

文章编号: 1000-4734(2020)04-0441-09

湘西花垣矿田热液方解石稀土元素地球化学

胡宇思^{1,2}, 叶霖^{1*}, 韦晨^{1,2}, 黄智龙¹, 王浩宇^{1,2}

(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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 近年来, 位于扬子板块东南缘的花垣铅锌矿田取得重大找矿突破, 杨家寨和大脑坡等一系列大型-超大型铅锌矿的发现, 该区新增铅锌资源储量已经超过 1000 万 t, 有望成为世界级铅锌资源基地。虽然该矿田地质地球化学研究已经积累了较多成果, 但关于铅锌成矿流体的来源及其演化过程研究相对薄弱, 制约了花垣矿田的成矿机制深入。本文通过对该矿田不同成矿阶段热液方解石稀土组成研究, 并与矿区围岩和不同时代地层对比, 探讨矿田内铅锌成矿流体来源及其演化。研究表明, 不同成矿阶段的方解石稀土元素及配分模式差异明显, 其中成矿早晚 2 阶段方解石 REE 与围岩较相似, 而主成矿阶段方解石明显富集 REE, 暗示成矿流体不可能完全由赋矿地层提供, 应有来自下伏地层以及基底岩石相对富集 REE 的流体加入, 这种流体可能携带了大量的 Pb、Zn 成矿物质, 为铅锌矿成矿提供了物质来源。此外, 成矿早阶段到主成矿阶段, δEu 值均小于 1, 暗示成矿早阶段到主成矿阶段的流体呈现相对还原的特征; 而成矿晚阶段方解石的 δEu 远大于 1, 表明成矿晚阶段热液流体呈现较氧化特征, 总体而言, 本区成矿环境在铅锌成矿过程中由相对还原向相对氧化的演化。

关键词: 热液方解石; 稀土元素; 成矿流体来源; 成矿过程; 铅锌矿床

中图分类号: P571; P618.4

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.019

第一作者: 胡宇思, 女, 1993 年生, 博士, 矿床地球化学专业. E-mail: 273624201@qq.com

REE geochemistry of the hydrothermal calcites from the Huayuan orefield, in the western Hunan, China

HU Yu-si^{1,2}, YE Lin^{1*}, WEI Chen^{1,2}, HUANG Zhi-long¹, WANG Hao-yu^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: An important breakthrough of the exploration of Pb-Zn resources in the Huayuan Pb-Zn orefield, located in the southeastern margin of Yangtze Block, has been obtained in recent years. With the discovery of several large and/or super-large Pb-Zn deposits, such as the Yangjiazhai and Danaopo deposits, over 10 Mt of contained Pb-Zn resources have been newly increased. Therefore, the Huayuan orefield is expected to become a world-class lead and zinc resource base. Although many outcomes on studies of geology and geochemistry of this orefield have been published, researches on the source and evolution process of the ore-forming fluid are not well carried out yet. This has limited to deeply discuss the mineralization mechanism of the Huayuan orefield. In this study, the rare earth elements (REE) compositions of the hydrothermal calcites of different stages have been analyzed for comparing with those of host rocks and different strata in order to discuss the source and evolution of ore-forming fluids in this orefield. The results display that the REE contents and distribution patterns of calcites of different ore stages are obviously different. The REE contents of calcites of the pre-ore and post-ore stages are similar to those of host rocks, but those of the main ore stage calcites are obviously higher than those of calcites formed in other stages, suggesting that the ore-forming fluid could be partly derived from the

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 贵州省科学基金 (编号: 黔科合基础[2017]1421); 国家自然科学基金项目 (编号: 41673056; U1812402); 国家重点研发计划 (编号: 2017YFC0602502)

* 通讯作者, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

ore-hosted strata with the input of relatively REE-rich fluids derived from the underlying strata and/or basement. The ore-forming fluid could also carry a large amount of metals (Pb, Zn, etc.) for the Pb-Zn mineralization. In addition, δEu values of calcites formed in the early to main ore stages are all less than 1, indicating that the ore-forming fluids of the early and main ore stages are relatively reduced. However, δEu values of the late ore stage are much higher than 1, suggesting the ore-forming fluid at late stage is relatively oxidized. Overall, the ore-forming fluid was involved from the relatively reduced in the early and main ore stages to relatively oxidized in the late ore stage.

Keywords: Hydrothermal calcite; rare earth elements; source of ore-forming fluid; ore-forming process; Pb-Zn deposits

位于扬子板块东南缘湘西—黔东成矿带是我国重要的铅锌成矿区(带)之一。该成矿带内目前已发现不同规模的铅锌矿床(点)超过 200 余处,这些铅锌矿床(点)具有成群成带产出特点,矿化范围达数万 km^2 ^[1],虽然矿石品位较低($\text{Zn}+\text{Pb}<6\%$),但其矿物组成极为简单,矿石入选品位低,易开采和选冶^[2],越来越受到越来越多的地质工作者关注^[3-4]。特别是近些年来,该成矿带的湘西花垣矿田取得了重大找矿突破,新增铅锌资源储量已经超过 1000 万 t,远景储量超过 2000 万 t,有望成为世界级铅锌资源基地^[5-6]。

花垣矿田是区内最具代表型铅锌矿田之一,矿田内已发现的铅锌矿(点)超过 30 余处,由北向南依次分布杨家寨、大脑坡、李梅、渔塘、狮子山等大型-超大型矿床。近些年来,不同学者从地层沉积相^[3-5]、矿床地质特征^[5,7-11]和找矿勘探^[2,12-16]等方面,积累了大量地质资料及研究成果,但关于成矿物质来源、成矿流体的来源及演化方面研究相对薄弱^[17]。致使对其矿床成因认识难以统一,包括沉积改造成因^[7,18-19]、喷流沉积成因^[20]和 MVT^[21-27]等不同观点。热液脉石矿物是贱金属硫化物矿床成矿过程的重要产物,在揭示成矿流体性质、示踪成矿流体来源、判别矿床成因类型和演化和指示找矿方向等方面具有重要指示意义^[28-31]。热液方解石作为花垣矿田原生硫化物中重要的脉石矿物,其形成贯穿整个成矿过程。本研究通过对该矿田不同成矿阶段的热液方解石的稀土元素进行分析,并与围岩及不同时代地层进行对比,以探讨该矿田成矿流体的来源及其演化过程,为深入认识花垣矿田的铅锌成矿机制提供地球化学依据

