黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田热液 矿物地球化学特征及其地质意义

李松涛^{1,2,3)},刘建中^{3,4)},夏勇⁵⁾,王泽鹏^{3,6)},谢卓君⁵⁾,谭亲平⁵⁾, 周光红^{1,2)},张兵强⁶⁾,谭礼金⁶⁾,蒙明华⁶⁾,郑禄林⁷⁾

1) 贵州师范学院地理与资源学院,贵阳,550018;

2) 贵州师范学院贵州省流域地理国情监测重点实验室,贵阳,550018;

3) 自然资源部基岩区矿产资源勘查工程技术创新中心,贵阳,550081;

4) 贵州省地质矿产勘查开发局,贵阳,550004;

5) 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,贵阳,550081;

6) 贵州省地质矿产勘查开发局 105 地质大队,贵阳,550018;

7)贵州大学矿业学院,贵阳,550025

内容提要:黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田以泥堡特大型金矿床为主体,兼具一系列小型金矿床和新发现的金矿点。笔者等在矿田内系统采集了与成矿密切相关的石英、方解石、萤石和辉锑矿样品,分析微量元素和稳定同位素地球化学特征,探讨成矿流体性质及来源。分析结果显示,石英、方解石和萤石整体上富集As、Sb、Li、Sr、W等元素,其中As、Sb成矿元素继承了成矿流体的特征;Sb成矿元素与Bi、W、Mo、Co、Ni等亲岩浆元素相关性较好,显示成矿与岩浆活动有关。方解石、萤石显示 MREE 富集,方解石具有显著的Eu 正异常,反映了成矿流体在矿物沉淀时的稀土配分特征,并且处于相对酸性和还原的状态。石英 δD_{V-SMOW} δ¹⁸O_{V-SMOW} 和 δ¹³C_{V-PDB} 分别为-76%~-55.7% (均值-64.9%)、16.5% ~ 24.5% (均值 21.1%)、-14.3% ~ -7.0% (均值-10.9%),辉锑矿 δ³⁴S_{V-CDT} 值为-0.4% ~ -0.6% 和 1.9% ,方解石 δ¹³C_{V-PDB} 和 δ¹⁸O_{V-SMOW} 分别为-6.5% ~ -2.5% (均值-4.5%)、16.2% ~ 22.4% (均值 18.7%)。综合研究区内分析和收集的 C、H、O 和 S 同位素结果,表明成矿流体可能主要来源于岩浆流体,并有部分地层水和变质水加入。结合区域地球物理和年代学资料,认为黔西南卡林型金矿成矿可能与深部岩浆活动有关,而与区域上出露的基性—超基性岩浆岩没有直接的成因联系。

关键词:同位素;微量元素;成矿流体来源;卡林型金矿;泥堡金矿床

卡林型金矿作为全球最重要的金矿类型之一, 最早发现于美国西部内华达州卡林镇(Cline et al., 2013)。继内华达地区之后,在我国滇黔桂"金三 角"地区也发现了数十个特征与之相似、成群成带 分布的金矿床,累计查明金资源量 920 余吨(刘建 中等,2020)。黔西南卡林型金矿聚集区是滇黔桂 "金三角"最重要的组成部分,区内查明金资源量 720 余吨,占"金三角"金资源量总量近 80%(李松 涛等,2021)。黔西南卡林型金矿在台地相区和盆 地相区分布极不平衡,其中台地相区金资源量约有 560 t,以水银洞层控型金矿床(290 t)和泥堡断控型 金矿床(70 t)为典型代表。

随着找矿勘查不断取得突破,前人对以水银洞 金矿床为核心的黔西南卡林型金矿进行了大量的研 究工作,并取得一系列重要进展:①详细描述了金 矿的矿物组合和蚀变特征,确定与金矿化相关的热 液蚀变主要包括硫化、去碳酸盐化、硅化、方解石化、 萤石化和黏土岩化(Zhang Xingchun et al., 2003;



注:本文为贵州省普通高等学校青年科技人才成长项目(编号:黔教合 KY 字[2022]294 号),贵州省科学技术基金资助项目(编号:黔科 合基础-ZK[2021]一般 203),贵州省科技创新人才团队建设项目(编号:黔科合平台人才-CXTD[2021]007),贵州省科技厅项目(编号:黔 科合平台人才[2018]5778-04),国家自然科学基金资助项目(编号:U1812402、41802027、41962008)的成果。

收稿日期:2021-08-30;改回日期:2022-02-08;网络首发:2022-02-20;责任编辑:章雨旭。Doi: 10.16509/j.georeview.2022.02.015 作者简介:李松涛,男,1987年生,博士,副教授;主要从事卡林型金矿成矿规律与找矿预测研究;Email: lisongtaozgh@163.com。通讯作 者:刘建中,男,1966年生,研究员;主要从事金矿和磷矿成矿与找矿研究;Email: 2585364825@qq.com。

Su Wenchao et al., 2009, 2012; 刘建中等, 2017), 查 明方解石、萤石、雄黄/雌黄、辉锑矿等矿物常形成于 成矿晚期,可以作为成矿流体及成矿过程的重要指 示矿物(Zhang Xingchun et al., 2003;刘建中等, 2005; Su Wenchao et al., 2009; 夏勇等, 2009; Tan Qinping et al., 2015; Chen Jun et al., 2020);② 对 载金矿物进行了大量分析,明确金主要以不见金形 式赋存在含砷黄铁矿和毒砂中(Su Wenchao et al., 2012; Liang Qinglin et al., 2021);③ 流体包裹体研 究显示成矿流体具有(中一)低温(190~300℃)、低 盐度(<5% NaCl_{eq})、富 CO₂ [n(CO₂) = 6.3% ~ 75%]、贫Fe的特点(Zhang Xingchun et al., 2003; Su Wenchao et al., 2009; Gu Xuexiang et al., 2012; Li Songtao et al., 2019);④ 通过单个流体包裹体组 成以及矿体和围岩主--微量元素对比研究,确定含 铁赋矿围岩的硫化和去碳酸盐化作用是最重要的金 沉淀机制(Su Wenchao et al., 2009; Tan Qinping et al., 2015).

尽管上述研究深化了对黔西南卡林型金矿矿物 学特征、成矿流体性质、金赋存状态及沉淀机制等方 面的认识。但是关于金矿成矿流体来源的认识仍存 在较大争议,主要体现在以下3个方面:① 成矿流 体来自于循环的大气降水或盆地卤水(韦龙明和谭 运金,1997; 陈懋弘等, 2007; Gu Xuexiang et al., 2012; Hou Lin et al., 2016; Li Jinwei et al., 2020); ② 成矿流体主要来自深源岩浆流体(刘建中和刘川 勤,2005; 夏勇等, 2009; Xie Zhuojun et al., 2018; Jin Xiaoye et al., 2021);③ 成矿流体中的 S、H₂O 和 CO,等成分均由变质作用形成(Su Wenchao et al., 2009; Wei Dongtian et al., 2020; Lin Shiru et al., 2021)。对此,笔者等选择分布于黔西南台地相区 且研究程度相对较低的泥堡金矿床为代表,以矿区 及外围新发现金矿点中的热液矿物为研究对象,系 统开展石英、方解石、萤石和辉锑矿的元素与同位素 地球化学研究,分析其对金成矿流体性质及来源的 指示意义,为深入认识黔西南卡林型金矿热液成矿 作用提供依据。

1 区域地质及矿床地质特征

1.1 区域地质概况

研究区位于扬子陆块西南缘与华夏陆块的接合 部位,南盘江—右江成矿区北段之兴—晴—贞成矿 带中段。区域上主要出露泥盆系至三叠系地层,总 厚万余米。其中,三叠系地层大致沿关岭、贞丰、安 龙及云南罗平一线,呈现明显的台地相和盆地相沉 积分界。区域构造变形组合形式复杂多样,在台地 相区主要表现为宽缓的向斜或穹窿,在盆地相区形 成紧闭的褶皱和高角度逆断层。区域上出露的岩浆 岩主要有碱性超基性岩、峨眉山溢流玄武岩和偏碱 性辉绿岩,近期重磁异常研究显示黔西南深部可能 存在一系列隐伏岩体,埋深~5 km(刘建中等, 2017)。区域内矿产资源丰富,以金矿占主导地位, 同时还分布有与金矿床(点)伴生或独立存在的砷、 锑、汞、铊矿等矿产。

1.2 研究区地质特征

研究区出露及钻遇地层主要有:中二叠统茅口 组(P,m)中厚层至块状生物屑灰岩;上二叠统峨眉 山玄武岩组(P₃β)玄武质凝灰岩、火山角砾岩夹粉 砂岩和黏土岩,龙潭组(P,l)含煤碎屑岩、泥灰岩和 硅化灰岩,长兴+大隆组(P₃c+d)薄层至厚层粉砂 岩、粉砂质黏土岩、泥灰岩夹灰岩;下三叠统飞仙关 组 $(T_{1}f)$ 黏土岩、粉砂岩和泥灰岩,永宁镇组 $(T_{1}yn)$ 灰岩、白云岩和黏土岩;中三叠统关岭组(T₂g)灰岩 和白云岩;第四系冲积物和残坡积物(图1)。研究 区构造较发育,主要分布北东向和近东西向两组构 造,其中北东向构造以泥堡--潘家庄褶皱断裂带为 主,主要包含泥堡背斜、二龙抢宝背斜、三道沟断层 和潘家庄断层;近东西向构造是以包谷地复式背斜 为核心、配套一系列东西向断裂的褶皱断裂带,主要 包含大垭口背斜、马古地背斜、大垭口断层和四方丘 断层(图1)。在茅口组与玄武岩组或龙潭组之间的 不整合面之间,由区域构造作用和热液蚀变作用发 育了一套角砾岩,称之为构造蚀变体(简称 SBT,刘 建中等,2020)。

早期勘查工作在研究区内发现了泥堡特大型金 矿床和大垭口、三道沟小型金矿床,近期矿产调查在 区内新发现轿子山、水井湾、沟头、安者、猴子坡金矿 点,估算金资源量 12.21 t(蒙明华等[•])。根据矿 (化)体产出形态、空间位置和控矿条件,可将其分 为断裂型、层控型两类。断裂型金矿(化)体主要受 三道沟、大垭口、四方丘等断层控制,在峨眉山玄武 岩组至长兴—大隆组地层中均有分布,矿体产状与 断层产状基本一致,其形态呈脉状、透镜状;层控型 金矿(化)体主要产于泥堡背斜、二龙抢宝背斜核部 附近的龙潭组生物碎屑灰岩和构造蚀变体中,矿体 产状与岩层基本一致,其形态呈层状、似层状。

研究区内热液蚀变主要有硫化、硅化、碳酸盐 化、去碳酸盐化、萤石化、黏土化。硅化是区内最常



图 1 泥堡—包谷地卡林型金矿田地质矿产图(据李松涛等, 2021)

Fig. 1 Geological and mineral map of Nibao-Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou

(modified from Li Songtao et al., 2021&)

Q—第四系; E_2s —古近系石脑组; T_2y —中二叠统杨柳井组; T_2g —中三叠统关岭组; T_1yn —下三叠统永宁镇组; T_1f —下三叠统飞仙关组; P_3d —上二叠统大隆组; P_3c —上二叠统长兴组; P_3l —上二叠统龙潭组; $P_3\beta$ —上二叠统峨眉山玄武岩组; P_3m —中二叠统茅口组; F_1 —三道 沟断层; F_2 —潘家庄断层; F_3 —耙耙铺断层; F_4 —梅子断层; F_5 —雨木断层; F_6 —方寨断层; F_7 —岔密断层; F_8 —猫猫坪断层; F_9 —猪山脚断 层; F_{10} —谢家寨断层; F_{11} —旧屋基断层; F_{12} —窝塘断层; F_{13} —舍嘎断层; F_{14} —干河断层; F_{15} —斑鸠河断层; F_{16} —流水沟断层; F_{17} —杨泗 屯断层; F_{18} —大垭口断层; F_{19} —四方丘断层; F_{20} —免者断层

