

黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学

周家喜¹,黄智龙¹,周国富¹,曾乔松²

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物学和成矿学重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:利用连续流动质谱和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)对黔西北天桥铅锌矿床原生矿石中脉石矿物热液方解石 C、O 同位素组成和稀土元素含量进行了分析,结果表明热液方解石 C、O 同位素组成相对均一,不同标高方解石 C、O 同位素组成不具明显差别,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 分别为 $-3.4\text{‰} \sim -5.3\text{‰}$ 和 $14.7\text{‰} \sim 19.5\text{‰}$,在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图上介于原始碳酸岩与海相碳酸盐岩之间。热液方解石总稀土元素含量较低 ($\Sigma\text{REE} = 6.80 \times 10^{-6} \sim 49.1 \times 10^{-6}$),表现为轻稀土富集、Eu 负异常的“M”型,其 Eu/Eu* 变化范围为 0.30 ~ 0.55,与硫化物具有相似的稀土配分模式。根据热液方解石与蚀变围岩、远矿围岩及不同时代地层碳酸盐岩的 C、O 同位素组成和 REE 含量特征对比结果,结合前人研究成果,认为该矿床成矿流体具“多来源混合”特征,其中围岩碳酸盐岩为成矿流体提供了主要的 C 和 REE 来源,地层中膏岩海相硫酸盐岩为成矿流体提供了主要的 S 来源,而成矿流体中的水则主要为变质基底昆阳群等提供的变质水,并受到大气降水的影响。

关键词:C、O 同位素;稀土元素;成矿流体来源;天桥铅锌矿床

中图分类号:P595;P597;P611 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-1552(2012)01-0093-09

0 引言

黔西北铅锌成矿区已发现铅锌矿床(点)100 余处(金中国,2008),天桥铅锌矿床位于本区中部的哑都-蟒洞断裂构造矿亚带上,以勘查研究程度高、储量相对大(中型,本区未发现大型铅锌矿床)、品位高(Pb + Zn 的品位一般 20%,多数超过 25%)、伴生有用元素多(如分散元素 Cd、Ge 等)(周家喜等,2009)等特征成为本区铅锌矿床的典型代表,同时该矿床面临资源危机,深部找矿前景可观,受到众多地质学者的广泛关注(陈士杰,1986;郑传伦,1992;王华云,1993;朱赖明,1999;毛德明,2000,2001;顾尚义,2006;金中国,2008;周家喜等,

2009, 2010; 陈觅等, 2011; Zhou et al., 2010, 2011)。

虽然许多学者对该矿床进行了诸多研究,对其成因提出过不同模式(如陈士杰,1986;郑传伦,1992;毛德明,2000;金中国,2008;周家喜等,2009)。由于不同同位素示踪结果存在差异,对该矿床成矿流体来源的认识存在分歧,如陈士杰(1986)认为该矿床的成矿来源于赋矿层位(碳酸盐岩)本身;而郑传伦(1992)则表示该矿床的成矿流体主要来自下伏碳酸盐岩地层及基底昆阳群岩石。多数学者的研究表明,该矿床成矿流体具有多来源特征,即部分来自赋矿地层碳酸盐岩,部分来自下伏地层碳酸盐岩及基底昆阳群岩石(毛德明,2000,

收稿日期:2011-03-09; 改回日期:2011-06-24

项目资助:国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(2007CB411402)、中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-Q04-05)和矿床地球化学国家重点实验室自主创新项目资助。

第一作者简介:周家喜(1982-),男,助理研究员,主要从事元素和同位素地球化学及成矿预测研究。Email:zhoujiayi@vip.gyig.ac.cn

2001; 周家喜等, 2009, 2010), 而峨眉山玄武岩岩浆的喷发及不同时代辉绿岩岩浆的侵位不仅为本区成矿提供了热动力, 也提供了部分成矿流体(黄智龙等, 2004a, 2004b; 金中国, 2008); 顾尚义(2006)则认为本区铅锌矿成矿与峨眉山玄武岩岩浆活动无直接的成因联系, 只是空间分布上的巧合。因而, 目前所提出的模式都无法全面解释该矿床的成矿机制。

近年来, 金属矿床中热液脉石矿物的稀土元素地球化学在示踪成矿流体来源与演化等方面, 得到了广泛应用(黄智龙等, 2004b; Bau, 1991; Hecht et al., 1999; 毛德明, 2001; Li et al., 2007; Huang et al., 2010; 陈冕等, 2011); 热液方解石的 C 同位素是示踪成矿流体中 C 来源的有效手段(毛德明, 2000; 黄智龙等, 2004a, 2004b; Spangenberg et al., 1996; Huang et al., 2003, 2010)。热液方解石是天桥铅锌矿床原生矿石中最为主要的脉石矿物, 其形成贯穿整个成矿过程(金中国, 2008; 周家喜等, 2009, 2010; 陈冕等, 2011)。因而, 研究热液方解石的 C、O 同位素及其稀土元素地球化学, 并与蚀变围岩、近矿、远矿围岩等进行对比, 能为揭示成矿流体来源与演化提供重要信息。