1 区域地质

湖南花垣矿田位于扬子板块东南缘与江南造山带的过渡地带(图 1)。区内发育具有以新元古代变质杂岩系的基底和晚元古代—新生界沉积盖层构成的双层结构。除缺少晚古生界石炭系、中—新生界侏罗系、古近系和新近系外,自新元古界青白口系至第四系地层均有出露,以寒武系地层最为完整,分布广且沉积厚度大。全区经历了新元古代扬子与华夏碰撞拼贴、加里东期的造山运动、印支—燕山期构造变形期、喜山期印度板块碰撞与欧亚大陆板块碰撞等多期次的构造活动,形成一系列以 NEE 向和 NE 向为主的区域性深大断裂,包括张家界—花垣断裂、保靖—铜仁—玉屏断裂和松桃—石阡断裂。这些断裂带控制了该区早古生界地层、岩相以及铅锌矿床的分布。

2 矿区地质

该矿田主要位于花垣—张家界深大断裂与保靖—铜仁—玉屏断裂带之间(图 1)。矿田范围内依次出露下寒武统石牌组(C_{1s})粉砂质、钙质页岩、清虚洞组(C_{1q})白云岩和灰岩,中寒武统高台组(C_{2g})泥质白云岩,中—上寒武统娄山关组(C_{2-3l})砂屑白云岩及第四系沉积物。除第四系外,各地层均呈整合接触。其中清虚洞可细分为 6 个亚段:第 1 亚段(C_{1q}^1)下部为深灰色薄层粉砂屑灰岩,上部为深灰色薄至中层细砂屑灰岩,层理不平整、不清晰;第 2 亚段(C_{1q}^2)顶部为粗砂屑灰岩、砂砾屑灰岩、鲕粒灰岩、砂砾屑核形灰岩,具斜层理构造,局部白云岩化呈豹皮状,故称豹皮状灰岩;第 3 亚段(C_{1q}^{1-3}):又称藻灰岩亚段,为区内铅锌矿床主要含矿层位,岩性主要为浅灰色厚—巨厚层

藻灰岩, 还包括少量的藻屑灰岩、砂屑灰岩、滑塌角砾岩、条带状云质灰岩及鲕粒灰岩等; 第4亚段 (ϵ_{1q}^{1-4}): 为铅锌矿床次要含矿层位。岩性为浅灰色亮晶砂屑灰岩, 含砂砾屑灰岩, 中上部普遍具成岩期的白云岩化而为白云质灰岩, 顶部有时变为残余砂屑白云岩; 第5亚段 (ϵ_{1q}^{2-1}): 灰-深灰色层纹状白云岩和层纹状白云岩夹砂屑灰岩; 第6亚段 (ϵ_{1q}^{2-2}): 下部为米黄色层纹状白云岩, 中上部为灰色薄中厚层状细粉晶白云岩夹砂屑白云岩、角砾状白云岩。

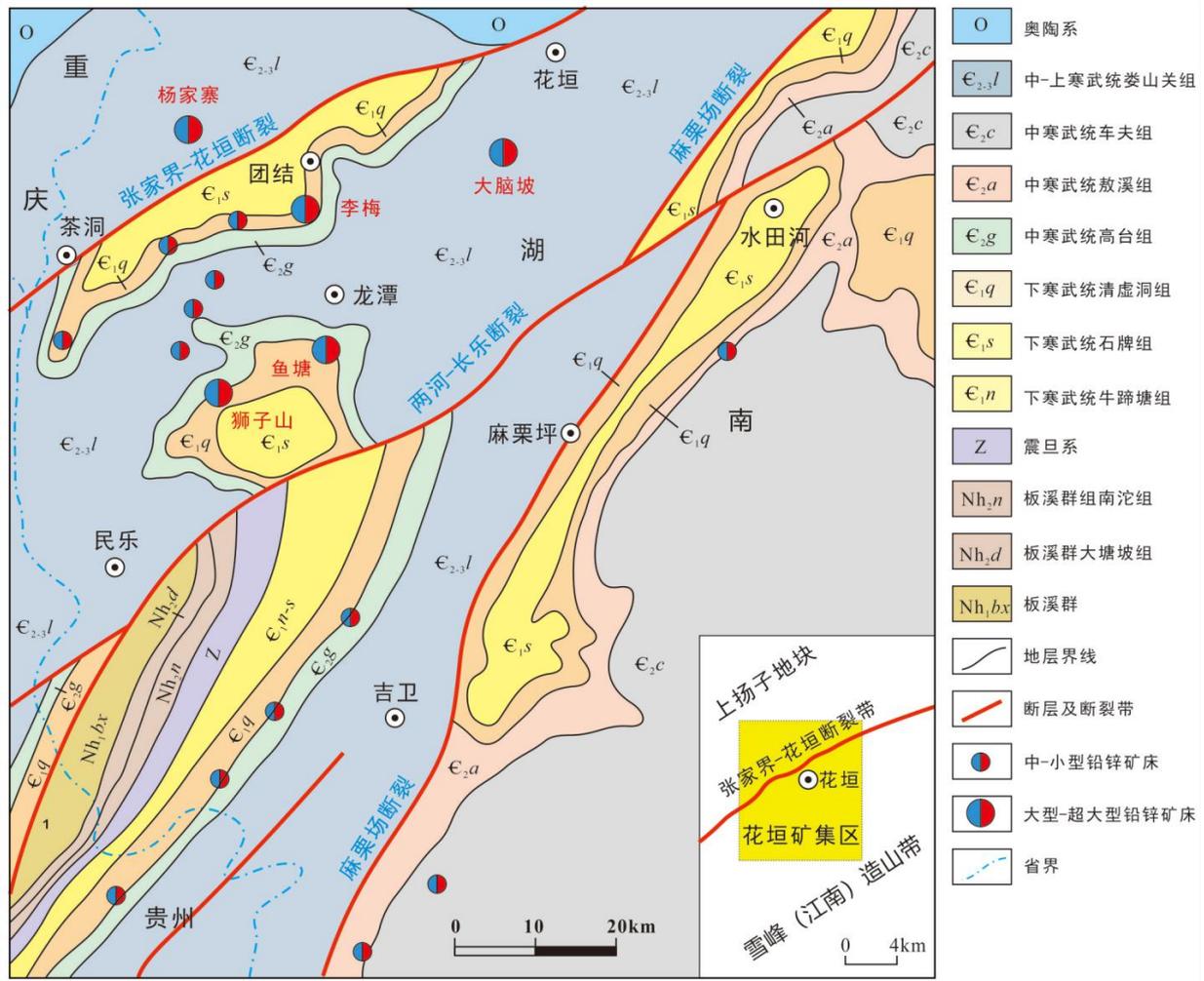


图1 湘西花垣矿田地质图 (据段其发等^[27]修改)

Fig. 1. Geological map for the Huayuan Pb-Zn orefield in the western Hunan.