Q—Quaternary; $E_2sPaleogene$ Shinao formation; T_2y —Middle Permian Yangliujing formation; T_2g — Middle Triassic Guanling formation; T_1yn —Lower Triassic Yongningzhen formation; T_1f —Lower Triassic Feixianguan Formation; P_3d —Upper Permian Dalong formation; P_3c —Upper Permian Changxing formation; P_3l —Upper Permian Longtan Formation; $P_3\beta$ —Upper Permian Emeishan basalt formation; P_3m —Maokou Formation of Middle Permian; F_1 —Sandaogou fault; F_2 —Panjiazhuang fault; F_3 —Babapu fault; F_4 —Meizi fault; F_5 —Yumu fault; F_6 —Fangzhai fault; F_7 —Chami fault; F_8 —Maomaoping fault; F_9 —Zhushanjiao fault; F_{10} —Xiejiazhai fault; F_{11} —Jiuwuji fault; F_{12} —Wotang fault; F_{13} —Shega fault; F_{14} —Ganhe fault; F_{15} —Banjiuhe fault; F_{16} —Liushuigou fault; F_{17} —Yangsitun fault; F_{18} —Dayakou fault; F_{19} —Sifangqiu fault; F_{20} —Mianzhe fault

见的蚀变类型,广泛分布在构造蚀变体、层间破碎带、断层带及其附近的节理裂隙中,主要以细脉状、 网脉状、团块状石英和玉髓/似碧玉岩的形式产出 (图 2a,b)。硫化产物主要有黄铁矿、毒砂、辉锑矿 和少量的雄/雌黄,其中以黄铁矿和毒砂分布最为广 泛,二者亦是重要的载金矿物(图 2c—f)。碳酸盐 化主要形成白云石和方解石,方解石多呈团块状、脉 状、网脉状穿插或充填于角砾岩、钙质碎屑岩和生物 屑灰岩中(图 2g)。去碳酸盐化主要表现为碳酸盐 矿物被硅质交代溶蚀,导致单个碳酸盐矿物颗粒及 集合体呈现港湾状形貌,并以"补丁"形式与石英交 代连生(图 2h)。萤石主要呈脉状、团块状及豆荚状 产于 SBT 中,通常与辉锑矿共生产出(图 2e)。黏土 岩化以伊利石为主,其次为高岭石。

结合研究区各类矿物之间的穿插、交代及共生 关系,可以将热液成矿过程初步划分为成矿早期 (石英+黄铁矿+毒砂)和成矿晚期(石英+方解石+ 萤石+辉锑矿+雌黄+雄黄)。早期石英脉被晚期的 方解石脉和石英脉切割,其中被方解石脉切割的石 英脉没有发生明显的位错(图 3a,b),而被晚期石英 脉切割的早期石英脉显示出一定的位移(图 3b)。 载金矿物黄铁矿和毒砂密切共生(图 2c),褐铁矿 (黄铁矿氧化)和石英组成的脉体分布于方解石边 缘,并切割早期石英脉(图 2g)。雄黄、雌黄与辉锑 矿密切共生(图 2f, 3c),共生雄/雌黄填充在石英裂 隙中(图 3c)。辉锑矿以包裹物的形式嵌于石英裂 隙中,断续分布(图 3d);同时可见辉锑矿与黄铁矿 具交代连生结构,黄铁矿边缘被溶蚀呈港湾状(图 3e),反映辉锑矿的形要晚于该期黄铁矿。萤石与 辉锑矿密切共生(图 2e),碎裂状萤石被石英胶结, 与石英接触萤石边缘因溶蚀而呈现特征的港湾状结 构(图 3f)。

2 样品采集和测试

2.1 样品采集

本次研究样品主要采自泥堡金矿钻孔岩芯和露 天采场及新发现矿点的地表探槽,样品空间位置、产 状和矿物共生组合特征见表1。



图 2 黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田矿物产出及组合特征:(a)团块状石英和脉状石英充填胶结角砾;(b)石英脉切割 矿体;(c)毒砂呈矛状围绕黄铁矿;(d)环带状黄铁矿;(e)辉锑矿脉体穿插在萤石中;(f)雌黄和辉锑矿共生;(g)方解石— 褐铁矿脉包裹有机质团块;(h)方解石呈现港湾状形貌,边缘被石英交代溶蚀

Fig. 2 Mineral occurrence and assemblage characteristics from Nibao—Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou: (a)breccia cemented by massive quartz and vein quartz;(b) quartz vein cutting ore body;(c)pyrite surrounded by arsenopyrite; (d)zoned pyrite;(e) stibuite veins interspersed in fluorite;(f) estrogenite coexisting with stibuite;(g) calcite—limonite vein wrapped organic mass;(h) the edge of harbor calcite metasomatized by quartz



图 3 黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田矿物穿插、交代及共生关系:(a)方解石脉切割石英脉;(b)晚期石英脉切割早期 石英脉,方解石脉切割石英脉;(c)雄黄/雌黄填充于石英裂隙;(d)辉锑矿包裹物分布于石英裂隙中;(e)辉锑矿与黄铁矿 具交代连生;(f)碎裂状萤石被石英胶结和溶蚀

Fig. 3 Mineral intercalation, metasomatism, and symbiosis from Nibao—Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou:(a)calcite vein cutting quartz vein;(b) quartz vein cutted by other quartz vein and calcite vein;(c) quartz fissur filled by realgar and orpiment;(d) quartz fracture filled by stibnite;(e) metasomatism of stibnite and pyrite;(f) cataclastic fluorite cemented by quartz

2.2 分析测试

石英、方解石、萤石微量元素分析和方解石 C— O 同位素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地 球化学国家实验室完成,石英 C—H—O 同位素分析 和辉锑矿 S 同位素分析在北京核工业地质分析测试 研究中心稳定同位素实验室完成。首先分别将含有 石英、方解石、萤石的矿石样品逐级粉碎至 40~60 目,并在双目镜下挑选,使其纯度达到 99%以上,再 将挑选的典型样品颗粒用玛瑙研钵磨制成小于 200 目的粉末样品用于元素及同位素地球化学分析。

微量元素分析:单矿物微量元素采用高温高压 封闭溶样内标法,其中方解石分析样品采用乙酸分 步溶解,石英和萤石分析样品采用氢氟酸和硝酸溶 液加热分解,然后加入 500ng Rh 内标溶液标定,使 用 ICP-MS 测定,分析得到样品中 As、Sb、Li、Be、Sc、 V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、 Cs、Ba、Hf、Ta、W、Pb、Bi、Th、U 及 14 种稀土元素的 含量,各元素相对误差<10%,大部分优于 5%。

石英碳、氢、氧同位素分析:石英 δ^{18} O分析采用 传统的 BrF₅分析方法,用 MAT-253型质谱仪测定。 石英包裹体水的 δD 分析先在高温下爆裂提取水, 再与锌反应产生氢气用于质谱仪测定。石英流体包 裹体中碳同位素利用分步加热技术将矿物中流体包 裹体爆裂并提取出,用干冰外敷收集流体包裹体爆 破后释放的 CO₂ 用于碳同位素分析。H、O 同位素 分析结果均以 V-SMOW 为标准,C 同位素分析结果 以 V-PDB 为标准,绝对误差范围分别为±0.2‰、 ±2‰和±0.5‰。

方解石碳、氧同位素分析:加100%的磷酸于反应管,使之与样品反应产生CO₂气体,然后收集至MAT-252型质谱仪上进行碳、氧同位素的测定。C、O同位素分析结果均以V-PDB为标准,绝对误差范围为±0.2‰。

辉锑矿硫同位素分析:用氧化铜在 980℃条件 下将辉锑矿中硫转化成 SO₂,采用 MAT-251 型质谱 仪测定,相对标准选用 V-CDT,绝对误差范围 ±0.2‰。

3 分析测试结果

表 1 黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田样品采样位置及样品特征 Table 1 Localities and characteristics of the samples from Nibao—Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou

样品号	采样位置	产状	共生组合
Cal-1	NBDDH110A,深251 m处,SBT	团块状	方解石、黄铁矿
Cal-2	NBDDH063,深155 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-3	NBDDH073,深 227 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-4	NBDDH083,深144 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-5	NBDDH083,深172 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-6	NBDDH058,深252 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-7	NBDDH058,深286 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-8	NBDDH092,深186 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿、雌黄
Cal-8	NBDDH075,深235 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-10	NBDDH075,深241 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Cal-11	NBDDH075,深250 m 处,F1 断裂	脉状	方解石、黄铁矿
Qz-1	NBDDH063,深155 m 处,F1 断裂	脉状	石英、黄铁矿
Qz-2	NBDDH058,深286 m 处,F1 断裂	脉状	石英、黄铁矿
Qz-3	安者矿点探槽,P3l	脉状	石英、黄铁矿
Qz-4	猴子坡矿点探槽,P ₃ l	团块状	石英、黄铁矿、毒砂
Qz-5	轿子山矿点探槽,P ₃ 1	脉状	石英、黄铁矿、毒砂
Qz-6	猴子坡矿点探槽,SBT	团块状	石英、辉锑矿、黄铁矿、萤石
Qz-7	猴子坡矿点探槽,SBT	团块状	石英、辉锑矿、黄铁矿
Qz-8	铁厂坳矿点探槽, $P_3\beta$	脉状	石英、黄铁矿
Qz-9	铁厂坳矿点探槽, $P_3\beta$	脉状	石英、黄铁矿
Qz-10	猴子坡矿点探槽,SBT	脉状	石英、萤石、辉锑矿、黄铁矿
Qz-11	水井湾矿点探槽,P ₃ l	脉状	石英、黄铁矿
Qz-12	水井湾矿点探槽,P ₃ l	脉状	石英、黄铁矿
Qz-13	泥堡金矿露天采场,SBT	团块状	石英、黄铁矿
Fl-1	泥堡金矿露天采场,SBT	团块状	萤石、石英、黄铁矿
Fl-2	泥堡金矿露天采场,SBT	脉状	萤石、黄铁矿
Fl-3	泥堡金矿露天采场,SBT	团块状	萤石、石英、黄铁矿
Fl-4	泥堡金矿露天采场,SBT	团块状	萤石、石英、黄铁矿
Fl-5	泥堡金矿露天采场,SBT	团块状	萤石、石英、黄铁矿
Fl-6	泥堡金矿露天采场,SBT	脉状	萤石、辉锑矿
Fl-7	泥堡金矿露天采场,SBT	脉状	萤石、石英、黄铁矿
Fl-8	猴子坡矿点探槽,SBT	脉状	石英、萤石、辉锑矿、黄铁矿
F1-9	猴子坡矿点探槽,SBT	脉状	石英、萤石、辉锑矿、黄铁矿

倍),富集系数变化较大(1.02~ 49.3)。

3.2 稀土元素特征

方解石和萤石的稀土元素分析 结果及参数特征见表 3,采用球粒 陨石(Sun and McDonough, 1989) 标准配分模式见图 5。

方解石稀土总量较高,尤其是 Sm—Ho(MREE)元素更为富集。 Σ REE 介于 3.02×10⁻⁶~32.65× 10⁻⁶,平均为15.60×10⁻⁶、 Σ LREE/ Σ HREE 介于 0.21~2.81,平均 0.83,La_N/Yb_N介于 0.09~4.27,平 均0.73,La_N/Sm_N为0.03~0.67, 平均值为0.18,Gd_N/Yb_N为2.85~ 11.33,平均值为4.95。各样品的 稀土元素球粒陨石标准化配分曲线 较为一致(图 5a),显示 MREE 显著 富集特征, \deltaEu 为1.04~2.08,平均 1.47,具 Eu 正异常; \deltaCe 为0.71~ 1.17,主要集中在1 附近,平均 0.91,反映 Ce 异常不明显。