1 区域及矿床地质概况

黔西北铅锌矿床的区域地质特征, 前人进行过系统的总结(金中国, 2008): 本区位于扬子地块西南缘, 受三大构造体系控制, 区内构造岩浆极为发育, 构造地质背景独特, 成矿环境十分复杂。地层除奥陶系、中-上志留统及下泥盆统缺失外, 广泛发育震旦系至侏罗系, 古近系和第四系零星分布。本区目前已发现矿床(点)100 余处, 赋矿层位多达 14 个不同时代地层单元, 其中石炭系和泥盆系是主要的赋矿地层, 其岩性主要为白云岩、灰质白云岩及灰岩。已发现的这些矿床(点)主要集中在沿 NNE 向的银厂坡-云炉河断裂构造带和 NW 向哑都-麟洞断裂构造带和威宁-水城断裂构造带分布(图 1), 受断裂构造控制极为明显。前人对本区矿床成矿物质来源、成矿流体来源与演化、成矿年代学及峨眉山玄武岩岩浆活动与铅锌矿床成矿的关系等多方面进行过不同程度的研究, 由于认识不同, 争议长期存在(陈士杰, 1986; 郑传伦, 1992; 王华云, 1993; 朱赖明, 1999; 毛德明, 2000, 2001; 顾尚义, 2006; 金中国, 2008; 周家喜等, 2009, 2010; 陈冕等, 2011; Zhou et al., 2010, 2011)。

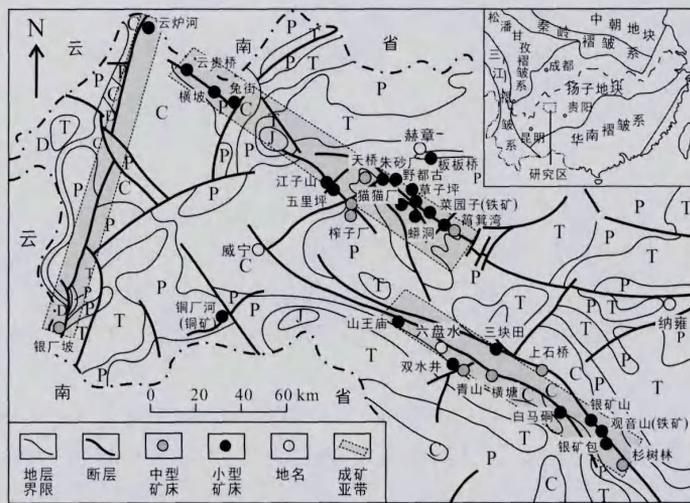


图 1 黔西北铅锌成矿区区域地质略图(据周家喜等, 2010 修改)

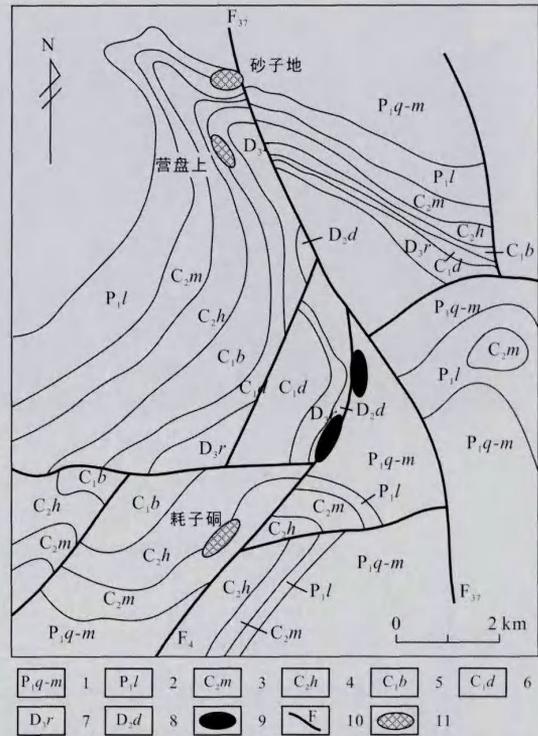
Fig. 1 Geological sketch map of NW Guizhou Province (after Zhou et al., 2010)

天桥铅锌矿床位于黔西北铅锌成矿区的中部, 距赫章县城约 60 km, 其主要工业矿体赋存于 NW 向天桥背斜的鼻状倾伏端中, 其岩性为下石炭统大塘组(C_1d)上部的白云质灰岩和摆佐组(C_1b)中-下部的白云岩, 受 NW 向 F_{37} 压扭性断层控制(图

2)。矿区出露地层由新至老, 主要有下二叠统栖霞-茅口组(P_1q-m)和梁山组(P_1l), 上石炭统马平组(C_2m)和黄龙组(C_2h), 下石炭统摆左组和大塘组以及上泥盆统融县组(D_3r)和中泥盆统独山组(D_2d)。其含矿围岩为 C_2h 、 C_1b 、 C_1d 和 D_3r 的灰

岩、白云质灰岩和白云岩。矿区出露辉绿岩两处(图 2),其侵位年龄为燕山期(金中国, 2008)。天桥铅锌矿床主要的工业矿体呈透镜状、似层状、板状、囊状、雁行状等产于 F_{37} 压扭性断层的层间剥离带中,矿体与围岩界线十分清楚,且矿体产状与地层产状基本一致(图 3)。矿石平均品位 Pb 为 5.51%, Zn 为 16.70%,其 Pb/Zn 约为 1:3 ~ 1:5。天桥铅锌矿床的铅锌金属储量大于 20 万吨,达到中型矿床规模。

