

文章编号: 1000-4734(2022)03-0315-14

会泽超大型铅锌矿床“矿石—接触带—围岩”白云石微区原位地球化学特征及其指示意义

谭茂^{1,2}, 吴鹏^{1,2*}, 韩润生^{1,2}, 张艳^{1,2}, 黄智龙³, 杨航^{1,2}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 有色金属矿产地质调查中心 西南地质调查所, 云南 昆明 650093;
3. 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)

摘要: 会泽铅锌矿床位于扬子地块西南缘, 是川滇黔碳酸盐岩型铅锌成矿域规模最大的铅锌矿床。利用扫描电镜、电子探针和 LA-ICP-MS 原位分析技术, 分别对“矿石-接触带-围岩”3 个带中的白云石进行主量、微量元素对比分析。结果显示, 矿石→接触带→围岩, 白云石中的 CaO 和 MgO 含量逐渐升高而 FeO 和 MnO 含量逐渐降低。同时, Mn、Fe、Ga、Sr、In、Sn、V 等微量元素含量依次降低, 指示流体演化过程中与白云石发生水/岩相互作用, 并且越靠近矿体, 水/岩相互作用越强烈, 流体中的 Mn、Fe、Ga、Sr、In、Sn、V 等元素替代白云石中的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺, 迁入粗晶白云石中参与沉淀。矿石中的白云石 Cu、Zn、Ag、Cd 等成矿元素含量远高于接触带和围岩中的白云石, 表明靠近矿体的白云岩发生强烈的水/岩相互作用, 成矿元素迅速进入矿石中的白云石而富集。矿石→接触带→围岩中白云石的稀土元素含量逐渐升高, 并且 3 个带中均表现出 Eu、Ce 负异常, 异常程度逐渐减弱, 与白云石 CaO 含量呈现规律一致, 指示水/岩相互作用过程中, 稀土元素随白云石中 Ca 含量的变化而变化。综合研究表明, 成矿流体的相对演化方向为矿石→接触带→围岩, 流体性质从碱性向中性、弱酸性演化, 水/岩相互作用强度从矿石→接触带→围岩逐渐减弱, 导致 3 个带中的白云石主量、微量和稀土元素呈现规律性变化, 成为重要的找矿指示标志, 白云石的主、微量元素不仅能反映矿床形成的物理化学条件, 还可以反映水/岩相互作用过程。

关键词: 白云石; 电子探针; LA-ICP-MS 原位微量; 会泽铅锌矿床

中图分类号: P574; P595

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.042

第一作者: 谭茂, 女, 1995 年生, 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: 791027590@qq.com

Geochemical characteristics of in-situ micro-analyzed dolomites in "ore-contact zone-wall rock" of the Huize super-large lead-zinc deposit and their indicative significances

TAN Mao^{1,2}, WU Peng^{1,2*}, HAN Run-sheng^{1,2}, ZHANG Yan^{1,2}, HUANG Zhi-long³, YANG Hang^{1,2}

(1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Southwest Institute of Geological Survey, Geological Survey Center for Non-ferrous Metals Resources, Kunming 650093, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The Huize Pb-Zn deposit, located in the southwest margin of the Yangtze block, is the largest Pb-Zn deposit in the Sichuan—Yunnan—Guizhou carbonate-hosted Pb-Zn metallogenic domain. By using scanning electron microscope, electron probe and LA-ICP-MS in-situ analytical methods, the major and trace elements of dolomites in the three zones of

收稿日期: 2021-08-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41102049); 云南省矿产资源预测评价工程实验室 (2010); 云南省地质过程与矿产资源创新团队 (2012)

* 通讯作者, E-mail: wupeng8104@163.com

"ore-contact zone-wall rock" have been comparatively analyzed. The results show that the contents of CaO and MgO of dolomites in respective zones varying from the ore to contact zone and then to wall rocks increased gradually, while their contents of FeO and MnO decreased gradually. Similarly, their contents of trace elements such as Mn, Fe, Ga, Sr, In, Sn, and V subsequently decreased. These indicate that the water-rock interaction occurred between fluid and dolomite in the process of fluid evolution, and the closer to ore body, the stronger the water-rock interaction in form of substitution of Ca^{2+} and Mg^{2+} in original dolomite by ions of trace elements including Mn, Fe, Ga, Sr, In, Sn, and V in the fluid, to have formed the coarse-grained dolomites for precipitation in zones close to the orebody. The contents of Cu, Zn, Ag, Cd and other ore-forming elements in dolomites of ores are much higher than those in dolomites of the contact zone and wall rock, indicating that dolomites near to the ore body were strongly interacted by the hydrothermal fluid, resulting in the enrichment of ore-forming elements in the interacted dolomite in ores due to the quick ion substitution of Ca and Mg by ore-forming elements. The REE contents of dolomites in various zones varying from the ore to contact zone, then to wall rock are gradually increased, with all negative anomalies of Eu and Ce, and their anomaly degrees are gradually weakened. These are consistent with the variation of CaO contents of dolomites. Thus, it is indicated that the REE contents of dolomites are correspondingly changed with the change of Ca contents in dolomites in the process of water/rock interaction. The comprehensive research shows that the relative evolution degrees of the ore-forming fluid are gradually decreased, the fluid properties are evolved from alkalinity to neutral and weak acidity, and the water/rock interaction intensities are gradually weakened from the orebody to the contact zone then to the wall rock, resulting in that the regular changes of contents of major and trace elements and rare earth elements in respective dolomites in the three zones can be important indicators for mineral prospecting. The characteristics of major and trace elements of hydrothermal dolomites can not only reflect the physical and chemical conditions of the deposit formation, but also reflect the water/rock interaction process.

