

文章编号: 1000-4734(2020)06-0685-10

贵州水银洞卡林型金矿床方解石稀土元素 地球化学特征与找矿意义

徐碧良¹, 谭亲平^{2*}, 夏勇², 赵亦猛², 陈明³, 王泽鹏³

(1. 贵州紫金矿业股份有限公司, 贵州 贞丰县 562200, 2. 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; 3. 贵州省地质矿产勘查开发局 一〇五地质大队 贵阳 550018)

摘要: 水银洞是滇黔桂地区最大的、隐伏的、层控型卡林型金矿床。本文以水银洞金矿床为例, 采集矿体裂隙、无矿围岩、断层破碎带、中上二叠统之间构造蚀变体和远离水银洞金矿床无矿区域地表裂隙等 5 种空间部位中的方解石, 分析其稀土 (REE) 和 As、Sb、Tl、Y 等微量元素组成, 以期能揭示成矿流体地球化学信息, 并挖掘方解石用于滇黔桂地区隐伏矿找矿的地球化学指标。矿体裂隙中充填的与成矿作用相关的方解石具有中稀土 (MREE) 富集的配分模式和正 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}=1.01\sim 1.51$) 的显著特征, 显示了成矿流体是一种 MREE 相对富集, 超常富 Eu 的还原性流体。其它空间部位方解石的 REE 配分模式和 Eu 异常特征 ($\delta\text{Eu}=0.60\sim 1.58$) 复杂多样, 显示了这些方解石的多源性、多期性和复杂性。不同空间部位方解石的 As、Sb、Tl 含量没有明显的区别, 无法根据成矿相关元素 (如 As、Sb、Tl 等) 含量的高低, 识别其与成矿作用的关系。在 $\Delta\text{MREE}-\delta\text{Eu}$ 和 Y/Ho-La/Ho 图解中, 矿体裂隙中的方解石可与其它空间部位的方解石区分, 可大致判断方解石与成矿作用的相关性。成矿流体在经历 Au 沉淀成矿作用后, 可能沿着各种断裂和微裂隙继续运移, 甚至直达地表。方解石 REE 组成, 为滇黔桂地区金矿隐伏矿找矿提供了一种新的指标。

关键词: 水银洞; 卡林型金矿; 方解石; 稀土元素

中图分类号: P612, P632

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.136

第一作者: 徐碧良, 男, 1968 年生, 地质高级工程师, 从事矿产勘查开发工作. E-mail: Zjkybl@vip.163.com

Characteristics of rare earth elements of calcites from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China and their exploration implication

XU Bi-liang¹, TAN Qin-ping^{2*}, XIA Yong², ZHAO Yi-meng², CHEN Ming³, WANG Ze-peng³

(1. Guizhou Zijin Mining Co. Ltd, Zhenfeng 562200, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 3. No. 105 Geological Team, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Guiyang 550018, China)

Abstract: The Shuiyindong deposit is the largest, concealed, strata-bound Carlin-type gold deposit in the Yunnan-Guizhou-Guangxi region in southwestern China. In this paper, calcites located in five different spatial positions (e.g. fissures of ores, wall rocks, fault zones, altered structural zone of the unconformity between Middle and Upper Permian strata at the Shuiyindong gold deposit, and fissures of surficial unmineralized rocks far away from the Shuiyindong deposit) were collected to analyze their contents of rare earth elements (REE), As, Sb, Tl, and Y, in order to reveal the geochemical information of ore-forming fluids, and to explore applicable geochemical indicators of calcites for prospecting concealed gold ore bodies in the Dian-Qian-Gui area. Calcites associated with gold mineralization in

收稿日期: 2019-07-15

基金项目: 国家重点研发计划“穿透性地球化学勘查技术”(编号: 2016YFC0600607); 国家自然科学基金项目(编号: 41803046); 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(编号: 黔教合 KY 字(2016)229); 贵州省科技计划项目(编号: 黔科合基础[2019]1138 号)

* 通讯作者, E-mail: 565310821@qq.com

fissures/fractures of ore bodies have obviously MREE-enriched distribution patterns with positive Eu anomalies ($\delta\text{Eu}=1.01\text{-}1.51$), indicating that the ore-forming fluid could be a relatively MREE enriched and Eu superabundant reductive fluid. The REE patterns and Eu anomalies ($\delta\text{Eu}=0.60\sim 1.58$) of the calcites from other four spatial positions are complex and diverse, showing multi-source, multi-phase, and complexity of those calcites. There is no obvious difference among contents of As, Sb, and Tl of calcites from different spatial locations. It is hard to identify if there is relationship between the gold mineralization and the contents of ore-related elements (such as As, Sb, Tl, etc.) of calcites. In the $\Delta\text{MREE}-\delta\text{Eu}$ and Y/Ho-La/Ho diagrams, the calcites in fissures of ores can be distinguished from the calcites occurred in other spatial positions. Thus, these two diagrams can be used to discriminate if the calcites are related to the gold mineralization. It is believed that after the gold precipitation from the ore-forming fluid, the evolved fluid could further continuously migrate along various faults and micro-cracks to the relatively shallow level, and even to the surface of the crust. Therefore, REE characteristics of calcites can be used as a new indicator for prospecting concealed Carlin-type gold deposits in the Yunnan-Guizhou-Guangxi region, southwestern China.

Keywords: Shuiyindong; Carlin-type gold deposit; Calcite; Rare earth elements

以贵州为主的滇黔桂地区卡林型金矿,近年来以贵州贞丰-普安金矿国家级整装勘查为代表的项目实施及系列研究课题的开展,理论指导下的金矿隐伏矿找矿取得历史性突破^[1-2]。截止目前,贵州金矿资源量超过 6.80×10^5 kg,其中水银洞金矿查明金资源量达 2.90×10^5 kg^[2]。近年新增的金资源全部属于隐伏矿,矿体埋深在 100~1400 m,显示了该区巨大的隐伏矿找矿潜力^[3],也对卡林型隐伏矿找矿方法提出了新的挑战。

稀土元素(REE)在自然体系中分布的普遍性以及不同物理化学条件下分配的差异性,使得其成为解释各类地质过程最有力的工具之一^[4]。而方解石作为矿床重要的脉石矿物之一,对其进行REE地球化学特征研究,可为成矿流体来源及演化提供重要信息^[5-7]。中国滇黔桂地区卡林型金矿床中发育有大量的方解石脉,但是不同期次的方解石脉,REE含量及配分模式有很大的差异^[3,8-17]。这种差异能否为该区隐伏卡林型金矿的找矿勘探提供指导,值得深入研究。本文以滇黔桂地区代表性的卡林型金矿——水银洞为例,采集不同空间部位的方解石,分析其REE和相关微量元素组成,以期能揭示成矿流体地球化学信息,并挖掘方解石用于贵州金矿隐伏矿找矿的地球化学指标。