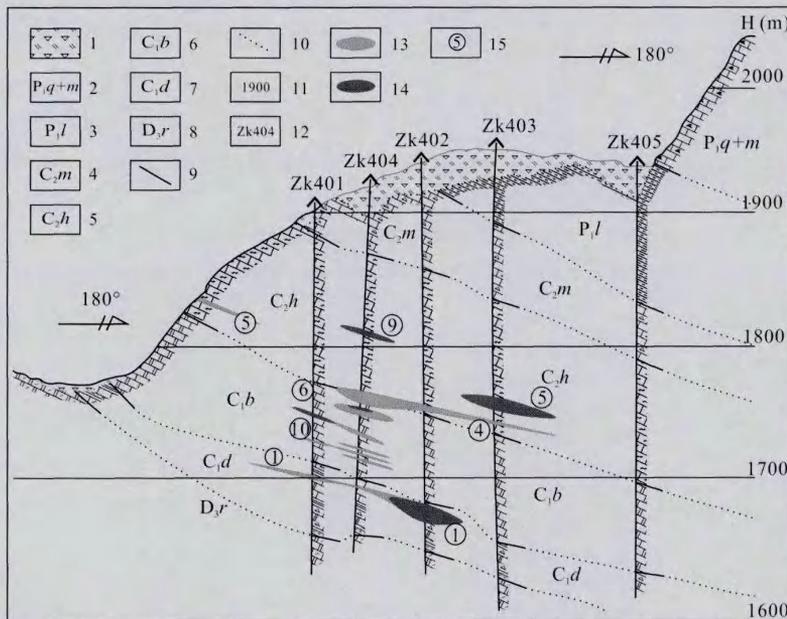
系统的显微观察和电子探针研究表明,该矿床矿石的主要结构有自形、半自形-它形、溶蚀、交代港湾状-弧岛、共结边和交代细脉状结构;构造以块状、浸染状、角砾状构造为主。矿体中金属矿石硫化矿由方铅矿、闪锌矿、黄铁矿及少量黄铜矿组成。脉石矿物主要为方解石,石英含量甚微。围岩蚀变中白云石化、黄铁矿化及方解石化为近矿蚀变标志,铁锰碳酸盐岩和褐铁矿化是地表找矿标志。天桥铅锌矿床脉石方解石贯穿成岩期、成矿期和表生期,热液方解石贯穿成矿期三个主要成矿阶段(金中国, 2008; 周家喜等, 2009, 2010),即黄铁矿-闪锌矿(深色)-方解石阶段(第一世代)、黄铁矿-闪锌矿(棕色)-方解石阶段(第二世代)和闪锌矿(浅色)-方铅矿-方解石阶段(第三世代)。成矿期热液方解石主要呈团块状,乳白色,菱面体解理发育,与矿石硫化物紧密共生(图 4a、4b)。



1. 栖霞-茅口组; 2. 梁山组; 3. 马平组; 4. 黄龙组; 5. 摆佐组; 6. 大塘组; 7. 融县组; 8. 独山组; 9. 辉绿岩; 10. 断层; 11. 矿体。

图 2 天桥铅锌矿地质略图(据周家喜等, 2010)

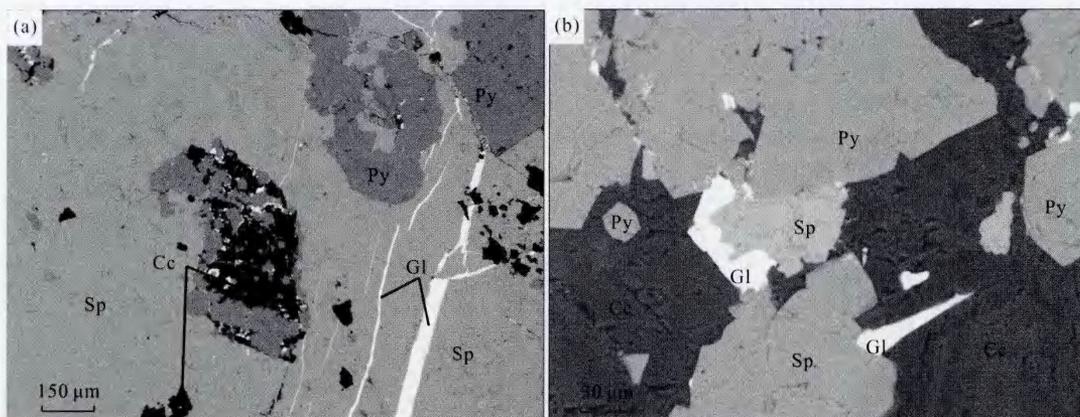
Fig. 2 Geological map of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit (after Zhou et al., 2010)



1. 第四系; 2. 栖霞组-茅口组; 3. 梁山组; 4. 马平组; 5. 黄龙组; 6. 摆佐组; 7. 大塘组; 8. 融县组; 9. 地层界线; 10. 推测地层界线; 11. 标高; 12. 钻孔及编号; 13. 氧化矿; 14. 原生硫化矿; 15. 矿体及标号。

图 3 天桥铅锌矿床 4 号勘探线剖面图

Fig. 3 The 4th prospecting line profile of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit



(a). 黄铁矿呈压碎五角十二面状及不规则状与热液方解石、细脉状方铅矿分布于闪锌矿中;
(b). 闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、热液方解石紧密共生。Py. 黄铁矿; Sp. 闪锌矿; Gl. 方铅矿; Cc. 方解石。

图 4 天桥铅锌矿床矿物组成特征

Fig. 4 Mineral characteristics of ores from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit

2 样品来源及分析方法

热液方解石是天桥铅锌矿床最为主要的脉石矿物,本次分析了该矿床不同空间位置原生矿石中脉石矿物热液方解石的 C、O 同位素组成和稀土元素含量。热液方解石的 C、O 同位素组成由中国科学院环境地球化学国家重点实验室安宁高级工程师分析,分析方法采用连续流动质谱 100% 磷酸法,分析精密度为 $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ);热液方解石的稀土元素含量由中国科学院矿床地球化学国家重点实验室胡静高级工程师分析,采用 ICP-MS 方法,在加拿大 PerkinElmer 公司制造、型号为 ELAN DRC-e 的四级杆型电感耦合等离子体质谱 (Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer = Q-ICP-MS) 仪