相对于方解石样品, 萤石稀土 含量更高, Σ REE 变化为 11.32× 10⁻⁶~44×10⁻⁶, 平均 26.66×10⁻⁶, La_N/Sm_N为 0.29~2.49, 平均 0.69, LREE/HREE 为 0.39~2.01, 平均 0.84, La_N/Sm_N为 0.13~ 0.54, 平均 0.23, Gd_N/Yb_N为 2.94 ~4.58, 平均 3.79。各样品配分曲

3.1 微量元素特征

石英、方解石和萤石的微量元素测试结果见表 2,采用大陆地壳微量元素标准化(Rudnick and Gao, 2003)的曲线见图 4。由表 2 和图 4 可见:① 石英中 除 As、Sb、Li 之外,其他微量元素含量均较低,其中 Qz-1 和 Qz-2 中的 As 含量分别是大陆地壳的 1.99、 6.12 倍,Sb 含量分别为 6.9、4.37 倍,Li 含量分别为 2.05、1.44 倍。② 除样品 Cal-2 外,其他样品的 Sr 含量相对于大陆地壳显示富集特征,富集系数为 1.49~4.75,平均为 2.28;部分样品的 W 显示富集 特征,其富集系数为 1.18~6.06,平均为 2.61。③ 除萤石样品 Fl-1 和 Fl-9 外,其他萤石样品的 W 含 量均显示富集特征,为大陆地壳的 1.1~25.7 倍,平 均为 5.48 倍;Sb 元素壳富集程度高(平均为 16.14 线比较相似,表现出显著的 MREE 富集隆起(图 5b)。除样品 FI-9 显示明显的 Eu 负异常(δEu = 0.67)外,其他萤石样品的 δEu 为 0.85~1.06,平均 0.96,表现出弱负异常或无异常,δCe 为 0.59~ 0.86,平均 0.75,具 Ce 中等负异常至弱负异常。

3.3 同位素组成

石英的氢、氧和碳同位素分析和计算结果及辉 锑矿的硫同位素组成见表4。石英包裹体中水的氢 同位素组成(δD_{v-SMOW})变化范围为-76%。~ -55.7%。平均-64.9%。石英的 $\delta^{18}O$ 值 ($\delta^{18}O_{v-SMOW}$)为16.5%。24.5%,均值为21.1%。 根据石英—水氧同位素平衡分馏方程1000 $\ln \alpha_{Q-W}$ = 3.38×10⁶/ T^2 -3.40(Clayton et al., 1972),其中石英 的形成温度为同一样品中气液两相包裹体的均一温



图 4 黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田石英(a)、方解石(b)和萤石(c)微量元素大陆地壳标准化曲线图

Fig. 4 Continental crust-normalized spidergrams of $\mbox{quartz}(\,a\,)$, $\mbox{calcite}(\,b\,)$, and $\mbox{fluorite}(\,c\,)\mbox{from}$

Nibao-Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou

表2黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田方解石、石英、萤石微量元素含量(×10⁻⁶)

Table 2 Trace element contents(10⁻⁶) of calcite, quartz and fluorite from Nibao—Baogudi Carlin-type gold orefield in

Southwestern Guizhou											
元素	Cal-1	Cal-2	Cal-3	Cal-4	Cal-5	Cal-6	Cal-7	Cal-8	Cal-9	Cal-10	Cal-11
Li	0.365	0.085	0.219	0. 225	0.248	0.225	0.095	0.156	0.19	0.194	0.171
Be	0.113	0.041	0.050	0.084	0.093	0.133	0.036	0.110	0.012	0.147	0.012
Sc	0.426	7.96	1.92	0.452	5.73	6.41	1	2.34	0.742	4.18	2.85
V	15.4	9.48	14.9	5.68	14.2	17.4	10.9	13.7	3.71	14.1	6.32
Cr	0.283	1.32	1.07	0.286	0.194	1.39	0.072	0.414	0.608	0.338	0.567
Co	0.411	0.51	0.432	0.412	0.425	0.489	0.448	0.43	0.434	0.422	0.404
Ni	8.53	9.38	11.4	9.42	16.9	9.98	9.98	9.59	8.89	8.84	8.59
Cu	0.965	0. 597	0.81	1.12	1.23	0.54	0.609	0.469	0.651	0.433	0.592
Zn	4.54	1.29	17.8	2.24	11.8	44.6	4.18	18	9.45	0.627	2.39
Ga	0.104	0.146	0.098	0.133	0.155	0.145	0.233	0.217	0.049	0.094	0.084
As	0.328	0.903	0.352	0.432	0.413	0.464	0.832	0.482	0.337	0.397	0.328
Rb	0.050	0.034	0.044	0.048	0.037	0.05	0.047	0.038	0.025	0.039	0.040
Sr	490	191	530	1520	1130	590	843	631	497	477	573
Y	10.8	14.6	19.2	23.3	30.4	19.8	19.9	30	4.77	21.6	22.8
Zr	0.074	0.084	0.055	0.085	0.075	0.090	0.087	0.058	0.037	0.139	0.061
Nb	0.008	0.008	0.007	0.016	0.006	0.005	0.006	0.005	0.007	0.004	0.005
Mo	0.069	0.089	0.104	0.054	0.122	0.018	0.099	0.037	0.021	0.076	0.036
Cd	0.001	0.032	0.044	0.055	0.003	0.007	0.025	0.016	0.002	0.034	0.019
Sh	0.030	0.142	0.050	0.029	0.039	0.070	0.044	0.054	0.039	0.023	0.008
Cs	0.015	0.009	0.010	0.015	0.015	0.011	0.010	0.015	0.009	0.014	0.013
Ba	16.4	95.2	5.42	16.2	14.2	7.67	19.9	6.23	3.6	6.52	4.79
Hf	0.013	0.023	0.016	0.014	0.038	0.022	0.025	0.035	0.006	0.030	0.033
Та	0.001	0.003	0.002	0.005	0.003	0.002	0.003	0.003	0.001	0.003	0.003
W	0. 231	1.18	0.471	6.06	0.135	0.095	1.91	0.203	1.28	0.445	0.278
Ph	0.081	0.483	0.052	0.16	0.802	0.026	0.149	0.001	0.117	0.152	0.278
Bi	0.002	0.001	0.004	0.003	0.005	0.002	0.005	0.002	0.005	0.002	0.003
Th	0.008	0.019	0.015	0.008	0.047	0.024	0.030	0.027	0.010	0.026	0.033
U	0.053	0.055	0.117	0.054	0.160	0.173	0.090	0.111	0.227	0.071	0.101
元素	Qz-1	Qz-2	Fl-1	Fl-2	Fl-3	Fl-4	F1-5	Fl-6	F1-7	Fl-8	F1-9
Li	30.75	21.65	0.177	0.06	0.08	0.099	0.212	0.046	0.075	0.2	0.003
Be	0.063	0.056	0.025	0.009	0.017	nd	nd	0.003	0.013	0.055	nd
Sc	0.234	0.177	0.3	0. 587	0.836	0.449	0.156	0.17	0.154	1.49	0.175
V	0.083	3.25	0.153	0.056	0.134	0.082	0.092	0.097	0.158	0.837	0.119
Cr	0.132	0.229	0.39	0.492	0.481	0.365	0.337	0.342	0.34	0.573	0.37
Co	0.025	0.305	1.2	1.13	1.18	1.16	1.11	1.15	1.26	1.11	1.12
Ni	0.233	1.14	23.3	22.8	23.7	23.7	23.5	23	24.6	23.9	25.2
Cu	0.43	0.239	1.81	0.322	0.47	0.662	0.85	3.26	0.243	0.217	0.351
Zn	1.728	3.45	2.38	0.809	1.29	0.667	1.51	1.31	1.16	0.577	1.32
Ga	0.093	0.078	0.049	0.049	0.056	0.056	0.006	nd	0.01	0.069	0.017
As	4.973	15.29									
Rb	0.483	0.455	0.101	0.038	0.081	0.073	0.168	0.068	0.07	0.043	0.054
\mathbf{Sr}	2.975	122.2	63.8	66.1	79.4	78.9	45.1	57.7	55.6	60.9	35.2
Y	0.024	1.245	33.1	37.5	44.9	38.5	34.1	38.8	37.1	42.9	19.5
Zr	0.27	0.187	0.305	0.072	0.121	0.082	0.113	0.878	0. 147	0.115	0.56
Nb	0.017	0.041	0.025	0.015	0.019	0.014	0.029	0.008	0.041	0.003	0.004
Mo	0.016	0.018	0.261	0.024	0.09	0.061	0.304	0.567	1.6	0.17	0.023

元素	Qz-1	Qz-2	Fl-1	Fl-2	Fl-3	Fl-4	Fl-5	Fl-6	Fl-7	Fl-8	F1-9
Cd	0.002	0.000	0.016	nd	0.006	0.004	0.006	0.019	0.01	0.011	0.005
\mathbf{Sb}	1.380	0.873	0.861	0.077	0.484	0.229	0.203	12.9	0.274	4.17	9.86
Cs	0. 121	0.121	0.076	0. 029	0.033	0.037	0.112	0.036	0.041	0.016	0.006
Ba	65.25	6.55	25.2	1.69	8. 79	198	12.3	12.7	109	2.19	3.97
Hf	0.007	0.009	0.035	0.042	0.052	0.048	0.025	0.05	0.027	0.027	0.008
Та	0.002	0.003	0.012	0.009	0.016	0.011	0.009	0.007	0.011	0.007	0.003
W	0.089	0.268	141	1.2	2. 52	0.806	4.19	25.7	2.23	1.1	0.628
\mathbf{Pb}	0.315	1.775	1.34	0.364	0.604	0. 577	1.17	0.923	0.388	0.186	0.314
Bi	0.001	0.001	0.015	0.003	0.021	0.003	0.024	0.099	0.019	0.003	0.004
Th	0.01	0.036	0.283	0. 541	0.454	0.263	0.126	0.132	0.128	0.528	0.169
U	0.007	0.009	0.06	0.296	0.299	0.138	0.029	0.025	0.017	0.115	0.062

度平均值(李松涛, 2019),计算获得流体包裹体水的 $\delta^{18}O_{H_20, V-SMOW}$ 值为4.5%~~15%,平均10%。石英的 $\delta^{13}C$ 值($\delta^{13}C_{V-PDB}$)为-14.3%~~-7.0%,均值为-10.9%。3件辉锑矿的 $\delta^{34}S$ 值($\delta^{34}S_{V-CDT}$)变化范围狭窄,分别为-0.4%。-0.6%和1.9%。

方解石的 C—O 同位素分析结果见表 5, δ¹³C_{V-PDB} 变化范围为-6.5‰ ~ -2.5‰,平均为 -4.5‰;δ¹⁸O_{V-PDB} 介于-14.2‰ ~ -8.2‰,平均为 -11.9‰;δ¹⁸O_{V-SMOW} 的最小值为 16.2‰,最大值为 22.4‰,均值为 18.7‰。

