold subprovince[J]. *Mineralium Deposita*, 39(2): 256-262.
- Crerar D A and Barnes H L. 1976. Ore solution chemistry; V, Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 degrees to 350 degrees C[J]. *Econ. Geol.*, 71(4): 772-794.
- Fourcade S and Allegre C J. 1981. Trace elements behavior in granite genesis: A case study The calc-alkaline plutonic association from the Querigut complex(Pyrénées, France)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(2): 177-195.
- Gallhofer D, Von Quadt A, Peytcheva I, Schmid S M and Heinrich C A. 2015. Tectonic, magmatic, and metallogenetic evolution of the Late Cretaceous arc in the Carpathian-Balkan orogen[J]. *Tectonics*, 34(9-10): 1813-1836.
- Grant J A. 1986. The Isocon diagram-a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration[J]. *Econ. Geol.*, 81(8): 1976-1982.
- Grant J A. 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 30(17-18): 997-1004.
- Gresens R L. 1967. Composition-volume relationships of metasomatism[J]. *Chemical Geology*, 2: 47-65.
- Gromet L P and Silver L T. 1983. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5): 925-939.
- Guo S, Ye K, Chen Y and Liu J B. 2009. A normalization solution to mass transfer illustration of multiple progressively altered samples using the Isocon diagram[J]. *Econ. Geol.*, 104(6): 881-886.
- Guo S, Ye K, Chen Y, Liu J, Mao Q and Ma Y. 2012. Fluid-rock interaction and element mobilization in UHP metabasalt: Constraints from an omphacite-epidote vein and host eclogites in the Dabie orogen[J]. *Lithos*, 136: 145-167.
- Guo S, Ye K, Chen Y, Liu J B and Zhang L M. 2013. Introduction of mass-balance calculation method for component transfer during the opening of a geological system[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(5): 1486-1498(in Chinese with English abstract).
- Haas J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329-4350.
- Heinrich C A, Driesner T, Stefánsson A and Seward T M. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits[J]. *Geology*, 32(9): 761-764.
- Hopf S. 1993. Behaviour of rare earth elements in geothermal systems of New Zealand[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 47(1): 333-357.
- Jelenković R, Milovanović D, Koželj D and Banješević M. 2016. The mineral resources of the Bor metallogenic zone: A review[J]. *Geologia Croatica*, 69(1): 143-155.
- Jiang N, Sun S H, Chu X L, Mizuta T and Ishiyama D. 2003. Mobilization and enrichment of high-field strength elements during late- and post-magmatic processes in the Shuiquangou syenitic complex, northern China[J]. *Chemical Geology*, 200(1-2): 117-128.
- Jiang S Y, Wang R C, Xu X S and Zhao K D. 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems[J]. *Physics and Chemistry of the Earth*, 30(17-18): 1020-1029.
- Karamata S, Živković P, Pecskey Z, Knežević V and Cvetković V. 1997. Geological setting and age of the Coka Marin polymetallic ore deposit (Eastern Serbia)[J]. *Rom. J. Miner. Deposits*, 78: 79-84.
- Klimentyeva D, Driesner T, von Quadt A, Tončić T and Heinrich C. 2021. Silicate-replacive high sulfidation massive sulfide orebodies in a porphyry Cu-Au system: Bor, Serbia[J]. *Mineralium Deposita*, 56(8): 1423-1448.
- Knaak M, Marton I, Tosdal R M, Toorn J and Hasson S. 2016. Geological setting and tectonic evolution of porphyry Cu-Au, polymetallic replacement, and sedimentary rock-hosted Au deposits in the northwestern area of the Timok magmatic complex, Serbia[J]. *Society of Economic Geologists, Special Publication*, 19: 1-28.
- Kolb M, Von Quadt A, Peytcheva I, Heinrich C A, Fowler S J and Cvetković V. 2013. Adakite-like and normal arc magmas: Distinct fractionation paths in the East Serbian segment of the Balkan-Carpathian arc[J]. *Journal of Petrology*, 54(3): 421-451.
- Lang J R and Titley S R. 1998. Isotopic and geochemical characteristics of Laramide magmatic systems in Arizona and implications for the genesis of porphyry copper deposits[J]. *Econ. Geol.*, 93(2): 138-170.
- Li S K, Chen J H, Liu X L, Zhang S T and Li Z H. 2021. The law of ore-forming hydrothermal alteration and element transfer and enrichment of the Tongchangou porphyry Mo-Cu deposit in Shangri-La, Northwest Yunnan[J/OL]. *Geology in China*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210303.1545.005.html>(in Chinese with English abstract).
- Li X P, Zhang L F, Wei C J, Ai Y L and Chen J. 2007. Petrology of rodingite derived from eclogite in western Tianshan, China[J]. *Journal of Metamorphic Geology*, 25(3): 363-382.
- Lickfold V, Cooke D R, Crawford A J and Fanning C. 2007. Shoshonitic magmatism and the formation of the Northparkes porphyry Cu-Au deposits, New South Wales[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 54(2-3): 417-444.
- Ling Q C and Liu C Q. 2002. Geochemical behavior of trace element during hydrothermal alteration in low-metamorphic rock: A case