1 地质概况

滇黔桂“金三角”地区大地构造位置处于扬子陆块与华夏陆块两大构造单元结合部位,出露地层为泥盆系至三叠系,以三叠系广泛分布为特征,二叠系次之,泥盆系和石炭系则仅见于少数背斜核部,岩浆活动不强烈,出露的岩浆岩主要是晚二叠世峨眉山溢流拉斑玄武岩和少量零星分布的偏碱性辉绿岩和钙碱性煌斑岩。区域上主要的内生矿产有金、汞、锑和铊,以金矿最具特色,且分布最广,水银洞金矿为典型代表(图1)。水银洞金矿床地质特征详见 Su 等^[7,18-20]和 Tan 等^[3,21-23],本文简单描述如下。

水银洞金矿区出露和钻遇地层,包括二叠系中统茅口组,二叠系上统龙潭组、长兴组和大隆组,三叠系下统夜郎组和永宁镇组,另见零星分布的第四系。产于茅口组和龙潭组之间沉积间断-不整合界面附近,因区域构造作用和低温热液蚀变作用形成的角砾状构造发育的跨时地质体,称之为构造蚀变体^[24]。矿区内主要发育EW向、SN向和NE向3组褶皱-断裂构造。灰家堡背斜、构造蚀变体及背斜轴部附近的断层(F105和F101)是金矿主要的控矿构造。矿体主要产出于灰家堡背斜核部附近的二叠系龙潭组生物碎屑灰岩和构造蚀变体中(图2)。矿石矿物以黄铁矿为主,次为毒砂、雄黄、雌黄和辉锑矿等,其中黄铁矿为最主要的载金矿物。脉石矿物以石英、方解石和白云石为主,次为萤石和重晶石等。

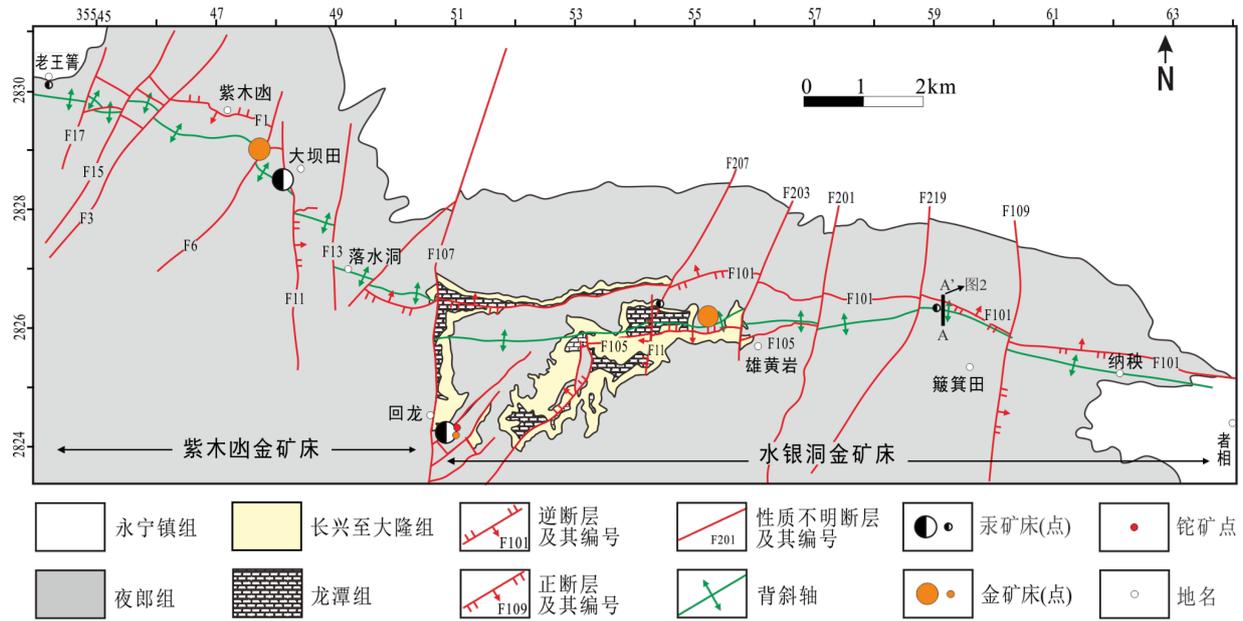


图 1 灰家堡金矿田地质图^[1]

Fig. 1. Geological map for the Huijiabao gold orefield.

2 样品采集与测试

由于钻孔和野外露头视野的局限性以及地质情况的复杂性,对方解石形成期次的判断往往带有主观性,因此本次研究以方解石产出的空间位置为标准,采集不同空间部位的样品。样品采集的空间位置见表 1,主要包括 5 种类型的方解石: 1) 灰家堡背斜北翼 F101 断层破碎带中充填的方解石(图 3a, b); 2) 水银洞金矿床东南部直线距离 30 公里白层镇附近的无矿区域(E105°47'19", N25°22'51")地表裂隙中充填的方解石(图 3c; 以下称为远离水银洞金矿床的方解石),该处出露的岩石主要为中二叠统吴家坪组的厚层灰岩; 3) 水银洞金矿床无矿围岩裂隙中充填的方解石(图 3 d-f); 4) 构造蚀变体中的方解石(图 3 g-i); 5) 矿体裂隙中充填的方解石(图 3 j-l)。各种类型的方解石手标本或野外露头照片见图 3。