4 讨论

4.1 热液矿物中微量元素富集机理

成矿期脉石矿物富集元素较少,整体上以富集

As、Sb、Li、Sr、W等元素为特征。元素在矿物中通常 以3种存在形式:①赋存在矿物晶格中构成类质同 象;②存在于矿物包裹体中;③存在于矿物晶格缺 陷中(赵振华,2016)。As、Sb、W元素的离子态与 Ca²⁺在化学键性、离子半径和价电荷等方面相差较 大,它们最可能以非类质同象混入物形式(如包裹 体、晶格缺陷等)存在于方解石或萤石中(唐永永 等,2011)。Su Wenchao等(2009)通过分析水银洞 金矿床中的单个流体包裹体成分,显示流体包裹体 中富含Au、As、Sb等成矿元素(Au:3×10⁻⁶~5×10⁻⁶, As:120×10⁻⁶,Sb:20×10⁻⁶),反映As、Sb可能与成矿 元素Au一起富集在成矿流体中。Li元素虽然也在 矿物中显示富集,但其在全岩矿石样品(相对于围 岩)中显示相对亏损的特征,并与Au、As、Sb、Hg 和



Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou										
	Cal-1	Cal-2	Cal-3	Cal-4	Cal-5	Cal-6	Cal-7	Cal-8	Cal-9	Cal-10
La	0.076	0.057	0.068	0.455	0.588	0.153	3.014	0.796	0.187	0.085
Се	0.285	0.269	0.217	1.972	2.141	0.766	8.058	1.645	0.307	0.391
Pr	0.071	0.054	0.056	0.529	0.485	0.258	1.342	0.392	0.058	0.125
Nd	0.590	0. 491	0.572	3.990	3.639	2.513	7.187	2.543	0.289	1.196
Sm	0.653	0.636	0.747	2.579	2.890	1.574	2.817	1.771	0.250	1.616
Eu	0.672	0.616	0.614	1.856	1.754	0.774	1.673	0.888	0.174	0.983
Gd	1.493	4. 281	2.080	3.311	4.378	2.215	3.083	3.854	0.546	3. 198
Tb	0.243	0.785	0.453	0.534	0.683	0.393	0.550	0.643	0.103	0. 576
Dy	1.484	3.309	2.680	3.144	4.000	2.536	2.897	4.206	0.620	3.402
Ho	0.242	0.412	0.453	0.502	0.688	0.508	0.445	0.688	0.113	0. 595
Er	0.485	0.679	0.953	1.026	1.344	1.075	0.956	1.603	0.222	1.125
Tm	0.051	0.060	0.102	0.099	0.141	0.122	0.091	0.178	0.025	0.120
Yb	0.219	0.306	0.514	0.509	0.744	0.629	0.480	0.859	0.106	0.694
Lu	0.024	0.045	0.052	0.061	0.085	0.067	0.057	0.121	0.017	0.081
ΣREE	6. 59	12.00	9.56	20.57	23.56	13.58	32.65	20.19	3.02	14. 19
LREE	2, 35	2.12	2.27	11.38	11.50	6.04	24.09	8.04	1.27	4,40
HREE	4.24	9, 88	7.29	9, 19	12.06	7. 55	8.56	12.15	1.75	9.79
LREE/HREE	0.55	0.21	0.31	1.24	0.95	0.80	2.81	0.66	0.72	0.45
δΕυ	2.08	1.14	1.50	1.94	1.50	1. 26	1.73	1.04	1.44	1.32
δCe	0.94	1.17	0.85	0.97	0.97	0.93	0.97	0.71	0.71	0.92
(La/Yb) _N	0.24	0.13	0.09	0.61	0.54	0.16	4 27	0.63	1 19	0.08
$(La/Sm)_N$	0.07	0.06	0.06	0.11	0.13	0.06	0.67	0.28	0.47	0.03
$(Gd/Yb)_N$	5 51	11 33	3 27	5.26	4 76	2 85	5 20	3 63	4 15	3 73
	0.31	0.14	0.15	0.91	0.85	0.30	6.77	1 16	1.65	0.14
Yh/Ho	0.90	0.74	1 13	1 01	1.08	1.24	1.08	1.25	0.94	1.17
115/110	Cal-11	F l-1	Fl-2	Fl-3	Fl-4	F]-5	F]-6	Fl-7	Fl-8	F1-9
La	0.086	1.22	1.19	0.973	0.925	0.309	0.291	0.35	1.54	0.868
Ce	0.369	3.15	3.55	3.41	2.89	0.705	0.666	0.8	3.39	1.62
Pr	0.119	0.771	0.885	0.955	0.798	0.186	0.189	0.216	0.773	0. 508
Nd	1.146	5.25	6.26	7.14	6.04	1.48	1.53	1.7	4.85	3.31
Sm	1.926	3.39	3.79	4.66	4.14	1.14	1.35	1.33	2.37	1
Eu	1.086	1.53	1.64	2.13	1.92	0.539	0.678	0.66	0.884	0.254
Gd	3.752	6.17	6.49	8	7.48	3.27	3.87	3.8	4.18	1.32
Tb	0.668	1.09	1.18	1.44	1.36	0.615	0.74	0.708	0.761	0.211
Dv	3.814	5.82	6.32	7.7	7.05	3.31	4.05	3.76	4.13	1.13
Но	0.615	1.02	1.11	1.38	1.24	0.613	0.733	0.683	0.777	0.228
Er	1.235	2.45	2.66	3.3	2.95	1.33	1.62	1.52	1.87	0. 547
Tm	0.125	0.287	0.307	0.41	0.352	0.134	0.158	0.15	0.208	0.056
Yb	0.638	1.49	1.63	2.2	1.9	0.593	0.683	0.676	1.03	0.237
Lu	0.076	0.203	0.217	0.298	0.259	0.074	0.083	0.078	0.135	0.031
ΣREE	15.65	33.84	37.23	44.00	39.30	14.30	16.64	16.43	26.90	11.32
LREE	4.73	15.31	17.32	19.27	16.71	4.36	4.70	5.06	13.81	7.56
HREE	10.92	18.53	19.91	24.73	22.59	9.94	11.94	11.38	13.09	3.76
LREE/HREE	0.43	0.83	0.87	0.78	0.74	0.44	0.39	0.44	1.05	2.01
δΕυ	1.23	1.02	1.01	1.06	1.05	0.85	0.90	0.89	0.86	0.67
δCe	0.88	0.79	0.84	0.86	0.81	0.71	0.69	0.70	0.75	0.59
(La/Yb) _N	0.09	0.56	0.50	0.30	0.33	0.35	0.29	0.35	1.02	2.49
(La/Sm) _N	0.03	0.22	0.20	0.13	0.14	0.17	0.13	0.16	0.41	0.54
(Gd/Yb) _N	4.76	3.35	3.22	2.94	3.19	4.46	4.58	4.55	3.28	4.51
La/Ho	0.14	1.20	1.07	0.71	0.75	0.50	0.40	0.51	1.98	3.81
Yb/Ho	1.04	1.46	1.47	1.59	1.53	0.97	0.93	0.99	1.33	1.04

Table 3 DFF contents ($\times 10^{-6}$) and parameters of coloria guartz and fluorite from Niboo-Boogud
Corlin type gold profield in Southwastern Cuizhou

561

TI 这些成矿元素呈现负相关关系(Tan Qinping et al.,2015),反映 Li 不太可能富集在成矿流体中。 方解石和萤石中 Sr 含量比较高,而石英则无此特征,其原因可能是矿物中 Ca 含量高,且 Ca²⁺ [r(Ca²⁺)=0.99]的半径与 Sr[r(Sr²⁺)=1.12]相似, 易于进行类质同象替代。此外,成矿元素 Sb 和 Bi、 W、Mo、Co、Ni、Ta、Th、Hf、U、Zr等亲岩浆元素相关性 较好,显示成矿与岩浆活动具有一定相关性(图6)。

成矿晚期的方解石和萤石均显示 MREE 富集的帽型特征,与黔西南典型低温热液矿床的稀土配分模式一致,如水银洞金矿床(Su Wenchao et al., 2009)、紫木凼金矿床(王泽鹏等, 2010)、泥堡金矿床(戢兴忠等, 2020)、晴隆锑矿床(彭建堂等, 2002)等,研究区和各矿床之间稀土元素分布模式的广泛相似性暗示它们具有相同的成矿流体特征。一般情况下,Ca²⁺的半径与 MREE 的离子半径相当, 容易导致 MREE 替代富钙矿物晶体中的 Ca²⁺(赵振

华,2016),因而元素置换可 能是方解石和萤石 MREE 富 集的主要原因。此外,一些学 者认为矿物中 MREE 富集可 能与原始流体及围岩稀土组 分密切相关(徐碧良等, 2020)。笔者等在研究区内岩 (矿)石稀土元素特征时,发 现下伏茅口组灰岩稀土配分 模式几乎近于水平, $P_{\alpha}\beta$ 的玄 武岩、玄武质火山碎屑岩和 P₄l的粉砂岩、黏土岩及灰岩 等围岩都属于轻稀土富集型 (李松涛, 2019)。因此,研究 区 MREE 富集的矿物可能继 承了原始流体的特征,围岩地 层流体可能不是成矿流体的 主要来源。Johannesson 等 (1996)认为酸性流体对于中 稀土矿物的形成至关重要,结 合研究区及区域卡林型金矿 成矿流体呈弱酸性的特点 (Su Wenchao et al., 2012; Tan Qinping et al., 2017),可 以推测酸性成矿流体对热液 矿物的 MREE 富集程度具有 一定贡献。

4.2 微量元素特征对成矿流体的指示

由于Y与Ho的离子半径比较接近,其分异一般只受流体成分的影响,因而同源流体沉淀形成的 矿物具有一致的变化趋势,并在Y—Ho图解中常呈 线性分布(Bau and Moller,1992)。研究区方解石和 萤石样品在Y—Ho图解中大致呈线性分布(图 7a),反映这些热液矿物可能形成于同一流体体系。 恒定的Y/Ho和与La/Ho值是稳定结晶环境的表 现,同期结晶的矿物在Y/Ho—La/Ho图解上大体呈 水平分布(Bau and Moller, 1992;徐碧良等,2020)。 图7b显示方解石和萤石样品的Y/Ho和La/Ho投 点大致分布在同一水平线上,反映这些矿物形成于 相近的时期,同时经历了相似的演化过程。

一般来说,Eu 异常通常与流体的氧化还原条件 以及流经岩石的 Eu 含量有关(Michard, 1989)。研 究区及区域上的玄武质火山碎屑岩、正常沉积的碳 酸盐岩、非成矿期方解石均表现为 Eu 负异常(彭建



Fig. 6 R-type cluster pedigree of trace elements of minerals from Nibao-Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou



◇方解石

10







堂等,2002;李松涛,2019;徐碧良等,2020),所以 研究区方解石的 Eu 正异常(萤石几乎无异常)可能 不受围岩控制,而是由成矿热液活化深部富 Eu 岩 石所致,尤其是在高温流体参与下,热液矿物的 Eu 正异常特征更加明显(Douville et al., 1999)。此 外, Eu 在还原环境中常以 Eu²⁺的形式存在, 而与 Ca²⁺具有相似的价态和离子半径,导致方解石等富 钙矿物中的 Ca²⁺可以被 Eu²⁺置换,形成 Eu 正异常 (Möller et al., 1983)。因此,研究区成矿流体可能 来源于深部的还原性流体,并经历过富 Eu 岩石的 水一岩反应。

4.3 同位素对成矿流体来源的指示

4.3.1 H、O 同位素指示

562

研究区石英中流体包裹体的δ¹⁸O_{H-0.V-SMOW}值

(4.5%~15%,平均10%)高于 区域河水和泉水值,而与岩浆 水的 δ¹⁸O_{H,O,V-SMOW} 值 (5‰~ 7‰) 或幔源流体的 $\delta^{18}O_{H_{2}O,V-SMOW}$ 值 (6% ~ 10%) 比较接近;大部分 δD_{v-smow} 值 (-76‰~-55.7‰)与岩浆水范 围(-80%~-50%;郑永飞和陈 江峰, 2000) 重合, 并高于当地 大气降水值(平均-85‰;韩至 钧等, 1999)。为了进一步探 讨研究区内成矿流体的来源, 将本次分析和收集的氢、氧同 位素数据投至δ¹⁸0—δD 图解

