

文章编号: 1000-4734(2020)04-0356-11

黔东铅锌矿床方解石稀土元素组成与矿床成因

唐永永¹, 张克学^{2*}, 田亚江³, 张嘉玮⁴, 黄智龙¹, 吴涛^{1,5}

(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. 贵州省有色和核工业地质调查局一总队, 贵州 贵阳 551400; 3. 贵州省地矿局地球物理地球化学勘查院, 贵州 贵阳 550018; 4. 贵州地质调查局, 贵州 贵阳 550081; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 湘西—黔东是我国重要的铅锌成矿区, 具有类似的成矿地质背景。但是, 贵州境内铅锌矿化的规模远不如湘西, 何种原因导致这种差异性成矿尚不清楚。本文开展黔东卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床成矿期热液方解石稀土元素(REE)研究, 并与区带上(花垣、牛角塘)和国内典型超大型铅锌矿床(会泽、金顶)进行对比, 为认识成矿物质来源提供制约。卜口场、嗅脑和克麻矿床方解石具有一致的 REE_{SN} 配分模式, 其 ΣREE 含量低($1.6 \times 10^{-6} \sim 22.5 \times 10^{-6}$), 轻、重稀土分异不明显, 有弱负Ce异常($\delta Ce_{SN} = 0.62 \sim 0.81$)和正Gd和Y异常($\delta Gd_{SN} = 0.78 \sim 1.23$; $\delta Y_{SN} = 0.99 \sim 1.78$), 指示成矿流体中的REE主要来源于赋矿围岩寒武系第二统清虚洞组碳酸盐岩。花垣和牛角塘矿床方解石 ΣREE 含量较高(平均为 28×10^{-6} 和 24×10^{-6}), 暗示富REE流体加入或者成矿流体与REE含量高的基底岩石发生过水岩反应。金顶和会泽矿床方解石 ΣREE 最高(平均为 78×10^{-6} 和 73×10^{-6}), 具有正Eu异常(δEu_{SN} 平均值为1.11和1.55), 指示成矿流体在地壳深部或基底经历过高温水岩作用。综合分析认为, 黔东铅锌矿床成矿流体主要来自赋矿的碳酸盐岩地层, 而花垣、牛角塘、会泽和金顶铅锌矿床的成矿流体具有多源性或与富REE的基底岩石发生过强烈水岩反应, 这可能是超大型-大型铅锌矿床形成的重要诱因。

关键词: 矿床成因; 稀土元素; 方解石; 铅锌矿; 湘西—黔东成矿带

中图分类号: P597; P618

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.013

第一作者: 唐永永, 男, 1985年生, 博士, 副研究员, 矿床地球化学专业。E-mail: tangyongyong@vip.gyig.ac.cn

REE compositions of calcites from Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou and their metallogenic implications

TANG Yong-yong¹, ZHANG Ke-xue^{2*}, TIAN Ya-jiang³, ZHANG Jia-wei⁴, HUANG Zhi-long¹, WU Tao^{1,5}

(1. State Key Lab of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. 1st General Team, Non-ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 551400, China; 3. Guizhou Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, Guiyang 550018, China; 4. Guizhou Geological Survey, Guiyang 550081, China; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The western Hunan and eastern Guizhou are significant Pb-Zn metallogenic areas in China with similar geological settings of metallogeny. However, the Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou are much smaller in size than those in the western Hunan. It remains unclear about the reasons for this differential mineralization. In this paper, we have carried out a comparative study between REE compositions of ore-stage hydrothermal calcites of the Bokouchang, Xiunao, and Kema deposits in the eastern Guizhou and representative deposits in the same metallogenic belt (Huayuan, Niujiatong deposits) and some typical super-large Pb-Zn deposits in other areas (Jinding and Huize deposits), to provide a constraint for understating the source of ore-forming materials. Calcites from Bokouchang, Xiunao, and Kema deposits in the eastern Guizhou have similar REE distribution patterns with characteristics of low ΣREE contents (1.6×10^{-6} —

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(编号: U1812402; 41703047; 41973047); 贵州省科技计划项目(编号: 黔科合平台人才[2018]5626; 黔科合基础[2017]1092); 贵州省地矿局项目(编号: 黔地矿科合(2020)25号)

* 通讯作者, E-mail: 815306449@qq.com

22.5×10^{-6}), little differentiation between LREE and HREE, negative Ce anomalies ($\delta Ce_{SN}=0.62-0.81$), and positive Gd and Y anomalies ($\delta Gd_{SN}=0.78-1.23$, $\delta Y_{SN}=0.99-1.78$), indicating that the REE of ore-forming fluids could be mainly sourced from the ore-hosted carbonate of the Lower Cambrian Qingxudong Formation. In contrast, calcites of the Huayuan and Niujiatong deposits have relatively high ΣREE contents (average 28×10^{-6} and 24×10^{-6}), implying an addition of REE-rich fluids or water-rock interactions between the ore-forming fluid and underlying REE-rich basement. Calcites of the Jinding and Huize deposits have the highest ΣREE contents (average 78×10^{-6} and 73×10^{-6}) and positive Eu anomalies (average $\delta Eu_{SN}=1.11$ and 1.55), suggesting that the ore-forming fluids had experienced high-temperature water-rock interaction in the deep part of crust or basement. It is concluded that the ore-forming fluids of Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou could have dominantly originated from the host rocks of marine carbonates, whereas those of the Huayuan, Niujiatong, Huize, and Jinding deposits, could be derived from a mixture of variously sourced fluids or strongly interacted with underlying basement rocks. The multi-sourced fluids or strong water-rock reaction between ore-forming fluid and REE-rich basement rocks could be significant causes for the formation of the large and super-large Pb-Zn deposits.

Keywords: the ore genesis; rare earth elements; calcite; Pb-Zn deposit; the western Hunan—eastern Guizhou metallogenic domain

以碳酸盐岩为主要容矿岩石的密西西比河谷型 (MVT) 铅锌矿床是世界上 Pb、Zn 金属的主要来源之一, 该类矿床伴生丰富的 Ag、Cd、Ge、Ga、Tl、Se 等贵金属和分散元素^[1-5], 具有重要的经济价值。MVT 矿床在全球分布广泛, 以北美洲最为发育, 在欧洲、澳大利亚和中国等地都有大量分布^[6-7]。一般认为, 这类矿床与岩浆活动没有明显的成因联系, 是大规模造山过程中重力或构造挤压驱动盆地流体长距离迁移和沉淀的产物, 主要产在造山带边缘的前陆盆地中^[3,8]。MVT 矿床的成矿流体具有低温 ($50 \sim 250$ °C)、高盐 ($10\% \sim 30\% NaCl_{equiv}$) 盆地卤水特征, 认为成矿流体主要来自于蒸发过的海水^[3,9]。这类矿床的容矿围岩比较单一, 多以白云岩为主, 少数产于灰岩中。前人认为这可能与白云岩中容易形成蒸发盐环境从而为矿化提供了充足的硫源有关^[10], 也有学者认为白云岩具有更多的孔隙能够为矿体就位提供更多的空间^[4,11]。虽然如此, 赋矿围岩 (碳酸盐岩) 究竟在 MVT 矿床的形成过程中扮演何种角色目前仍不明确。

湘西—黔东铅锌成矿带是我国铅锌资源的重要产地, 目前发现大小不等铅锌矿床 (点) 数十个, 包括湘西花垣、黔东北松桃、铜仁卜口场、凯里叶巴洞、龙井街和松柏、丹寨县摆泥、黔南都匀牛角塘等铅锌矿床。花垣是区内唯一的超大型铅锌矿床 (田), 铅锌资源量在一千万吨以上, 远景储量超过两千万吨^[12]。牛角塘矿床为中型^[13], 其它矿床多为小型矿床或矿化点。这些矿床具有成带 (群) 分布, 产出层位稳定 (以下寒武统清虚洞组为主)、矿石品位低、矿物组成简单、矿石易开采选冶等特点^[14]。已有研究表明, 这类矿床的成矿流体具有低温和高盐特征, 流体包裹体均一温度主要分布在 $100 \sim 200$ °C, 盐度多大于 $10\% NaCl_{equiv}$ ^[15-20], 金属硫化物的 $\delta^{34}S$ 值在 $11\% \sim 31\%$, 多数大于 20% , 接近寒武纪—奥陶纪古海水的硫同位素组成^[20-25], 少量的年代学数据表明成矿时代可能在加里东晚期^[26-27]。尽管对该区矿床的成因认识存在诸多的观点 (如, 沉积成因^[28,29]、沉积-叠加改造成因^[30-31]、后生低温非岩浆热液成因^[32-33]等), 但是多数学者把它们划为 MVT 矿床大类^[13-14,19,27,34-37]。