分析测试前,将方解石磨碎到 60 目,然后用超纯水进行冲洗,

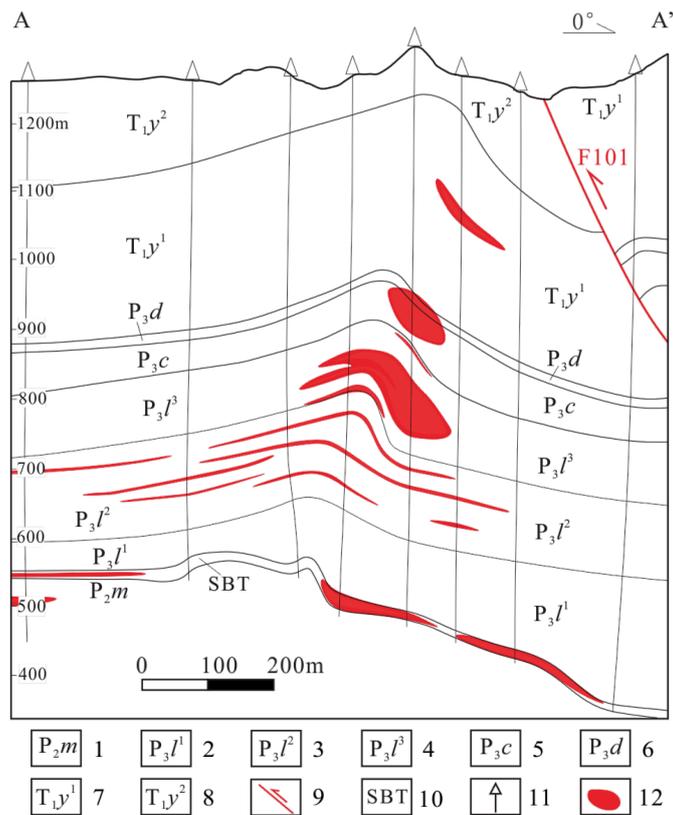
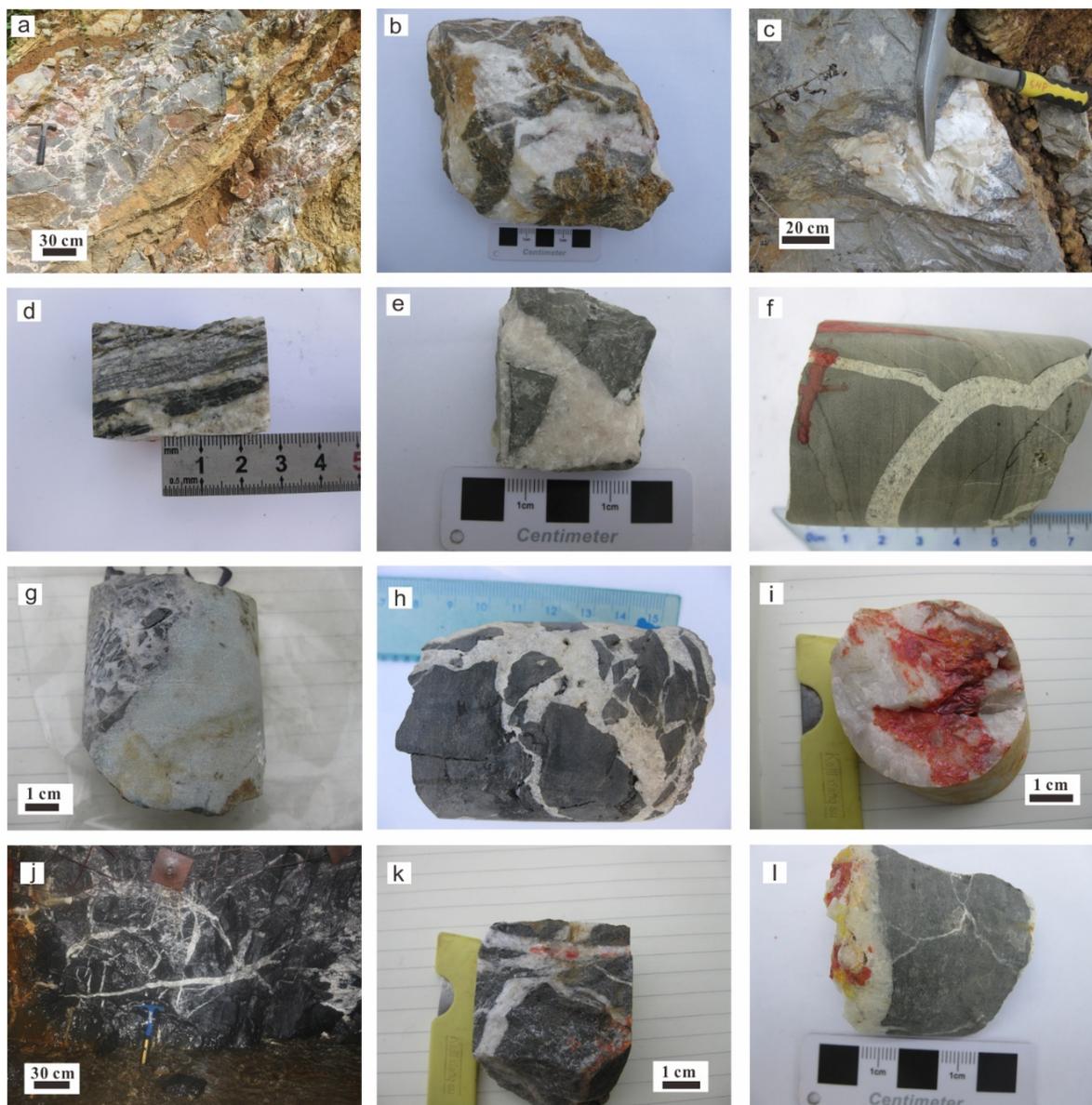


图 2 水银洞金矿床 A-A'剖面地质图^[25]

Fig. 2. Geological profile of the A-A' cross-section at the Shuiyindong gold deposit.

除去表面灰尘和杂质，烘干后在双目镜下挑纯，且保证其纯度高于 99%，最后用玛瑙研钵，将纯的方解石粉碎至 200 目以下。



(a, b) 断层 F101 中充填的方解石；(c) 远离水银洞金矿床的方解石；(d-f) 无矿围岩中充填的方解石；(g-i) 构造蚀变体中充填的方解石，方解石作为胶结物胶结构造角砾，或者形成厚大的方解石伟晶脉体，局部与雄（雌）黄共生；(j-l) 矿体中充填的方解石，呈脉状、网脉状，局部与雄（雌）黄共生。

图 3 方解石手标本或野外露头照片

Fig. 3. Photographs for hand specimens or field outcrops for calcites.

REE 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。取 200 目粉末样品 50 mg 于带不锈钢外套的密封装置中，加入 1 mL HF，在电热板上蒸干，再加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO₃，盖上并拧紧盖子，放烘箱中于 200 °C 分解 48 h，取出冷却后，于电热板上蒸至近干，加入 1 mL HNO₃ 重复再蒸干一次。最后加入 2 mL HNO₃ 和 5 ml 水，重新盖上并拧紧盖子，于 130 °C 溶解残渣 4 h 再取出，冷却后加入 500 ng Rh 内标溶液，转移至 50 mL 离心管中，使用 Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000 ICP-MS 测定，除了报出 REE 外，还同时报出 As、Sb、Tl、Y 等微量元素。具体分析过程见 Qi 等^[26]，分析精度优于 10%，大部分优于 5%。