Keywords: dolomite; electron probe; LA-ICP-MS in-situ analysis of trace elements; Huize lead-zinc deposit

会泽铅锌矿床累计探明的铅锌金属储量超过 500 万吨^[1], 是川滇黔铅锌矿集区超大型铅锌矿床。前人对该矿床的研究主要包括矿床地质特征、成矿流体和物质来源、成矿时代、矿床成因等方面^[1-16]。粗晶白云岩是铅锌矿体最主要的赋矿围岩, 通常与热液活动有关^[17]。前人对该类白云岩的研究主要集中在宏观蚀变分带和岩石地球化学等方面^[2,6,13,18-20], 而对微区尺度下白云石中元素的迁移变化过程研究得还较少, 特别是矿石→接触带→围岩中的对比研究能进一步精细刻画成矿过程。为此, 本文利用扫描电镜、电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微区原位分析手段, 精细揭示会泽铅锌矿床矿石→接触带→围岩分带中白云石的显微结构及主、微量元素变化过程, 旨在查明水/岩相互作用过程中成分和物理化学条件的变化, 为深入理解该矿床成矿作用提供重要依据。

1 地质概况

川滇黔铅锌矿集区位于扬子板块西南缘, 已发现铅锌矿床(点)400 余处, 是以碳酸盐岩为容矿围岩的后生热液铅锌矿床^[2,6,21-24]。区域上的矿床受构造控制明显, 展布于南北向小江深断裂、北东向弥勒一师宗深断裂带及北西向紫云一垭都深断裂带所围成的“三角区”内(图 1)^[2,11,25-27], NS 向、NE 向和 NW 向深大断裂不仅控制铅锌矿床的展布, 还控制岩相分布, 尤其是研究区内赋矿的碳酸盐岩^[28]。

会泽铅锌矿床出露的地层包括震旦系、寒武系、泥盆系、石炭系、二叠系, 矿体主要赋存于下石炭统摆佐组灰白色厚层状白云岩中。矿区出露的火山岩仅见二叠系峨眉山玄武岩。矿床位于小江深大断裂带和昭通一曲靖隐伏深断裂间的 NE 向金牛厂—厂断裂构造带上, 主要受 NE 向矿山厂断裂、麒麟厂断裂和银厂坡断裂控制, 3 条断裂均为压扭性逆断层, 组成三重叠瓦状构造^[4], 分别控制矿山厂、麒麟厂、银厂坡 3 个矿段(图 2)。该矿床矿石矿物主要有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿, 脉石矿物主要有白云石、铁白云石、方解石等。矿石构造主要为块状、脉状、网脉状、浸染状, 矿石结构主要为自形-他形粒状结构、环带结构、交代结构、包含结构。