上进行测试,该仪器对 REE 检测下限为 $0.1 \times 10^{-12} \sim 1 \times 10^{-12}$,样品分析数据的相对精度优于 10%,详细分析方法和流程见 Qi et al. (2000)。

3 结果

3.1 C、O 同位素组成

表 1 为天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素组成分析结果,可见以下特征:

(1) 矿石中脉石矿物热液方解石的 C、O 同位素组成相对均一,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值介于 $-5.3\text{‰} \sim -3.4\text{‰}$,极差 1.9‰ ,均值 -4.6‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值介于 $14.7\text{‰} \sim 19.5\text{‰}$,极差 4.8‰ ,均值 17.6‰ ,介于原生碳酸岩和海相碳酸盐岩之间(图 5)。

表 1 天桥铅锌矿床碳酸盐岩 C、O 同位素组成(‰)

Table 1 C and O isotopic compositions (‰) of carbonates from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit

样品编号	岩石及描述	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	备注
TQ-10	第二世代热液方解石	-4.6	18.1	
TQ-13	第二世代热液方解石	-4.3	19.5	
TQ-48	第一世代热液方解石	-4.9	18.2	
TQ-50	第二世代热液方解石	-4.0	16.5	
TQ-57	第二世代热液方解石	-5.3	18.4	本文
TQ-70	第二世代热液方解石	-5.1	18.1	
TQ-08-01	第三世代热液方解石	-3.4	14.7	
TQ-08-02	第一世代热液方解石	-4.9	18.6	
TQ-08-03	第二世代热液方解石	-4.4	16.5	
HTQ-围	远矿围岩碳酸盐岩	-0.8	23.0	毛德明,2000
	围岩碳酸盐岩(5件平均)	-1.8	23.6	王华云,1993
	白云岩化碳酸盐岩	-0.7	18.6	朱赖明,1999
TQ-近	白云岩	-3.0	20.6	毛德明,2000
	重结晶化碳酸盐岩	-2.3	20.6	朱赖明,1999

(2) 热液方解石、蚀变白云岩和围岩三者相比，围岩具有最高的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值，且与蚀变白云岩及热液方解石 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值明显不同。围岩碳酸盐岩的

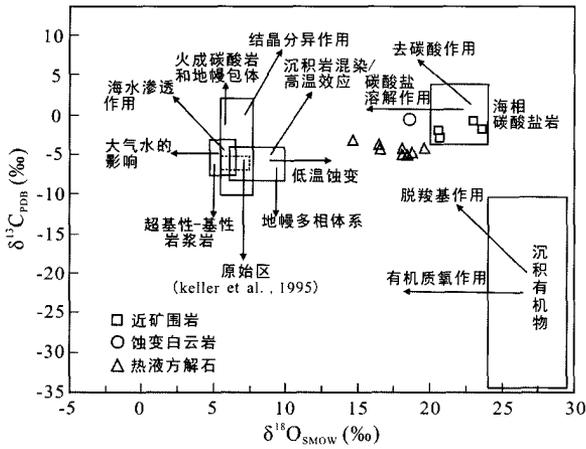


图 5 天桥铅锌矿 $\delta^{13}C_{PDB} - \delta^{18}O_{SMOW}$ 图 (底图据刘家军等, 2004)

Fig. 5 $\delta^{13}C_{PDB}$ vs $\delta^{18}O_{SMOW}$ diagram for the Tianqiao Pb - Zn ore deposit (modified after Liu et al., 2004)

$\delta^{13}C_{PDB}$ 值和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值落入图 5 的海相碳酸盐岩 ($\delta^{13}C_{PDB} = 0 \pm 4\%$, $\delta^{18}O_{SMOW} = 20\% \sim 24\%$) (Hoefs, 1997) 范围内, 与近矿围岩为沉积碳酸盐岩的地质特征是一致的。蚀变白云岩和热液方解石 C、O 同位素组成介于原生碳酸岩和海相碳酸盐岩之间, 蚀变白云岩具有略高的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值。不同世代热液方解石 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值差别不大, 总体表现为第一世代和第二世代重叠, 第三世代相对前两世代亏 ^{18}O , 而略富 ^{13}C 。

(3) 在 $\delta^{13}C_{PDB} - \delta^{18}O_{SMOW}$ 同位素图解上 (图 5), 天桥铅锌矿热液方解石的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值与 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值呈近水平分布, 略低于围岩碳酸盐岩和蚀变白云岩, 而蚀变白云岩与围岩碳酸盐岩也略呈近水平分布。

3.2 稀土元素特征

表 2 为天桥铅锌矿床热液方解石稀土元素含量分析结果, 有如下特征:

(1) 全部样品的 ΣREE 含量较低, 但变化范围较宽, 为 $6.80 \times 10^{-6} \sim 49.1 \times 10^{-6}$, $\Sigma LREE$ 变化范围为 $5.3 \times 10^{-6} \sim 39.2 \times 10^{-6}$, $\Sigma HREE$ 变化范围为

表 2 天桥铅锌矿床热液方解石稀土元素含量 ($\times 10^{-6}$) 及参数统计表

Table 2 REE contents ($\times 10^{-6}$) and statistics parameters of calcites from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit

编号	TQ-08-01	TQ-48	TQ-13	TQ-10	TQ-08-03	TQ-08-02
描述	第三世代	第一世代	第二世代	第二世代	第二世代	第一世代
La	0.501	4.58	0.615	0.591	0.815	2.33
Ce	2.19	13.9	2.42	1.66	2.45	7.04
Pr	0.525	2.31	0.51	0.317	0.517	1.25
Nd	3.26	12.9	3.07	1.85	3.02	7.31
Sm	1.46	4.67	1.34	0.763	1.26	2.6
Eu	0.132	0.806	0.129	0.084	0.112	0.323
Gd	1.11	4.29	1.17	0.639	1.05	2.02
Tb	0.150	0.592	0.169	0.077	0.125	0.26
Dy	0.640	2.9	0.791	0.393	0.516	1.13
Ho	0.101	0.524	0.161	0.071	0.073	0.203
Er	0.188	1.11	0.420	0.180	0.137	0.474
Tm	0.017	0.099	0.053	0.022	0.008	0.047
Yb	0.077	0.4	0.308	0.129	0.034	0.285
Lu	0.009	0.042	0.039	0.020	0.003	0.044
ΣREE	10.4	49.1	11.2	6.80	10.1	25.3
LREE	8.1	39.2	8.1	5.3	8.2	20.9
HREE	2.30	9.96	3.11	1.53	1.94	4.47
LREE/HREE	3.50	3.90	2.60	3.40	4.20	4.67
δEu	0.32	0.55	0.32	0.37	0.30	0.43
δCe	0.92	1.02	0.97	0.91	0.88	0.98
$(La/Sm)_N$	0.22	0.62	0.29	0.49	0.41	0.56
$(Gd/Yb)_N$	11.63	8.66	3.06	4.00	24.97	5.73
$(La/Yb)_N$	4.40	7.72	1.35	3.09	16.26	5.51
$(La/Pr)_N$	0.38	0.78	0.48	0.73	0.62	0.73

注: 样品 TQ-08-01、TQ-08-02 和 TQ-08-03 数据引自 (陈觅等, 2011)。

$1.53 \times 10^{-6} \sim 9.96 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 变化范围为 2.60 ~ 4.67, 显示轻稀土富集。Eu 负异常明显, δEu 变化范围为 0.30 ~ 0.55; Ce 异常不明显, δCe 变化范围为 0.88 ~ 1.02。

(2) 热液方解石中 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 相对稳定, 其 $(\text{La})_N < (\text{Ce})_N < (\text{Pr})_N \approx (\text{Nd})_N < (\text{Sm})_N$, $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 变化范围为 1.35 ~ 16.26, $(\text{La}/\text{Pr})_N$ 变化范围为 0.38 ~ 0.78, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 变化范围为 0.22 ~ 0.62, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 变化范围为 3.06 ~ 24.97, 表明 LREE 和 HREE 之间的分馏较小, 而 LREE 和 HREE 内部分馏较大。

(3) 不同世代热液方解石的稀土配分模式相同 (图 6a), 表明不同世代热液方解石具有相同的稀土来源, 即为同源不同阶段演化的产物, 与地质观察而划分不同世代是一致的。同时可见第一世代热液方解石 ΣREE 较第二世代和第三世代高, 而后两世代热液方解石 ΣREE 基本相当。

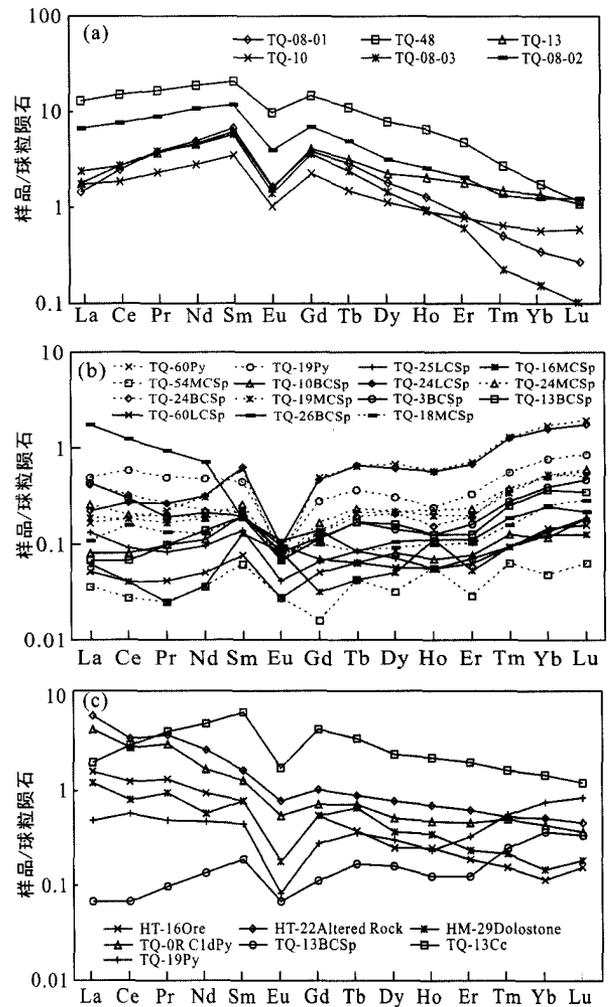
(4) 从图 6a 中可以看出, 该矿床脉石矿物热液方解石的稀土元素球粒陨石标准化配分模式为轻稀土富集型, 更偏向中稀土富集型, 即呈现为“M”型, 具有稀土四分组效应, 该特征与会泽铅锌矿团块状方解石稀土配分模式一致, 而不同于会泽脉石团斑状及脉状方解石 (黄智龙等, 2004a)。

