

文章编号: 1000-4734(2013)04-0681-05

# 滇东北茂租铅锌矿床热液方解石稀土元素地球化学特征

包广萍<sup>1</sup>, 崔银亮<sup>2</sup>, 高建国<sup>3</sup>

(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. 云南省有色地质局, 云南 昆明 650051;

3. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 滇东北茂租铅锌矿床赋存于震旦系灯影组白云岩中, 矿体呈似层状、脉状和不规则状, 矿石主要由黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、方解石和白云石等组成。方解石是该矿床中最为主要的脉石矿物, 其形成贯穿整个成矿过程。本文选择与硫化物紧密共生的团斑状方解石为研究对象, 借助等离子体质谱仪(ICP-MS), 获得了5件热液方解石的稀土元素含量数据。结果显示, 全部样品的总稀土元素含量较低( $\Sigma\text{REE}=19.56\times 10^{-6}\sim 62.55\times 10^{-6}$ ), 轻、重稀土元素间分异较明显 [ $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}=1.30\sim 10.83$ ,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}=2.83\sim 31.40$ ]。全部样品的 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  (0.92~6.30)和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$  (3.08~5.24)值表明轻稀土和重稀土元素内部分异不显著,  $\delta\text{Eu}=1.87\sim 4.27$ , 呈明显的Eu正异常特征, 而 $\delta\text{Ce}=0.83\sim 1.18$ , 显示Ce异常特征不明显。茂租铅锌矿床中热液方解石稀土元素含量、配分模式及相关参数与赋矿围岩灯影组白云岩不同, 与区域上不同时代地层沉积岩及二叠纪峨眉山玄武岩也不同, 但与会泽超大型铅锌矿床中的团斑和脉状热液方解石相似, 暗示茂租铅锌矿床成矿流体中的REE来源与可能会泽矿床相似。结合同标本的C-O同位素组成和Sm-Nd同位素年龄, 认为茂租铅锌矿床形成于晚三叠纪(196±13 Ma), 其成矿流体中的不同组分具有不同的来源, 可能与川滇黔铅锌矿床属于同构造热事件的产物, 与VMS、SEDEX和MVT型不同, 暂归为川滇黔型。

**关键词:** 热液方解石; 稀土元素; 成矿流体来源; 茂租铅锌矿床

**中图分类号:** P597; P618

**文献标识码:** A

**作者简介:** 包广萍, 女, 1982年生, 工程师, 主要从事等离子体质谱分析. E-mail: yanyanzjx@163.com

滇东北茂租铅锌矿床距离巧家县城约48 km, 是川滇黔铅锌成矿区内已探明的七个大型铅锌矿床之一, 其赋矿围岩为震旦系上统灯影组白云岩<sup>[1]</sup>。该矿床已有的矿床地质<sup>[2]</sup>和地球化学<sup>[3-4]</sup>研究表明, 其成矿流体不同组分的来源不同<sup>[5]</sup>。依据不同的地质-地球化学资料, 该矿床的成因类型被前人认为可能为: ①MVT型<sup>[2-3]</sup>; ②沉积-改造型<sup>[6]</sup>; ③与峨眉山玄武岩浆活动有关的岩浆期后中-低温热液型<sup>[1]</sup>; ④热水喷流-沉积改造型<sup>[2,4]</sup>; ⑤独特的川滇黔型<sup>[5,7]</sup>。稀土元素是示踪成矿流体来源的有效方法之一<sup>[8-9]</sup>, 已被广泛应用于矿床学研究中<sup>[9]</sup>。热液方解石是茂租大型铅锌矿床中最为主要的脉石矿物, 也是该矿床中稀土元素最主要的载体矿物<sup>[5,7]</sup>。但有关该矿床热液方解石稀土元素地球化学特征方面的研究尚未开展, 而此项

研究有望为探究该矿床成因提供成矿流体来源与演化等方面的重要信息。本文报道用于Sm-Nd等时线定年<sup>[5]</sup>的热液方解石稀土元素地球化学特征, 以期深化对茂租铅锌矿床成矿机理的认识提供更加丰富的信息。

## 1 区域及矿床地质概况

川滇黔铅锌成矿区内已发现铅锌矿床(点)400余处<sup>[1]</sup>, 是我国重要的Pb-Zn-Ag-Ge等贱金属生产基地。滇东北铅锌成矿区是川滇黔铅锌成矿域的重要组成部分, 区内除白垩系缺失外, 地层发育自震旦系至第四系, 其中震旦系灯影组、泥盆系和石炭系白云岩或白云质灰岩是铅锌矿床最为主要的赋矿围岩。区内断裂构造极为发育, 以NS向为主, 形成左列式“多字型”构造<sup>[10]</sup>, 主要有安宁河断裂带、小江断裂带、昭通-曲靖隐伏断裂带和垭都-紫云断裂带及NE向次级断裂。区内