- study for Shuangqiaoshan group in Yinshan area, northwestern Jiangxi Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(1): 100-108(in Chinese with English abstract).
- Ljubović-Obradović D, Carević I, Mirković M and Protić N. 2011. Upper Cretaceous volcanoclastic-sedimentary formations in the Timok Eruptive Area (eastern Serbia): New biostratigraphic data from planktonic foraminifera[J]. *Geologica Carpathica*, 62(5): 435-446.
- Marić L. 1957. Igneous rocks in the narrower ore deposit region of the Bor mine in eastern Serbia[M]. Belgrade, Naučno delo.
- Michard A and Albarède F. 1986. The REE content of some hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 55(1-2): 51-60.
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(3): 745-750.
- Mountain B W and Seward T M. 2003. Hydrosulfide/sulfide complexes of copper(I): Experimental confirmation of the stoichiometry and stability of $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ to elevated temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(16): 3005-3014.
- Noyes H J, Frey F A and Wones D R. 1983. A tale of two plutons: Geochemical evidence bearing on the origin and differentiation of the Red Lake and Eagle Peak plutons, central Sierra Nevada, California[J]. *The Journal of Geology*, 91(5): 487-509.
- Pačevski A, Cvetković V, Šarić K, Banješević M, Hofer H E and Kremenović A. 2016. Manganese mineralization in andesites of Breštovačka Banja, Serbia: Evidence of sea-floor exhalations in the Timok Magmatic Complex[J]. *Mineralogy and Petrology*, 110(4): 491-502.
- Pingitore N, Clague J and Gorski D. 2014. Round Top Mountain rhyolite (Texas, USA), a massive, unique Y-bearing-fluorite-hosted heavy rare earth element (HREE) deposit[J]. *Journal of Rare Earths*, 32(1): 90-96.
- Qi D M, Zhou H W, Gong Y J, Xiong S F, Jia D, Zhang J and Zhang M Y. 2015. Element mobility during the fluid-rock hydrothermal alteration: Evidence from altered porphyritic granite in IV pipe of the Qiyugou gold deposit, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(9): 2655-2673(in Chinese with English abstract).
- Qiu K F, Taylor R D, Song Y H, Yu H C, Song K R and Li N. 2016. Geologic and geochemical insights into the formation of the Taiyangshan porphyry copper-molybdenum deposit, western Qinling Orogenic Belt, China[J]. *Gondwana Research*, 35: 40-58.
- Seo J H, Guillong M and Heinrich C A. 2012. Separation of molybdenum and copper in porphyry deposits: The roles of sulfur, redox, and pH in ore mineral deposition at Bingham Canyon[J]. *Econ. Geol.*, 107(2): 333-356.
- Shafiei B, Haschke M and Shahabpour J. 2009. Recycling of orogenic arc crust triggers porphyry Cu mineralization in Kerman Cenozoic arc rocks, southeastern Iran[J]. *Mineralium Deposita*, 44(3): 265-283.
- She H D, Fan H R, Hu F F, Yang K F, Yang Z F and Wang Q W. 2018. Migration and precipitation of rare earth elements in the hydrothermal fluids[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3567-3581(in Chinese with English abstract).
- Sillitoe R H. 2010. Porphyry copper systems[J]. *Econ. Geol.*, 105(1): 3-41.
- Smith D J, Naden J, Jenkin G R T and Keith M. 2017. Hydrothermal alteration and fluid pH in alkaline-hosted epithermal systems[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 772-779.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society London Special Publications*, 42(1).
- Sun W L, Niu Y L, Ma Y X, Liu Y, Zhang G R, Hu Z X, Zhang Z W, Chen S, Li J Y and Wang X H. 2015. Petrogenesis of the Chagan-guoe deposit, NW China: A general model for submarine volcanic-hosted skarn iron deposits[J]. *Science Bulletin*, 60(3): 363-379.
- Takahashi Y, Tada A and Shimizu H. 2004. Distribution pattern of rare earth ions between water and montmorillonite and its relation to the sorbed species of the ions[J]. *Analytical Sciences*, 20(9): 1301-1306.
- Tan W, Mao Q G, Yu M J, Sun Y and Lv X Q. 2021. Mineralization of the Tuwu porphyry Cu deposit in eastern Tianshan, NW China: Insights from in situ trace elements of chlorite and pyrite[J]. *Frontiers in Earth Science*, 9: 413.
- Valsami-Jones E and Ragnarsdóttir K V. 1997. Controls on uranium and thorium behaviour in ocean-floor hydrothermal systems: Examples from the Pindos ophiolite, Greece[J]. *Chemical Geology*, 135(3-4): 263-274.
- Vaskovic N, Jovic V and Matovic V. 2010. Early Cretaceous glauconite formation and Late Cretaceous magmatism and metallogeny of the East Serbian part of the Carpatho-Balkanides[J]. *Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series*, 25.
- Velojić M, Jelenković R and Cvetković V. 2020. Fluid evolution of the Čukaru Peki Cu-Au porphyry system (East Serbia) inferred from a fluid inclusion study[J]. *Geologia Croatica*, 73(3): 197-209.
- Wang C Y, Li X F, Xiao R, Bai Y P, Yang F, Mao W and Jiang S K. 2012. Elements mobilization of mineralized porphyry rocks during hydrothermal alteration at Zhushahong porphyry copper deposit, Dexing district, South China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(12): 3869-3886(in Chinese with English abstract).
- Wang G G, Ni P, Zhao C, Yao J, Li L, Zhao D L, Zhu A D and Hu J S. 2019. The research advances and genetic model of the giant Dexing Cu-Au ore cluster[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(12): 3614-3658(in Chinese with English abstract).
- Whitbread M A and Moore C L. 2004. Two lithochemical approaches to the identification of alteration patterns at the Elura Zn-Pb-Ag deposit, Cobar, New South Wales, Australia: Use of pearce element ratio analysis and isocon analysis[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 4(2): 129-141.
- Wilkinson J J, Chang Z, Cooke D R, Baker M J, Wilkinson C C, Inglis S, Chen H and Gemmel J B. 2015. The chlorite proximator: A new tool for detecting porphyry ore deposits[J]. *Journal of Geo-*