铅锌矿体主要呈层状、似层状、透镜状, 此为脉状和网脉状, 赋存于寒武系下统清虚洞组下段第3、第4亚段 ($\epsilon_{1q}^{1-3}-\epsilon_{1q}^{1-4}$) 厚层藻灰岩、含藻砂屑灰岩、鲕粒灰岩中。矿体多为隐伏矿体, 仅李梅、大脑坡等矿床地表有零星铅锌矿化出露。似层状矿体为各矿床最为主要的矿化类型, 其与围岩产状一致, 倾角 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 。矿体呈多层状产出, 一般为3~7层, 局部可达13层。矿化强度不均匀, 多分布于含矿层位的上部或下部, 一般长500~800 m, 偶可达数3000 m, 宽100~350 m不等; 厚1.0~20 m, 最厚处可达67 m, 具有长度和宽度远大于其厚度的特征。例如, 李梅矿床9号勘探线的f1-20-a矿体(图2), 是该矿床最大的矿体之一, 铅锌资源储量可达 1.3×10^8 kg, 呈层状产于清虚洞组第3段 (ϵ_{1q}^3) 藻灰岩底部, 矿体长达1400 m, 宽约150 m, 平均厚度约6 m^[12]。花垣铅锌矿田矿中矿石矿物主要为闪锌矿(图3a-f), 次为方铅矿(图3c, e)和黄铁矿(图3e)。脉石矿物主要包括方解石(图3a-f)和白云石, 次为沥青(图3d)萤石(图3d)和重晶石(图3f)等。

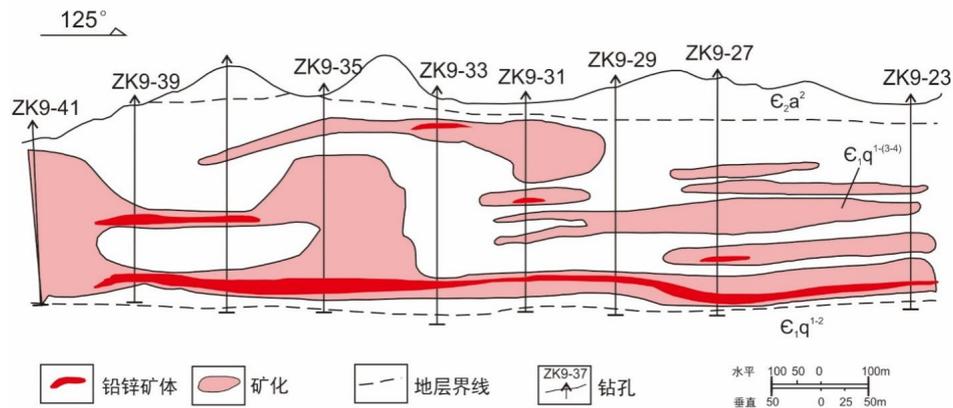
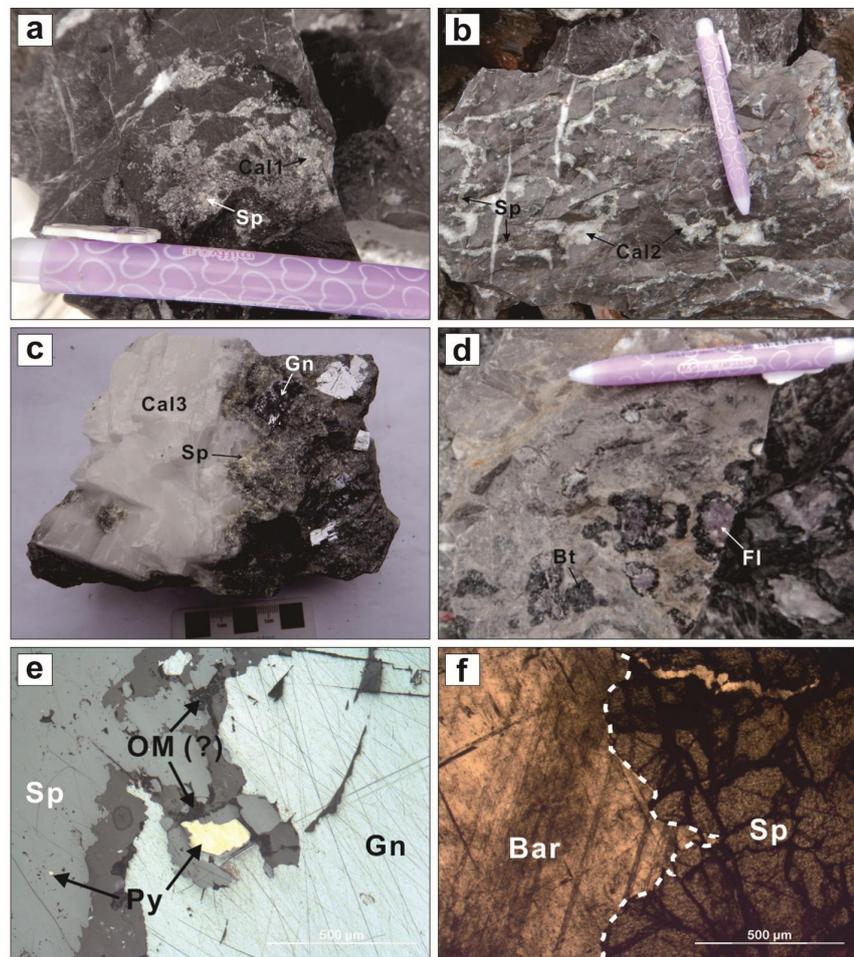


图2 花垣矿田李梅矿床9号勘探线剖面图(据杨绍祥等^[12]修改)

Fig. 2. Cross-section of the No. 9 exploration line of the Limei deposit in the Huayuan Pb-Zn orefield.