中的同位素组成混合而成

4.3.2 C、O 同位素指示

和方解石等热液矿物(Su Wenchao et al., 2012),因 此方解石碳、氧同位素组 成对于成矿流体来源及成 矿过程具有重要指示意 义。黔西南卡林型金矿地 区无石墨与方解石共生, 区域方解石碳同位素值可 近似作为成矿流体的碳同

在卡林型金矿形成过

的非真实信号。

中(图8)。图8显示投点主要分布在岩浆水、变质 水以及变质水与建造水之间的区域,尤其是在 δD 轴上投点集中于岩浆水的范围:在 δ^{18} O 轴上,部分 与岩浆水范围重叠,但大多数位于岩浆水右侧的区 域。已有研究表明区内分布大量海相碳酸盐岩石 (δ¹⁸0 具有较大的正值),水—岩反应造成氧同位素 交换,从而导致δ¹⁸O 增大并向右漂移,因此δ¹⁸O 反 映的真实源区可能仍在岩浆区域。对于有不少投点 落入变质水的范围,考虑到深部流体流经变质基底, 因而掺杂变质水是可能的;但是,黔西南卡林型金矿 分布区缺少区域变质作用,无明显的变质岩石(Hu Xinlu et al., 2018),说明变质水可能不是主要的流 体来源。此外, Jin Xiaoye 等(2021)认为氢氧同位 素反映的变质流体信号可能是岩浆流体与赋矿围岩

衣4;	影四角泥堡—包谷地下4	个空金矿 田石央的	灰、刭、判内心。	系组成和阵场间	咖回位系组成
Та	ble 4 Hydrogen, oxygei	ı, carbon isotopi	ic data of quar	rtz and sulfur is	sotopic data
	of stibnite fro	m Nibao—Baog	udi Carlin-typ	e gold orefield	

			. 程由 宣 Fo 矿物浓解释放						
样品 编号	分析 矿物	δD _{V-SMOW} (%)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (%)	δ ¹⁸ O _{V-SMOW} (‰)	δ ¹³ C _{V-PDB} (‰)	t (°C)	分析 矿物	δ ³⁴ S _{V-CDT} (‰)	Ca、Fe 元素,并与流体相
Qz-3	石英	-59.2	11.2	22.3	-9.8	209			五下用形成首 Au 页状物
Qz-4	石英	-68.9	8.0	19.1		209			和万解石等热液矿物(Su
Qz-5	石英	-55.7	13.5	23.0	-9.4	239			Wenchao et al., 2012),因
Qz-6	石英	-61.6	5.9	19.0	-9.1	179	辉锑矿	-0.6	此方解石碳 氧同位素组
Qz-7	石英	-70.8	4.5	20.8	-13.3	142	辉锑矿	1.9	出去工作 在这位本语及出
Qz-8	石英	-76	9.1	18.6		239			成对于成 切 流体米源及成
Qz-9	石英	-68.4	15.0	24.5	-14.3	239			矿过程具有重要指示意
Qz-10	石英	-60.9	8.5	22.3	-7	171	辉锑矿	-0.4	义。黔西南卡林型金矿地
Qz-11	石英	-64.8	12.7	22.2	-10.2	239			区无 五黑与方窥五廿十
Qz-12	石英	-64	14.0	23.4	-14.3	239			区九石蓥河万胜石共生,
Qz-13	石英	-63.1	7.0	16.5	-12.3	239			区域方解石碳同位素值可

in Southwestern Guizhou



图 8 黔西南卡林型金矿石英—流体氢氧同位素 δ¹⁸O_{H20,V-SMOW}-δD_{H20,V-SMOW}图解(底图据 Hu Ruizhong et al., 2017,数据来自本文; Li Songtao et al. 2019;谢贤洋等, 2016;吴松洋等,2016;郑禄林等,2019)

Fig. 8 Hydrogen and oxygen isotopic compositions of ore-forming fluids based on analyses of quartz from Carlin-type gold deposits in Southwestern Guizhou (modified after Hu Ruizhong et al., 2017, data from this paper; Li Songtao et al. 2019; Xie Xianyang et al., 2016&; Wu Songyang et al., 2016&; Zheng Lulin et al., 2019&)

位素组成(杨成富等, 2021)。前人研究表明与成矿 有关的方解石 δ¹³C_{V-PDB} 一般小于 0,且主要介于 -9%~-3%,而与成矿无关的方解石 δ¹³C_{V-PDB}通常 显示为正值(王泽鹏等,2012)。本次分析的方解石 δ¹³C_{V-PDB}值(-6.5%~-2.5%)主要集中在-9%~ -3%,反映这些方解石样品是与成矿相关的,符合 方解石脉发育于高品位矿体、且与细粒黄铁矿、毒 砂、辉锑矿等蚀变矿物密切共生的地质事实。

地球系统中的碳源主要有 3 种不同的储库:海 相碳酸盐岩 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 值介于 0~4% (Hoefs, 1997); 深部岩浆的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 为-9% ~-3% 或地幔来源的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 为-5% ~-2% (Talyor, 1985);沉积有机物 和石墨的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 普遍低于-20% (Veizer et al., 1980)。本次分析的方解石 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 值(-6.5% ~ -2.5%)整体位于地幔或岩浆源的碳同位素范围 内,反映方解石中的碳可能主要来源于深部岩浆。 方解石 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 值(16.2% ~22.4%)明显高于地 幔流体($\delta^{18}O_{V-SMOW}$ = 6% ~10% ,刘丛强等, 2001), 可能与该区二叠系海相碳酸盐岩的高 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (22.97% ~26.84% ,田景春和曾允孚, 1995)有关。 本次分析和收集的碳、氧同位素值数据投到 δ¹⁸O_{V-SMOW}—δ¹³C_{V-PDB}图解(图9),可以发现碳、氧 同位素投点具有两个变化趋势,一是自碳酸盐岩水 平向左展布,这种变化在以碳酸盐岩为容矿岩石的 热液矿床中比较常见,反映碳酸盐岩的溶解过程;二 是自碳酸盐岩斜向左下方向,反映碳酸盐与深部岩 浆或地层有机质的混合过程。

研究区石英中流体包裹体的δ¹³C_{v-PDB}值在 -14.3‰~-7‰之间,与上述3类碳源均不对应,反 映流体中的碳来源可能比较复杂。Dai Jinxing等 (1994)认为流体中碳同位素值小于-10‰是有机成 因的,大于-8‰则以无机成因为主,据此认为研究 区包裹体中的碳应是有机和无机的混合成因。上述 研究显示,方解石碳同位素可能具有深部幔源或岩 浆源的特征,为流体中无机碳的来源提供了很好佐 证。另外,卡林型金矿流体包裹体中通常富含有机 质,包志伟等(2005)认为其来源可能与容矿地层中 有机质的热降解有关。因此,结合区内方解石和石 英的碳同位素分析结果,推测成矿流体中的碳可能 是深部岩浆和地层有机质的混合来源。

4.3.3 S 同位素指示

热液硫化物的硫同位素组成不仅取决于源区物 质的δ³⁴S值,而且与成矿流体演化的物理化学条件 (氧逸度、pH、离子强度和温度等)有关(Ohmoto, 1972)。黄铁矿、毒砂、辉锑矿、雄/雌黄等硫化物是 黔西南卡林型金矿床中的主要热液矿物,缺少与成 矿期硫化矿物共生的磁黄铁矿、磁铁矿等矿物,也未 发现明显的硫酸盐矿物,反映矿物沉淀时热液系统 处于相对还原的环境。此外,显微测温分析表明研

表 5 黔西南泥堡—包谷地卡林型金矿田方解石碳、氧 同位素组成

Table 5 Carbon and oxygen isotopic data of calcite from Nibao—Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou

样品编号	δ ¹³ C _{V-PDB} (‰)	δ ¹⁸ O _{V-PDB} (‰)	δ ¹⁸ Ο _{V-SMOW} (‰)
Cal-1	-3.4	-12.1	18.5
Cal-2	-6.5	-13.7	16.8
Cal-3	-4.5	-8.2	22.4
Cal-4	-5.5	-9.2	21.4
Cal-5	-2.7	-13.4	17.1
Cal-6	-5.0	-12.1	18.5
Cal-7	-5.0	-12.9	17.6
Cal-9	-5.7	-11.1	19.5
Cal-10	-2.5	-14.2	16.2



图 9 黔西南卡林型金矿方解石碳—氧同位素图解(底图据 Hu Ruizhong et al., 2017,数据来自本文;谢贤洋等,2016;吴松洋等,2016)

Fig. 9 Carbon and oxygen isotopic compositions of calcites from Carlin-type gold 中在-5% ~ -2% (图 10),但是核部 deposits in Southwestern Guizhou (modified from Hu Ruizhong et al., 2017, data from this paper; Xie Xianyang et al., 2016&; Wu Songyang et al., 2016&) MC—海相碳酸盐岩;Sedim Org—沉积有机质;CMX—碳酸岩和地幔捕虏体;BUR—基性超 基性岩;Gran—花岗岩;Dis Carb—碳酸盐溶解;Dec—脱二氧化碳;Decbx—有机质的去碳酸 基;Oxid Org—有机质的氧化;MT—混合方向 4.48% Dis Carbacter A.45% Dis Carbacter A.

MC—marine carbonates;Sedim Org—sedimentary organic matter;CMX—igneous carbonatite and 素组成特征相似(Hou Lin et al., mantle xenoliths; BUR—basic and ultrabasic rocks; Gran—granite; Dis Carb—carbonate 2016; Xie Zhuojun et al., 2018; Chen dissolution;Dec—decarbonation;Decbx—decarboxylation of organic matter;Oxid Org—oxidation Jun et al., 2020; Lin Shiru et al., of organic matter;MT—mixing trend

究区成矿流体的温度大约为 200℃ (Li Songtao et al., 2019),硫化物与热液流体之间的 S 同位素分 馏很小(Ohmoto, 1972)。因此,研究区内热液硫化 物的硫同位素值($\delta^{34}S_{sa(th)}$)应该类似于成矿流体中 的总硫同位素组成($\delta^{34}S_{\Sigma s}$)。已有研究表明黔西南 金、锑矿床具有相似的成矿时代、赋矿围岩、围岩蚀 变、矿物组合和元素组合,反映它们属于同一成矿系 统,Au、Sb 趋于统一成矿流体体系(Su Wenchao et al., 2009; Chen Jun et al., 2020)。成矿流体在不 同演化阶段的压力、温度、氧逸度、pH 等差异可能造 成了 Au、Sb 分异(Chen Jun et al., 2020; 李松涛, 2019)。综上可以认为,辉锑矿硫同位素值能为金 成矿流体的来源提供一定指示。

在自然界中, 硫同位素主要有 3 个端元:① 深 部地壳和地幔来源的硫, 其硫同位素组成在 0 值附 近(Chaussidon et al., 1990);② 大洋水和海水硫, 其值虽然在地质历史时期有一定的变化, 但是总体 表现为明显的正值, 目前洋水和海水中硫的同位素 组成约为 20‰ (Rees et al., 1978); ③ 细菌还原硫或沉积作用来源的 硫,以较大的负值为特征(Rollinson, 1993)。本次分析的辉锑矿 δ^{34} S_{V-CDT} 数据介于-0.6~1.9‰,分布在水银 洞、紫木凼、烂泥沟、戈塘、板其、丫他 等区域典型卡林型金矿床的硫化物 (毒砂、雄黄、雌黄、辰砂、辉锑矿) δ³⁴S_{v-CDT} 值范围内(-5‰~5‰)(Xie Zhuojun et al., 2018),并与晴隆锑矿 床的辉锑矿 $\delta^{^{34}}S_{_{V-CDT}}$ 值 (-6.6‰~ 1.5‰, Chen Jun et al., 2018)相近, 表明它们具有一致的成矿流体来源。 收集的研究区内毒砂 δ³⁴S_{v-CDT} 值为 -4.17%~~-2.74‰,黄铁矿核部和环 带的原位 $\delta^{34}S_{v-CDT}$ 值基本相似,均集 环带的 $\delta^{34}S_{v-CDT}$ 值 (-5.26‰ ~ 8.48‰)变化范围大,与黔西南其他 典型卡林型金矿床的黄铁矿硫同位 2016; Xie Zhuojun et al., 2018; Chen Jun et al., 2020; Lin Shiru et al., 2021)。一般认为环带状黄铁矿核部 为成岩期产物,黄铁矿环带与辉锑