chemical Exploration, 152: 10-26.

- Williams J A E and Vasyukova O V. 2018. The economic geology of scandium, the runt of the rare earth element litter[J]. *Econ. Geol.*, 113(4): 973-988.
- Wu D H, Xia F, Pan J Y, Liu G Q, Huang G L, Liu W Q and Wu J Y. 2019. Characteristics of hydrothermal alteration and material migration of Mianhuakeng uranium deposit in northern Guangdong Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(9): 2745-2764(in Chinese with English abstract).
- Zhong R, Brugger J, Chen Y J and Li W B. 2015. Contrasting regimes of Cu, Zn and Pb transport in ore-forming hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 395: 154-164.
- 李守奎, 陈建航, 刘学龙, 张世涛, 李振焕. 2021. 滇西北香格里拉铜厂沟斑岩型铜矿成矿热液蚀变与元素迁移富集规律[J/OL]. *中国地质*, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1167.P.20210303.1545.005.html>.
- 凌其聪, 刘丛强. 2002. 低级变质岩在热液蚀变过程中的微量元素地球化学行为——以赣东北银山地区双桥山群为例[J]. *岩石学报*, 18(1): 100-108.
- 祁冬梅, 周汉文, 宫勇军, 熊索菲, 贾耽, 张金, 张曼玥. 2015. 岩石热液蚀变作用过程元素的活动性——河南祁雨沟金矿 IV 号岩体蚀变花岗斑岩的研究[J]. *岩石学报*, 31(9): 2655-2673.
- 余海东, 范宏瑞, 胡芳芳, 杨奎锋, 杨占峰, 王其伟. 2018. 稀土元素在热液中的迁移与沉淀[J]. *岩石学报*, 34(12): 3567-3581.
- 王翠云, 李晓峰, 肖荣, 白艳萍, 杨锋, 毛伟, 蒋松坤. 2012. 德兴朱砂红斑岩铜矿热液蚀变作用及元素地球化学迁移规律[J]. *岩石学报*, 28(12): 3869-3886.
- 王国光, 倪培, 赵超, 姚静, 李利, 赵丹蕾, 朱安冬, 胡金山. 2019. 德兴大型铜金矿集区的研究进展和成矿模式[J]. *岩石学报*, 35(12): 3644-3658.
- 吴德海, 夏菲, 潘家永, 刘国奇, 黄国龙, 刘文泉, 吴建勇. 2019. 粤北棉花坑铀矿床热液蚀变与物质迁移研究[J]. *岩石学报*, 35(9): 2745-2764.

附中文参考文献

- 艾金彪, 马生明, 朱立新, 樊连杰, 胡兆鑫, 席明杰. 2013. 长江中下游马头斑岩型铜矿床常量元素, 稀土元素特征及迁移规律[J]. *地质学报*, 87(5): 691-702.
- 郭顺, 叶凯, 陈意, 刘景波, 张灵敏. 2013. 开放地质体系中物质迁移质量平衡计算方法介绍[J]. *岩石学报*, 29(5): 1486-1498.

<http://www.kcdz.ac.cn/>