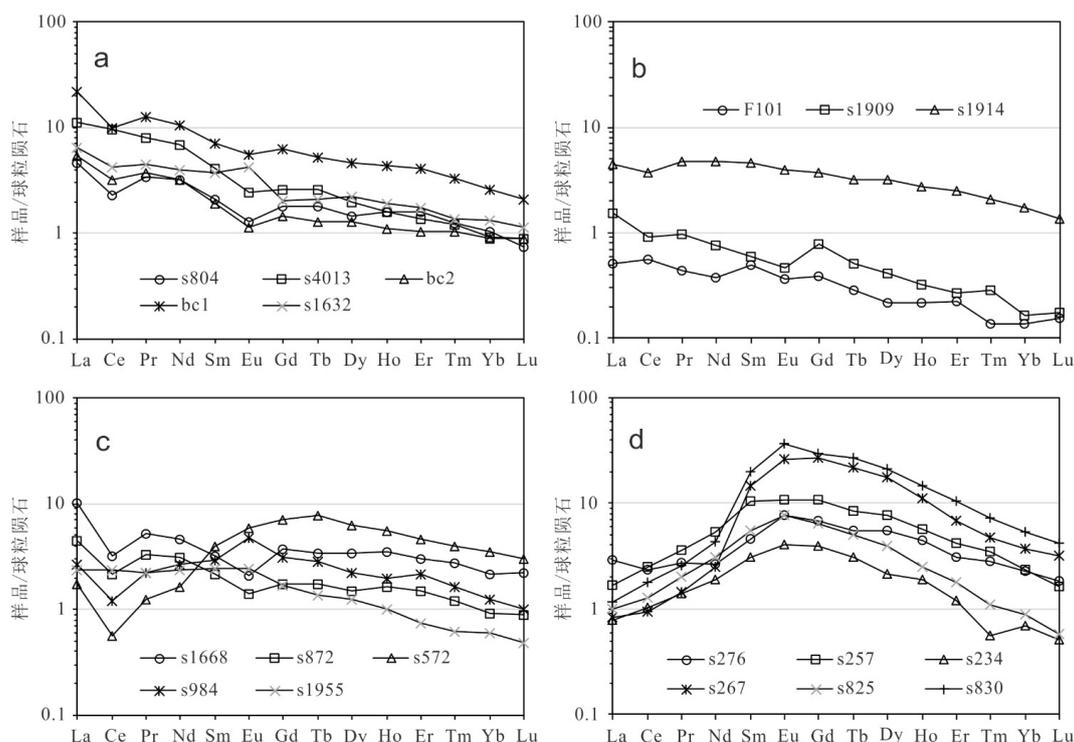
3 分析结果

水银洞金矿床及远离该矿床 5 种空间部位方解石的 REE 含量及相关 REE 参数见表 2, 球粒陨石^[27] 标准化配分模式见图 4。

表 1 方解石采样位置及样品特征

Table 1. The sampling locations and characteristics of calcites

样号	采样位置	产状	颜色	共生组合
s804	ZK23908, 深 125 米处, 夜郎组第 1 段	层状	白色, 黄褐色	方解石
s4013	ZK23940, 深 460 米处, 龙潭组第 3 段	细脉状	白色, 灰白色	方解石
s1632	ZK23916, 深 480 米处, 龙潭组第 3 段	脉状	白色, 浅粉色	方解石
bc2	水银洞金矿床东南部直线距离 30 公里	脉状	白色	方解石
bc1	白层镇附近无矿区域的地表裂隙中	脉状、团块状	白色	方解石
F101	F101 断层破碎带, 地表露头处	网脉状	白色, 黄褐色	方解石
s1909	ZK23919, 深 270 米处, F101 断层破碎带中	脉状	乳白色	方解石
s1914	ZK23919, 深 310 米处, F101 断层破碎带中	脉状	乳白色	方解石
s1668	ZK23916, 深 712 米处, 构造蚀变体中	网脉状	白色	方解石
s872	ZK23908, 深 770 米处, 构造蚀变体中	脉状	白色	方解石
s572	ZK23905, 深 815 米处, 构造蚀变体中	团块状	白色, 灰白色	方解石
s984	ZK23909, 深 809 米处, 构造蚀变体中	脉状, 团块状	白色, 浅粉色	方解石, 雄黄
s1955	ZK23919, 深 923 米处, 构造蚀变体中	网脉状	白色	方解石
s276	ZK23902, 深 521 米处, 矿体裂隙中	网脉状	白色	方解石, 雄(雌)黄
s257	ZK23902, 深 440 米处, 矿体裂隙中	网脉状	白色	方解石, 雄(雌)黄
s234	ZK23902, 深 373 米处, 矿体裂隙中	网脉状	白色	方解石
s267	ZK23902, 深 487 米处, 矿体裂隙中	脉状	白色	方解石, 雄(雌)黄
s825	ZK23908, 深 404 米处, 矿体裂隙中	脉状	白色	方解石, 雄(雌)黄
s830	ZK23908, 深 426 米处, 矿体裂隙中	脉状	白色	方解石, 雄(雌)黄



(a) 无矿围岩中充填的方解石和远离水银洞金矿床的方解石; (b) 断层 F101 中充填的方解石; (c) 构造蚀变体中充填的方解石; (d) 矿体裂隙中充填的方解石

图 4 方解石 REE 配分模式图

Fig. 4. Chondrite-normalized REE patterns for calcites.