矿、毒砂同为热液成矿期产物,但在黄铁矿环带形成 过程中,成矿热液与核部黄铁矿发生了一定程度的 水/岩反应,导致环带黄铁矿继承了部分核部黄铁矿 的硫同位素特征,故黄铁矿环带的δ³⁴S值也有一定 程度的变化(蔡应雄等, 2021)。总体而言,研究区 各类热液硫化物的δ³⁴S值与深部地壳和地幔来源 的硫同位素值相近,反映成矿流体中的硫可能主要 来自于深部岩浆。

综合研究区 C、H、O 和 S 同位素研究成果,表明 成矿流体可能主要来源于岩浆流体,并有部分地层 水的加入。近年来,许多学者通过研究黔西南其他 一些典型金矿床(如贞丰县水银洞金矿、贞丰县烂 泥沟金矿、安龙县戈塘金矿、盘县架底金矿等)的汞 同位素和黄铁矿原位硫同位素,亦表明成矿流体可 能与岩浆活动相关,并与美国卡林型金矿床的成矿 流体来源相似(Muntean et al., 2011;刘建中等, 2017; Hu Xinlu et al., 2018; Hu Ruizhong et al., 2017; Xie Zhuojun et al., 2018; Yin Runsheng et



图 10 黔西南卡林型金矿辉锑矿、毒砂、环带状黄铁矿硫同位素 频数图(数据来自本文; Wei Dongtian et al., 2020; 郑禄林等, 2019)

Fig. 10 The histogram of sulfur isotopic compositions of stibnite, arsenopyrite, and zoned pyrite from Carlin-type gold deposits in Southwestern Guizhou (data from this paper; Wei Dongtian et al., 2020; Zheng Lunlin et al., 2019&)

al., 2019; Chen Jun et al., 2020)。黔西南出露的 岩浆岩主要包含碱性超基性岩、峨眉山溢流玄武岩 和偏碱性辉绿岩,其年龄分别为85~88Ma(Liu Shen et al., 2010) 257~259Ma(Song Xieyan et al. 2003) 和 260Ma(Fan Weiming et al. 2008);区域卡林型金 矿成矿年龄主要集中在 130~150 Ma(Hu Ruizhong et al., 2017; Zheng Lulin et al., 2019)。由此可见, 区域岩浆岩的成岩时代与成矿时代存在明显差异, 暗示基性岩体与金矿床之间可能没有直接的成因联 系。此外,除了如前所述的峨眉山玄武岩及玄武质 火山碎屑岩与成矿期脉石矿物稀土配分型式差别加 大外,偏碱性基性侵入岩(右陡倾)和辉绿岩(十分 平缓)都显著区别于卡林型金矿典型的帽型模式 (陈懋弘, 2007),表明不同时代的基性—超基性岩 可能与成矿无关。但值得注意的是,最近的重磁研 究表明黔西南卡林型金矿聚集区深部可能存在一系 列隐伏岩体(埋深约5km),并在空间上与已知金矿 (包括研究区)的位置相对应(刘建中等, 2017),因 而可能是岩浆流体的根源。由于黔西南卡林型金矿 聚集区缺乏这些深部岩浆活动的直接记录,致使深

源岩浆流体的潜在重要性一直不被重视。结合黔西 南地区的地层结构和沉积特征,推测深部岩浆岩露 头缺失的原因可能是:① 区域沉积岩地层厚度较 大,包含泥盆系—三叠系的厚 6~12 km 的被动边缘 沉积序列(Xie Zhuojun et al., 2018);② 以及相对 较小的剥蚀深度(Luo Diwei and Zeng Guoping, 2018)。

5 结论

(1)石英、方解石和萤石整体上富集 As、Sb、Li、 Sr、W 等元素,其中 As、Sb 成矿元素继承了成矿流体 的元素富集特征。成矿元素 Sb 和 Bi、W、Mo、Co、Ni 等亲岩浆元素相关性较好,表明成矿与岩浆活动有 关。

(2) 方解石和萤石稀土元素分布模式与黔西南 其他典型卡林型金矿相似,都具有显著的 MREE 富 集特征,反映它们在成矿流体特征方面的一致性,并 受矿物晶体结构、原始流体成分、流体性质等因素影 响;方解石显示 Eu 正异常,表明成矿流体为还原性 流体,并经历过深部富 Eu 岩石的水/岩反应。方解 石和萤石的 Y—Ho、Y/Ho—La/Ho 图解反映它们沉 淀于同一流体体系,并形成于相近的时期。

(3)石英δ¹⁸O_{H2O,V-SMOW}介于4.5% ~ 15%,
δD_{V-SMOW}介于-76% ~ -55.7%,δ¹³C_{V-PDB}介于-14.3% ~ -7%,方解石δ¹³C_{V-PDB}介于-6.5% ~
-2.5%,δ¹⁸O_{V-SMOW}介于16.2% ~ 22.4%,辉锑矿δ³⁴S_{V-CDT}介于-0.6% ~ 1.9%,表明成矿流体可能主要来源于岩浆流体,并有部分地层水和变质水混入。

(4)综合研究区热液矿物元素、同位素地球化 学特征和区域地球物理与年代学资料,表明黔西南 卡林型金矿成矿可能与深部隐伏岩体有关,而与区 域上出露的基性岩浆岩关系不大。区域沉积岩地层 厚度较大和相对较小的剥蚀深度导致深部岩体露头 缺乏,这可能是早期研究中常常忽略深源岩浆流体 潜在重要性的一个重要原因。

致谢:野外工作期间得到了贵州省地质矿产勘 查开发局 105 地质大队黄利平工程师和聂荣高级工 程师的大力支持和帮助,审稿专家为本文提供了非 常宝贵的修改意见,在此一并表示衷心的感谢!

附录/Appendix

Apy—arsenopyrite;Apy—毒砂; Cal—calcite;Cal—方解石; Cm—organic matter;Cm—有机质; Fe-dol—ankerite;Fe-dol—铁白云石;

Lm—limonite;Lm—褐铁矿;

Py-pyrite;Py-黄铁矿;

FL—fluorite;Fl—萤石;

Qz-quartz;Qz-石英;

Rel-realgar; Rel-雄黄;

Sti—stibniteSti—辉锑矿;

注释 / Note

● 蒙明华, 谭礼金, 聂荣, 韩文新, 王正宇, 黄利平, 李松涛, 刘建中, 陈发恩, 陈庆刚. 2017. 贵州兴仁包谷地背斜矿产地质调查报告. 贵阳:贵州省地质矿产勘查开发局 105 地质大队.

参考文献 / References

(The literature whose publishing year followed by a "&" is in Chinese with English abstract; The literature whose publishing year followed by a "#" is in Chinese without English abstract)

- 包志伟,赵振华,Jayant U. 2005. 黔西南微细粒浸染型金矿床有机地 球化学研究. 地质学报,79(1):144.
- 蔡应雄,杨红梅,卢山松,曾飞,杨文武,刘重芃,童喜润,张利国,何波. 2021. 黔西南紫木凼金矿床成矿物质来源:S-C-O-Pb-Sr 同位素制约. 地球科学,46(12):4316~4333.

陈懋弘. 2007. 基于成矿构造和成矿流体耦合条件下的贵州锦丰 (烂泥沟)金矿成矿模式.导师:毛景文.北京:中国地质科学院 博士学位论文:1~18.

陈懋弘,毛景文,屈文俊,吴六灵,Utley PJ,Norman T,秦运忠. 2007. 贵州贞丰烂泥沟卡林型金矿床含砷黄铁矿 Re—Os 同位素测年 及地质意义. 地质论评,53(3):371~382.

韩至钧,王砚耕,冯济舟,陈潭钧,罗孝桓,刘远辉. 1999. 黔西南金 矿地质与勘查.贵阳:贵州科技出版社.

戢兴忠,陈强,刘旭,马克忠,谢贤洋,韩忠华. 2020. 贵州泥堡金矿 床热液方解石地球化学特征及地质意义. 矿床地质,39(5):785 ~804.

李松涛. 2019. 黔西南泥堡—包谷地地区卡林型金矿成矿规律与找 矿预测研究.导师:夏勇.贵阳:中国科学院地球化学研究所博 士学位论文:1~171.

李松涛,刘建中,夏勇,谢卓君,谭亲平,王泽鹏,周光红,杨成富,蒙明 华,谭礼金,汪小勇,李俊海,徐良易,王大富. 2021. 黔西南卡 林型金矿聚集区构造地球化学弱矿化信息提取方法及其应用研 究.黄金科学技术,29(1):53~63.

刘丛强,黄智龙,李和平,苏根利. 2001. 地幔流体及其成矿作用. 地 学前缘,8(4):231~243.

刘建中,王泽鹏,杨成富,李俊海,谢卓君,郑禄林,谭亲平,宋威方,徐 良易,李松涛,王大福,陈发恩,覃永军,谭礼金,胡承伟. 2020. 中国南方卡林型金矿多层次构造滑脱成矿系统.中国科技成果, 21(4):49~51.

刘建中,李建威,周宗桂,王泽鹏,陈发恩,祁连素,杨成富,侯林,靳晓 野,李俊海,杨炳南,徐良易,张明,张锦让,谭礼金,李松涛,龙成 雄,付芝康,何彦南,蒙明华,汪小勇. 2017.贵州贞丰—普安金 矿整装勘查区找矿与研究新进展.贵州地质,34(4):244~254.

刘建中,刘川勤. 2005. 贵州水银洞金矿床成因探讨及成矿模式. 贵 州地质,22(1):9~13.

彭建堂,胡瑞忠,漆亮,蒋国豪. 2002. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元

素特征及其指示意义. 地质科学, 37(3):277~287.

- 唐永永,毕献武,和利平,武丽艳,冯彩霞,邹志超,陶琰,胡瑞忠. 2011. 兰坪金顶铅锌矿方解石微量元素、流体包裹体和碳一氧 同位素地球化学特征研究.岩石学报,27(9):2635~2645.
- 田景春,曾允孚. 1995. 贵州二叠纪海相碳酸盐岩碳、氧同位素地球 化学演化规律. 成都理工学院学报,22(1):78~82.
- 王泽鹏,夏勇,宋谢炎,游彬,郑新华,汪小勇. 2010. 黔西南卡林型 金矿成矿物质深部来源:来自同位素和稀土元素证据. 矿床地 质,29(S1):519~520.
- 韦龙明,谭运金.1997.秦岭地区与滇黔桂接壤区微细浸染型金矿 差异性研究.地质论评,43(4):420~427.
- 吴松洋,侯林,丁俊,吴伟,秦凯,张锦让,朱斯豹. 2016. 黔西南卡林 型金矿矿田控矿构造类型及成矿流体特征. 岩石学报,32(8): 2407~2424.
- 夏勇,张瑜,苏文超,陶琰,张兴春,刘建中,邓一明. 2009. 黔西南水 银洞层控超大型卡林型金矿床成矿模式及成矿预测研究. 地质 学报,83(10):1473~1482.
- 谢贤洋,冯定素,陈懋弘,郭申祥,况顺达,陈恨水. 2016. 贵州泥堡 金矿床的流体包裹体和稳定同位素地球化学研究及其矿床成因 意义.岩石学报,32(11):3360~3376.
- 徐碧良,谭亲平,夏勇,赵亦猛,陈明,王泽鹏. 2020. 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. 矿物学 报,40(6):685~694.
- 杨成富,顾雪祥,刘建中,王泽鹏,陈发恩,王大福,徐良易,李俊海. 2021. 黔西南灰家堡金矿田热液方解石稀土元素与 C—O—Sr 同位素地球化学特征.矿物岩石地球化学通报,40(1):124~ 137.
- 赵振华. 2016. 微量元素地球化学原理(第2版),北京:科学出版 社.
- 郑禄林,杨瑞东,刘建中,高军波,陈军,程伟. 2019. 黔西南普安县 泥堡大型金矿床地质地球化学特征与矿床成因探讨.地质论评, 65(6):1363~1382.