(5) 在图 6c 中, 热液方解石与矿石硫化物、矿石全岩、蚀变围岩、地层中的黄铁矿及近矿围岩具有相似的稀土元素球粒陨石标准化配分模式, 表明成矿流体中的稀土是通过热液蚀变 (水/岩交换) 的方式继承地层碳酸盐岩的。

4 讨 论

4.1 成矿流体中 C 的来源与演化

众所周知, C 同位素组成是示踪成矿流体中 C 来源的有效方法 (黄智龙等, 2004a, 2004b; Spangenberg et al., 1996; Huang et al., 2003, 2010)。在图 5 中给出了地壳流体中 C 的三大主要来源的 C、O 同位素范围, 而且还用箭头标出了从这 3 个物源经 9 种主要过程产生 C 时, 其同位素组成的变化趋势 (刘家军等, 2004)。例如, 从地幔多相体系中通过沉积岩混染或高温分异过程形成 C 时, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值将高于其源区, 而且混染程度越高, 这一差别越大; 同样, 海相碳酸盐岩的溶解作用, 可能使海相碳酸盐岩的氧同位素发生亏损, 而其碳同位素不发生明显变化。由表 1 和图 5 可见天桥铅锌矿床的近矿



(a). 热液方解石 REE 配分模式; (b). 硫化物 REE 配分模式 (Zhou et al., 2011); (c). 围岩地层及矿石、矿物 REE 配分模式 (毛德明, 2001)。

图 6 天桥铅锌矿床稀土元素球粒陨石标准化配分模式 (据 Boynton, 1984)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of calcites, sulfides, host rocks and ores from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit (after Boynton, 1984)

围岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值落入海相碳酸盐岩范围内, 其 C 主要由海水提供, 为沉积成因碳酸盐岩, 与其地质特征相符。而热液方解石 C、O 同位素组成范围较窄, 且位于原生碳酸岩与海相碳酸盐岩之间的狭小范围, 表明天桥铅锌矿成矿流体中的 C 可能来源于①地幔多相体系的沉积岩混染或高温效应或者②海相碳酸盐岩的溶解作用。

在图 5 中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 投点呈近水平分布, 如果 C、O 同位素组成的线性关系是由沉积岩混染作用或高温分异作用所致, 则该作用对流体 O 同位素组成的影响并不明显, 而对 C 同位素组成的影

响显著,从而导致从该溶液中沉淀的方解石,其 C 同位素组成变化显著(郑永飞, 2001; Zheng, 1990; Zheng and Hoefs, 1993)。显然,这与测试结果不相符。因此,沉积岩混染作用或高温分异作用不应是主要因素。海相碳酸盐岩的溶解作用是通过流体与围岩之间的水/岩反应,造成 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈相关趋势(郑永飞, 2001; Zheng, 1990; Zheng and Hoefs, 1993),在热液流体中,方解石的溶解度随温度的降低而升高,随压力的降低而降低,而在封闭体系中的单纯冷却不能使方解石从热液流体中沉淀。所以,天桥铅锌矿床脉石矿物热液方解石的沉淀应该主要是由水/岩反应和温度降低耦合等作用所致。因而,天桥铅锌矿床成矿流体中的 C 可能来源于围岩地层,碳酸盐溶解作用起到关键作用(亏 ^{18}O 的成矿流体与地层海相碳酸盐岩围岩的水/岩反应)。毛德明(2000)对天桥铅锌矿床近矿蚀变围岩及远矿围岩碳酸盐岩的 C、O 同位素研究结果,也为成矿流体中 C 是海相碳酸盐岩溶解作用的水/岩反应过程提供了证据。

蚀变白云岩和热液方解石与围岩碳酸盐岩相比,具有明显低的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值,而第一世代和第二世代热液方解石较第三世代热液方解石也具有低的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值,表明亏 ^{18}O 的成矿流体反复与围岩进行同位素交换。此外,第一世代和第二世代热液方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值也较蚀变白云岩和围岩碳酸盐岩低,而第三世代热液方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值与围岩碳酸盐岩相当,表明成矿作用晚期成矿流体与围岩之间的 C 同位素交换达到了近似平衡。上述说明水/岩反应过程控制成矿流体中 C、O 同位素分馏,同时也佐证成矿流体中的 C 是围岩碳酸盐岩溶解作用形成的。

4.2 成矿流体中 REE 的来源与演化

热液方解石是天桥铅锌矿床原生矿石中最为主要的脉石矿物,其形成贯穿整个成矿过程。矿石硫化物稀土总量低于 3×10^{-6} ,矿石中的稀土元素主要集中在方解石中(Zhou et al., 2011)。因而,热液方解石稀土元素地球化学特征可代表成矿流体的稀土元素地球化学特征,其变化规律记录了矿床成矿流体的来源及演化等方面的重要信息。稀土元素在一定地球化学过程中具有相似的地球化学行为和特征(王中刚等, 1989)。而根据配位化学理论, REE^{3+} 与 Ce^{4+} 和 Eu^{2+} 具有不同的性质(Chen and Fu, 1991; Chen and Zhao, 1997; Ma and Liu, 1999),因而,在一些地球化学过程中会出现 Eu^{2+} 与 REE^{3+} 的分离,出现或正或负的 Eu 异常。通常

水/岩反应过程中,在相对还原条件下,出现正 Eu 异常、低 ΣREE 含量和高的 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值;而相对氧化条件则相反(Chen and Fu, 1991; Chen and Zhao, 1997; Ma and Liu, 1999)。这称为 REE 地球化学演化的氧化-还原模式(Chen and Fu, 1991; Chen and Zhao, 1997)。