表 2 方解石 REE、Y、As、Sb 和 Tl 的含量 ($w_B/10^{-6}$) 及相关参数

Table 2. REE, Y, As, Sb, and Tl contents and parameters of calcites

样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
s804	1.45	1.84	0.418	1.95	0.405	0.093	0.471	0.086	0.472	0.115	0.331	0.041	0.215
s4013	3.49	7.83	0.993	4.10	0.793	0.181	0.668	0.124	0.627	0.114	0.287	0.040	0.191
s1632	2.01	3.40	0.555	2.41	0.727	0.306	0.530	0.101	0.708	0.136	0.369	0.045	0.281
bc2	1.66	2.62	0.453	1.90	0.375	0.084	0.375	0.060	0.411	0.078	0.220	0.034	0.187
bc1	6.75	7.97	1.54	6.34	1.37	0.411	1.65	0.251	1.49	0.316	0.860	0.108	0.545
F101	0.160	0.458	0.053	0.229	0.097	0.027	0.101	0.014	0.070	0.016	0.047	0.005	0.029
s1909	0.471	0.739	0.117	0.454	0.117	0.034	0.204	0.025	0.132	0.023	0.057	0.009	0.034
s1914	1.39	2.97	0.572	2.82	0.901	0.287	0.972	0.151	1.02	0.197	0.530	0.068	0.359
s1668	3.17	2.57	0.629	2.78	0.630	0.154	0.975	0.160	1.11	0.249	0.639	0.089	0.455
s872	1.41	1.72	0.399	1.88	0.421	0.102	0.458	0.082	0.485	0.116	0.318	0.039	0.194
s572	0.548	0.456	0.154	0.996	0.776	0.441	1.83	0.368	2.02	0.396	0.986	0.128	0.745
s984	0.817	0.980	0.269	1.59	0.567	0.348	0.797	0.135	0.719	0.140	0.451	0.053	0.257
s1955	0.731	1.91	0.274	1.40	0.481	0.178	0.437	0.066	0.399	0.072	0.155	0.020	0.126
s276	0.892	1.88	0.330	1.60	0.894	0.572	1.77	0.263	1.76	0.314	0.639	0.090	0.480
s257	0.511	2.00	0.439	3.24	2.06	0.794	2.81	0.401	2.44	0.404	0.878	0.112	0.484
s234	0.239	0.838	0.169	1.14	0.609	0.296	1.01	0.148	0.691	0.134	0.253	0.018	0.144
s267	0.254	0.745	0.174	1.50	2.83	1.94	7.02	1.03	5.66	0.792	1.43	0.153	0.773
s825	0.308	1.04	0.244	1.84	1.06	0.570	1.63	0.239	1.27	0.179	0.377	0.036	0.185
s830	0.354	1.43	0.316	2.56	3.85	2.72	7.59	1.26	6.88	1.05	2.16	0.234	1.12
样号	Lu	Y	As	Sb	Tl	Σ REE	La_N/Yb_N	La_N/Sm_N	Gd_N/Lu_N	Δ MREE	δ Eu	δ Ce	
s804	0.025	8.07	0.443	1.35	0.004	7.91	4.55	2.25	2.45	0.75	0.65	0.56	
s4013	0.030	4.38	17.3	0.065	0.006	19.5	12.3	2.77	2.89	0.57	0.74	1.00	
s1632	0.038	6.68	16.0	0.054	0.002	11.6	4.82	1.74	1.79	0.95	1.44	0.76	
bc2	0.030	16.3	16.5	0.194	0.004	8.49	5.98	2.78	1.62	0.58	0.68	0.72	
bc1	0.070	3.63	16.5	0.209	0.003	29.7	8.35	3.10	3.02	0.71	0.83	0.57	
F101	0.005	0.515	0.398	0.706	0.003	1.31	3.72	1.04	2.49	1.18	0.83	1.19	
s1909	0.006	1.05	0.472	0.160	0.003	2.42	9.28	2.53	4.53	0.92	0.67	0.74	
s1914	0.046	7.50	0.441	0.113	0.001	12.3	2.61	0.97	2.73	1.20	0.93	0.80	
s1668	0.074	12.4	3.36	1.40	0.031	13.7	4.70	3.17	1.68	0.73	0.60	0.41	
s872	0.030	18.5	19.3	0.258	0.005	7.65	4.90	2.11	1.98	0.79	0.71	0.54	
s572	0.101	8.02	0.426	1.44	0.007	9.94	0.50	0.44	2.32	2.40	1.09	0.37	
s984	0.033	7.20	18.3	1.78	0.016	7.16	2.14	0.91	3.10	1.82	1.58	0.50	
s1955	0.016	2.45	0.607	1.05	0.001	6.26	3.91	0.96	3.52	1.33	1.17	1.03	
s276	0.060	10.6	19.4	0.764	0.007	11.5	1.25	0.63	3.77	2.38	1.36	0.83	
s257	0.054	14.1	16.8	0.064	0.003	16.6	0.71	0.16	6.62	3.26	1.01	0.94	
s234	0.017	5.18	18.4	0.149	0.013	5.71	1.12	0.25	7.72	3.48	1.15	0.96	
s267	0.104	28.9	16.8	0.239	0.001	24.4	0.22	0.06	8.65	7.43	1.27	0.82	
s825	0.019	6.34	16.3	0.060	0.001	9.00	1.12	0.18	10.9	4.14	1.32	0.86	
s830	0.138	36.6	16.8	0.086	0.005	31.7	0.21	0.06	7.05	6.09	1.51	0.95	

注: Δ MREE = $2w(Sm_N + Eu_N + Gd_N + Tb_N)/w(La_N + Ce_N + Pr_N + Nd_N + Er_N + Tm_N + Yb_N + Lu_N)$.

1) 灰家堡背斜北翼 F101 断层破碎带中充填的方解石, 稀土元素总量 (Σ REE) 为 1.31~12.3 μ g/g (不包括 Y, 下同), 平均为 5.34 μ g/g; La_N/Yb_N 为 2.61~9.28, 中稀土富集系数 (Δ MREE) 为 0.92~1.20, REE 配分模式为右倾型, 或者微弱的中稀土元素 (MREE) 富集型; δ Eu 为 0.67~0.93, 负的 Eu 异常; δ Ce 为 0.74~1.19, 正或负的 Ce 异常。

2) 远离水银洞金矿床的方解石, ΣREE 为 8.49~29.7 $\mu\text{g/g}$, 平均为 19.1 $\mu\text{g/g}$; $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 为 5.98~8.35, ΔMREE 为 0.58~0.71, REE 配分模式为明显的右倾型, 无 MREE 富集; δEu 为 0.68~0.83, 负的 Eu 异常; δCe 为 0.57~0.72, 明显的负 Ce 异常。

3) 无矿围岩裂隙中充填的方解石, ΣREE 为 7.910~19.5 $\mu\text{g/g}$, 平均为 13 $\mu\text{g/g}$; $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 为 4.55~12.3, ΔMREE 为 0.57~0.95, REE 配分模式为明显的右倾型, 无 MREE 富集; δEu 为 0.65~1.44, 既有正也有负的 Eu 异常; δCe 为 0.65~1.00, 无异常或明显的负 Ce 异常。

4) 构造蚀变体中充填的方解石, ΣREE 为 6.26~13.7 $\mu\text{g/g}$, 平均为 8.9 $\mu\text{g/g}$; $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 为 0.50~4.90, ΔMREE 为 0.73~2.40, REE 配分模式既有右倾型, 也有 MREE 富集型; δEu 为 0.60~1.58, 负或正的 Eu 异常; δCe 为 0.37~1.03, 主要为负的 Ce 异常。

5) 矿体裂隙中充填的方解石, ΣREE 为 5.71~31.7 $\mu\text{g/g}$, 平均为 16.5 $\mu\text{g/g}$; $\text{La}_\text{N}/\text{Yb}_\text{N}$ 为 0.20~1.25, ΔMREE 为 2.38~7.43, REE 配分模式为 MREE 富集型; δEu 为 1.01~1.51, 全部为正的 Eu 异常; δCe 为 0.82~0.96, 主要为弱的负 Ce 异常。

4 讨论

4.1 方解石中 REE 富集机理

中国西南地区的低温矿床中发育有大量的方解石脉, 而成矿相关 MREE 富集的方解石是非常普遍的, 除水银洞金矿外^[3,7-8,21], 贵州的紫木函金矿^[28]、板其金矿^[9]、苗龙金锑矿^[10]、半坡锑矿^[11]、巴年锑矿^[13]、排庭金矿^[17], 云南的者桑金矿^[12]、白秧坪 Cu-Pb-Zn 多金属矿^[14,29], 湖南的锡矿山锑矿^[6,30]等矿床, 成矿期的方解石均具有 MREE 富集的特征。然而, 方解石中独特的 REE 配分模式的形成机理是什么, 一直悬而未决。