3 样品分析方法

方解石稀土元素分析在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完成。样品处理过程如下:准确称取 200 目粉末样品 50 mg, 放入装有洗净的聚四氟乙烯塑料溶样罐的不锈钢衬套中, 加入 1 mL HF, 在电热板上蒸干以去掉大部份 SiO_2 , 再加 1 mL HF 和 1 mL HNO_3 , 加盖密封, 在烘箱中于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 分解 40 h。取出坩锅冷却后, 加入 1 mL HNO_3 , 在电热板上再蒸干, 重复一次, 最后加 2 mL HNO_3 、5 mL 蒸馏水和 1 mL 的 $1\text{ }\mu\text{g/mL}$ Rh 的内标溶液, 把 PTFE 坩锅放回带不锈钢外套的封闭装置中, 重新密封, 放入电热箱于 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 溶解残渣 4 h 左右。取出冷却后, 移至离心管中并且稀释到 50 mL, 等待上机测



a. 细粒状方解石集合体中包裹自形的闪锌矿晶体; b. 闪锌矿和团斑状方解石充填于围岩孔隙、晶洞; c. 粗晶状方解石、方铅矿和闪锌矿密切共生; d. 灰岩孔洞中充填被沥青包裹的萤石; e. 细粒的黄铁矿和有机质(?)充填于闪锌矿、方铅矿的裂隙中; f. 重晶石与粗粒状闪锌矿呈明显的接触界限
Py-黄铁矿; Sp-闪锌矿; Gn-方铅矿; Fl-萤石; Cal-方解石; Bt-沥青; OM-有机质; Bar-重晶石

图3 花垣矿田铅锌矿矿物组成特征

Fig. 3. Mineral characteristics of ores from the Huayuan Pb-Zn orefield.

试。分析仪器为电感耦合等离子质谱仪 (ICP-MS), 具体分析方法和流程参见文献^[32], 大多数微量元素的重复性测试精度优于 10%。

4 分析结果

方解石是花垣矿田内铅锌矿床最主要的原生脉石矿物, 根据其生成的先后顺序大致可分为 3 期, 即成矿早阶段、主成矿阶段和成矿晚阶段。成矿早阶段细粒方解石形态不规则, 颗粒较小 (1~5 mm), 形成早于闪锌矿、方铅矿等硫化物 (图 3a); 主成矿阶段方解石多呈团斑状与闪锌矿、方铅矿等矿物密切共生, 且脉石和硫化物之间界线明显 (图 3b); 晚阶段方解石呈粗晶状填充于硫化物孔隙中 (图 3c)。根据岩相学观察发现, 与矿石矿物之间的接触关系, 3 种产状和成矿阶段的方解石的形成顺序为细粒状 (Cal1) → 团斑状 (Cal2) → 粗晶状 (Cal3)。

表 1 为花垣矿田铅锌矿床原生矿石中不同期次方解石 REE 分析结果。图 4 为不同产状方解石 REE 配分模式, 不同阶段方解石具有以下特征:

1) 稀土总量、LREE/HREE、Sm/Nd、Tb/La 和 La/Ho 等参数存在较明显的差别, 不同成矿阶段方解石的稀土含量和有关参数均呈现有规律的变化 (表 1), 从成矿早阶段→主成矿阶段→晚成矿阶段: 方解石的 Σ REE (平均值: $9.29 \times 10^{-6} \rightarrow 120.7 \times 10^{-6} \rightarrow 7.18 \times 10^{-6}$), LREE (平均值: $8.31 \times 10^{-6} \rightarrow 115.5 \times 10^{-6} \rightarrow 6.30 \times 10^{-6}$), 和 HREE 含量 (平均值: $0.99 \times 10^{-6} \rightarrow 5.23 \times 10^{-6} \rightarrow 0.88 \times 10^{-6}$)、LREE/HREE 比值 (平均值: $8.61 \rightarrow 22.5 \rightarrow 9.41$) 呈现先增加后降低趋势; Sm/Nd (平均值: $0.18 \rightarrow 0.14 \rightarrow 0.18$) 和 Tb/La (平均值: $0.03 \rightarrow 0.01 \rightarrow 0.02$) 先减小后增加, La/Ho 先增加后减少 (平均值: $33.4 \rightarrow 133.1 \rightarrow 35.9$);