**收稿日期:** 2013-06-12

**基金项目:** 国家自然科学基金项目(批准号: 41102055; 41272111; 41102053); 国家重点基础研究发展计划项目(2014CB440905)

岩浆岩较为发育，以二叠纪峨眉山玄武岩分布最为广泛<sup>[10]</sup>。

茂租铅锌矿位于滇东北铅锌成矿区西北部，地处扬子板块西缘之昆阳裂谷东部<sup>[2,4]</sup>。矿区出露地层主要为上震旦统灯影组 (Z<sub>2d</sub>)、下寒武统筇竹寺组 (C<sub>1q</sub>)、沧浪铺组 (C<sub>1c</sub>) 和龙王庙组 (C<sub>1l</sub>)、中寒武统 (C<sub>2</sub>) 和下二叠统峨眉山玄武岩 (P<sub>1β</sub>)，其中震旦系上统灯影组上段 (Z<sub>2d</sub><sup>2</sup>) 是该矿床最主要的赋矿层位 (图1)。矿区构造发育有NE向褶皱和断裂，二叠系下统峨眉山玄武岩分布于茂租逆断层以西 (图1)。矿体以似层状、陡倾脉状和不规则状产出，其中似层状矿体最为主要 (图2)。金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿及少量黄铁矿、黄铜矿等，脉石矿物以白云石、方解石为主，次为萤石、重晶石等。热液方解石呈团块状或脉状与矿石矿物共生或充填在其中<sup>[2]</sup>。原生矿石结构以粒状、胶状等为主，构造有块状、浸染状、脉状等。围岩蚀变主要有硅化、黄铁矿化、重晶石化、方解石化及褐铁矿化等，其中黄铁矿化和方

解石化为近矿蚀变<sup>[2-3]</sup>。详细的矿床区域及矿床地质特征参阅相关文献<sup>[1-7]</sup>。

### 2 样品来源及分析方法

本次研究所选取样品采自茂租铅锌矿床主矿体，尽量选择具有代表性的多矿物共生标本。在野外详细的地质观察和室内显微镜下鉴定的基础上，挑选具有代表性的主成矿期热液方解石单矿物，进行稀土元素含量分析。热液方解石稀土元素含量分析在中国科学院地球化学研究所，采样ICP-MS法，由本文作者完成样品前处理和测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结果

分析结果列于表1。由表1可见热液方解石总稀土含量不高，但具有较宽的变化范围 ( $\Sigma\text{REE}=19.56\times 10^{-6}\sim 62.55\times 10^{-6}$ )， $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$

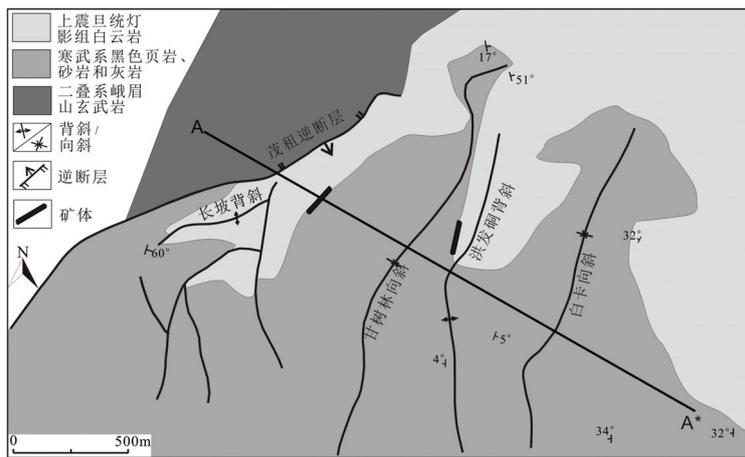


图 1 茂租铅锌矿床地质略图 (据文献[3]修改)  
Fig. 1. Geological sketch map of Maozu Pb-Zn deposit.