彭建堂等^[31]认为贵州晴隆锑矿床 REE 在萤石中主要是以替换晶格中 Ca^{2+} 的形式存在, 且 Ca 的离子半径与 MREE 的离子半径相当, 因此在理论上 MREE 最易于置换晶体中的 Ca^{2+} 。但是这无法解释为什么仅仅与金(锑)等成矿作用相关的方解石才显示出 MREE 富集现象。故晶体化学因素(REE 离子半径和相对离子半径)对方解石 REE 配分模式没有关键制约作用, 或者需要在特定的物理化学条件下才受晶体化学因素的控制。

REE 在流体体系中易与 OH^- 、 F^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等形成络合物, 络合物的稳定性从 La 到 Lu 逐渐增加^[32]。在热液中络合物稳定性低的轻稀土元素(LREE)就会比重稀土元素(HREE)优先与 Ca^{2+} 发生共沉淀, 而 HREE 大部分保留在热液中, 这就造成了早期形成的方解石相对富集 LREE 而贫 HREE, 晚期的方解石相对富集 HREE 而贫 LREE^[32]。矿体裂隙中充填的方解石 $\text{La}_\text{N}/\text{Sm}_\text{N}$ 较低(0.06~0.63), 但是 $\text{Gd}_\text{N}/\text{Lu}_\text{N}$ 相对较高(3.77~10.9)。这说明轻稀土和重稀土的分馏是不一致的, 不符合 REE 络合物的稳定性从 La 到 Lu 逐渐增加的规律, 不能用 REE 络合物的稳定性差异来解释方解石 MREE 富集现象。

自然界中存在大量具有 MREE 富集特征的水体和岩石。比如, 加拿大阿克塞尔海伯格岛 Color 湖中的酸性水体, 澳大利亚 Tyrrell 湖和美国的 Palo Duro 盆地中的地下水均具有 MREE 富集特征^[33-34]。波兰 Kupferschiefer 铜矿床的页岩和砂岩同样具有 MREE 富集特征^[35]。因此, 水银洞金矿床的成矿流体可能流经富 MREE 的地质体或来源于富 MREE 的地质体, 使得成矿流体本身就富 MREE, 从成矿流体中沉淀的方解石继承了流体富 MREE 的特征(图 4a; 图 5a)。

4.2 方解石 REE 特征对成矿流体的指示

Tb/La-Tb/Ca(原子比)图解(图 5b)可以反映方解石的形成环境和演化过程^[36]。图 5b 中可将方解石划分为伟晶成因、热液成因和沉积成因 3 个区。水银洞金矿床和远离该矿床 5 种空间部位的方解石均落在结晶分异作用的对角线上, 且落入热液成因或与沉积成因的交界处。由于水银洞金矿床的部

方解石具有独特的 MREE 富集的特征, 造成 Tb/La 比值升高, 使得具有 MREE 富集的方解石在图 5b 中向右平移, 从而落入沉积成因区。可以相信, 本次研究的 5 种空间部位的方解石应均为热液成因的方解石。

Ho^{3+} 、 Y^{3+} 的半径非常接近, 因此同源矿物在 Y/Ho-La/Ho 图解上大体呈水平分布^[37]。从图 5c 可看出, 不同空间部位的方解石并未在同一水平线上, 说明这些方解石来源不一致。矿体裂隙中和断层 F101 破碎带中的方解石分布在同一水平线上, 显示了来源和成因的统一性。矿体裂隙中的方解石具有显著的正 Eu 异常。斜长石对 Eu 的分配系数远远大于其它 REE。流体的正 Eu 异常往往与长石蚀变释放 Eu^{2+} , 使流体中的 Eu^{2+} 含量升高有关。同时 Eu 的富集指示了一种高温、还原性的流体^[8]。根据矿体裂隙中成矿相关方解石 REE 的独特组成 (MREE 富集, 正 Eu 异常), 我们认为水银洞金矿成矿流体应该是一种 MREE 相对富集, 特别富 Eu 的还原性流体。

断层破碎带中的方解石在 Y/Ho-La/Ho 图解中与矿体裂隙中的方解石基本水平 (图 5c), 但在图 4b 和图 5a 中仅显示微弱的 MREE 富集 ($\Delta\text{MREE}=0.92\sim 1.20$) 和负的 Eu 异常 ($\delta\text{Eu}=0.67\sim 0.93$), 这可能说明断层破碎带中的方解石与矿体裂隙中的方解石具有同源性, 但是成矿流体在演化的晚期, 沿断裂系统到达近地表或地表后, 高的 MREE 和 Eu 含量可能已经消耗殆尽。另外, 无矿围岩中的 1 件方解石样品 (离矿体相对较近) 具有正 Eu 异常, 但不具有 MREE 富集特征, 可能也与成矿流体在演化后期, 高的 MREE 消耗殆尽, 但仍有较高的 Eu 含量有关。