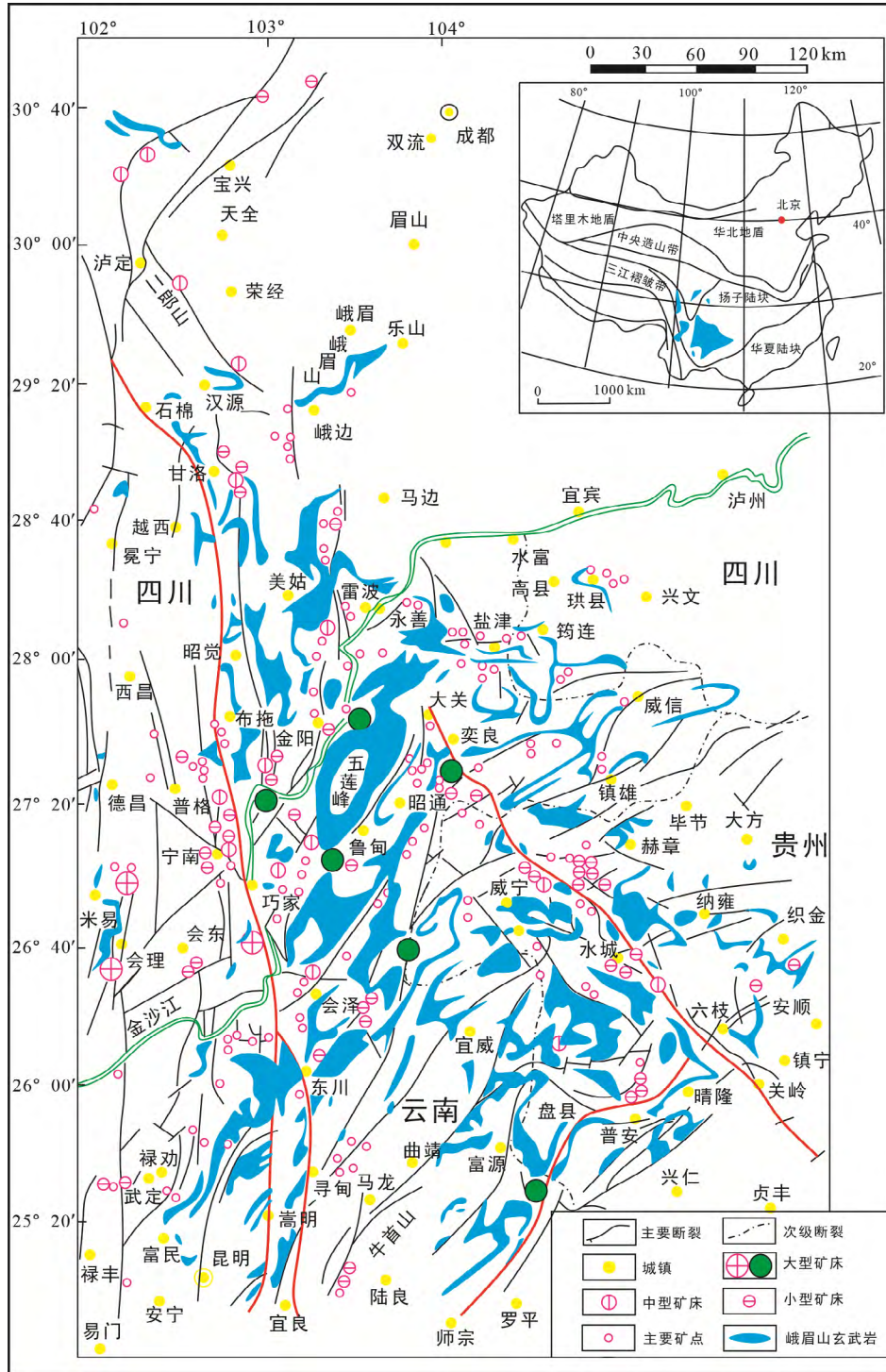


图1 川滇黔接壤区主要构造分布图 (据文献[26]修改)

Fig. 1. Distribution map for main structures in the conjunction area of Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces.

2 样品及测试方法

本次采集的样品集中在井下 1199~1404 m 中段, 样品采样位置及特征见表 1。选取矿石与围岩接触的样品, 在手标本尺度上 (5 cm×3 cm) 划分出矿石-接触带-围岩 3 个带 (图 3), 磨制探针片和激光片, 对不同带上白云岩中的白云石进行对比研究。为说明小尺度中 (矿石—接触带—围岩) 白云岩的找矿指示标志, 在 1584 m 中段另外采集了远离矿体的白云岩样品。

表 1 样品特征描述

Table 1. Description of sample characteristics

样号	采集地点	样品描述
Kb-2	1237 中段	矿石矿物有闪锌矿、方铅矿、少量黄铁矿，闪锌矿有黑褐色、棕色、红棕色 3 类，黑褐色闪锌矿块状产出，棕色和红棕色闪锌矿呈脉状产出，其中棕色闪锌矿较多，方铅矿呈灰黑色不规则细脉状，沿闪锌矿裂隙断续产出，与棕色闪锌矿密切共生，围岩与铅锌矿体接触界线明显，细粒团状或星点状黄铁矿沿界线产出；围岩为灰白色白云岩，主要为白云石和方解石，灰白色的白云石呈块状产出，部分呈不规则团斑状分布于闪锌矿内，与闪锌矿界线明显。
Ql-8	1237 中段	矿石矿物主要为黑褐色闪锌矿、棕色闪锌矿和红棕色闪锌矿，其中棕色闪锌矿多。矿体与围岩接触界线明显，围岩中主要为白云石，灰白色的白云石呈块状产出，部分呈不规则团斑状分布于闪锌矿内，与闪锌矿界线明显。
Kb-3	1199 中段	矿石矿物有闪锌矿，少量方铅矿和黄铁矿，闪锌矿分为棕色和红棕色两类，棕色闪锌矿呈粗粒块状产出，红棕色闪锌矿呈中-粗粒脉状产出，围岩与矿体接触界线明显，围岩为灰白色白云岩，主要为白云石，灰白色的白云石呈块状产出，部分呈不规则团斑状分布于闪锌矿内，与闪锌矿界线明显。
Kb-4	1199 中段	矿石矿物主要有闪锌矿、少量方铅矿和黄铁矿，脉石矿物主要为白云石。闪锌矿呈红棕色中-细粒网脉状，黄铁矿呈星点状产于围岩或与矿石的接触部位。
Kb-zk	1249 中段	矿石矿物主要有黑褐色闪锌矿、棕色闪锌矿、红棕色闪锌矿和方铅矿，其中棕色闪锌矿较多，脉石矿物为白云石和方解石，矿体与围岩接触界线明显，其中闪锌矿-白云石接触带氧化，块状闪锌矿被完全氧化为浸染状，少量细粒白云石分布其中。

分别对矿石→接触带→围岩中白云石进行扫描电镜和电子探针测试，包括形貌观察和能谱、波普分析。扫描电镜和电子探针分析均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，扫描电镜为日本电子生产的 JSM-7800F

型场发射扫描电子显微镜，电子探针仪器型号为 EPMA-1600 型（日本岛津公司）。测试条件为：加速电压 15 kV，电流 20 nA，电子束斑直径 5 μm，束斑直径 10 μm，所得数据的分析误差小于 5%。远离矿体的白云岩（未矿化）ICP-MS 微量元素分析在西北有色地质研究院测试中心完成。

分别对 3 个带中的白云石进行原位微量分析，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 LA-ICP-MS 上完成，所使用的仪器为 GeoLasPro 193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统和 Agilent