黔东地区紧邻湘西花垣超大型铅锌矿田, 二者在地质背景、赋矿围岩、控矿构造等方面都可以对比。然而, 目前在该区发现的矿床虽然数量众多, 但是矿床规模不大 (多为小型) 且连续性差, 什么原因导致这种成矿差异性目前还不清楚。解决该科学问题对该区找矿策略制定和矿产增储等都具有重要意义。但是, 目前对黔东地区铅锌矿床的研究程度较低, 主要开展了个别矿床地质特征、控矿规律、找矿前景和少量的地球化学研究^[22, 26-27, 38-45], 如周琦^[41]提出嗅脑铅锌矿田受丘坪微相控制, 李堃等^[22]开展了嗅脑铅锌矿床成矿物质来源研究, 认为成矿流体与碳酸盐围岩发生强烈的水岩反应导致方解石沉淀, 流体中的碳来源于碳酸盐围岩的溶解作用, 硫来源于碳酸盐地层中的蒸发硫酸盐的热化学还原作用, 成矿金属主要来自下伏地层。

稀土元素 (REE) 在化学性质上非常相似, 经常作为一个整体出现在矿物和岩石中, 是探索地质地球化学过程的有效指示剂。大量研究表明, 与成矿有关的热液方解石 REE 配分模式和元素协变关系可以提供关于流体来源、演化、沉积成矿过程与环境等重要信息^[46-49]。方解石是黔东地区铅锌矿床中最常见的脉石矿物, 系统开展该区方解石 REE 地球化学特征的对比研究对于探讨矿床成因至关重要。本文以卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床为研究对象, 分析了与矿共生方解石的 REE 组成特征, 并与成矿带内 (如花垣、牛角塘) 和川滇黔铅锌成矿区 (如: 会泽) 以及“三江”成矿带的重要的铅锌矿床 (如: 金顶) 进行对比, 为认识成矿流体性质、来源和演化等提供了新的制约。

1 区域和矿床地质概况

湘西—黔东成矿带位于上扬子地块东南缘 (图 1), 区内地层发育相对齐全, 在黔东北缺失上志留统, 湘西缺失石炭系, 除此之外, 从新元古代早期褶皱基底 (如梵净山群、冷家溪群)、新元古晚期沉积盖层 (板溪群、下江群)、震旦系、古-中生界到第四系均有出露。区内铅锌矿床主要赋存在中-下寒武统和下奥陶统台地碳酸盐岩中^[14, 16, 26, 30]。区内地壳构造运动经历了武陵期、雪峰期—加里东期、海西期、印支期—喜马拉雅期 4 个发展阶段, 以北东向褶皱变形和深大断裂为主。向北西凸出的张家界—保靖—花垣—铜仁—玉屏深大断裂 (或称保铜玉断裂) 为区内主要的控矿构造。以该断裂为中心, 发育一系列北东向—北东东向褶皱-断裂系。保铜玉断裂既是大地构造单元的分界, 又是晚震旦世—早古生代地层岩相的分界, 其西侧为上扬子台地相区, 向南东依次为台地边缘礁滩相、陆棚斜坡相和盆地相^[27]。区域上岩浆岩不发育, 仅在江口—印江地区发现新元古代基性熔岩、基性-超基性侵入岩、白岗岩及酸性脉岩等^[50-51], 在镇远一带发现加里东期钾镁煌斑岩^[52]。

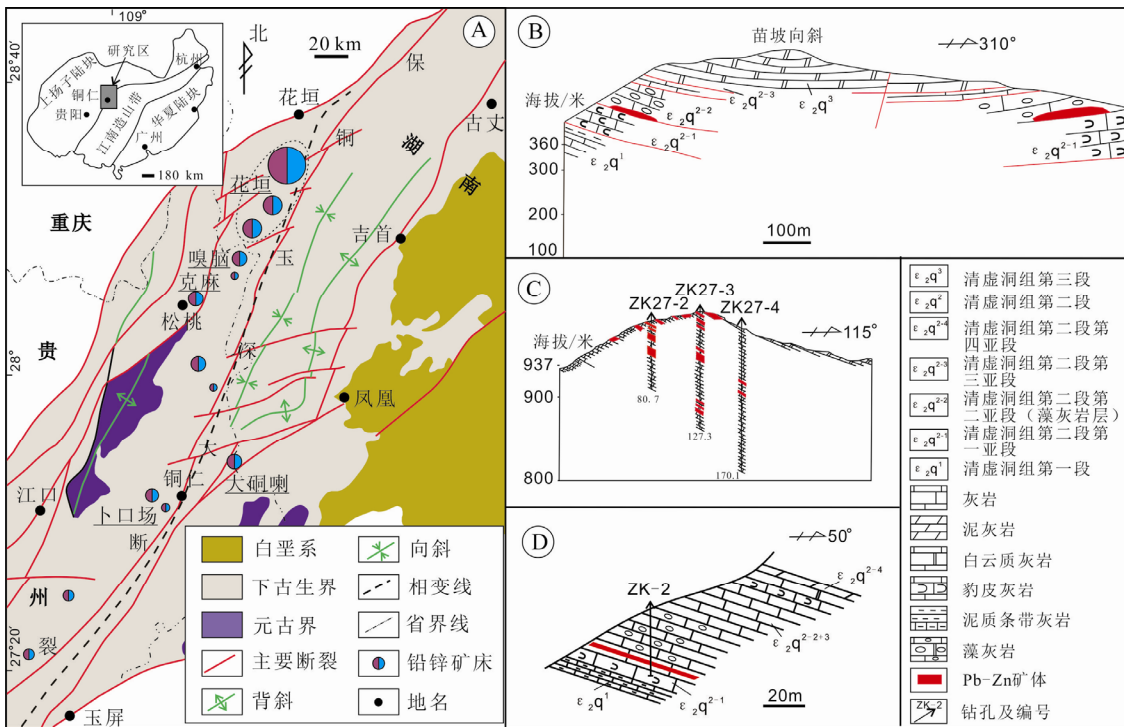
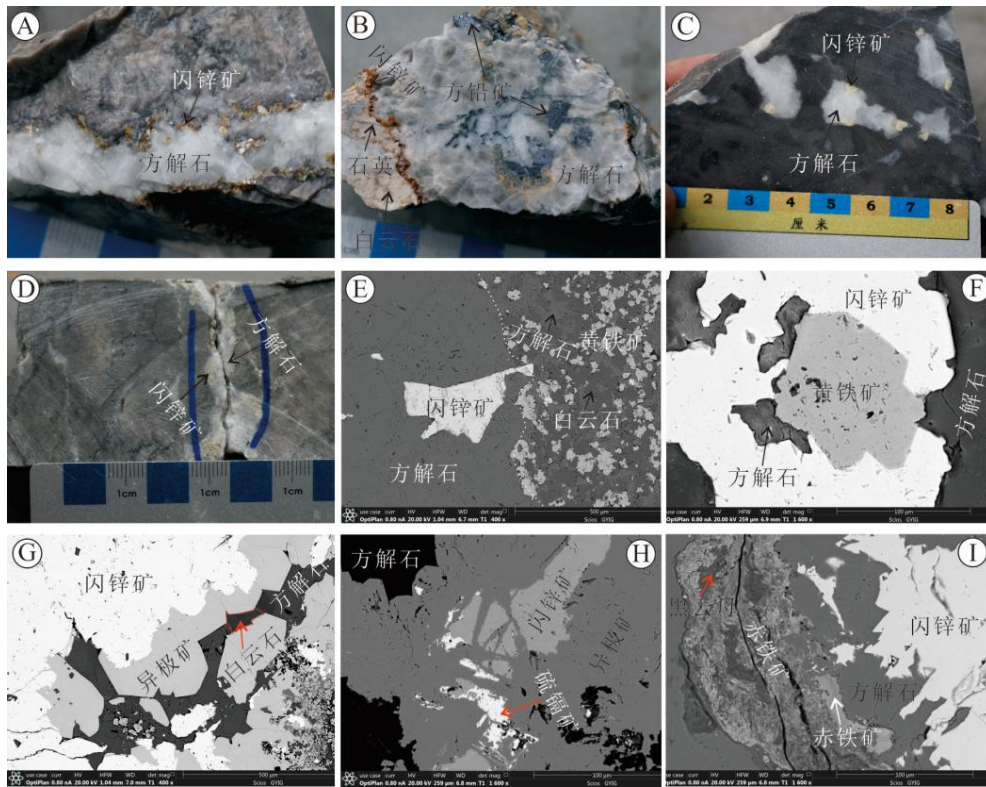


图 1 黔东及湘西邻区地质矿产图 (A) 和黔东典型铅锌矿床剖面图 (B-卜口场, C-嗅脑, D-克麻) (据杨红梅等 (2015)^[26]、李堃等 (2018)^[22]、张信伦等 (2018)^[43]修改)

Fig. 1. Geological sketch map for the eastern Guizhou and adjacent areas of the western Hunan (A) and cross sections of the Bokouchang (B), Xiunao (C), and Kema (D) Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou.