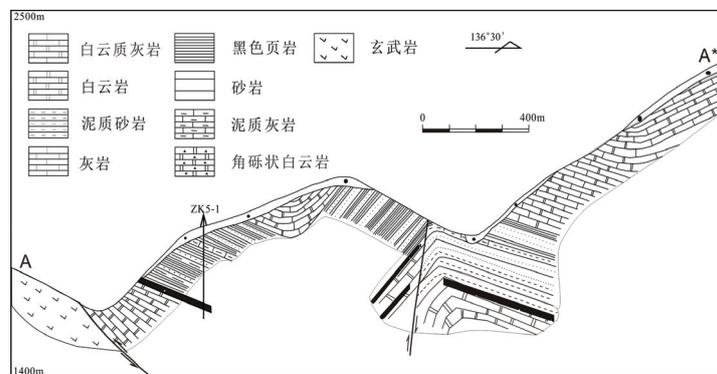


图 2 茂租铅锌矿床A-A\*剖面图 (据文献[3]修改)  
Fig. 2. A-A\* profile of Maozu Pb-Zn deposit.

表 1 茂租铅锌矿床热液方解石稀土元素含量 (10<sup>-6</sup>) 及参数

Table 1. Contents and parameters of REE in hydrothermal calcite from Maozu Pb-Zn deposit

No.	MZ-17	MZ-26	MZ-36	MZ-38	MZ-39
La	5.31	8.42	2.59	8.89	3.03
Ce	9.70	12.00	7.51	13.80	10.30
Pr	1.08	1.25	0.91	1.81	1.57
Nd	2.53	4.04	2.55	4.75	4.61
Sm	0.53	0.86	0.80	3.16	2.07
Eu	0.87	0.74	1.13	2.91	2.85
Gd	0.74	0.81	1.32	7.14	3.66
Tb	0.12	0.16	0.29	1.79	0.80
Dy	0.59	0.78	1.36	10.00	3.98
Ho	0.11	0.15	0.25	1.87	0.74
Er	0.23	0.36	0.52	3.94	1.59
Tm	0.03	0.04	0.05	0.41	0.16
Yb	0.11	0.20	0.24	1.87	0.72
Lu	0.01	0.03	0.03	0.21	0.08
ΣREE	21.97	29.83	19.56	62.55	36.14
ΣLREE	20.02	27.31	15.50	35.32	24.43
ΣHREE	1.95	2.52	4.06	27.23	11.72
ΣLREE/ΣHREE	10.27	10.83	3.81	1.30	2.09
(La/Yb) <sub>N</sub>	31.40	28.38	7.19	3.21	2.83
(La/Sm) <sub>N</sub>	6.30	6.16	2.04	1.77	0.92
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	5.24	3.27	4.39	3.08	4.08
δEu	4.27	2.70	3.37	1.87	3.16
δCe	0.97	0.89	1.18	0.83	1.14

比值介于 1.30~10.83 之间, (La/Yb)<sub>N</sub> 比值介于 2.83~31.40 之间, 表明全部样品轻、重稀土间分异较明显, 即热液方解石样品富集轻稀土 (图 3)。全部样品的 (La/Sm)<sub>N</sub> 比值介于 0.92~6.30 之间, (Gd/Yb)<sub>N</sub> 比值介于 3.08~5.24 之间, 暗示轻稀土和重稀土内部分异不显著。全部样品的 δEu 值变化范围为 1.87~4.27, 呈现明显的 Eu 正异常特征, 而 δCe 值变化范围为 0.83~1.18, 显示 Ce 异常特征不明显。

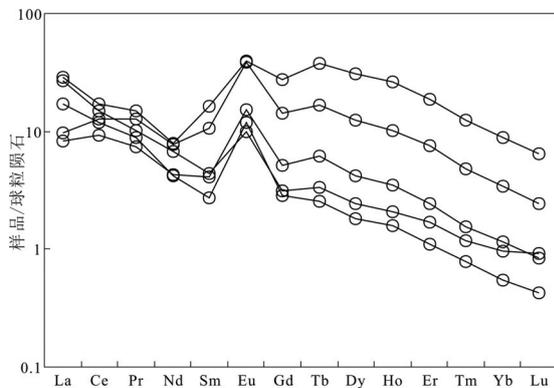


图 3 茂租铅锌矿床热液方解石稀土元素配分模式图  
Fig. 3. Chondrite-standardized REE distribution pattern of hydrothermal calcite from Maozu Pb-Zn deposit.