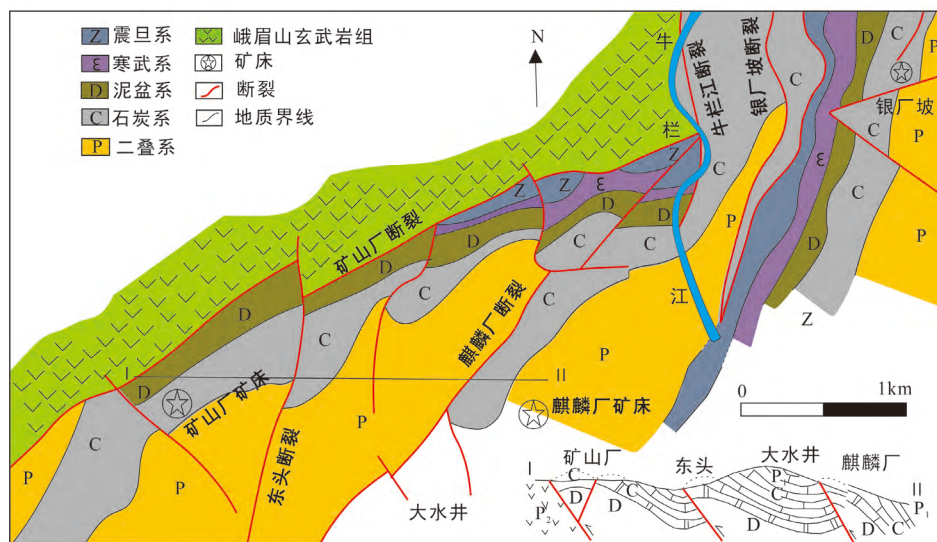


图 2 会泽矿区地质图（据文献[21]修改）

Fig. 2. Geological map for the Huize mine.

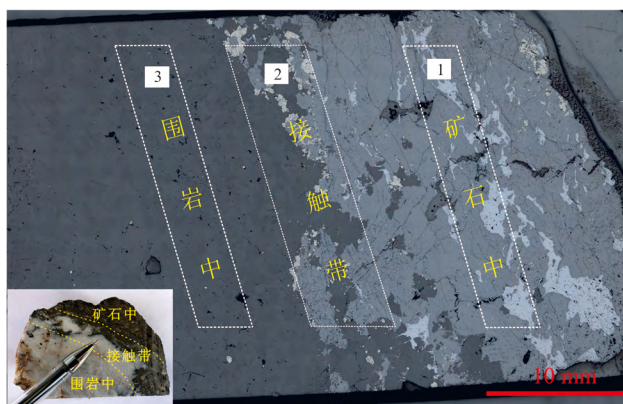


图 3 手标本尺度分带特征图

Fig. 3. Zonation feature of a sample at hand specimen scale..

7700x 电感耦合等离子体质谱仪。用 MACS-3 作为质控外样、NIST SRM 612 作为校正外标、电子探针测定的 CaO 换算得 ^{42}Ca 作为内标校正, 频率为 5 Hz, 束斑为 44 μm 。单次测量时间为 60 s, 背景测量时间为 18 s, 每完成 15 个点的分析就加测一次标样。根据标样测试值, 本次测试多数元素的分析误差小于 10%, 数据用 ICPMSDataCal 软件处理^[29]。