黔东卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床紧邻保铜玉深大断裂, 位于早古生代地层 (沉积) 相变线西侧, 主要产在下寒武统清虚洞组藻泥晶灰岩中, 与湘西花垣铅锌矿床的含矿地层岩性一致。卜口场铅锌矿

床位于铜仁市西约 8 km 处, 含矿地层为清虚洞组第二段浅灰色厚层藻灰岩, 厚 80~125 m, 矿体为似层状或透镜状, 与围岩的产状基本一致。主矿体呈北东向展布, 走向长约 380~470 m, 倾向延伸 200~330 m, 矿体平均厚度 2.65 m, 平均品位为 6.5% (Pb+Zn)。嗅脑铅锌矿床产在松桃县巴巴寨一带, 矿区主要出露南华系-奥陶系, 其中寒武系分布最广。矿体呈透镜状、囊状或无定形分布于清虚洞组第 3、4 段藻灰岩和鲕灰岩中, 矿体厚度随赋矿地层厚度变化而变化, 矿化连续性不好, 矿体平均厚度为 4 m。矿石 Zn 含量为 0.51%~5.71%, Pb 含量为 0.58%~1.95%。克麻铅锌矿床位于松桃县境内, 矿区出露新元古代板溪群红子溪组, 中寒武统把榔组、清虚洞组, 上寒武统高台组和石冷水组。矿体赋存于盘山背斜褶皱面附近的清虚洞组第 2、三亚段的藻礁灰岩中, 呈似层状产出, 与地层产状大体一致。矿体控制长度大于 600 m, 厚度 1~5 m, 品位 0.5%~5%^[43]。原生矿物组成较为简单, 主要矿石矿物为闪锌矿, 其次含有少量的方铅矿和黄铁矿, 脉石矿物以方解石为主, 其次可见少量白云石、石英和沥青 (图 2)。矿石结构以半自形-他形粒状结构为主 (图 2A), 可见填隙结构 (图 2C) 和交代结构 (图 2G-H), 矿石构造主要为浸染状构造 (图 2C) 和脉状构造 (图 2A-B 和 D-E)。次生矿物有赤铁矿、褐铁矿、白铅矿、菱锌矿、异极矿、硫镉矿等。在镜下可见到异极矿和硫镉矿交代闪锌矿, 并保留交代残余结构 (图 2G-H), 表生期的氧化性热液矿物呈脉状沿裂隙侵入与早期闪锌矿伴生 (图 2I)。



A. 在含沥青白云岩中, 闪锌矿和方解石呈脉状充填裂隙 (卜口场); B. 脉状方铅矿-方解石矿石, 被晚期的石英细脉 (硅化) 侵入 (卜口场); C. 灰岩中闪锌矿和方解石呈结核状充填孔隙 (嗅脑); D. 藻灰岩中方解石-闪锌矿细脉充填裂隙 (克麻); E. 含细粒黄铁矿的藻灰岩被热液方解石-闪锌矿脉穿切 (克麻); F. 热液脉闪锌矿-黄铁矿-方解石脉 (克麻); G. 异极矿交代闪锌矿 (克麻); H. 异极矿和硫镉矿交代闪锌矿 (克麻); I. 表生期铁氧化物脉 (含黑云母) 沿裂隙侵入早期的闪锌矿-方解石矿石 (克麻)

图 2 黔东地区铅锌矿床矿石组成和结构构造

Fig. 2. The components and textures of ores from Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou.

根据矿物的穿插包围关系, 初步确定了不同矿物的生长顺序 (图 3)。卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床经历了一致的成矿过程, 主要包括沉积成岩期、热液成矿期和表生期。沉积成岩期主要形成了大量的同沉积黄铁矿 (图 2E), 颗粒细小, 一般为几个微米, 被后期热液改造。热液成矿期主要形成闪锌矿、方解石、黄铁矿、方解石、白云石和石英, 热液期矿物颗粒粒度大, 自形程度高, 闪锌矿颜色比

较浅(米黄色-黄褐色),成矿方式以充填为主。表生期受地表水的改造作用,主要形成了硫镉矿、菱锌矿、异极矿、褐铁矿、白铅矿、方解石等。

2 样品采集和分析方法

分析用矿石标本来自黔东卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床。结合手标本和镜下鉴定的矿物共生组合和切穿关系识别出成矿阶段。在此基础上,利用微钻取样的办法对手标本上的与铅锌矿物共生的热液期方解石取样约 200 mg。然后在镜下检查,确保样品纯度优于 95%。全岩样品来自克麻矿区未受热液蚀变影响的清虚洞组白云岩和灰岩。所有样品用玛瑙研钵磨制成小于 200 目的粉末供分析。REE 元素含量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。化学处理过程大致如下:准确称取(50±5) mg 方解石和全岩样品于 Teflon 溶样罐中,加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO₃,置于电热板上蒸干;再加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO₃,加盖密闭,放入已升温至 200 °C 的烘箱中,加热 12 h 以上,取出,冷却,去盖,加入适量 1 μg/mL 的 Rh 内标溶液,置于电热板上蒸干;加入 1 mL HNO₃ 再蒸干,重复一次。最后残渣用 6 mL 40% HNO₃ 在 140 °C 封闭溶解 3 h,取出,冷却将溶液转移至 50 mL 试管中,摇匀,待测。空白溶液操作处理同样品。分析仪器为加拿大 ELAN-DRC-e 型四级杆等离子体质谱仪(Q-ICP-MS),数据的相对误差优于 5%。详细分析方法描述见文献[53]。用澳大利亚后台古代沉积岩(PAAS)对方解石和围岩的 REE(包含 Y)数据进行标准化^[54]。稀土元素异常计算方法如下: $\delta Y_{SN}=2Y_{SN}/(Dy_{SN}+Ho_{SN})$, $\delta Gd_{SN}=2Gd_{SN}/(Eu_{SN}+Tb_{SN})$, $\delta Eu_{SN}=2Eu_{SN}/(Sm_{SN}+Gd_{SN})$, $\delta Ce_{SN}=2Ce_{SN}/(La_{SN}+Pr_{SN})$ 。SN 表示 PAAS 标准化数据。

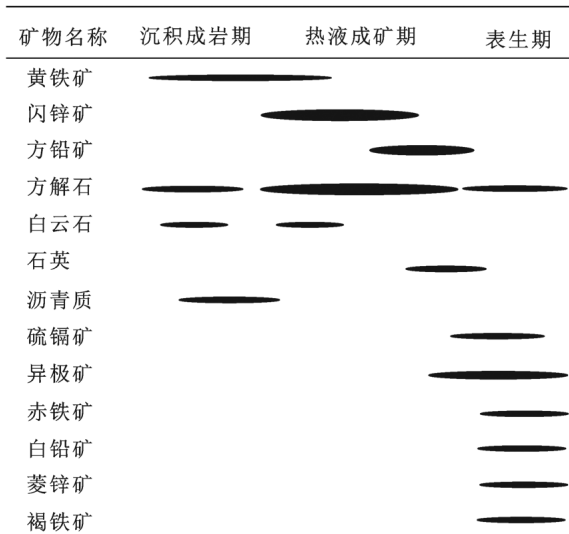


图 3 黔东地区铅锌矿床主要矿物生长顺序
Fig. 3. The paragenetic sequence of major minerals from Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou.

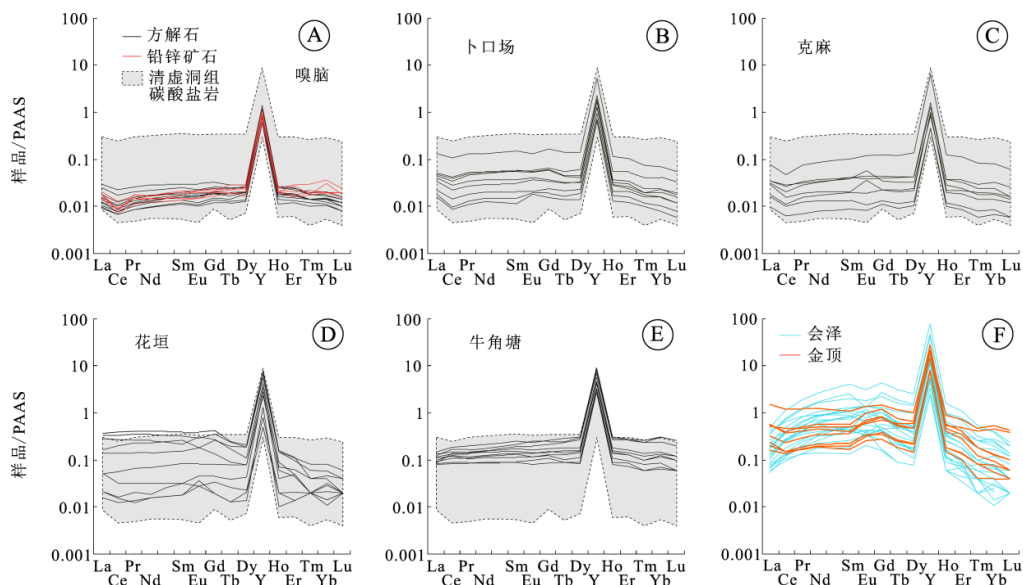


图 4 黔东铅锌矿床方解石和赋矿围岩稀土配分模式及与区内外典型矿床对比(数据来源:花垣来自隗含涛等(2017)^[64]、牛角塘来自游家贵(2019)^[13]、会泽来自李文博等(2004)^[73]、金顶来自唐永永等(2011)^[67])

Fig. 4. PAAS-normalized REE patterns for carbonate host rocks and calcites of Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou and comparison with the REE patterns for typical Pb-Zn deposits in the same belt and other regions.