2) 不同成矿阶段方解石的稀土配分均为轻稀土富集型 (图 4), 但轻重稀土

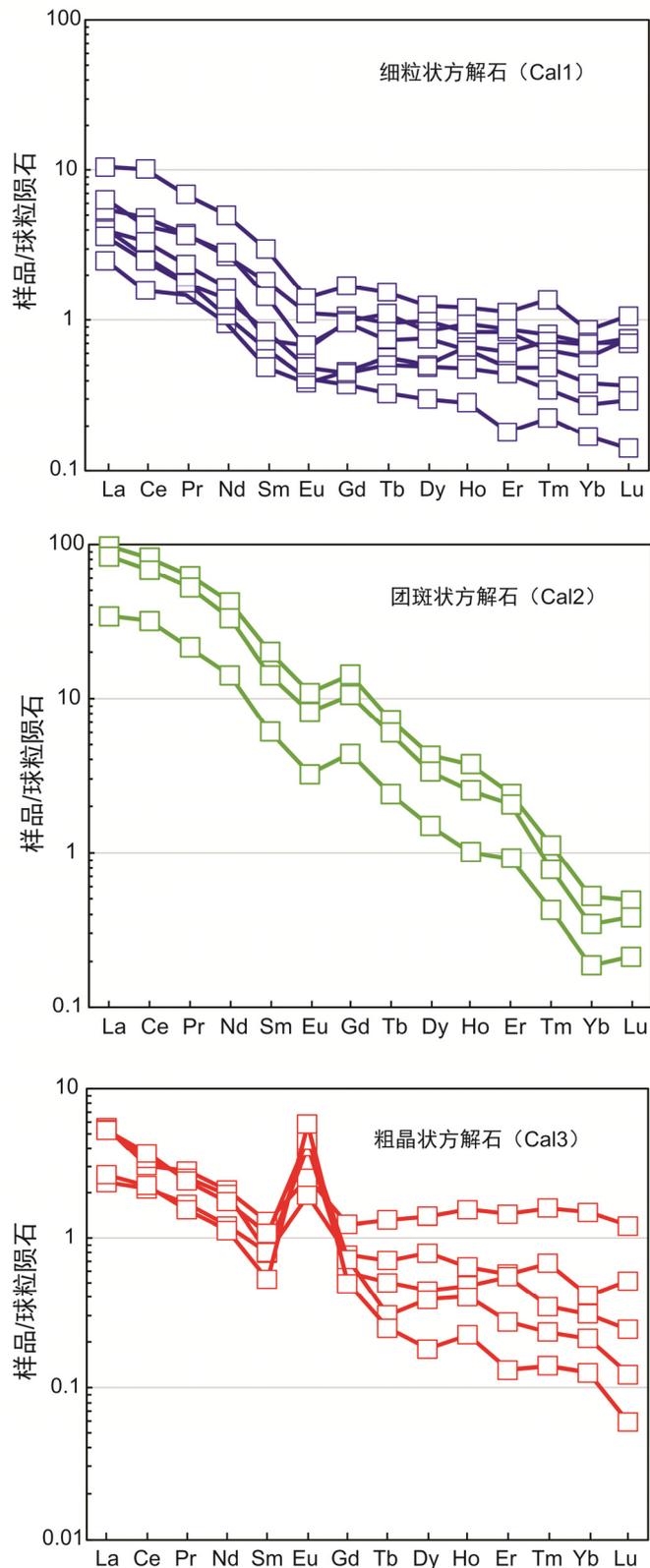


图 4 花垣矿田铅锌矿中不同成矿阶段方解石稀土配分模式图 (标准化据 Taylor^[33])

Fig. 4. REE distribution patterns for calcites fromed in different ore stages in Pb-Zn deposits of the Huyuan Pb-Zn orefield.

的分馏程度不同, 从成矿早阶段→主成矿阶段→晚成矿阶段: 方解石(La/Yb)_N (平均值: 17.4→300.8→20.8) 暗示团斑状方解石轻重分馏最为明显, 而细粒状和粗晶状方解石轻重分馏大致相当; 方解石(La/Sm)_N (平均值: 7.31→8.65→7.57) 指示不同阶段方解石轻稀土分馏程度相当; 方解石(Gd/Yb)_N (平均值: 2.16→33.4→2.95) 指示团斑状方解石 HREE 分馏最为明显, 细粒状和粗晶状方解石 HREE 分馏大致相当; 从成矿早阶段→成矿晚阶段, 方解石 δEu 从 Eu 负异常到 Eu 正异常 (δEu 平均值: 0.83→0.65→5.38), 方解石的 Ce 异常变化不明显, 总体呈现先升高后降低趋势, 但 (δCe 平均值: 1.01→1.08→0.98)。

3) 同一成矿期次方解石的 REE 含量及有关参数表现出规律变化, 其变化特征与不同成矿阶段方解石的 REE 变化特征相似, 但团斑状方解石呈现明显的 Eu 的正异常, 在图 4 中清楚地看出不同成矿阶段的 REE 变化特征明显不同, 同一期次的方解石 REE 变化特征基本一致。这些现象表明, 矿区热液方解石的 REE 地球化学呈现具有连续变化特征。

表 1 花垣矿田不同成矿期次稀土元素含量 (w_B/10⁻⁶) 与特征值

Table 1. REE contents and characteristic parameters of calcites formed in different ore stages in the Huayuan orefield (10⁻⁶)

样品编号	成矿期次	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
YT-87		3.84	9.67	0.94	3.58	0.69	0.12	0.52	0.09	0.48	0.10	0.28	0.05	0.21	0.04
YT-88		2.01	4.62	0.52	1.92	0.42	0.10	0.33	0.06	0.37	0.07	0.21	0.02	0.14	0.03
YT-97		1.51	2.54	0.25	0.77	0.15	0.04	0.11	0.02	0.11	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01
LM-113	Cal1	2.34	4.11	0.51	2.03	0.33	0.06	0.30	0.06	0.32	0.08	0.22	0.03	0.18	0.03
LM-4		1.47	3.23	0.32	1.18	0.17	0.06	0.29	0.04	0.29	0.05	0.12	0.02	0.09	0.01
LM-23		1.33	2.39	0.24	0.99	0.20	0.04	0.14	0.03	0.19	0.04	0.11	0.01	0.07	0.01
LM-113		0.93	1.52	0.20	0.68	0.11	0.03	0.14	0.03	0.19	0.06	0.15	0.03	0.17	0.03
LM-22		35.80	78.70	8.60	29.80	4.64	0.95	4.38	0.42	1.62	0.32	0.60	0.04	0.13	0.02
LM-29	Cal2	30.70	65.00	7.15	23.50	3.28	0.71	3.23	0.35	1.27	0.22	0.52	0.03	0.09	0.01
YT-48		12.50	30.40	2.94	10.10	1.41	0.28	1.34	0.14	0.57	0.09	0.23	0.02	0.05	0.01
LM-139		2.01	2.89	0.39	1.48	0.30	0.22	0.38	0.08	0.53	0.13	0.36	0.06	0.37	0.05
LM-89		1.97	3.26	0.34	1.38	0.18	0.17	0.24	0.04	0.30	0.05	0.14	0.02	0.10	0.02
LM-65	Cal3	0.86	2.04	0.23	0.86	0.19	0.35	0.18	0.03	0.17	0.04	0.14	0.01	0.08	0.01
LM-66		1.94	3.53	0.33	1.24	0.25	0.40	0.22	0.02	0.15	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01
LM-61		0.97	2.13	0.21	0.80	0.12	0.50	0.15	0.01	0.07	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00
样品编号	成矿期次	LREE	HREE	ΣREE	LREE/HREE	δCe	δEu	Sm/Nd	Tb/La	Y					
YT-87		9.59	1.23	10.81	7.81	1.19	0.63	0.22	0.03	3.56					
YT-88		5.25	0.37	5.62	14.10	1.06	0.80	0.19	0.01	3.23					
YT-97		18.80	1.77	20.60	10.70	0.97	0.84	0.19	0.02	0.60					
LM-113	Cal1	6.43	0.92	7.36	6.96	0.88	0.54	0.14	0.03	3.46					
LM-4		5.19	0.60	5.78	8.71	1.10	0.81	0.20	0.02	2.68					
LM-23		3.47	0.80	4.27	4.34	0.99	0.80	0.17	0.04	1.69					
LM-113		9.38	1.22	10.59	7.70	0.82	0.81	0.16	0.03	1.61					
LM-22		159.00	7.53	166.00	21.00	1.05	0.64	0.16	0.01	16.30					
LM-29	Cal2	130.00	5.71	136.00	22.80	1.03	0.67	0.14	0.01	5.46					
YT-48		57.60	2.44	60.10	23.70	1.17	0.63	0.14	0.01	11.80					
LM-139		7.31	0.92	8.23	7.92	0.77	1.99	0.13	0.02	4.54					
LM-89		7.68	0.55	8.23	13.90	0.93	2.45	0.20	0.01	2.36					
LM-65	Cal3	4.52	0.65	5.18	6.91	1.08	5.92	0.22	0.03	1.92					
LM-66		4.73	0.32	5.06	14.60	1.04	5.18	0.15	0.01	1.04					
LM-61		7.28	1.95	9.22	3.74	1.11	11.30	0.20	0.04	0.66					