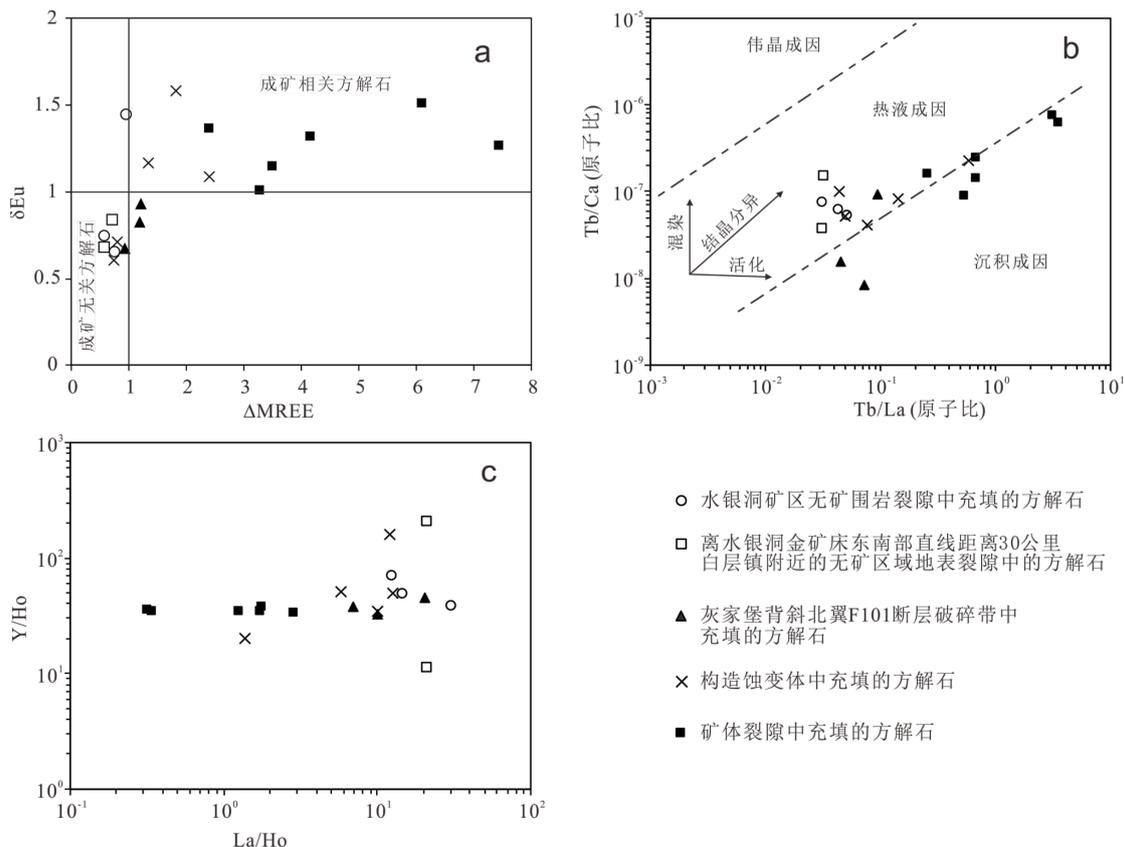


图 5 方解石 $\Delta\text{MREE}-\delta\text{Eu}$ (a)、Tb/La-Tb/Ca (b) 和 La/Ho-Y/Ho (c) 图解 (图 5b 底图据文献^[32,36] 修编)

Fig. 5. Plots of $\text{La}_N/\text{Sm}_N-\text{Gd}_N/\text{Lu}_N$ (a), Tb/La vs. Tb/Ca (b), and La/Ho-Y/Ho for calcites.

构造蚀变体是成矿流体重要的运移通道, 也是区域内 Au-Sb 富集就位的场所, 但其中充填的方解石仅有部分样品具有正 Eu 异常和 MREE 富集, 显示与成矿相关的特征。在 La/Ho-Y/Ho 图解中 (图 5c), 构造蚀变体中也仅有部分方解石与矿体裂隙中的方解石在一条水平线上。由于构造蚀变体往往是构造薄弱带, 易被各种类型和级别的构造作用和流体活动所利用, 在成矿期前和成矿期后, 可能也有成矿

无关的方解石沉淀充填, 或者成矿期形成的成矿相关方解石被后期热液活动所改造, 从而造成构造蚀变体中既有成矿相关的方解石, 也有成矿无关的方解石(图 5a), 显示了多源性、多期性和复杂性。

4.3 方解石 REE 对找矿勘查的指示

在野外工作中, 由于视野的局限性和地质现象的复杂性, 无法根据方解石的产状、结构和构造准确识别与成矿相关的方解石。图 6 中方解石的 As、Sb、Tl 含量和 $\Delta MREE$ 没有明显的相关性, 因此根据方解石的成矿相关元素 As、Sb、Tl 的含量高低, 无法识别其与成矿作用的关系。水银洞金矿床矿体裂隙中成矿相关的方解石, 在 $\Delta MREE-\delta Eu$ 和 $Y/Ho-La/Ho$ 图解中(图 5a, c) 可与其它空间部位成矿无关的方解石区分, 可以大致判断方解石与成矿作用的关系。

热液方解石是滇黔桂地区以不纯碳酸盐岩为赋矿围岩的卡林型金矿, 在金沉淀过程中重要的“排泄物”^[3,7,21]。成矿流体中的 S 与富 Fe 碳酸盐矿物发生去碳酸盐化释放的 Fe 结合, 生成含 Au 黄铁矿认为是卡林型金矿重要的 Au 沉淀机制^[7,18,22]。黔西南地区地层层间滑动明显, 逆冲断层发育, 成矿流体在经历 Au 沉淀成矿之后, 往往沿着各种断裂和微裂隙, 从成矿中心向外围及地表运移较远, 成矿相关方解石的空间分布要远远大于金矿体的分布范围^[3]。地表裂隙构造可能直接连通深部构造, 是深部成矿信息到达地表的重要通道。利用 $\Delta MREE-\delta Eu$ 和 $Y/Ho-La/Ho$ 图解可以大致判断方解石与金成矿作用的关系。经历 Au 沉淀成矿水-岩反应后的成矿流体, 从成矿中心向外围及地表运移过程中, 成矿相关的地球化学信息(如 $\Delta MREE$ 和 δEu 等) 可能不断地衰减甚至消失, 这为利用方解石指导深部隐伏矿找矿带来了挑战, 同时也为利用方解石成矿相关地球化学信息的强弱来判断距离成矿中心的远近提供了机遇。本次研究在水银洞金矿床地表断层破碎带以及远离该矿床的无矿区域地表裂隙中的方解石样品采集较少, 未来可在滇黔桂地区典型金矿床以及典型无矿区域进行更多采样和研究工作, 为利用方解石指导滇黔桂地区金矿隐伏矿找矿提供更多依据。

5 结论

水银洞金矿床矿体裂隙中充填的与成矿作用相关的方解石具有 MREE 富集和正 Eu 异常的显著特征, 显示了成矿流体是一种 MREE 相对富集, 富 Eu 的还原性流体。滇黔桂地区成矿流体在经历 Au 沉淀成矿水-岩反应之后, 沿着各种断裂和微裂隙从成矿中心向外围及地表可能运移较远, 甚至直达地表。根据方解石 REE 组成, 可以将成矿相关方解石和其它类型的方解石大致区分, 为滇黔桂地区金矿隐伏矿找矿提供了一种新的指标。

参考文献:

- [1] 刘建中, 杨成富, 王泽鹏, 等. 贵州省贞丰县水银洞金矿床地质研究[J]. 中国地质调查, 2017, 4(2): 32-41.
- [2] 刘建中, 李建威, 周宗桂, 等. 贵州贞丰—普安金矿整装勘查区找矿与研究新进展[J]. 贵州地质, 2017, 34(4): 244-254.

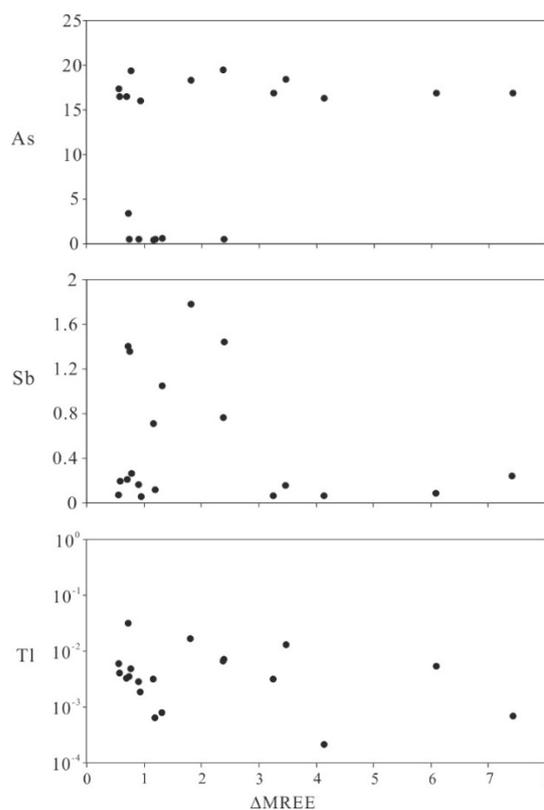


图 6 方解石 As (a)、Sb (b)、Tl (c) 和 $\Delta MREE$ 的散点图

Fig. 6. Scatter diagrams of As (a), Sb (b), Tl (c) with $\Delta MREE$ for calcites.