3 分析结果

热液方解石和围岩的 REE 含量分析数据见表 1 和图 4、图 5。

卜口场矿床方解石的 ΣREE (不含 Y) 为 $2.1 \times 10^{-6} \sim 22.5 \times 10^{-6}$ (均值 7.4×10^{-6})。轻、重稀土元素没有明显分异,

$(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.85$

~ 1.33 (均值 1.06)。

稀土元素配分模式 (REE_{SN}) 显示负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.62 \sim 0.81$, 均值 0.73), 轻微的正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 0.97 \sim 1.23$, 均值 1.11) 和显著的正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 1.40 \sim 1.78$, 均值 1.55), 没有明显的 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}_{\text{SN}} = 0.82 \sim 1.33$, 均值 1.03)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 1.80 \sim 1.37 (均值 1.04), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 1.30 \sim 2.07 (均值 1.73)。

嗅脑矿床方解石的 ΣREE 为 $1.6 \times 10^{-6} \sim 4.8 \times 10^{-6}$ (均值 2.6×10^{-6})。轻、重稀土元素分异不明显, $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.71 \sim 1.29$ (均值 0.94)。

方解石显示明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.65 \sim 0.80$, 均值 0.74), 轻微的正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 1.03 \sim 1.16$, 均值 1.10) 和显著的正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 1.52 \sim 1.77$, 均值 1.62), 弱负 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}_{\text{SN}} = 0.83 \sim 1.02$, 均值 0.93)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 0.76 \sim 1.01 (均值 0.85), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 1.13 \sim 1.63 (均值 1.27)。

克麻矿床方解石的 ΣREE 为 $1.4 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$ (均值 5.0×10^{-6})。轻稀土元素相对重稀土元素略微亏损, $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.65 \sim 1.03$ (均值 0.77)。

稀土配分模式具有明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.62 \sim 0.83$, 均值 0.71), 轻微的正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 0.78 \sim 1.31$, 均值 1.03) 和显著的正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 0.99 \sim 1.79$, 均值 1.44); 样品的 Eu 异常变化不规律, $\delta\text{Eu}_{\text{SN}} = 0.81 \sim 1.68$ (均值 1.10)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 0.75 \sim 1.47 (均值 1.00), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 1.17 \sim 1.82 (均值 1.46)。

寒武系第二统清虚洞组碳酸盐岩的 ΣREE 为 $1.1 \times 10^{-6} \sim 52.1 \times 10^{-6}$ (均值 10.8×10^{-6}), 绝大部分样品小于 10×10^{-6} ; 轻稀土元素相对重稀土元素略微亏损, $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.73 \sim 0.95$ (均值 0.83)。

稀土配分模式具有明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.69 \sim 0.85$, 均值 0.77), 正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 1.02 \sim 1.83$, 均值 1.22) 和正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 0.93 \sim 1.55$, 均值 1.23); 弱负 Eu 异常至无异常 ($\delta\text{Eu} = 0.64 \sim 0.96$, 均值 0.86)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 0.73 \sim 1.57 (均值 0.98), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 0.94 \sim 1.23 (均值 1.08)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 1.80 \sim 1.37 (均值 1.04), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 1.30 \sim 2.07 (均值 1.73)。

嗅脑矿床方解石的 ΣREE 为 $1.6 \times 10^{-6} \sim 4.8 \times 10^{-6}$ (均值 2.6×10^{-6})。轻、重稀土元素分异不明显, $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.71 \sim 1.29$ (均值 0.94)。

方解石显示明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.65 \sim 0.80$, 均值 0.74), 轻微的正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 1.03 \sim 1.16$, 均值 1.10) 和显著的正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 1.52 \sim 1.77$, 均值 1.62), 弱负 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}_{\text{SN}} = 0.83 \sim 1.02$, 均值 0.93)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 0.76 \sim 1.01 (均值 0.85), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 1.13 \sim 1.63 (均值 1.27)。

克麻矿床方解石的 ΣREE 为 $1.4 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}$ (均值 5.0×10^{-6})。轻稀土元素相对重稀土元素略微亏损, $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.65 \sim 1.03$ (均值 0.77)。

稀土配分模式具有明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.62 \sim 0.83$, 均值 0.71), 轻微的正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 0.78 \sim 1.31$, 均值 1.03) 和显著的正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 0.99 \sim 1.79$, 均值 1.44); 样品的 Eu 异常变化不规律, $\delta\text{Eu}_{\text{SN}} = 0.81 \sim 1.68$ (均值 1.10)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 0.75 \sim 1.47 (均值 1.00), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 1.17 \sim 1.82 (均值 1.46)。

寒武系第二统清虚洞组碳酸盐岩的 ΣREE 为 $1.1 \times 10^{-6} \sim 52.1 \times 10^{-6}$ (均值 10.8×10^{-6}), 绝大部分样品小于 10×10^{-6} ; 轻稀土元素相对重稀土元素略微亏损, $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}} = 0.73 \sim 0.95$ (均值 0.83)。

稀土配分模式具有明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}} = 0.69 \sim 0.85$, 均值 0.77), 正 Gd 异常 ($\delta\text{Gd}_{\text{SN}} = 1.02 \sim 1.83$, 均值 1.22) 和正 Y 异常 ($\delta\text{Y}_{\text{SN}} = 0.93 \sim 1.55$, 均值 1.23); 弱负 Eu 异常至无异常 ($\delta\text{Eu} = 0.64 \sim 0.96$, 均值 0.86)。

$(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值介于 0.73 \sim 1.57 (均值 0.98), $(\text{Tb}/\text{Yb})_{\text{SN}}$ 比值为 0.94 \sim 1.23 (均值 1.08)。

4 讨论

从上述对比可以看出, 黔东地区的卜口场、嗅脑和克麻矿床中的方解石的稀土组成特征几乎是一致的, 其稀土配分模式 (REE_{SN}) 比较平坦, 以低 ΣREE 、负 Ce 异常, 正 Gd 异常和正 Y 异常为特征

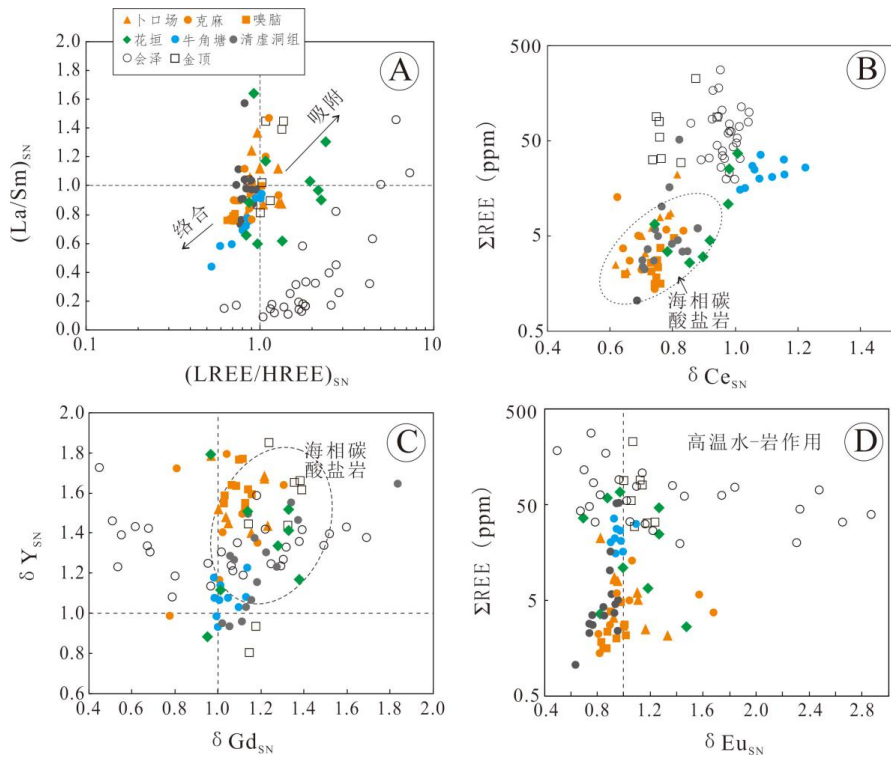


图 5 黔东铅锌矿床和区内外典型铅锌矿床方解石稀土元素散点图 (数据来源同图 4)

Fig. 5. Scatter plots of REE compositions for calcites from Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou and typical deposits from the belt and other regions.