郑永飞,陈江峰. 2000.稳定同位素地球化学.北京:科学出版社.

- Bao Zhiwei, Zhao Zhenhua, Jayant U. 2005 #. Study on organic geochemistry of fine-grained disseminated gold deposits in Southwest Guizhou. Journal of Geology, 01: 144.
- Bau M, Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. Mineralogy and Petrology, 45(3): 231~246.
- Cai Yingxiong, Yang Hongmei, Lu Shansong, Zeng Fei, Yang Wenwu, Liu Chongpeng, Tong Xirun, Zhang Liguo, He Bo. 2021 &. The sources of ore-forming materials of the Zimudang gold deposit in southwestern Guizhou, China: Constraints from S C O Pb Sr isotope geochemistry. Earth Science, 46(12): 4316~4333.
- Chaussidon M, Lorand J P. 1990. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariege (North-Eastern Pyrenees, France): An ion microprobe study. Geochimica et Cosmochimica Acta,54(10): 2835~2846.
- Chen Maohong. 2007&. The genetic model of Jinfeng (Lannigou) gold deposit based on the coupling of metallotectonics and ore-forming fluid. Tutor: Mao Jingwen. Chinese Academy of Geological Sciences, Ph. D. thesis:1~185.
- Chen Maohong, Mao Jingwen, Qu Wenjun, Wu Liuling, Phillip J U, Tony N, Qin Yunzhong. 2007&. Re—Os dating of arsenian pyrites from the Lannigou gold deposit, Zhenfeng, Guizhou Province, and its geological significances. Geological Review, 53(3):371~382.

Chen Jun, Yang Ruidong, Du Lijuan, Gao Junbo, Zheng Lulin, Huang Zhilong. 2020. Multistage fluid sources and evolution of Qinglong Sb (Au) deposit in northern margin of Youjiang basin, SW China: REE geochemistry and Sr—H—O isotopes of ore-related jasperoid, quartz and fluorite. Ore Geology Reviews, 127.

- Chen Jun, Yang Ruidong, Du Lijuan, Zheng Lulin, Gao Junbo, Lai Chunkit, Wei Huairui, Yuan Minggang. 2018. Mineralogy, geochemistry and fluid inclusions of the Qinglong Sb (Au) deposit, Youjiang basin (Guizhou, SW China). Ore Geology Reviews, 92 (2018):1~18.
- Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. Journal of Geophysical Research, 77 (17): 3057~3067.
- Cline J S, Muntean J L, Gu Xuexiang, Xia Yong. 2013. A comparison of Carlin-type gold deposits: Guizhou Province, golden triangle, southwest China, and northern Nevada, USA. Earth Science Frontiers, 20:1~25.
- Dai Jinxing, Chen Ying. 1994. Characteristics of carbon isotopes of alkane components and identification marks of biogenic gases in China. Science in China, 37(2):231~241.
- Douville E, Bienvenu P, Charlou J L, Donval J P, Fouquet Y, Appriou P. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deepsea hydrothermal systems. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 (5):627~643.
- Fan Weiming, Zhang Chunhong, Wang Yuejun, Guo Feng, Peng Touping. 2008. Geochronology and geochemistry of Permian basalts in western Guangxi Province, Southwest China: Evidence for plume—lithosphere interaction. Lithos, 102(1): 218~236.
- Gu Xuexiang, Zhang Yiming, Fu Shaohong. 2012. Hydrocarbon- and orebearing basinal fluids: A possible link between gold mineralization and hydrocarbon accumulation in the Youjiang basin, South China. Mineralium Deposita, 47(6):663~682.
- Han Zhijun, Wang Yangeng, Feng Jizhou, Chen Tanjun, Luo Xiaohuan, Liu Yuanhui. 1999#. Geology and Exploration of Gold Deposits in Southwest Guizhou. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press.
- Hoefs J. 1997. Stable Isotope Geochemistry ((Forth Edition). Berlin: Springer-Verlag: 1~201.
- Hou Lin, Peng Huijuan, Ding Jun, Zhang Jinrang, Zhu Shibao. 2016. Textures and in situ chemical and isotopic analyses of pyrite, Huijiabao trend, Youjiang basin, China: Implications for paragenesis and source of sulfur. Economic Geology, 111 (2): 331~353.
- Hu Xinlu, Gong Yongjun, Zeng Guoping, Zhang Zhenjie, Wang Jian, Yao Shuzhen. 2018. Multistage pyrite in the Getang sediment-hosted disseminated gold deposit, southwestern Guizhou Province, China: Insights from textures and in situ chemical and sulfur isotopic analyses. Ore Geology Reviews, 99:1~16.
- Hu Ruizhong, Fu Shanling, Huang Yong, Zhou Meifu, Fu Shaohong, Zhao Chenghai, Wang Yuejun, Bi Xianwu, Xiao Jianfei. 2017. The giant south China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model. Journal of Asian Earth Sciences, 137:9~34.
- Ji Xingzhong, Chen Qiang, Liu Xu, Ma Kezhong, Xie Xianyang, Han Zhonghua. 2020&. Geochemical and geological significance of hydrothermal calcite from Nibao gold deposit in Guizhou Province. Mineral Deposits, 39(5):785~804.
- Jin Xiaoye, Zhao Jianxin, Feng Yuexing, Hofstra Albert H, Deng Xiaodong, Zhao Xinfu, Li Jianwei. 2021. Calcite U-Pb dating unravels the age and hydrothermal history of the giant Shuiyindong Carlin-type gold deposit in the golden triangle, South China:

Economic Geology, 116: 1253~1265.

- Johannesson K H, Lyons W B, Yelken M A, Gaudette H E, Stetzenbach K J. 1996. Geochemistry of rare earth elements in hypersaline and dilute acidic natural terrestrial waters: Complexation behavior and middle rare-earth element enrichment. Chemical Geology, 133(14): 124~144.
- Li Jinwei, Hu Ruizhong, Xiao Jiafei, Zhuo Yuzhou, Yan Jun, Oyebamiji Abiola. 2020. Genesis of gold and antimony deposits in the Youjiang metallogenic province, SW China: Evidence from in situ oxygen isotopic and trace element compositions of quartz[J][OL]. Ore Geology Reviews, 116; https://doi.org/10.1016/j.oregeorev. 2019.103257.
- Li Songtao, Xia Yong, Liu Jianzhong, Xie Zhuojun, Tan Qinping, Zhao Yimeng, Meng Minghua, Tan Lijin, Nie Rong, Wang Zepeng, Zhou Guanghong, Guo Haiyan. 2019. Geological and geochemical characteristics of the Baogudi Carlin-type gold district (Southwest Guizhou, China) and their geological implications. Acta Geochimica, 38(4):587~609.
- Li Songtao. 2019&. Metallogenic Regularity and Prospecting Prediction for Nibao—Baogudi Carlin-type Gold Area, Southwest Guizhou, China. Tutor: Xia Yong. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Ph. D. thesis:1~171.
- Li Songtao, Liu Jianzhong, Xia Yong, Xie Zhuojun, Tan Qinping, Wang Zepeng, Zhou Guanghong, Yang Chengfu, Meng Minghua, Tan Lijin, Wang Xiaoyong, LI Junhai, Xu Liangyi, Wang Dafu. 2021&. Tectono-geochemistry weak mineralization information extraction method and its application in the Carlin-type gold accumulation area of southwestern Guizhou. Gold Science and Technology, 29(1):53 ~63.
- Liang Qinglin, Xie Zhuojun, Song Xieyan, Wirth R, Xia Yong, Cline J S. 2021. Evolution of invisible Au in arsenian pyrite in Carlin-type Au deposits. Economic Geology, 116 (2): 515~526.
- Lin Shiru, Hu Kai, Cao Jian, Bai Tao, Liu Yin, Han Shanchu. 2021. An in situ sulfur isotopic investigation of the origin of Carlin-type gold deposits in Youjiang Basin[J][OL], southwest China. Ore Geology Reviews, 134; https://doi. org/10. 1016/j. oregeorev. 2021. 104187.
- Liu Congqiang, Huang Zhilong, Li Heping, Su Gengli . 2001&. The geofluid in the mantle and its role in ore-forming processes. Earth Science Frontiers, 8(4): 231~243.
- Liu Jianzhong, Wang Zepeng, Yang Chengfu, Li Junhai, Xie Zhuojun, Zheng Lulin, Tan Qinping, Song Weifang, Xu Liangyi, Li Songtao, Wang Dafu, Chen Faen, Qin Yongjun, Tan Lijin, Hu Chengwei. 2001 #. Multi-level tectonic detachment metallogenic system of Carlin type gold deposits in south China. China Science and Technology Achievements, 21(4):49~51.
- Liu Jianzhong, Li Jianwei, Zhou Zonggui, Wang Zepeng, Chen Faen, Qi Liansu, Yang Chengfu, Hou Lin, Jin Xiaoye, Li Junhai, Yang Bingnan, Xu Liangyi, Zhang Ming, Zhang Jinrang, Tan Lijin, Li Songtao, Long Chengxiong, Fu Zhikang, He Yannan, Meng Minghua, Wang Xiaoyong. 2017&. New progress of exploration and research of Zhenfeng—Pu'an gold fully equipped exploration area. Guizhou Geology, 34(4):244~254.
- Liu Jianzhong, Liu Chuanqin. 2005&. Origin and metallogenic model for Shuiyingdong gold deposit of Guizhou. Guizhou Geology, 22(1): 9 ~13.
- Liu Shen, Su Wenchao, Hu Ruizhong, Feng Caixia, Gao Shan, Coulson I M, Wang Tao, Feng Guangying, Tao Yan, Xia Yong. 2010.

Geochronological and geochemical constraints on the petrogenesis of alkaline ultramafic dykes from southwest Guizhou Province, SW China. Lithos, 114: 253~264.