3 微区分带中的白云石特征

手标本中见灰白色白云岩与铅锌矿石接触界线明显 (图 4a~c), 其中白云岩中主要由白云石组成。镜下可见矿石

→接触带→围岩中白云石, 均呈不等

粒结构 (粒度 0.5~

1.5 mm), 重结晶现象明显, 矿物晶形完整, 具他形鞍状, 晶

内微裂隙、溶孔, 独特的尖顶、曲面接

触, 不规则晶边 (图 4d~f)。通过扫描电

镜能谱分析, 因 Fe、

Mn 元素的参与, 不同带上的白云石、锰

白云石和铁白云石颜色上呈现灰黑—

灰白—亮灰的区别, 且具有明显的交代

结构。矿石中锰白云石和铁白云石含量

多, 并且差异较大。

3 种不同颜色的白云石交错出现, 呈不规

则交代网格状结构 (图 4g)。接触带上

呈现 3 种不同颜色白云石交替出现的带状

分布特征 (图 4h), 指示流体演化的过程。

部分接触带上的白云石沿矿石边缘形成反

应边结构。在围岩中主要为灰黑色的白

云石, 部分铁-锰白云石沿缝隙呈脉状产

出 (图 4i)。根据上述微区特征分析, 矿石

→接触带→围岩中白云石可能为同一流

体演化形成, 是重结晶/交代成因所形

成。

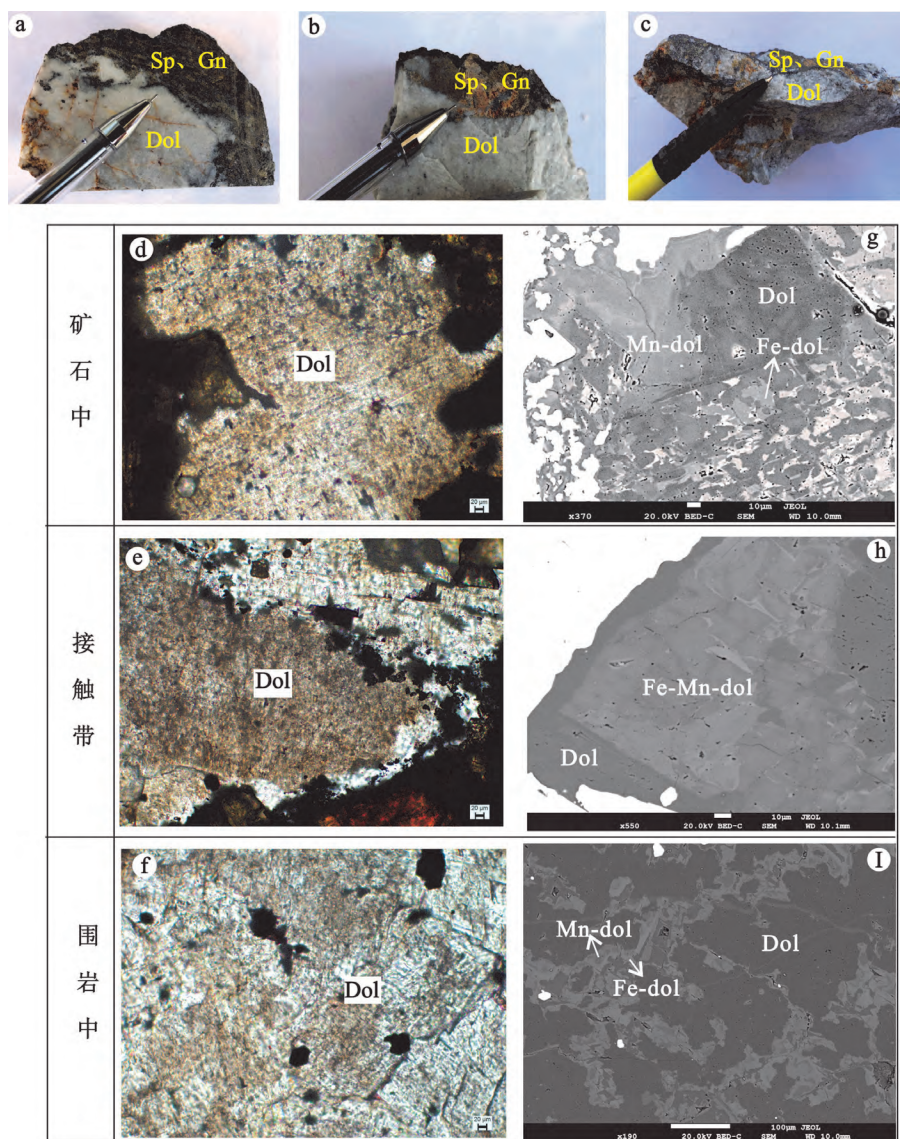


图 4 会泽铅锌矿床白云岩手标本照片及矿石→接触带→围岩白云石镜下照片

Fig. 4. Photos and micrographs for hand specimens of dolomite in the orebody, contact zone, and wallrocks in the Huize Pb-Zn deposit.

呈现 3 种不同颜色白云石交替出现的带状分布特征 (图 4h), 指示流体演化的过程。部分接触带上的白云石沿矿石边缘形成反应边结构。在围岩中主要为灰黑色的白云石, 部分铁-锰白云石沿缝隙呈脉状产出 (图 4i)。根据上述微区特征分析, 矿石→接触带→围岩中白云石可能为同一流体演化形成, 是重结晶/交代成因所形成。

4 白云石地球化学测试结果

4.1 电子探针主量元素特征

手标本尺度上矿石→接触带→围岩中白云石电子探针主量元素测试结果见表 2。

矿石中白云石: $w(\text{CaO})$ 为 28.25%~31.14%, $w(\text{MgO})$ 为 12.42%~21.74%, $w(\text{FeO})$ 为 0.08%~13.40%, $w(\text{MnO})$ 为 0.15%~1.76%; 接触带中白云石: $w(\text{CaO})$ 为 28.97%~31.17%, $w(\text{MgO})$ 为 13.87%~22.35%, $w(\text{FeO})$ 为 0.003%~10.19%, $w(\text{MnO})$ 为 0.002%~1.76%; 围岩中白云石: $w(\text{CaO})$ 为 29.00%~31.17%, $w(\text{MgO})$ 为 13.62%~22.28%, $w(\text{FeO})$ 为 0.003%~10.92%, $w(\text{MnO})$ 为 0.002%~1.80%。

总体表现出矿石→接触带→围岩中白云石的 CaO、MgO 含量依次递增, 而 FeO、MnO 含量依次递减, 与前人研究的宏观蚀变带上的白云石特征一致^[19]。这些特征说明矿石→接触带→围岩中白云石受到不同程度的水/岩相互作用影响, Ca、Mg、Fe、Mn 等元素经历不同程度的活化迁移。其他主量元素含量变化不明显。

表 2 会泽铅锌矿床矿石→接触带→围岩中白云石主量元素表 ($w_B/\%$)

Table 2. A table of major elements contents for dolomites in zones of the ore, contact zone, and wall rock in the Huize lead-zinc deposit ($w_B/\%$)