表 1 黔东铅锌矿床成矿期热液方解石和赋矿围岩碳酸盐岩的稀土元素组成 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. Rare earth element (REE) compositions of ore-stage hydrothermal calcites and ore-hosted carbonates from Pb-Zn deposits in the eastern Guizhou

样品 编号	采样 地点	样品 描述	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	(LREE/ HREE) _{SN}	δEu _{SN}	δCe _{SN}	δGd _{SN}	δY _{SN}	(La/Sm) _{SN}
BKC13	卜口厂	方解石	5.04	8.64	1.18	4.34	0.85	0.15	0.81	0.11	0.65	0.12	0.31	0.04	0.20	0.03	5.34	22.5	1.05	0.82	0.81	1.23	1.43	0.87
BKC39	卜口厂	方解石	0.61	0.71	0.10	0.41	0.07	0.02	0.07	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00	0.68	2.14	0.97	1.33	0.66	0.97	1.78	1.37
BKC20	卜口厂	方解石	1.99	3.37	0.48	1.78	0.33	0.06	0.29	0.04	0.20	0.04	0.10	0.01	0.07	0.01	1.93	8.76	1.29	0.93	0.79	1.22	1.69	0.89
BKC16	卜口厂	方解石	1.87	3.16	0.46	1.75	0.31	0.06	0.28	0.03	0.18	0.03	0.09	0.01	0.07	0.01	1.73	8.31	1.33	0.93	0.79	1.22	1.67	0.88
BKC03	卜口厂	方解石	0.71	0.79	0.12	0.49	0.08	0.02	0.09	0.01	0.08	0.02	0.05	0.01	0.03	0.00	0.73	2.51	0.90	1.16	0.62	1.05	1.45	1.25
BKC02	卜口厂	方解石	1.35	1.79	0.25	0.95	0.18	0.04	0.17	0.02	0.15	0.03	0.08	0.01	0.06	0.01	1.32	5.08	1.01	1.11	0.70	1.04	1.48	1.12
BKC11	卜口厂	方解石	1.59	2.25	0.31	1.18	0.21	0.05	0.17	0.03	0.14	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01	1.29	6.08	1.28	1.10	0.73	1.00	1.52	1.12
BKC01	卜口厂	方解石	1.75	2.83	0.42	1.63	0.32	0.07	0.31	0.04	0.28	0.06	0.16	0.02	0.12	0.02	2.33	8.02	0.85	0.96	0.76	1.16	1.40	0.80
BKC22	卜口厂	方解石	0.85	1.16	0.16	0.64	0.12	0.02	0.11	0.02	0.10	0.02	0.06	0.01	0.04	0.01	0.96	3.33	0.88	0.92	0.71	1.13	1.54	1.06
KM2	克麻	方解石	0.62	0.80	0.11	0.42	0.08	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.47	2.24	1.09	0.81	0.70	1.19	1.35	1.20
KM15	克麻	方解石	1.33	2.16	0.31	1.18	0.23	0.04	0.19	0.03	0.19	0.04	0.10	0.02	0.09	0.01	1.30	5.92	0.88	0.94	0.78	1.00	1.16	0.85
KM20	克麻	方解石	0.37	0.50	0.06	0.25	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.47	1.41	0.82	0.82	0.74	1.31	1.64	1.12
KM33	克麻	方解石	1.14	1.27	0.17	0.66	0.11	0.04	0.11	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	1.01	3.74	1.13	1.68	0.64	0.80	1.73	1.47
KM38	克麻	方解石	1.19	1.65	0.25	1.03	0.23	0.05	0.21	0.03	0.19	0.04	0.10	0.01	0.07	0.01	1.59	5.06	0.88	1.04	0.69	1.02	1.40	0.77
KM39	克麻	方解石	2.95	3.84	0.68	2.76	0.58	0.13	0.60	0.09	0.60	0.13	0.33	0.04	0.22	0.03	6.59	13.0	0.71	1.06	0.62	1.04	1.79	0.75
KM42	克麻	方解石	0.68	0.89	0.14	0.56	0.11	0.02	0.11	0.02	0.11	0.02	0.06	0.01	0.05	0.01	0.97	2.78	0.71	0.90	0.66	1.11	1.50	0.90
KM45	克麻	方解石	1.35	2.25	0.28	1.09	0.21	0.06	0.16	0.03	0.14	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01	0.85	5.75	1.29	1.57	0.83	0.78	0.99	0.93
XN13	嗅脑	方解石	0.35	0.54	0.08	0.31	0.07	0.01	0.07	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.62	1.59	0.69	0.85	0.76	1.16	1.59	0.77
XN10	嗅脑	方解石	0.67	1.00	0.14	0.54	0.11	0.02	0.09	0.01	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.82	2.79	0.89	1.01	0.75	1.03	1.55	0.94
XN11	嗅脑	方解石	0.52	0.81	0.12	0.47	0.10	0.02	0.10	0.02	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.86	2.36	0.72	0.88	0.75	1.13	1.52	0.80
XN25	嗅脑	方解石	0.57	0.86	0.13	0.54	0.11	0.02	0.11	0.02	0.12	0.03	0.07	0.01	0.06	0.01	1.18	2.65	0.65	1.00	0.73	1.06	1.64	0.76
XN15	嗅脑	方解石	0.47	0.71	0.11	0.44	0.09	0.02	0.09	0.01	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.84	2.15	0.70	1.02	0.73	1.03	1.59	0.79
XN19	嗅脑	方解石	0.39	0.62	0.09	0.38	0.08	0.01	0.07	0.01	0.08	0.02	0.04	0.01	0.04	0.01	0.77	1.84	0.68	0.83	0.75	1.14	1.62	0.76
XN1	嗅脑	方解石	0.95	1.38	0.18	0.71	0.14	0.03	0.12	0.02	0.11	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01	1.15	3.79	0.90	0.90	0.76	1.09	1.64	1.01
XN2	嗅脑	方解石	1.14	1.80	0.23	0.93	0.17	0.03	0.16	0.02	0.13	0.03	0.07	0.01	0.05	0.01	1.39	4.77	1.03	0.98	0.80	1.12	1.77	1.00
XN26	嗅脑	方解石	0.38	0.55	0.08	0.30	0.06	0.01	0.06	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.03	0.00	0.59	1.59	0.75	0.87	0.74	1.10	1.77	0.90
XN15	嗅脑	方解石	0.46	0.62	0.10	0.41	0.09	0.02	0.09	0.01	0.09	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.82	2.00	0.71	0.95	0.65	1.13	1.55	0.76
KM1	克麻	清虚洞组灰岩	0.69	1.00	0.14	0.52	0.10	0.02	0.09	0.01	0.08	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.63	2.78	0.85	0.76	0.74	1.27	1.23	1.00
KM2	克麻	清虚洞组灰岩	1.46	2.14	0.30	1.11	0.22	0.04	0.18	0.03	0.17	0.04	0.10	0.01	0.10	0.01	1.32	5.90	0.89	0.91	0.74	1.07	1.26	0.98
KM3	克麻	清虚洞组灰岩	1.20	1.84	0.26	0.98	0.18	0.04	0.17	0.02	0.13	0.03	0.08	0.01	0.07	0.01	1.16	5.02	0.95	0.96	0.75	1.17	1.37	0.97
KM5	克麻	清虚洞组灰岩	0.91	1.29	0.19	0.70	0.14	0.03	0.13	0.02	0.12	0.02	0.07	0.01	0.07	0.01	0.92	3.70	0.84	0.93	0.72	1.22	1.31	0.99
KM8	克麻	清虚洞组灰岩	0.59	0.82	0.12	0.46	0.09	0.02	0.09	0.01	0.08	0.02	0.06	0.01	0.04	0.01	0.75	2.40	0.73	0.95	0.70	1.14	1.49	1.00
KM9	克麻	清虚洞组灰岩	0.59	0.80	0.11	0.42	0.08	0.01	0.08	0.01	0.07	0.02	0.04	0.01	0.04	0.01	0.63	2.29	0.82	0.74	0.71	1.37	1.47	1.04
KM13	克麻	清虚洞组灰岩	0.95	1.55	0.21	0.79	0.15	0.03	0.14	0.02	0.13	0.03	0.07	0.01	0.08	0.01	0.96	4.18	0.78	0.84	0.80	1.18	1.16	0.91
KM13	克麻	清虚洞组灰岩	1.02	1.69	0.22	0.86	0.17	0.03	0.16	0.02	0.15	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01	0.89	4.55	0.79	0.94	0.82	1.11	0.96	0.90
KM16	克麻	清虚洞组灰岩	0.71	1.30	0.18	0.70	0.14	0.02	0.14	0.02	0.12	0.02	0.06	0.01	0.06	0.01	0.73	3.49	0.78	0.76	0.85	1.34	1.00	0.73
KM16	克麻	清虚洞组灰岩	0.70	1.29	0.18	0.69	0.14	0.02	0.13	0.02	0.12	0.02	0.07	0.01	0.06	0.01	0.73	3.45	0.78	0.85	0.83	1.13	1.03	0.76
KM22	克麻	清虚洞组灰岩	0.32	0.36	0.04	0.17	0.03	0.01	0.04	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.31	1.06	0.82	0.64	0.69	1.83	1.65	1.57
KM25	克麻	清虚洞组灰岩	3.96	6.16	0.81	2.98	0.56	0.11	0.52	0.08	0.48	0.09	0.26	0.04	0.23	0.04	2.95	16.3	0.90	0.90	0.79	1.15	1.06	1.04
KM26	克麻	清虚洞组灰岩	11.6	19.8	2.65	10.2	1.95	0.37	1.60	0.26	1.50	0.30	0.86	0.13	0.81	0.12	8.56	52.1	0.91	0.96	0.82	1.02	0.95	0.88
KM26	克麻	清虚洞组灰岩	11.5	19.5	2.58	10.2	1.96	0.36	1.59	0.25	1.51	0.30	0.85	0.13	0.81	0.12	8.44	51.7	0.91	0.94	0.82	1.05	0.93	0.86
KM28	克麻	清虚洞组灰岩	0.73	0.96	0.13	0.51	0.10	0.02	0.10	0.01	0.09	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.85	2.78	0.76	0.74	0.70	1.34	1.55	1.11
KM29	克麻	清虚洞组灰岩	2.40	3.73	0.52	1.96	0.39	0.07	0.33	0.05	0.35	0.07	0.19	0.03	0.18	0.03	2.68	10.3	0.80	0.90	0.76	1.06	1.28	0.91