5 讨论

5.1 REE 示踪成矿流体来源及演化

在地质作用过程中, 镧系元素通常作为一个整体进行迁移, 其地球化学行为大致相似。在成矿流体中稀土元素主要以络合物形式迁移。REE³⁺离子半径 (0.0861~0.1032 nm) 与 Na⁺和 Ca²⁺的离子半

径(分别为 0.102 nm 和 0.100 nm)大致相似其可通过类质同象替代进入含钙矿物中^[34-36]。而硫化物矿物黄铁矿、闪锌矿和方铅矿中的阳离子 Fe²⁺、Zn²⁺、Pb²⁺的离子半径分别为 0.074 nm、0.065 nm 和 0.119 nm, 与 REE³⁺相差均较大, 稀土元素难以进入上述 3 种硫化物中的阳离子进入硫化物晶格中, 致使硫化物中稀土元素含量通常较低^[28]。因而, 成矿阶段的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特征, 其变化规律为研究和示踪成矿流体来源及演化提供了有重要信息^[28,31]。

对比不同成矿期次的方解石、围岩、和各时代地层稀土元素稀土配分模式(图 4 和图 5), 矿区成矿早阶段方解石的 REE 含量和配分模式与区内赋矿地层(清虚洞灰岩)较为相似。而主成矿阶段和晚成矿阶段的方解石 REE 含量、配分模式等相关参数明显不同于赋矿围岩。Michard 等^[37]和 Ohr 等^[38]通过实验证实, 碳酸盐岩和 argillaceous 沉积岩(与矿区非碳酸盐地层成分相近)淋滤液中的 REE 含量较低($\sum\text{REE}$ 约 5×10^{-6}), 因此, 主成矿阶段中 REE 不可能由赋矿地层直接提供。值得注意的, 赋矿地层的下伏地层如寒武系牛蹄塘组、震旦系以及南华系地层明显富集 REE, 特别是富集轻稀土, 且与主成矿阶段方解石的稀土配分模式大致相似。在 Y- $\sum\text{REE}$ 图解上(图 6), 热液方解石和区内寒武系及下伏地层及基底岩石数据点呈现明显的线性关系($r=0.88$), 进一步暗示两者之间可能存在成因联系。总体来看, 成矿早阶段和晚阶段方解石数据点与赋矿地层分布区域大致重合, 表明成矿早阶段流体中的 REE 主要来源于赋矿围岩碳酸盐岩, 这与隗含涛等^[38]研究结果基本一致; 而主成矿阶段方解石投点于下伏地层和围岩之间(更靠近下伏地层及基底), 可能暗示下伏地层及基底很可能提供 REE, 即热液流体流经富含稀土的寒武系牛蹄塘组、震旦系以及南华系地层时, 活

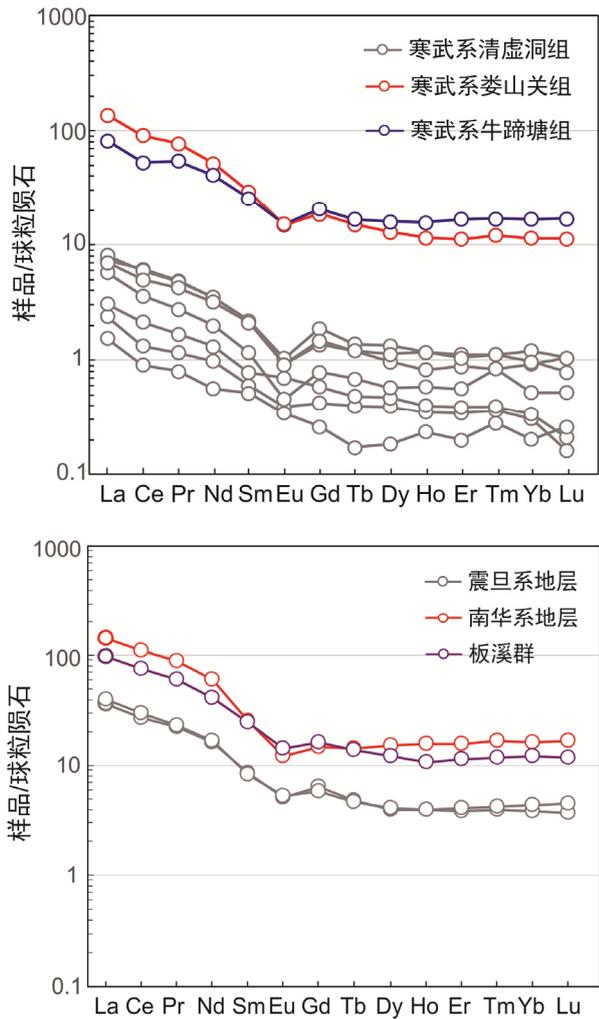


图 5 花垣矿田不同地层的稀土配分模式图(据隗含涛等^[40])
Fig. 5. REE distribution patterns for different strata in the Huayuan orefield.