样品号	位置	CaO	MgO	FeO	MnO	BaO	Na ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	CO ₂	Total
kb-2	矿石中	28.86	18.18	4.687	0.756	-	0.032	0.014	-	47.68	100.21
		28.67	18.60	4.062	0.513	-	-	-	0.006	47.68	99.52
		28.67	18.52	4.129	0.782	0.007	-	0.015	-	47.68	99.80
		28.85	17.17	5.514	0.693	0.012	-	0.023	-	47.68	99.94
		29.07	18.91	3.993	0.714	-	0.027	0.019	0.01	47.68	100.42
	接触带	28.99	19.44	1.025	1.245	-	0.008	-	0.002	47.68	98.39
		29.49	19.98	0.982	1.467	0.018	-	-	-	47.68	99.62
		29.62	19.56	1.827	1.321	0.007	0.027	0.034	0.032	47.68	100.10
		29.55	19.49	1.330	1.369	0.015	0.023	0.038	-	47.68	99.49
		29.73	20.84	0.891	1.336	0.029	-	0.024	0.027	47.68	100.56
	围岩中	29.77	20.41	0.954	1.289	0.04	0.019	-	-	47.68	100.15
		30.70	22.00	0.122	0.031	0.002	0.03	0.061	-	47.68	100.63
		29.35	22.28	0.047	0.030	-	0.004	0.068	-	47.68	99.46
		30.67	21.90	0.323	0.087	0.046	-	0.056	0.007	47.68	100.77
		30.87	22.12	0.083	0.015	-	0.026	0.014	-	47.68	100.81
ql-8	矿石中	28.81	12.77	13.403	1.755	0.023	0.057	0.044	0.013	47.68	104.56
		28.43	12.61	12.842	1.576	-	0.013	0.031	-	47.68	103.19
		29.01	12.42	13.352	1.513	-	0.04	0.019	0.001	47.68	104.04
		29.03	12.95	12.496	1.747	-	-	0.026	0.002	47.68	103.93
		28.67	12.90	12.064	1.556	-	0.039	-	0.013	47.68	102.92
	接触带	29.73	21.62	0.135	0.295	-	0.03	-	0.035	47.68	99.52
		30.34	21.98	0.057	0.252	0.003	-	0.075	0.023	47.68	100.42
		28.97	13.87	10.192	1.709	0.007	0.021	0.077	0.059	47.68	102.59
		29.09	14.74	8.828	1.764	-	-	0.031	0	47.68	102.13
		30.30	21.47	0.177	0.879	-	0.023	0.008	0.018	47.68	100.55
	围岩中	29.42	21.07	0.732	0.605	-	-	0.06	0.018	47.68	99.59
		29.00	13.77	10.919	1.653	0.005	0.017	0.011	-	47.68	103.05
		29.21	14.87	9.326	1.683	0.046	0.017	0.043	-	47.68	102.88
		31.03	22.08	0.160	0.010	-	-	0.083	0.079	47.68	101.12
		29.22	14.91	9.202	1.624	-	-	0.015	-	47.68	102.65
29.01	13.62	10.660	1.796	0.013	-	-	0.023	47.68	102.80		
30.38	22.17	0.063	0.003	0.018	-	0.024	0.001	47.68	100.34		

续表 2

样品号	位置	CaO	MgO	FeO	MnO	BaO	Na ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	CO ₂	Total
kb-3	矿石中	29.30	19.36	2.529	1.722	-	0.051	0.057	0.005	47.68	100.70
		31.14	20.93	0.150	0.178	0.017	-	-	0.016	47.68	100.11
		29.66	20.25	0.125	0.176	0.02	0.082	0.005	-	47.68	97.99
		30.20	21.34	0.168	0.146	-	-	0.031	-	47.68	99.57
		30.70	21.21	0.133	0.150	-	0.015	0.019	0.018	47.68	99.92
	接触带	30.26	21.17	0.032	0.163	0.007	0.019	0.037	-	47.68	99.37
		30.84	21.83	0.014	0.151	-	0.015	0.005	0.032	47.68	100.56
		30.09	21.97	0.029	0.139	-	-	0.046	0.033	47.68	99.99
		30.81	21.54	0.023	0.134	-	-	-	0.018	47.68	100.21
		30.84	21.81	0.017	0.154	-	-	0.028	0.023	47.68	100.55
kb-4	矿石中	30.63	21.91	0.022	0.168	0.013	0.041	-	0.007	47.68	100.47
		30.69	21.61	0.022	0.176	-	-	-	0.027	47.68	100.20
		30.62	22.35	0.021	0.157	0.067	-	0.048	-	47.68	100.94
		29.34	19.45	2.420	1.379	-	-	0.016	0.01	47.68	100.29
		29.38	20.80	0.915	1.249	0.037	-	0.015	-	47.68	100.07
	接触带	29.68	21.74	0.391	1.089	-	-	0.023	-	47.68	100.61
		28.25	21.52	0.083	0.215	-	0.033	0	-	47.68	97.78
		29.99	21.44	0.240	0.829	-	0.026	0	0.006	47.68	100.21
		31.17	22.16	0.003	0.002	0.017	0.011	0.045	0.002	47.68	101.09
		29.82	22.26	0.030	0.471	-	0.045	0.037	-	47.68	100.34
围岩中	30.71	21.85	0.016	0.005	-	-	0.072	0.006	47.68	100.34	
	29.55	19.45	0.007	0.310	-	0.064	0.012	0.018	47.68	97.10	
	30.70	22.18	0.004	0.010	0.003	-	0.005	-	47.68	100.58	
	30.83	21.88	0.016	0.035	-	0.067	-	0.032	47.68	100.54	
	30.64	21.98	0.009	0.179	0.025	-	0.042	0.013	47.68	100.57	
		31.17	22.16	0.003	0.002	0.017	0.011	0.045	0.002	47.68	101.09

注: “-” 为低于检测限值.

4.2 LA-ICP-MS 微量元素特征

从表 3 可见, 3 个不同带的白云石均主要富集 Mn、Fe、Zn 且变化范围大, Co、Ni、Cu、Ga、Ge、Ag、In、Sb、Sn、Cr 元素含量相对较低。

矿石中白云石: $w(\text{Mn})$ 为 $93.3 \times 10^{-6} \sim 13390 \times 10^{-6}$, 均值为 5762×10^{-6} , $w(\text{Fe})$ 为 $143.5 \times 10^{-6} \sim 82182 \times 10^{-6}$, 均值为 17839×10^{-6} , $w(\text{Zn})$ 为 $8.67 \times 10^{-6} \sim 88442 \times 10^{-6}$, 均值为 8959×10^{-6} , Sr、Cd、V 元素含量相对较高。 $w(\text{Sr})$ 为 $25.3 \times 10^{-6} \sim 119 \times 10^{-6}$, 均值为 82.7×10^{-6} , $w(\text{Cd})$ 为 $0.04 \times 10^{-6} \sim 165 \times 10^{-6}$, 均值为 14.57×10^{-6} , $w(\text{V})$ 为 $0.22 \times 10^{-6} \sim 88.9 \times 10^{-6}$, 均值为 16.9×10^{-6} 。