(图 4A~C)。已有的研究认为,热液方解石的 REE 含量和配分模式主要受溶液中 REE 的相对丰度和络合物的稳定性制约,晶体化学因素对方解石的 REE 分配没有影响或影响非常有限^[55-57]。由于溶液中

的 REE 元素与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 等形成络合物的稳定性随着 REE 原子序数的增大而增加, 即 REE 络合物的稳定性从 La→Lu 逐渐增强^[58, 59], 这决定了 REE 络合作用支配的流体中一般具有 HREE 富集的特点; 另一方面, LREE 相对 HREE 更容易吸附在流体中的悬浮颗粒表面, 水-岩作用中重复的吸附与解吸过程可以在流体中形成富 LREE 而相对贫 HREE 的特征^[59]。黔东地区铅锌矿床方解石的 $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}}$ 比值变化比较大, 其中大于和小于 1 的样品都有, 但是小于 1 的样品居多 (图 5A), 这暗示成矿流体中的 REE 迁移可能以 REE 络合物为主, 少量以悬浮物表面吸附形式迁移。方解石的 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 比值 (0.76~1.47) 具有类似的特征 (图 5B), 也说明了这一点。

黔东地区铅锌矿床方解石的一个显著特点就是 REE 含量低 ($\Sigma\text{REE}=1.4\times 10^{-6}\sim 22.9\times 10^{-6}$, 均值 4.9×10^{-6})。嗅脑矿床中铅锌矿石的 REE 含量为 $2.0\times 10^{-6}\sim 3.0\times 10^{-6}$ ^[22], 比方解石的 REE 含量稍低或大致相当; 此外, 矿床中没有发现其它富集 REE 的矿物, 这表明成矿流体本身具有贫 REE 的特征。方解石中的负 Ce 异常的成因有 2 种可能性: 1) 来自成矿流体本身, 即成矿流体具有负 Ce 异常, 方解石沉淀时继承了流体的负 Ce 异常; 2) 方解石沉淀时成矿流体中的 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} 从而与其他稀土元素分离形成矿物中负 Ce 异常。在卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床的原生矿物组合中没有发现代表氧化环境的矿物 (图 3), 这意味着方解石和金属硫化物的沉淀是在还原环境中进行的。因此, 可以认为方解石的负 Ce 异常不是在矿物形成时原位形成的, 而是继承了成矿流体的特征。

已有研究表明, 地幔流体具有负 Ce 异常^[60], 但是在研究区没有发现岩浆活动, 因此地幔流体不可能参与成矿。那么, 流体中的负 Ce 异常可能归因于: 1) 具有负 Ce 异常的岩石, 即流体淋滤了这种岩石的 REE 元素, 同时也继承它的负 Ce 异常; 2) 当流体淋滤物源岩石时, 岩石中的 Ce (IV) 不活动, 而其它 REE 元素被带走, 因而导致负 Ce 异常; 3) 流体在迁移过程中发生了水-岩反应, 导致流体丢失了 Ce。由于 Ce 在岩浆岩和碎屑沉积物中主要以 Ce^{3+} 存在 (Ce^{4+} 含量非常低), 所以这些岩石不太可能在被淋滤过程中只保留大量的 Ce^{4+} ^[59]。在高温条件下, $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原平衡朝着高氧逸度方向进行^[61], 这意味着流体迁移过程中的水岩反应也不可能造成流体中 Ce 的丢失。考虑到负 Ce 异常在海相沉积岩和现代海水中非常普遍^[62, 63], 研究区又存在大量的海相碳酸盐岩, 如清虚洞组白云岩和灰岩的 $\delta\text{Ce}_{\text{SN}}$ 为 0.69~0.85 (平均 0.77), 这与方解石中的 Ce 异常特征一致 (图 5B-D)。除此之外, 海相碳酸盐岩还具有跟海水类似的正 Gd 和 Y 异常 (岩浆岩和碎屑沉积物中没有^[61]), 这与卜口场、克麻、嗅脑矿床中方解石的 REE_{SN} 特征相吻合 (图 4、图 5)。考虑到碳酸盐岩也是常见的贫 REE 岩石, 从这种岩石淋滤出贫 REE 的流体是最为合理的解释。因此, 我们认为黔东北地区铅锌矿床的成矿流体中的 REE 主要来自赋矿地层海相碳酸盐岩。嗅脑矿床方解石 C 同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}=-1.23\sim 0.42\%$) 也指示成矿流体中的碳来源于海相碳酸盐岩的溶解^[22], 这与上述认识一致。

湘西花垣超大型铅锌矿床方解石的 REE 含量 ($2.7\times 10^{-6}\sim 68\times 10^{-6}$, 平均 28×10^{-6}) 变化较大, 总体上比黔东地区铅锌矿床中的方解石更富 REE (图 4D, 5B 和 5D)。根据 REE_{SN} 配分模式, 花垣方解石可以被区分成 2 类: 一类是稀土含量低 ($\Sigma\text{REE}=2.7\times 10^{-6}\sim 6.7\times 10^{-6}$), 具有轻微负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}}=0.74\sim 0.90$) 和低 $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}}$ 比值 (0.8~1.0) 的方解石; 另一类是稀土含量高 ($\Sigma\text{REE}=11\times 10^{-6}\sim 68\times 10^{-6}$), 没有明显的负 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}}=0.98\sim 1.01$) 和高 $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}}$ 比值 (1~2.4) 的方解石。前一种方解石的 REE_{SN} 和黔东地区铅锌矿床中方解石的 REE_{SN} 一致 (图 4 和图 5B), 表明其成矿流体是类似的, 流体中的 REE 主要来源于赋矿围岩碳酸盐岩。隗含涛等^[64] 识别出这种方解石主要形成于成矿早期, 与白云石、黄铁矿和闪锌矿共生, 矿化规模不大, 并指出成矿流体主要为含矿层的建造水; 此外, 还识别出了富 REE 方解石, 形成于主成矿期, 与重晶石、萤石、黄铁矿、闪锌矿和方铅矿共生, 认为其成矿流体为深循环热卤水, 这些流体淋滤了下伏碎屑岩地层因此具有较高的 REE 含量。由于主成矿期方解石的 $(\text{LREE}/\text{HREE})_{\text{SN}}$ 比值大于 1, 指示成矿流体中的高 REE 特征与水-岩作用中的吸附作用有关^[59]。黔南牛角塘铅锌矿床方解石稀土配分模式与黔东铅锌矿床和清虚洞组碳酸盐岩不同, 表现在其 REE 含量高 ($\Sigma\text{REE}=16\times 10^{-6}\sim 32\times 10^{-6}$, 平均 24×10^{-6}), 并且具有正 Ce 异常 ($\delta\text{Ce}_{\text{SN}}=1.02\sim 1.22$, 平均 1.1)。

赵征等^[65]在下寒武统乌训组灰岩中发现正 Ce 异常^[66] (可能与包含的碎屑岩有关), 暗示牛角塘矿床成矿流体中的 REE 主要来自乌训组。矿石 Pb 同位素证据也支持乌训组提供了成矿物质的认识。