根据稀土元素球粒陨石标准化配分模式,天桥铅锌矿床不同世代热液方解石稀土元素球粒陨石标准化配分模式十分相近(图 6a),并与矿石硫化物稀土元素球粒陨石标准化配分模式相似(图 6b),表明在矿石矿物及脉石矿物沉淀时,热液中稀土元素的组成及成矿的物理化学条件等没有发生明显的变化。因此,可以用 REE 的主要载体矿物热液方解石的稀土元素来探讨成矿流体的来源与演化。

矿物学研究表明,天桥铅锌矿床的矿物组合十分简单,主要为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和方解石,表明成矿流体中存在大量的高活动性的 S^{2-} ,这无疑地表示成矿流体的还原环境。热液方解石 ΣREE 相对较高,为 $6.80 \times 10^{-6} \sim 49.1 \times 10^{-6}$, Eu 负异常明显(δEu 变化范围为 $0.30 \sim 0.55$),而其硫化物具有低的 ΣREE ($< 3 \times 10^{-6}$),及负的 Eu 异常(δEu 变化范围为 $0.13 \sim 0.88$)(Zhou et al., 2011)。根据 REE 的氧化-还原模式(Chen and Fu, 1991; Chen and Zhao, 1997)和上述热液方解石 C、O 同位素研究结果,成矿受水/岩反应作用控制,天桥铅锌矿床热液方解石的 Eu 应该富集而不应该亏损,可能的原因是:(1)成矿流体及其来源本身是亏损 Eu 或者(2)与热液方解石共生的矿石硫化物具有正的 Eu 异常。前已述及,天桥铅锌矿床的矿石硫化物主要是闪锌矿、黄铁矿和方铅矿,从图 6b 可见与热液方解石共生的矿石硫化物也具有明显的 Eu 亏损(Zhou et al., 2011)。因此,笔者认为该矿床成矿流体及其来源本身是亏损 Eu 的。从图 6c 中可见矿石全岩、矿石硫化物(黄铁矿、闪锌矿)、脉石矿物(热液方解石)、蚀变白云岩、围岩碳酸盐岩及地层中黄铁矿的稀土配分模式,均具有明显的负 Eu 异常特征,表明天桥铅锌矿床成矿流体中的稀土主要来源围岩地层碳酸盐岩,与热液方解石 C、O 同位素组成研究结果一致,即赋矿地层碳酸盐岩为成矿流体提供了稀土和 C。这与前人研究认为天桥铅锌矿床的成矿流体主要是来源于赋矿地层碳酸盐岩本身(陈士杰, 1986)是一致的。此外,前人对矿床 C-H-O-S-Pb 等同位素地球化学研究成果及不同时代地层碳酸盐岩、变质基底昆阳群岩石及峨眉山玄武岩等的研究表明,该矿床

的成矿流体是多来源的,即成矿流体具有“多来源混合特征”,其中成矿流体中 S 来源于地层膏岩层海相硫酸盐岩(周家喜等,2010; Zhou et al., 2010)、REE 主要继承围岩碳酸盐岩(周家喜等,2010; 陈觅等, 2011; Zhou et al., 2011)、C 主要由海相碳酸盐岩溶解作用产生(毛德明,2000, 2001),H₂O 主要由变质基底(如昆阳群等)提供的变质水,并受后期大气降水的影响(金中国,2008)。

从不同世代热液方解石的 Σ REE 含量特征上,可见第一世代热液方解石 Σ REE 较第二世代和第三世代高,而后两世代热液方解石 Σ REE 基本相当,说明成矿流体早期富集继承了围岩碳酸盐岩的 REE,而晚期成矿流体 Σ REE 达到了近似平衡,与成矿作用晚期成矿流体与围岩同位素交代达到近似平衡的结论是一致的。

5 结 论

天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学研究结果,表明该矿床成矿流体具有“多来源混合”特征,即成矿流体中的 C 由围岩海相碳酸盐岩的溶解作用形成;REE 是水/岩反应过程继承围岩碳酸盐岩;S 来源于地层膏岩层海相硫酸盐岩;而变质基底(如昆阳群等)则提供了变质水,并受到后期大气降水的影响。

致谢:中国科学院地球化学研究所安宁高级工程师和胡静高级工程师,在实验过程中给予了诸多的指导和帮助。两位评审老师提出了宝贵的修改意见和建议,在此表示衷心的感谢!

参考文献 (References):

陈觅,刘俊安,赵生贵,吴兵,孙载波. 2011. 贵州天桥铅锌矿床 REE 地球化学特征. 矿物学报, 31(3): 360-365.

陈士杰. 1986. 黔西滇东北铅锌矿成因探讨. 贵州地质, 3(3): 211-222.

顾尚义. 2006. 黔西北铅锌矿稀土元素组成特征——兼论黔西北地区铅锌矿成矿与峨眉山玄武岩的关系. 贵州地质, 23(4): 274-277.

黄智龙,陈进,韩润生,李文博,刘从强,张振亮,马德云,高德荣,杨海林. 2004a. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京:地质出版社: 28-58.

黄智龙,李文博,陈进,许德如,韩润生,刘从强. 2004b. 云南会泽超大型铅锌矿床 C、O 同位素地球化学. 大地构造与成矿学, 28(1): 53-59.

金中国. 2008. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测. 北京:冶金工业出版社: 24-96.

刘家军,何明勤,李志明. 2004. 云南白秧坪银铜多金属矿集区同位素组成及其意义. 矿床地质, 23(1): 1-10.

毛德明. 2000. 贵州赫章天桥铅锌矿床围岩的氧-碳同位素研究. 贵州工业大学学报(自然科学版), 29(2): 8-11.