接触带白云石: $w(\text{Mn})$ 为 $64.8 \times 10^{-6} \sim 13523 \times 10^{-6}$, 均值为 3144×10^{-6} , $w(\text{Fe})$ 为 $65.9 \times 10^{-6} \sim 176740 \times 10^{-6}$, 均值为 12932×10^{-6} , $w(\text{Zn})$ 为 $1.05 \times 10^{-6} \sim 3161 \times 10^{-6}$, 均值为 258×10^{-6} , As、Sr 元素含量较高。 $w(\text{As})$ 为 $0.04 \times 10^{-6} \sim 2238 \times 10^{-6}$, 均值为 51.6×10^{-6} , $w(\text{Sr})$ 为 $24.1 \times 10^{-6} \sim 125 \times 10^{-6}$, 均值为 73.6×10^{-6} 。

围岩中白云石: $w(\text{Mn})$ 为 $47.5 \times 10^{-6} \sim 11493 \times 10^{-6}$, 均值为 1970×10^{-6} , $w(\text{Fe})$ 为 $183 \times 10^{-6} \sim 56336 \times 10^{-6}$, 均值为 8785×10^{-6} , $w(\text{Zn})$ 为 $4.06 \times 10^{-6} \sim 1441 \times 10^{-6}$, 均值为 102×10^{-6} , As、Sr 元素含量较高。 $w(\text{As})$ 为 $0.03 \times 10^{-6} \sim 104 \times 10^{-6}$, 均值为 5.29×10^{-6} , $w(\text{Sr})$ 为 $31.4 \times 10^{-6} \sim 103 \times 10^{-6}$, 均值为 55.93×10^{-6} 。

矿石→接触带→围岩中白云石总体表现出 Mn、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Ag、Cd、In、V 等微量元素含量逐渐递减, Cu、Zn、Ag、Cd 等成矿元素含量在接触带和围岩中差异不明显, 但矿石中较高。

4.3 LA-ICP-MS 稀土元素特征

矿石中的白云石 ΣREE 为 $0.57 \times 10^{-6} \sim 5.30 \times 10^{-6}$, LREE 为 $0.47 \times 10^{-6} \sim 4.15 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 1.31 \times 10^{-6}$, δEu 值为 $0.07 \sim 1.26$, δCe 值为 $0.22 \sim 1.33$; 接触带中的白云石 ΣREE 为 $0.53 \times 10^{-6} \sim 10.44 \times 10^{-6}$,

表 3 会泽铅锌矿床 LA-ICP-MS 矿石→接触带→围岩中白云石微量元素组成 ($w_B/10^{-6}$)Table 3. The LA-ICP-MS analyses of trace elements of dolomites in zones of the orebody, contact zone, and wall rock from the Huize Pb-Zn deposit ($w_B/10^{-6}$)

样品		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge
Kb-2 矿石中 (N=10)	max	11070	40906	1.75	12.7	1.13	8672	0.13	0.15
	min	6997	8593	0.03	0.19	0.04	195	0.02	0.09
	mean	8814	21171	0.70	5.39	0.34	3150	0.04	0.12
	S.D.	1163	10397	0.63	5.04	0.36	2899	0.03	0.03
Kb-2 接触带 (N=9)	max	10650	37890	0.23	1.38	10.2	994	0.09	0.23
	min	988	2675	0.02	0.14	0.02	11.2	0.01	0.02
	mean	6162	14605	0.09	0.70	1.24	143	0.03	0.15
	S.D.	3339	11396	0.06	0.41	3.35	321	0.03	0.07
Kb-2 围岩中 (N=5)	max	536	1452	0.15	0.97	0.42	26.4	0.03	0.49
	min	94.4	377	0.06	0.45	0.04	5.69	0.01	0.12
	mean	351	714	0.09	0.74	0.18	18.2	0.02	0.27
	S.D.	191	431	0.03	0.20	0.21	8.14	0.01	0.19
Ql-8 矿石中 (N=12)	max	13390	82182	0.17	0.91	23.8	88442	9.16	1.11
	min	93.2	629	0.04	0.07	0.02	8.67	0.01	-
	mean	5624	23949	0.09	0.41	2.52	9258	0.97	-
	S.D.	4490	27681	0.04	0.22	7.05	26392	2.72	-
Ql-8 接触带 (N=16)	max	13524	176741	1.99	12.9	16.5	185	0.32	1.20
	min	103	555	0.02	0.01	0.01	8.91	0.01	0.01
	mean	6329	39998	0.20	1.35	1.72	45.3	0.06	0.29
	S.D.	5333	47141	0.52	3.48	4.56	43.4	0.08	0.35
Ql-8 围岩中 (N=8)	max	11493	56336	0.20	0.77	0.77	57.9	0.62	0.50
	min	900	5077	0.04	0.36	0.02	17.1	0.01	0.06
	mean	5120	24079	0.11	0.53	0.22	32.8	0.18	0.27
	S.D.	3909	17643	0.05	0.14	0.27	14.2	0.21	0.14
Kb-3 矿石中 (N=3)	max	2125	3391	1.08	17.6	6.48	49693	0.08	0.25
	min	771	424	0.09	0.80	0.05	606	0.03	0.22
	mean	1369	1950	0.49	6.65	2.23	17922	0.05	0.24
	S.D.	691	1486	0.52	9.53	3.68	27552	0.03	0.02
Kb-3 接触带 (N=13)	max	6488	10618	0.14	0.94	0.53	24.7	0.06	0.33
	min	64.7	65.9	0.01	0.02	0.00	1.05	-	0.01
	mean	1310	1489	0.06	0.34	0.11	7.84	-	0.20
	S.D.	1620	2868	0.05	0.29	0.17	6.81	-	0.11
Kb-3 围岩中 (N=5)	max	1140	1832	0.10	0.83	0.04	13.7	0.04	0.19
	min	152	345	0.05	0.33	-	4.06	0.01	0.04
	mean	380	749	0.07	0.58	-	6.55	0.02	0.10
	S.D.	426	613	0.02	0.23	-	4.06	0.01	0.08
Kb-4 矿石中 (N=3)	max	1080	258	0.07	0.43	1.46	47838	0.07	0.41
	min	117	144	0.01	0.38	0.11	34.5	0.02	0.24
	mean	483	213	0.03	0.41	0.64	18264	0.04	0.34
	S.D.	522	60.9	0.03	0.03	0.72	25842	0.03	0.09
Kb-4 接触带 (N=11)	max	3079	644	0.12	0.69	0.19	11.8	0.04	0.44
	min	540	212	0.02	-	0.05	1.42	-	0.04
	mean	1432	399	0.05	-	0.08	6.85	-	0.20
	S.D.	872	130	0.03	-	0.05	3.01	-	0.14
Kb-zk 接触带 (N=10)	max	401	10306	0.28	2.42	0.28	3161	0.13	2.25
	min	89.9	462	0.03	0.63	0.05	115	0.01	0.11
	mean	238	2195	0.07	1.02	0.11	1188	0.03	0.65
	S.D.	122	2975	0.08	0.55	0.07	1225	0.04	0.68
Kb-zk 围岩中 (N=5)	max	252	817	0.04	0.69	0.23	1441	0.01	0.27
	min	47.5	183	0.02	0.45	0.06	4.35	-	0.01
	mean	140	423	0.03	0.55	0.15	391	-	0.10
	S.D.	83.3	287	0.01	0.09	0.08	604	-	0.14