### 3.2 讨论

前人对茂租铅锌矿床 S-Pb 同位素研究结果表明, 该矿床成矿流体中的还原硫主要是海相硫酸盐热化学还原的产物, 而成矿流体中的铅金属则主要由基底地层岩石提供<sup>[1-2,5,7]</sup>。有学者获得这些热液方解石的 δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> 值为 -3.7‰~-2.0‰和 δ<sup>18</sup>O<sub>SMOW</sub> 值 +13.8‰~+17.5‰<sup>[5]</sup>, 介于海相碳酸盐岩和原生碳酸岩之间, 靠近海相碳酸盐岩一侧, 与会泽<sup>[11]</sup>和天桥<sup>[12]</sup>热液方解石 C-O 同位素组成范围部分重叠。可见茂租铅锌矿床热液方解石 δ<sup>13</sup>C<sub>PDB</sub> 值明显高于沉积物有机质的碳同位素组成, 且方解石沉淀时温度相对较低 (成矿温度均值约为 202 °C)<sup>[1-4]</sup>, 这排除了沉积物中的有机质和原生碳酸岩是主要碳源的可能性。因此, 茂租铅锌矿床热液方解石碳源主要由海相碳酸盐岩溶解作用形成的<sup>[5,7]</sup>。本次获得的茂租铅锌矿床热液方解石稀土元素配分模式呈“M”型, 与震旦系灯影组白云岩、不同时代地层沉积岩和峨眉山玄武岩稀土元素配分模式<sup>[13]</sup>明显不同, 但与会泽超大型铅锌矿床团斑状和脉状方解石稀土元素配分模式相似<sup>[13]</sup>, 暗示成矿流体中的 REE 可能

来源于其它源区。Eu 在成矿流体中通常呈  $\text{Eu}^{3+}$ ，在相对还原的条件下，部分  $\text{Eu}^{3+}$  变为  $\text{Eu}^{2+}$ ，导致 Eu 与其它稀土元素分离，此时沉淀的方解石其  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值相对较小；相反，相对氧化的条件下，沉淀的方解石具有相对较大的  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  值。因此，茂租铅锌矿床热液方解石 Eu 正异常的稀土元素“M”型配分暗示其沉淀是在相对氧化的环境下进行的。

此外，这些热液方解石的  $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$  值变化范围为 0.1279~0.4024， $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  值变化为 0.512097~0.512449， $\epsilon_{\text{Nd}}(t=200 \text{ Ma})$  值变化范围为 -8.9~8.6，其 Sm-Nd 等时线年为  $196 \pm 13 \text{ Ma}$ <sup>[5]</sup>

(图 4)，与天桥铅锌矿床硫化物 Rb-Sr 等时线年龄<sup>[12]</sup> ( $191.9 \pm 6.9 \text{ Ma}$ ) 相近，略晚于会泽超大型铅锌矿床<sup>[13]</sup> 热液方解石 Sm-Nd 等时线年龄 ( $222 \sim 228 \text{ Ma}$ ) 和闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄 ( $223 \sim 226 \text{ Ma}$ )。这些同位素年龄显示，川滇黔铅锌矿床形成年龄为晚三叠纪，可能与古特提斯洋闭合有关<sup>[5, 12]</sup>。因此，热液方解石 C-O-Sm-Nd 同位素和稀土元素联合示踪显示，茂租铅锌矿床成矿流体来源复杂，成矿流体中的不同组分来源不同，矿床形成明显晚于峨眉山玄武岩浆活动，暗示矿床成因并非与峨眉山玄武岩浆活动有关的岩浆期后中-低温热液型，同时也排除喷流沉积型，但其与 MVT 型和沉积-改造型也有明显区别<sup>[5, 12]</sup>，可能属于独特的川滇黔型<sup>[5, 7, 12]</sup>。

## 4 结 论

茂租铅锌矿床热液方解石稀土总量较低，呈

## 参 考 文 献:

- [1] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999: 1-468.
- [2] 贺胜辉, 荣惠峰, 尚卫, 等. 云南茂租铅锌矿床地质特征及成因研究[J]. 矿产与地质, 2006, 20(4-5): 397-402.
- [3] 刘文周. 云南茂租铅锌矿床地质地球化学特征及成矿机制分析[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2009, 36(5): 480-486.
- [4] 陈启良. 滇东北渔户村组富铅锌矿成矿地质特征及找矿标志[J]. 地质与勘探, 2002, 38(1): 22-26.
- [5] Zhou J X, Huang Z L, Yan Z F. The origin of the Maozu carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China: Constrained by C-O-S-Pb isotopic compositions and Sm-Nd isotopic age [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 73: 39-47.
- [6] 廖文. 滇东-黔西铅锌金属区硫-铅同位素组成特征与成矿模式探讨[J]. 地质与勘探, 1984, (1): 1-6.
- [7] 周家喜, 黄智龙, 高建国, 等. 滇东北茂租大型铅锌矿床成矿物质来源及成矿机制[J]. 矿物岩石, 2012, 32(3): 62-69.
- [8] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 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[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 513-524.
- [9] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 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[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 93-101.
- [10] 韩润生, 陈进, 黄智龙, 等. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测-以云南会泽超大型铅锌(银、锆)矿床为例[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 1-170.
- [11] Huang Z L, Li X B, Zhou M F, et al. REE and C-O isotopic geochemistry of calcites from the world-class Huize Pb-Zn deposits, Yunnan, China: Implication for the ore genesis [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2010, 84(3): 597-613.
- [12] Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, et al. Constraints of C-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 53: 77-92.