毛德明. 2001. 黔西北铅锌矿床 REE 特征及其意义. 贵州地质, 18(1): 12-17.

王华云. 1993. 贵州铅锌矿的地球化学特征. 贵州地质, 10(4): 272-290.

王中刚,于学元,赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京:科学出版社: 30-96.

郑传伦. 1992. 黔西北铅锌矿区控矿构造研究. 矿产地质, 6(3): 193-200.

郑永飞. 2001. 稳定同位素体系理论模型及其矿床地球化学应用. 矿床地质, 20(1): 57-70.

周家喜,黄智龙,周国富,金中国,李晓彪,丁伟,谷静. 2010. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S、Pb 同位素和 REE 制约. 地质论评, 56(4): 513-524.

周家喜,黄智龙,周国富,李晓彪,丁伟,谷静. 2009. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律. 矿物学报, 29(4): 471-480.

朱赖明. 1999. 黔西北沉积改造型铅锌矿床成矿物质来源研究 // 资源环境与可持续发展. 北京:科学出版社: 136.

Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem Geol*, 93(3-4): 219-230.

Boynnton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements meteorite studies//Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam; Elsevier: 63-114.

Chen Y J and Fu S G. 1991. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments: Theoretical study and evidence from the southern margin of the northern China craton. *Chin Sci Bull*, 36(13): 1100-1104.

Chen Y J and Zhao Y C. 1997. Geochemical characteristics and evolution of REE in the Early Precambrian sediments: Evidence from the southern margin of the North China craton. *Episodes*, 20: 109-116.

Hecht L, Freiburger R, Gilg T A, Grundmann G and Kostitsyn Y A. 1999. Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: Genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Göpfersgrün (Fichtelgebirge, Germany). *Chem Geol*, 155: 115-13

Hoefs J. 1997. Stable isotope geochemistry. Berlin: Springer Verlag (4th ed): 65-168.

Huang Z L, Li W B, Chen J and Han R S. 2003. Carbon and oxy-

- gen isotope constraints on mantle fluid involvement in the mineralization of the Huize super-large Pb-Zn deposits, Yunnan Province, China. *J Geochem Explor*, 78–79: 637–642
- Huang Z L, Li X B, Zhou M F, Li W B and Jin Z G. 2010. REE and C-O isotopic geochemistry of calcites from the world-class Huize Pb-Zn deposits, Yunnan, China: Implications for the ore genesis. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 84(3): 597–613.
- Li W B, Huang Z L and Qi L. 2007. REE geochemistry of sulfides from the Huize Zn-Pb ore field, Yunnan Province: Implication for the sources of ore-forming metals. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 81(3): 442–449.
- Ma Y J and Liu C Q. 1999. Trace element geochemistry during weathering as exemplified by the weathered crust of granite, Longnan, Jiangxi. *Chin Sci Bull*, 44: 2260–2263.
- Qi L, Hu J and Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51: 507–513
- Spangenberg J, Fontbote L and Sharp Z D. 1996. Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc lead deposits of the San Vicente district, central Peru: a quantitative modeling on mixing processes and CO₂ degassing. *Chem Geol*, 133(1–4): 289–315.
- Zheng Y F. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcite during degassing of CO₂: A quantitative evaluation and application to the Kushikino gold mining area in Japan. *Mineralium Deposita*, 25: 246–250.
- Zheng Y F and Hoefs J. 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. *Mineralium Deposita*, 28: 79–89.
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Li X B, Ding W and Bao G P. 2010. Sulfur isotopic compositions of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids. *Chinese Journal of Geochemistry*, 29(3): 301–306.
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Li X B, Ding W and Bao G P. 2011. The trace elements and rare earth elements geochemistry of sulfide minerals of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 85(1): 189–199.

C, O Isotope and REE Geochemistry of the Hydrothermal Calcites from the Tianqiao Pb-Zn Ore Deposit in NW Guizhou Province, China

ZHOU Jiayi¹, HUANG Zhilong¹, ZHOU Guofu¹ and ZENG Qiaosong²

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry; Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2. CAS Key Laboratory of Mineral and Mineralization; Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: Hydrothermal calcites from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, NW Guizhou Province, China, were analyzed using Continuous Flow Mass Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for their carbon and oxygen isotope and rare earth elements (REE) compositions. The results show that the C and O isotopic compositions of the hydrothermal calcites are relatively homogeneous, and samples from different elevations show similar C and O isotopic compositions. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ range from -5.3 per mil to -3.4 per mil and from 14.7 per mil to 19.5 per mil, respectively. In the $\delta^{13}\text{C}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ diagram, the hydrothermal calcite samples are all fall into the zone between igneous carbonatite and marine carbonate rocks. The ΣREE contents of the hydrothermal calcites are low (6.80×10^{-6} to 49.1×10^{-6}), exhibiting enriched light rare earth elements, negative Eu anomalies (the Eu/Eu^* ratios range from 0.30 to 0.55), and M-shape REE patterns, which are similar to those of the sulfides. Comparing the host rocks, unaltered rocks, and altered rocks with the hydrothermal calcites regarding C and O isotopic compositions and REE patterns, we believe that the ore-forming fluids were mixture of multiple source fluids, within which the C and REE were mainly sourced from carbonate wall-rocks, the sulfur from the thermo-chemical sulfate reduction of sulfates in the sedimentary strata, and the metamorphic water from underlying basement-rocks such as Kunyang Group, and affected by meteoric water.

Keywords: C and O isotope; REE; ore-forming fluids; hydrothermal calcite; Tianqiao Pb-Zn ore deposit