- Luo Diwei, Zeng Guoping. 2018. Application and effects of singularity analysis in evaluating the denudation degree of Carlin-type gold deposits in southwest Guizhou, China. Ore Geology Reviews, 96:164 ~180.
- Möller P, Morteani G. 1983. On the geochemical fractionation of rare earth elements during the formation of Ca-minerals and its application to problem of the genesis of ore deposits. In: Augustithis S S. ed. The Significance of Trace Elements in Solving Petrogenetic Problem and Controversies, Athens: Theophrastus Publication: 747 ~791.
- Michard A. 1989. Rare earth elements systematic in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(3):745~750.
- Muntean J L, Cline J S, Simon A C, Longo A A. 2011. Magmatic hydrothermal origin of Nevada's Carlin-type gold deposits. Nature Geoscience, 4: 122~127.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. Economic Geology, 67:551~578.
- Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Qi Liang, Jiang Guohao. 2002&. REE geochemistry of fluorite from the Qinglong antimony deposit and its geological implications. Scientia Geologica Sinica, 37 (3): 277 ~ 287.
- Ressel M W, Henry C D. 2006. Igneous geology of the Carlin trend, Nevada: Development of the Eocene plutonic complex and significance for Carlin-type gold deposits. Economic Geology, 101: 347~383.
- Rollison H R. 1993. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation. Harlow. London: 1~351.
- Rudnick R L, Gao S. 2003. Composition of the Continental Crust. In: Rudnick R L. ed. The Crust, Oxford; Elsevier-Pergamon; 1~64.
- Song Xieyan, Zhou Meifu, Cao Zhimin, Sun Min, Wang Yunliang. 2003. Ni—Cu—(PGE) magmatic sulfide deposits in the Yangliuping area, Permian Emeishan Igneous Province. SW China. Mineralium Deposita, 38:831~843.
- Su Wenchao, Heinrich C A, Pettke T, Zhang Xingchun, Hu Ruizhong, Xia Bin. 2009. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids. Economic Geology, 104(1): 73~93.
- Su Wenchao, Zhang Hongtao, Hu Ruizhong, Ge Xi, Xia Bin, Chen Yanayan, Zhu Chen. 2012. Mineralogy and geochemistry of goldbearing arsenian pyrite from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China: Implications for gold depositional processes. Mineralium Deposita, 47(6): 653~662.
- Sun S S and Mcdonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. Geological Society London Special Publications, 42(1): 313~345.
- Taylor S R, Mclennan S M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell Scientific Publications: 1~372.
- Tan Qinping, Xia Yong, Xie Zhuojun, Yan Jun. 2015. Migration paths and precipitation mechanisms of ore formation fluid at the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China. Ore Geology Reviews, 69: 140~156.
- Tan Qinping, Xia Yong, Wang Xueqiu, Xie Zhuojun, Wei Dongtian. 2017. 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. Journal of Asian Earth Sciences, 148:1~12.

- Tang Yongyong, Bi Xianwu, He Liping, Wu Liyan, Feng Caixia, Zou Zhichao, Tao Yan, Hu Ruizhong. 2011&. Geochemical characteristics of trace elements, fluid inclusions and carbon oxygen isotopes of calcites in the Jinding Zn—Pb deposit, Lanping, China. Acta Petrologica Sinica, 27(9):2635~2645.
- Tian Jingchun, Zeng Yunfu. 1995&. The evolution pattern of the carbon and oxygen isotopes in the Permian marine carbonate rocks from Guizhou. Journal of Chengdu University of Technology, 22(1): 78~ 82.
- Veizer J, Holser W T, Wilgus C K. 1980. Correlation of 13 C/ 12 C and 34 S/ 32 S secular variation. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 579 ~ 588.
- Wang Zepeng, Xia Yong, Song Xieyan, You Bin, Zheng Xinhua, Wang Xiaoyong. 2010#. Deep source of ore-forming materials of Carlin type gold deposits in southwestern Guizhou: Evidence from isotopes and rare earth elements. Mineral Deposits, 29(S1): 519~520.
- Wei Dongtian, Xia Yong, Daniel D, Gregory J A, Tan Qinping, Xie Zhuojun, Liu Xijun. 2020. Multistage pyrites in the Nibao disseminated gold deposit, southwestern Guizhou Province, China: Insights into the origin of Au from textures, in situ trace elements, and sulfur isotope analyses. Ore Geology Reviews, 122(122).
- Wei Longming, Tan Yunjin. 1997&. Differences of micro- and finegrained disseminated gold deposits between the Qinling area and the Yunnan—Guizhou—Guangxi contiguous area. Geological Review, 43(4):420~427.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation vapor pressure. Chemical Geology, 88:99~125.
- Wu Songyang, Hou Lin, Ding Jun, Wu Wei, Qin Kai, Zhang Jinrang, Zhu Sibao. 2016&. Ore-controlling structure types and characteristics of ore-forming fluid of the Carlin-type gold orefield in southwestern Guizhou, China. Acta Petrologica Sinica, 32(8):2407~2424.
- Xie Xianyang, Feng Dingsu, Chen Maohong, Guo Shenxiang, Kuang Shunda, Chen Henshui. 2016&. Fluid inclusion and stable isotope geochemistry study of the Nibao gold deposit, Guizhou, and insights into ore genesis. Acta Petrologica Sinica, 32(11):3360~3376.
- Xie Zhuojun, Xia Yong, Cline J S, Pribil M J, Koenig A, Tan Qinping, Wei Dongtian, Wang Zengpeng, Yan Jun. 2018. Magmatic origin for sediment-hosted Au deposits, Guizhou Province, China: In situ chemistry and sulfur isotope composition of pyrites, Shuiyindong and Jinfeng deposits. Economic Geology, 113:1627~1652.
- Xu Biliang, Tan Qinping, Xia Yong, Zhao Yimeng, Chen Ming, Wang Zepeng. 2020&. Characteristics of race earth elements of calcites from the Shuiyindong Carlin-type gold deposit, Guizhou, China, and their exploration implication. Acta Mineralogica Sinica, 40(6):685 ~694.
- Yang Chengfu, Gu Xuexiang, Liu Jianzhong, Wang Zepeng, Chen Faen, Wang Dafu, Xu Liangyi, Li Junhai. 2021&. Rare earth elements and C—O—Sr isotopic geochemical characteristic of hydrothermal calcites of the Carlin-type gold deposits in the Huijiabao ore-field, southwestern Guizhou, China. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 40(1):124~137.
- Xia Yong, Zhang Yu, Su Wenchao, Tao Yan, Zhang Xingchun, Liu Jianzhong, Deng Yiming . 2009 &. Metallogenic model and prognosis

of the Shuiyindong super-large stratabound Carlin-type gold deposit, Southwestern Guizhou Province, China. Acta Geologica Sinica, 83 (10):1473~1482.

- Yin Runsheng, Deng Changzhou, Lehmann B, Sun Guangyi, Ryan F L, James P H, Hu Ruizhong. 2019. Magmatic—hydrothermal origin of mercury in Carlin-style and epithermal gold deposits in China: Evidence from mercury stable isotopes. ACS Earth and Space Chemistry, 3:1631~1639.
- Zhang Xingchun, Spiro B, Halls C, Stanley C, Yang Keyou. 2003. Sediment-hosted disseminated gold deposits in southwest Guizhou, PRC: Their geological setting and origin in relation to mineralogical, fluid inclusion, and stable-isotope characteristics. International Geology Review, 45(5): 407~470.
- Zhao Zhenhua. 2016#. Principles of Trace Element Geochemistry (2nd edition). Beijing: Science Press.
- Zheng Lulin, Yang Ruidong, Liu Jianzhong, Gao Junbo, Chen Jun, Cheng Wei. 2019&. Geological—geochemical characteristics and genesis of the large Nibao gold deposit in southwestern Guizhou. Geological Review, 65 (6):1363~1382.
- Zheng Lulin, Yang Ruidong, Gao Junbo, Chen Jun, Liu Jianzhong, Li Depeng. 2019. Quartz Rb-Sr isochron ages of two type orebodies from the Nibao Carlin-type gold deposit, Guizhou, China. Minerals, 9(399):3~15.
- Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. 2000#. Stable Isotope Geochemistry. Beijing: Science Press.

Geological and geochemical significance of hydrothermal minerals from Nibao—Baogudi Carlin-type gold orefield in Southwestern Guizhou

LI Songtao^{1,2,3)}, LIU Jianzhong^{3,4)}, XIA Yong⁵⁾, WANG Zepeng^{3,6)}, XIE Zhuojun⁵⁾, TAN Qinping⁵⁾,

ZHOU Guanghong^{1,2)}, ZHANG Bingqiang⁶⁾, TAN Lijin⁶⁾, MENG Minghua⁶⁾

,ZHENG Lulin⁷⁾

1) School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang, 550018;

2) Guizhou Provincial Key Laboratory of Geographic State Monitoring of Watershed, Guizhou Education University, Guiyang, 550018;

3) Technology Innovation Center of Mineral Resources Explorations in Bedrock Zones, Ministry of Natural Resources, Guiyang, 550081;

4) Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development Guizhou Province, Guiyang, 550004;

5) State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550081;

6) 105 Geological Team, Guizhou Geology and Mineral Bureau, Guiyang, 550018;

7) College of Mining, Guizhou University, Guiyang, 550025

Abstract: The Nibao-Baogudi Carlin-type gold orefield in southwestern Guizhou is dominated by the superlarge Nibao gold deposit, as well as a series of small gold deposits and newly discovered gold occurrences. In order to investigate the nature and source of ore-forming fluids, quartz, calcite, fluorite, and stibnite closely related to mineralization were collected systematically, their geochemical characteristics of trace elements and stable isotopes were analyzed. Quartz, calcite, and fluorite are enriched in As, Sb, Li, Sr, W, in which As and Sb inherit the characteristics of ore-forming fluids. Metallogenic element Sb has good correlation with magmatic elements such as Bi, W, Mo, Co, Ni, etc., indicating that metallogenesis is related to magmatic activity. Calcite and fluorite generally show MREE enrichment, and calcite have significant positive Eu anomalies, suggesting the ore-forming fluids is enriched in MREE and in a relatively acidic and reducing state during mineral precipitation. The δD_{V-SMOW} , $\delta^{18}O_{V-SMOW}$, and $\delta^{13}C_{V-PDB}$ of quartz range from -76% to -55.7% (mean value -64.9%), 16.5% to 24.5\% (mean value 21.1‰), and -14.3‰ to -7.0‰ (mean value -10.9‰), respectively. The $\delta^{34}S_{v-CDT}$ values of antimonite are -0.4%, -0.6%, and 1.9%. The $\delta^{13}C_{V-PDB}$ and $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ of calcite range from -6.5% to -2.5%(mean value -4.5%) and 16.2% to 22.4% (mean value 18.7%), respectively. Comprehensive analyzed the results of C, H, O, and S isotopes from this paper and collection, indicating that the ore-forming fluid mainly originate from magmatic fluid, with the addition of part of formation water and metamorphic water. Combined with regional geophysical and chronological data, it is believed that the mineralization of Carlin-type gold deposits in southwestern Guizhou may be closely related to the deep concealed rock mass, but has no direct genetic relationship with the basic—ultrabasic magmatic rocks exposed in the region.

Keywords: stable isotope; trace element; source of ore-forming fluid; Carlin-type gold deposit; Nibao gold

deposit

Acknowledgements: Thanks for the support from Huang Liping and Nie Rong. In addition, we would like to express our deep gratitude to two reviewers for their valuable revision suggestions. This study is supported by the Growth Project of Young Scientific and Technological Talents in Colleges and Universities in Guizhou province (No. Qian Jiao He KY Zi [2022]294), the General basic research project of the Science and Technology Foundation of Guizhou province (No. Qian Ke He-ZK [2021]203); the Science and Technology Foundation of Guizhou province (No. Qian Ke He Ping Tai Ren Cai CXTD [2021]007); the Platform talent project of Guizhou Provincial Department of Science and Technology (No. [2018]5778-04); National Natural Science Foundation of China (Nos. U1812405, 41802027, 41962008)

First author: LI Songtao, male, born in 1987, Ph. D., associate professor, mainly engaged in metallogenic regularity and prospecting prediction of Carlin-type gold deposits; Email: lisongtaozgh@163.com.

Corresponding author: LIU Jianzhong, male, born in 1966, researcher, mainly engaged in gold and phosphate mineralization and prospecting; Email: 2585364825@qq.com.

 Manuscript received on: 2021-08-30; Accepted on: 2022-02-08; Network published on: 2022-02-20

 Doi: 10.16509/j.georeview. 2022.02.015
 Edited by: ZHANG Yuxu