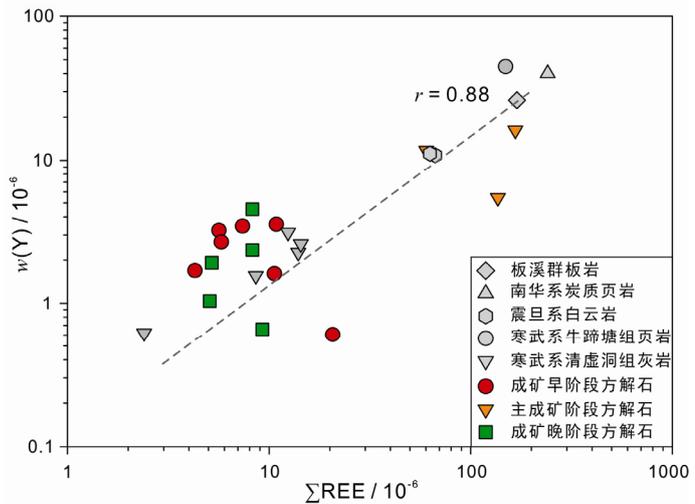


图 6 花垣铅锌矿田 Y- $\sum\text{REE}$ 变化图解
Fig. 6. Binary plot of Y vs. $\sum\text{REE}$ for rocks and calcites in the Huavuan Pb-Zn orefield.

化并萃取了其中 REE, 使其在主成矿阶段明显富集 REE。可见, 花垣矿田内铅锌成矿流体具有多源性, 不可能完全由赋矿地层提供, 应有 REE 相对富集的流体加入。

不同成矿阶段方解石稀土元素变化记录了花垣矿田铅锌矿热液流体的演化过程, 如图 7 所示, 从成矿早阶段到晚阶段, 方解石中 REE+Y 含量呈现先升高后降低的趋势, 暗示成矿流体中的 REE 含量随流体演化也呈现相似的变化规律。其中主成矿阶段 REE+Y 含量显著升高, $w(\text{REE}+\text{Y})$ 最高可达 180×10^{-6} , 比成矿早阶段高 5~10 倍, 同

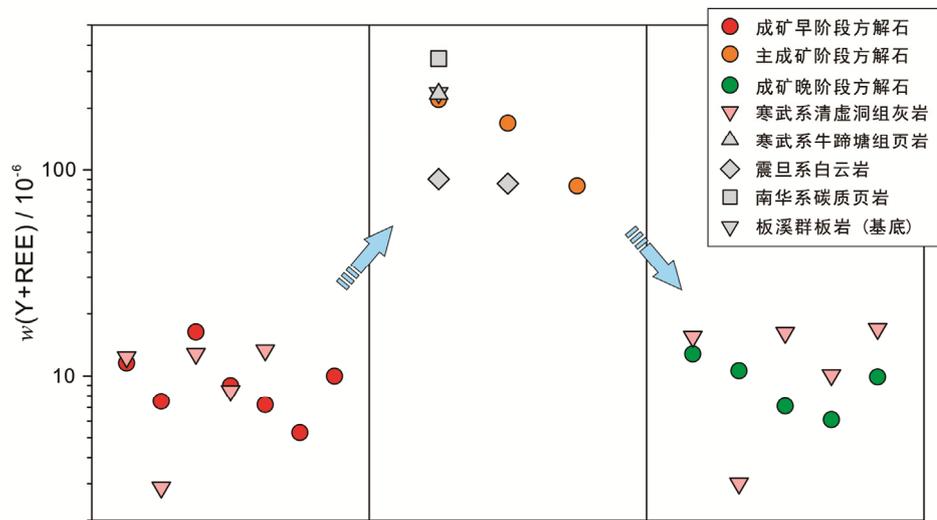


图 7 花垣铅锌矿田不同成矿阶段 Y+REE 变化图解

Fig. 7. The variation of Y+ Σ REE contents for calcites of different ore stages in the Huayuan orefield.

时手标本和镜下观察发现, 这类方解石与闪锌矿、方铅矿等硫化物密切共生 (图 3b), 暗示这类富 REE 流体同时携带了大量的 Pb、Zn 等成矿金属, 证实了下伏地层及基底为铅锌矿成矿提供了 Pb、Zn 等成矿物质, 这与 Pb 同位素研究获得的认识基本一致^[39]。

5.2 成矿物理化学条件演化

大量研究表明, 铕异常与流体中物理化学条件 (如温度、 $f\text{O}_2$) 的变化密切相关^[27,41]。如高温 (>250 °C) 还原条件下, 在成矿流体中铕通常以正 2 价 (Eu^{2+}) 稳定存在, 与其他稀土元素分离; 而低温 (<200 °C) 氧化条件下, 则主要以 Eu^{3+} 形式存在, 与其他稀土元素一起迁移。本次研究发现成矿早阶段细粒状的方解石 δEu 值为 0.54~0.84, 表现出明显的负异常, 反映成矿流体中 Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存在, 指示成矿早阶段应为还原环境; 主成矿阶段团斑状方解石的 δEu 值为 0.63~0.67, 同时表现为相对强的负异常, 暗示成矿早阶段到主成矿阶段的热液流体均呈现相对还原的特征。值得注意的是, 成矿晚阶段粗脉状方解石的 δEu 值为 1.99~11.3, 呈现显著 Eu 的正异常, 指示成矿流体中 Eu 主要以 Eu^{3+} 形式存在, 指示成矿晚阶段呈现相对氧化的环境, 这与手标本和镜下观察到大量的重晶石与闪锌矿密切共生这一现象基本一致。综上可见, 本区铅锌矿成矿从早阶段到晚阶段热液流体从相对还原向相对氧化演化。

6 结 论

1) 花垣矿田内铅锌成矿流体具有多源性, 不可能完全由赋矿地层提供, 应有 REE 相对富集的流体加入。

2) 不同成矿阶段的稀土含量、配分模式明显不同, 成矿早阶段和晚阶段方解石 REE 与围岩相近, 而主成矿阶段方解石明显富集 REE, 同时伴随大量的铅锌沉淀, 可见富 REE 流体同时携带了大量的 Pb、Zn 成矿物质, 暗示下伏地层以及基底岩石为铅锌矿成矿提供了 Pb、Zn 等成矿物质。

3) 铅锌成矿过程与氧化还原变化有关, 从成矿早阶段到晚阶段, 本区成矿环境存在一个由相对还原向相对氧化的变化过程。

致谢: 野外工作期间得到了湖南省地质调查院 405 地质队刘健清队长、曾健康工程师的大力支持与帮助, 实验过程中得到中国科学院地球化学研究所胡静老师的协助, 在此一并致谢!