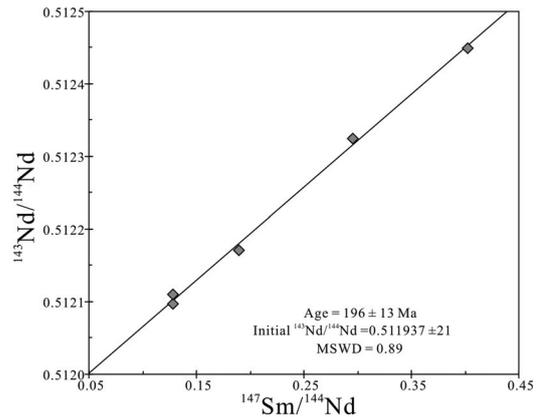


图 4 茂租铅锌矿床热液方解石 Sm-Nd 等时线年龄 (据文献[5])

Fig. 4. Sm-Nd isochron age of hydrothermal calcite from Maozu Pb-Zn deposit.

轻稀土富集型，具有明显的 Eu 正异常特征，与赋矿灯影组白云岩、上覆不同时代地层沉积岩和二叠系峨眉山玄武岩稀土配分模式明显不同，暗示成矿流体中的 REE 可能来源其它源区。配套的 C-O 同位素组成显示，海相碳酸盐岩的溶解为热液方解石的沉淀提供了主要碳源，而 Sm-Nd 等时线年龄则表明，该矿床形成于晚三叠纪。这些资料排除了喷流沉积型和与峨眉山玄武岩有关中-低温热液型是该矿床成因类型的可能性，但其与 MVT 和沉积改造型也有差别，暂将其归为川滇黔型。

**致谢:** 中国科学院地球化学研究所周家喜副研究员提供了测试所需的方解石样品，黄智龙研究员在成文过程给予了指导，向他们表示衷心的感谢！

[13] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 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[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1-180.

## REE Geochemical Features of Hydrothermal Calcite from Maozu Pb-Zn Deposit, Northeastern Yunnan Province, China

BAO Guang-ping<sup>1</sup>, CUI Yin-liang<sup>2</sup>, GAO Jian-guo<sup>3</sup>

(1. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China*; 2. *Yunnan Nonferrous Metals Geological Bureau, Kunming 650051, China*;  
3. *Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*)

**Abstract:** Maozu Pb-Zn deposit is hosted in dolomite from the Sinian Dengying Formation. Its ore bodies show bedded, vein and irregular shapes. Ores are composed of pyrite, sphalerite, galena, calcite and dolomite. Calcite is the most important gangue minerals, which forms throughout the ore-forming process. Porphyritic hydrothermal calcites coexisting with sulfides are chosen as research object, with ICP-MS, the contents of rare earth element are obtained. The results show that contents of total REE are lower ( $\Sigma\text{REE}$  range from  $19.56 \times 10^{-6}$  to  $62.55 \times 10^{-6}$ ), and differentiations between LREE and HREE are obvious ( $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  range from 1.30 to 10.83,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  range from 2.83 to 31.40). The ratios of  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  (0.92–6.30) and  $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$  (3.08–5.24) show that the internal differentiations of LREE and HREE are not obvious.  $\delta\text{Eu}$  values range from 1.87 to 4.27, showing an obviously Eu positive anomaly, but  $\delta\text{Ce}$  values range from 0.83 to 1.18, not showing an anomalous feature of Ce. The REE contents and distribution patterns and parameters are not only different from that of the host Dengying Formation dolomite, but also different from the country sedimentary rocks and the Permian Emeishan basalts. However, it is similar with porphyritic and vein hydrothermal calcite in Huize super-large Pb-Zn ore deposit, which suggests that the sources of REE in hydrothermal fluids of Maozu Pb-Zn deposit are similar with those of Huize deposit. Associated with C-O isotopic compositions and Sm-Nd isotopic age of the same samples, Maozu Pb-Zn deposit is considered to be formed during the Late Triassic ( $196 \pm 13$  Ma) and its different constituents in the hydrothermal fluids have different sources. The origin of Maozu Pb-Zn deposit may be the product of the same structural thermal events occurring in the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province, which is different from the known VMS, SEDEX and MVT-types, and is named as the SYG-type in this paper.

**Key words:** hydrothermal calcite; REE; ore-bearing fluid; Maozu Pb-Zn ore deposit