- [3] Tan Q P, Xia Y, Wang X Q, et al. Carbon-oxygen isotopes and rare earth elements as an exploration vector for Carlin-type gold deposits: a case study of the Shuiyindong gold deposit, Guizhou Province, SW China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 148: 1-12.
- [4] 余海东, 范宏瑞, 胡芳芳, 等. 稀土元素在热液中的迁移与沉淀[J]. *岩石学报*, 2018, 34(12): 3567-3581.
- [5] 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.
- [6] Peng J T, Hu R Z, Burnard, P G. Samarium-neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): the potential of calcite as a geochronometer[J]. *Chemical Geology*, 2003, 200: 129-136.
- [7] Su W C, Hu R Z, Xia B, et al. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China[J]. *Chemical Geology*, 2009, 258(3): 269-274.
- [8] 张瑜, 夏勇, 王泽鹏, 等. 贵州簸箕田金矿单矿物稀土元素和同位素地球化学特征[J]. *地学前缘*, 2010, 17(2): 385-395.
- [9] 王加昇, 韩振春, 李超, 等. 黔西南板卡林型金矿床方解石 REE、Fe、Mn 元素特征及其对找矿的指示意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2018, 42(3): 494-504.
- [10] 孙国涛, 沈能平, 苏文超, 等. 贵州苗龙金锑矿床方解石微量元素、Sr-Nd 同位素地球化学特征及其意义[J]. *矿物学报*, 2016, 36(3): 404-412.
- [11] 邓红, 黄智龙, 肖宪国, 等. 贵州半坡锑矿床方解石稀土元素地球化学研究[J]. *矿物学报*, 2014, 34(2): 208-216.
- [12] 代鸿章, 陈翠华, 顾雪祥, 等. 云南省富宁县者桑金矿床成矿流体特征[J]. *现代地质*, 2014, 28(5): 893-904.
- [13] Wang J S, Wen H J, Fan H F, et al. Sm-Nd geochronology, REE geochemistry and C and O isotope characteristics of calcites and stibnites from the Banian antimony deposit, Guizhou Province, China[J]. *Geochemical Journal*, 2012, 46(5): 393-407.
- [14] 冯彩霞, 毕献武, 武丽艳, 等. 滇西北白秧坪多金属矿集区东矿带方解石 REE 地球化学特征及意义[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2011, 41(5): 1397-1406.
- [15] 王加昇, 温汉捷, 石少华. 湘黔汞矿带脉石矿物方解石稀土元素、碳氧同位素特征及其指示意义[J]. *矿物学报*, 2010, 30(2): 185-193.
- [16] 王国芝, 胡瑞忠, 刘颖, 等. 黔西南晴隆锑矿区萤石的稀土元素地球化学特征[J]. *矿物岩石*, 2003, 23(2): 62-65.
- [17] 谢卓君, 夏勇, 闫宝文, 等. 贵州省三都-丹寨成矿带中卡林型金矿地球化学特征及成矿物质来源初探[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2014, 33(3): 326-333.
- [18] Su W C, Zhang H T, Hu R Z, et al. Mineralogy and geochemistry of gold-bearing arsenian pyrite from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: implications for gold depositional processes[J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47(6): 653-662.
- [19] Su W C, Heinrich C A, Pettke T, et al. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids[J]. *Economic Geology*, 2009, 104(1): 73-93.
- [20] Su W C, Xia B, Zhang H T, et al. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for the environment and processes of ore formation[J]. *Ore Geology Reviews*, 2008, 33(3): 667-679.
- [21] Tan Q P, Xia Y, Xie Z J, et al. Two Hydrothermal Events at the Shuiyindong Carlin-Type Gold Deposit in Southwestern China: Insight from Sm-Nd Dating of Fluorite and Calcite[J]. *Minerals*, 2019, 9(4): 1-12.
- [22] Tan Q P, Xia Y, Xie Z J, et al. Migration paths and precipitation mechanisms of ore-forming fluids at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 69: 140-156.
- [23] Tan Q P, Xia Y, Xie Z J, et al. S, C, O, H, and Pb isotopic studies for the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Southwest Guizhou, China: constraints for ore genesis[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, 34(4): 525-539.
- [24] 刘建中, 夏勇, 陶琰, 等. 贵州西南部 SBT 与金锑矿成矿找矿[J]. *贵州地质*, 2014, 31(4): 267-272.
- [25] 谭亲平, 夏勇, 王学求, 等. 黔西南灰家堡金矿田成矿构造模式及构造地球化学研究[J]. *大地构造与成矿学*, 2017, 41(2): 291-304.
- [26] 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.
- [27] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1989, 42(1): 313-345.
- [28] 王泽鹏, 夏勇, 宋谢炎, 等. 太平洞-紫木函金矿区同位素和稀土元素特征及成矿物质来源探讨[J]. *矿物学报*, 2012, 32(1): 93-100.
- [29] Zou Z C, Hu R Z, Bi X W, et al. Absolute and relative dating of Cu and Pb-Zn mineralization in the Baiyangping area, Yunnan Province, SW China: Sm-Nd geochronology of calcite[J]. *Geochemical Journal*, 2015, 49(1): 103-112.
- [30] 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 等. 锡矿山锑矿床热液方解石的 Sm-Nd 同位素定年[J]. *科学通报*, 2002, 47(10): 789-792.
- [31] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义[J]. *地质科学*, 2002, 37(3): 277-287.
- [32] 赵振华. 微量元素地球化学原理 (第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [33] Johannesson K H, Lyons W B, Yelken M A, et al. Geochemistry of the rare-earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichments[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133: 125-144.
- [34] Johannesson K H, Lyons W B. Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiherg Island, Northwest Territories, Canada[J]. *Chemical Geology*, 1995, 119: 209-223.
- [35] Sawlowicz Z. REE and their relevance to the development of the Kupferschiefer copper deposit in Poland[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 55: 176-186.
- [36] Möller P, Parekh P P, Schneider H J. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorspar genesis[J]. *Mineralium Deposita*, 1976, 11(1): 111-116.
- [37] Bau M, Möller P. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1992, 45(3): 231-246.