参考文献:

- [1] 陈明辉, 孙际茂, 付益平, 等. 湘西龙山铅锌矿带地质地球化学及其找矿前景[J]. 资源环境与工程, 2008, 22(2): 151-158.
- [2] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志[J]. 地质通报, 2007, 26(7): 899-908.
- [3] 汤朝阳, 邓峰, 李堃, 等. 湘西—黔东地区早寒武世沉积序列及铅锌成矿制约[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1):111-117.
- [4] 汤朝阳, 邓峰, 李堃, 等. 湘西—黔东地区寒武系清虚洞组地层特征与铅锌成矿关系[J]. 中国地质, 2012, 39(4):1034-1041.
- [5] 付胜云, 彭志刚, 刘红梅. 湘西北铅锌成矿带成矿地质特征[J]. 国土资源导刊, 2006, 3(3):99-103.
- [6] 周怀龙, 姚祖星. 湘西千万吨铅锌矿勘探始末[J]. 国土资源导报, 2012 (6): 30-32.
- [7] 李宗发. 湘西黔东地区铅锌成矿成因初探[J]. 贵州地质, 1991, 8(4): 363-371.
- [8] 劳可通. 湖南花垣县渔塘铅锌矿床地质地球化学特征及成矿富集规律[M]//湖南地质新进展. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1996.
- [9] 黄远成. 贵州凯里柏松铅锌矿地质特征及控矿地质因素初探[J]. 贵州地质, 2003, 20(1): 35-40.
- [10] 陈国勇, 安琦, 范玉梅. 黔东地区铅锌矿地质特征及成矿作用分析[J]. 贵州地质, 2005, 22(4): 252-259.
- [11] 罗卫, 尹展, 孔令, 等. 花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因探讨[J]. 地质调查与研究, 2009, 33(3): 194-202.
- [12] 杨绍祥, 余沛然, 劳可通. 湘西北地区铅锌矿床成矿规律及找矿方向[J]. 国土资源导刊, 2006, 3(3): 92-98.
- [13] 夏新阶, 付胜云. 湘西北铅锌矿床成矿模式[J]. 有色金属, 2010, 62(2): 35-38.
- [14] 邓毅, 王常微, 郭晓芳. 黔东层控型铅锌矿的成矿背景及资源潜力初步估计[J]. 大科技, 2012 (8): 243-244.
- [15] 李堃, 刘凯, 汤朝阳, 段其发. 湘西黔东地区 Zn 地球化学块体特征及锌资源潜力估算[J]. 中国地质, 2013, 40(4): 1270-1277.
- [16] 杨宗文, 刘灵, 罗邦良, 等. 黔东南铅锌矿床控矿界面类型及找矿意义[J]. 云南地质, 2014, 33(3): 302-308.
- [17] 叶霖, 胡宇思, 杨松平, 等. 黔东成矿带铅锌成矿作用刍议[J]. 矿物学报, 2018, 38(6):709-715.
- [18] 包正相. 湘西黔东汞铅锌矿床的成矿作用与形成机理[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1987(3):159-170.
- [19] 周振冬, 王润民, 庄汝礼, 等. 湖南花垣渔塘铅锌矿床成因的新认识[J]. 成都地质学院学报, 1983(3):1-19+115-116.
- [20] 林方成. 论扬子地台西缘层状铅锌矿床热水沉积成矿作用[D]. 成都: 成都理工大学, 2005.
- [21] 刘文均, 郑荣才, 李元林, 等. 花垣铅锌矿床中沥青的初步研究- MVT 铅锌矿床有机地化研究(I)[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 19-23.
- [22] 刘文均, 卢家烂. 湘西北寒武统有机地化特征-MVT 铅锌矿床有机质成矿作用研究(III)[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 290-296.
- [23] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. 矿床地质, 2007, 26(3): 330-340.
- [24] 钟九思, 毛昌明. 湘西北密西西比河谷型铅锌矿床特征及成矿机制探讨[J]. 国土资源导刊, 2007 (6): 52-56.
- [25] 蔡应雄, 杨红梅, 段瑞春, 等. 湘西—黔东下寒武统铅锌矿床流体包裹体和硫、铅、碳同位素地球化学特征[J]. 现代地质, 2014, 28(1): 29-41.
- [26] 周云, 段其发, 唐菊兴, 等. 湘西花垣地区铅锌矿床 C、H、O 同位素特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 地质通报, 2017, 36(5): 823-833.
- [27] 段其发. 湘西—鄂西地区震旦系—寒武系层控铅锌成矿规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.
- [28] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock in traction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3/4):219-230.
- [29] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽铅锌矿床脉石矿物方解石 REE 地球化学[J]. 矿物学报, 2001, 21(4): 659-666.
- [30] 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*, 2010, 84(3): 597-613.
- [31] 韦晨, 严再飞, 黄智龙, 等. 黔西北纳雍枝铅锌矿床热液白云石地球化学特征及其找矿指示[J]. 矿物学报, 2018, 38(6): 666-674.
- [32] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [33] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution, An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks [M]// The continental crust : its composition and evolution : an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford, UK: Blackwell Scientific Pub, 1985
- [34] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. I. Review of available low temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural-water[J]. *Chemical Geology*, 1990, 82(1/2): 159-186.
- [35] 梁婷, 王登红, 屈文俊, 等. 广西大厂锡多金属矿床方解石的 REE 地球化学特征[J]. 岩石学报, 2007(10):2493-2503.
- [36] 唐永永, 毕献武, 和利平, 等. 兰坪金顶铅锌矿方解石微量元素、流体包裹体和碳-氧同位素地球化学特征研究[J]. 岩石学报, 2011, 27(9): 2635-2645.
- [37] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(3): 745-750.
- [38] Ohr M, Halliday A N, Peacor D R. Mobility and fractionation of rare earth elements in argillaceous sediments: implications for dating diagenesis and low-grade metamorphism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(1): 289-312.
- [39] 魏含涛, 邵拥军, 叶周, 熊伊曲, 周皓迪, 等. 湘西花垣铅锌矿田成矿物质来源—稳定同位素证据[J]. 矿物学报, 2015, 35(S1):730.
- [40] 魏含涛, 邵拥军, 叶周, 等. 湘西花垣铅锌矿田方解石 REE 元素和 Sr 同位素地球化学[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(11): 2329-2339.
- [41] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1984, 67(1): 70-78.