黔东地区铅锌矿床方解石的稀土配分模式与云南金顶和会泽超大型铅锌矿床明显不同(图 4F 和图 5)。金顶矿床的方解石也具有负 Ce 异常($\delta\text{Ce}_{\text{SN}}=0.74\sim 0.94$, 平均 0.80)、正 Gd 和 Y 异常($\delta\text{Gd}_{\text{SN}}=1.14\sim 1.39$, 平均 1.27; $\delta\text{Y}_{\text{SN}}=0.80\sim 1.85$, 平均 1.43), 但是其 REE 含量高($\Sigma\text{REE}=32\times 10^{-6}\sim 228\times 10^{-6}$, 平均 78×10^{-6}) 且具有明显的正 Eu 异常($\delta\text{Eu}_{\text{SN}}=1.00\sim 1.23$, 平均 1.11)。唐永永等^[67-68]认为金顶矿床成矿流体中的 REE 配分模式主要来自上三叠统海相灰岩, 但是方解石中高的 REE 含量可能与盆地中的碎屑岩或者镁铁质岩浆岩有关。Bau 和 Möller^[59]认为热液矿物中的正 Eu 异常表明流体在低温沉淀之前经历过高温($>200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) 水-岩反应, 因为在这种条件下, Eu 主要以 Eu^{2+} 存在, 在吸附作用主导水岩反应过程中, 离子半径更大的 Eu^{2+} (相对于其它 REE^{3+}) 能轻易被释放进入流体形成正 Eu 异常。研究表明, 金顶矿床成矿流体是具有相对高温性质的盆地卤水(流体包裹体均一温度 $50\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), 这些流体淋滤金属物质后与富 H_2S 流体混合引起大规模金属硫化物沉淀^[68, 69], Pb 同位素证据指示成矿金属来自盆地地层和基底的混合^[70-72]。方解石的 REE_{SN} 特征支持上述认识, 表明金顶矿床的成矿流体在高温条件下与深部地壳或基底岩石发生过强烈水岩反应获得了大量的成矿金属(同时也获得了 REE), 之后含金属流体折返回地壳浅部在低温条件下沉淀。会泽矿床方解石没有明显的 Ce 异常($\delta\text{Ce}=0.86\sim 1.04$, 平均 0.97), 但是 REE 含量高($\Sigma\text{REE}=20\times 10^{-6}\sim 279\times 10^{-6}$, 平均 73×10^{-6}), Eu 异常变化大, 但是样品以正 Eu 异常为主($\delta\text{Eu}_{\text{SN}}=0.50\sim 3.84$, 平均 1.55)。李文博等^[73]发现会泽矿床成矿早期方解石的 REE 含量要高于晚期方解石并且 LREE/HREE 比值逐渐增加, 认为这种变化反应了同源流体阶段演化的产物, 其来源与峨眉山玄武岩有关, 同时含有地层的贡献。方解石的 C-O 同位素组成($\delta^{13}\text{C}=-3.5\text{‰}\sim -2.1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}=16.8\text{‰}\sim 18.6\text{‰}$) 指示成矿流体与碳酸盐岩发生了水-岩反应, 导致流体中 $\delta^{13}\text{C}$ 升高^[74]。显然, 碳酸盐岩对成矿流体中的 REE 贡献不会太大, 因为碳酸盐岩一般贫 REE。另外, 海相碳酸盐岩常具有负 Ce 异常^[63], 这个在会泽矿床的方解石中不明显。因此, 推测会泽矿床成矿流体中的 REE 并不是主要来自赋矿围岩, 而是有其它来源。已有的 Pb、Sr 同位素证据显示会泽矿床的成矿物质有显著的基底的贡献^[74, 75]。会泽矿床中大量的方解石具有明显的正 Eu 异常, 暗示成矿流体经历过高温水-岩作用^[59], 这可能与流体在地壳深部或在基底中与富 REE 的硅铝质岩石发生过相互作用有关。金顶、会泽铅锌矿床与黔东地区的铅锌矿床对比可以发现, 黔东铅锌矿床的成矿流体 REE 含量低, 没有发现显著的正 Eu 异常(除个别样品外), 这表明成矿流体没有经历过高温水-岩作用, 也没有明显的富 REE 流体的加入。

5 结 论

本文通过分析黔东地区卜口场、嗅脑和克麻铅锌矿床中方解石的 REE 特征并与区域上的典型矿床(花垣、牛角塘)和国内著名的超大型铅锌矿床(金顶、会泽)进行对比研究获得主要认识如下:

1) 卜口场、嗅脑和克麻矿床成矿流体中的 REE 主要来源于赋矿围岩(下寒武统清虚洞组海相碳酸盐岩), 它们的成矿流体具有贫 REE, 负 Ce 异常、正 Gd 和 Y 异常特征。

2) 花垣铅锌矿床的成矿流体与黔东北地区铅锌矿床存在差别: 花垣可能存在多期成矿作用, 早期成矿流体与黔东铅锌矿床类似, 成矿规模不大, 晚期来自下伏地层的富 REE 流体的加入是形成超大型矿床的关键。

3) 金顶和会泽超大型矿床的成矿流体具有富 REE 和正 Eu 异常, 指示成矿流体在高温条件下与深部地壳或基底中的富 REE 岩石发生过强烈水岩反应获得了大量的成矿物质(包括成矿金属和 REE)。

致谢: 感谢云南大学周家喜教授、中国科学院地球化学研究所兰青助理研究员在野外工作中给予的支持和帮助。贵州省有色金属和核工业地质勘查局中国总工、中国科学院地球化学研究所叶霖研究员对文章初稿进行了评阅并提出了建设性的修改意见, 谨向他们致以诚挚的谢意。

参 考 文 献:

- [1] Neukirchen F, Ries G. The World of Mineral Deposits [M]. Switzerland: Springer, 2020: 197.
- [2] Misra K C. Understanding Mineral Deposits [M]. London: Kluwer Academic Publishing House, 2000: 497-538.
- [3] Leach D L, Sangster DF, Kelley KD, Langer RR, Garven G, Allen CR, Gutzmer J, Walters S. Sediment-hosted zinc-lead deposits: A global perspective [J]. *Economic Geology*, 2005, 100th Anniversary volume: 561-607.
- [4] 刘英超, 侯增谦, 杨竹森, 等. 密西西比河谷型(Mvt)铅锌矿床:认识与进展[J]. *矿床地质*, 2008, 27(2): 253-264.
- [5] 张长青, 余金杰, 毛景文, 等. 密西西比型(Mvt)铅锌矿床研究进展[J]. *矿床地质*, 2009, 28(2): 195-210.
- [6] Leach D L, Bradley D C, Huston D, et al. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History [J]. *Economic Geology*, 2010, 105(3): 593-625.
- [7] Leach D L, Dwight B, Lewchuk M T, et al. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: implications from recent age-dating research [J]. *Mineralium Deposita*, 2001, 36(8): 711-740.
- [8] Bradley D C, Leach D L. Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands [J]. *Mineralium Deposita*, 2003, 38(6): 652-667.
- [9] Kesler S E, Martini A M, Appold M S, et al. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi valley-type deposits, Appalachian basin: Constraints on solute origin and migration paths [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(2): 225-233.
- [10] Trudinger P A, Chamber L A, Smith J W. Low-temperature sulfide reduction: biological versus abiological [J]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1985, 22: 1910-1918.
- [11] Paradis S, Dewing K, Hannigan P. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits (MVT) [D]. <http://gsc.nrcan.gc.ca/mindep/synth-dep/mvt/pdf/deposit-synthesis-mvt>, 2006.
- [12] 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.
- [13] 游家贵. 黔南牛角塘铅锌矿床地质特征及找矿预测 [D]. 北京: 中国地质大学(硕士论文), 2019.
- [14] 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.
- [15] 叶霖, 刘铁庚, 邵树勋. 富镉锌矿的成矿流体地球化学研究: 以贵州都匀牛角塘富镉锌矿床为例 [J]. *地球化学*, 2000, 29(6): 597-603.
- [16] 付胜云. 湘西铅锌矿富矿成矿规律探讨[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2011, 63(6): 27-35.
- [17] 梁恩云, 彭能立, 彭云益, 等. 湘西凤凰民稿铅锌矿床流体包裹体地球化学特征 [J]. *桂林理工大学学报*, 2017, 37(1): 13-20.
- [18] 周皓迪, 邵拥军, 叶周, 等. 湘西花垣大脑坡铅锌矿床流体包裹体研究 [J]. *矿物学报*, 2015, 35(S1): 652.
- [19] 周云, 段其发, 曹亮, 等. 湘西-鄂西地区典型 MVT 型铅锌矿床流体包裹体研究 [J]. *华南地质与矿产*, 2014, 30(1): 65-66.
- [20] 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.
- [21] 王云峰, 杨红梅, 刘重芃, 等. 湘西唐家寨铅锌矿床锶、硫同位素及其对成矿物质来源的指示意义 [J]. *中国地质*, 2018, 45(3): 564-572.
- [22] 李堃, 汤朝阳, 刘劲松, 等. 黔东松桃嗅脑铅锌矿床成矿物质来源: 稀土元素与碳、氧、硫、铅同位素制约 [J]. *桂林理工大学学报*, 2018, 38(3): 365-376.
- [23] 胡太平, 王敏芳, 丁振举, 等. 湘西花垣李梅铅锌矿床 C、O、S、Pb 同位素特征及成矿物质来源 [J]. *矿床地质*, 2017, 36(3): 623-642.
- [24] 曹亮, 段其发, 彭三国, 等. 湘西地区铅锌矿成矿物质来源——来自 S、Pb 同位素的证据 [J]. *地质通报*, 2017, 36(5): 834-845.
- [25] 周云, 段其发, 陈毓川, 等. 湘西花垣铅锌矿田成矿物质来源的 C、O、H、S、Pb、Sr 同位素制约 [J]. *地质学报*, 2016, 90(10): 2786-2802.
- [26] 杨红梅, 刘重芃, 段瑞春, 等. 贵州铜仁仁门口场铅锌矿床 Rb-Sr 与 Sm-Nd 同位素年龄及其地质意义 [J]. *大地构造与成矿学*, 2015, 39(5): 855-865.
- [27] 廖震文, 王生伟, 孙晓明, 等. 黔东北地区 MVT 型铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及其地质意义 [J]. *矿床地质*, 2015, 34(4): 769-785.
- [28] 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, 32(3): 194-202.
- [29] 陈明辉, 胡祥昭, 鲍振襄, 等. 湖南渔塘铅锌矿集中区地质特征及成矿问题讨论 [J]. *地质与勘探*, 2011, 47(2): 251-260.
- [30] 李宗发. 湘西黔东地区铅锌矿成因初步探讨 [J]. *贵州地质*, 1991, 84(4): 363-371.
- [31] 王华云. 黔东铅锌矿的成矿规律及成矿模式 [J]. *贵州地质*, 1996, 13(1): 7-23.
- [32] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态 [J]. *矿床地质*, 2000, 19(2): 173-181.
- [33] 周云, 段其发, 唐菊兴, 等. 湘西地区铅锌矿的大范围低温流体成矿作用-流体包裹体研究 [J]. *地质与勘探*, 2014, 50(3): 515-532.
- [34] 彭能立, 梁恩云, 刘伟, 等. 湘西北洛塔矿田铅锌矿床与典型 MVT 铅锌矿床的对比研究 [J]. *南方金属*, 2014, 199(4): 5-16.
- [35] 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.
- [36] 刘文均, 卢家烂. 湘西下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.
- [37] 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, 4(6): 52-56.
- [38] 吴自成, 田景江, 吴位远. 贵州铜仁仁门口场铅锌矿地质特征及成因浅析 [J]. *技术与市场*, 2012, 19(5): 145-147.
- [39] 刘劲松, 邹先武, 汤朝阳, 等. 湘西黔东地区铅锌矿床与古油藏关系初探 [J]. *华南地质与矿产*, 2012, 28(3): 220-225.
- [40] 刘劲松, 邹先武, 汤朝阳, 等. 黔东嗅脑铅锌矿成矿物质来源浅析——来自地层 Pb、Zn 元素含量的证据 [C]//中国矿物岩石地球化学学会第 13 届学术年会论文集. 广州: 中国矿物岩石地球化学学会第 13 届学术年会, 2011.
- [41] 周琦. 松桃嗅脑铅锌矿田藻丘微相特征及控矿规律探讨 [J]. *贵州地质*, 1995, 12(4): 311-316.
- [42] 李堃. 湘西—黔东地区铅锌矿床成矿模式与成矿预测 [D]. 北京: 中国地质大学(博士论文), 2018.

- [43] 张信伦, 高祥, 贺磊, 等. 贵州省松桃克麻铅锌矿区找矿前景分析 [J]. 世界有色金属, 2018 (2): 92-93.
- [44] 左丹. 贵州铜仁下口场铅锌矿地质特征及成因 [J]. 世界有色金属, 2018 (16): 117-118.
- [45] Hu Y, Ye L, Wei C, et al. Trace Elements in Sphalerite from the Dadongla Zn-Pb Deposit, Western Hunan—Eastern Guizhou Zn-Pb Metallogenic Belt, South China[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2020 (已录用, 待刊).
- [46] 韩吟文, 马振东, 等. 地球化学 [M]. 北京: 地质出版社, 2003.
- [47] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater[J]. Chemical Geology, 1999, 155: 77-90.
- [48] Douville E, Bienvenu P, Charlou J R. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(5): 627-643.
- [49] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53(3): 745-750.
- [50] Zhang J W, Ye T P, Dai Y R, et al. Provenance and tectonic setting transition as recorded in the Neoproterozoic strata, western Jiangnan Orogen: Implications for South China within Rodinia[J]. Geoscience Frontiers, 2019, 10: 1823-1839.
- [51] 王敏, 戴传固, 王雪华, 陈建书, 马会珍. 贵州梵净山白云母花岗岩锆石年代、铅同位素及对华南地壳生长的制约 [J]. 地学前缘, 2011, 18(5): 213-223.
- [52] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 贵州镇远地区钾镁煌斑岩类的侵位时代 [J]. 科学通报, 2002, 47(4): 307-312.
- [53] Qi L, Conrad G D. Determination of trace elements in twenty six chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. Geostandards Newsletter, 2000, 24(1): 51-63.
- [54] Nance W B, Taylor S R. Rare-earth element patterns and crustal evolution. 1. Australian post-archean sedimentary-rocks[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1976, 40(12): 1539-1551.
- [55] Haas J R, Shock E L, Sassi D C. 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, 1995, 59(21): 4329-4350.
- [56] Lottermoser B G. Rare-earth elements and hydrothermal ore formation processes[J]. Ore Geology Reviews, 1992, 7(1): 25-41.
- [57] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic ree speciation of natural-waters[J]. Chemical Geology, 1990, 82(1-2): 159-186.
- [58] Zhong S J, Mucci A. Partitioning of rare-earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved ree concentrations[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(3): 443-453.
- [59] Bau M, Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. Mineralogy and Petrology, 1992, 45: 231-246.
- [60] 王京彬, 李朝阳. 金顶超大型铅锌矿床 REE 地球化学研究 [J]. 地球化学, 1991, 4(4): 359-365.
- [61] Bilal BA, Müller E. Thermodynamic study of Ce^{4+}/Ce^{3+} redox reaction in aqueous solutions at elevated temperatures. 1. Reduction potential of Ce^{4+} in perchloric acid solution. Z Naturforsch A[J]. Physical Science, 1992, 47: 231-246.
- [62] Bau M, Dulski P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa[J]. Precambrian Research, 1996, 79(1): 37-55.
- [63] Bau M, Romer R L, Luders V, Dulski P. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England[J]. Mineralium Deposita, 2003, 38(8): 992-1008.
- [64] 隗含涛, 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.
- [65] 叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿同位素地球化学研究 [J]. 矿物岩石, 2005, 25(2): 70-74.
- [66] 赵征, 包广萍, 钱志宽, 等. 黔南双龙泉铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素和 REE 地球化学特征 [J]. 矿物学报, 2018, 38(6): 627-636.
- [67] 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.
- [68] Tang Y Y, Bi X W, Fayek M, et al. Genesis of the Jinding Zn-Pb deposit, northwest Yunnan Province, China: Constraints from rare earth elements and noble gas isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 90: 970-986.
- [69] Xue C J, Zeng R, Liu S W, et al. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31(1/2/3/4): 337-359.
- [70] 唐永永, 毕献武, 武丽艳, 等. 云南金顶超大型铅锌矿床碳、氧、锶、铅同位素地球化学 [J]. 地球化学, 2013, 42(5): 467-480.
- [71] 张乾, 邵树勋, 刘家军, 等. 兰坪盆地大型矿集区多金属矿床的铅同位素组成及铅的来源 [J]. 矿物学报, 2002, 22(2): 147-154.
- [72] 郝宏达, 宋玉财, 庄天明, 等. 金顶超大型铅锌矿床的成矿金属来源——来自铅同位素组成的制约 [J]. 矿床地质, 2017, 36(2): 379-390.
- [73] 李文博, 黄智龙, 陈进, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床硫同位素和稀土元素地球化学研究 [J]. 地质学报, 2004, (4): 507-518.
- [74] 李文博, 黄智龙, 张冠. 云南会泽铅锌矿田成矿物质来源: Pb、S、C、H、O、Sr 同位素制约 [J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2567-2580.
- [75] Tang Y Y, Bi X W, Zhou J X, et al. Rb-Sr isotopic age, S-Pb-Sr isotopic compositions and genesis of the ca. 200 Ma Yunluheba Pb-Zn deposit in NW Guizhou Province, SW China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2019, 185: 104054.