续表 3

样品		As	Sr	Ag	Cd	In	Sn	Sb	V	Cr
Kb-2 矿石中 (N=10)	max	15.0	109	0.23	18.2	0.008	0.76	0.60	83.9	8.33
	min	0.09	67.7	0.01	0.32	0.001	0.07	0.02	7.84	1.24
	mean	1.77	91.1	0.10	2.89	0.005	0.35	0.17	31.1	3.44
	S.D.	4.65	12.4	0.10	5.45	0.002	0.26	0.18	26.0	2.53
Kb-2 接触带 (N=9)	max	8.43	106	35.1	1.25	0.007	0.68	32.2	15.1	29.5
	min	0.14	29.2	-	0.05	0.001	0.15	-	0.78	1.58
	mean	1.25	79.9	-	0.29	0.005	0.35	-	6.80	7.36
	S.D.	2.70	29.1	-	0.37	0.002	0.18	-	4.88	9.02
Kb-2 围岩中 (N=5)	max	2.88	38.7	0.03	0.31	0.005	0.27	0.03	0.72	2.31
	min	0.04	31.4	0.01	0.20	-	0.12	0.00	0.24	1.27
	mean	0.70	35.3	0.02	0.25	-	0.18	0.01	0.47	1.94
	S.D.	1.22	2.58	0.01	0.04	-	0.06	0.01	0.20	0.40
Q1-8 矿石中 (N=12)	max	58.3	119	6.37	165	0.512	8.54	5.88	4.78	4.56
	min	0.21	54.9	-	0.04	0.001	0.04	0.01	0.22	0.22
	mean	11.4	87.5	-	17.5	0.063	1.00	0.69	2.70	2.16
	S.D.	18.3	20.9	-	49.1	0.168	2.51	1.75	1.45	1.17
Q1-8 接触带 (N=16)	max	2238	106	0.94	0.38	0.009	0.50	5.66	9.49	5.87
	min	0.10	58.5	-	0.04	0.001	0.07	0.02	0.24	0.44
	mean	181	79.6	-	0.17	0.004	0.29	0.52	3.60	2.37
	S.D.	596	14.3	-	0.10	0.003	0.13	1.54	3.29	1.57
Q1-8 围岩中 (N=8)	max	104	103	0.06	0.35	0.008	0.47	0.16	4.98	4.05
	min	0.03	60.9	0.01	0.09	0.002	0.09	-	1.16	1.14
	mean	13.6	79.0	0.03	0.22	0.004	0.27	-	2.80	2.68
	S.D.	36.7	14.7	0.02	0.09	0.002	0.14	-	1.45	0.88
Kb-3 矿石中 (N=3)	max	0.79	95.5	0.60	90.0	0.018	0.57	0.53	88.9	2.12
	min	0.69	25.3	0.00	0.32	0.003	0.43	0.02	1.60	0.78
	mean	0.74	54.9	0.25	32.7	0.010	0.52	0.27	32.4	1.44
	S.D.	0.07	36.3	0.31	49.7	0.011	0.07	0.26	49.0	0.67
Kb-3 接触带 (N=13)	max	5.49	125.4	0.19	0.29	0.012	0.51	0.24	6.40	5.23
	min	0.04	24.1	-	-	0.001	0.25	0.02	0.16	0.16
	mean	0.79	83.3	-	-	0.004	0.38	0.07	2.03	1.12
	S.D.	1.44	37.6	-	-	0.004	0.07	0.07	1.90	1.40
Kb-3 围岩中 (N=5)	max	0.69	62.1	0.01	0.34	0.001	0.51	0.06	0.95	1.55
	min	0.42	41.5	0.01	0.12	-	0.35	0.01	0.07	0.26
	mean	0.52	49.1	0.01	0.24	-	0.44	0.03	0.46	0.89
	S.D.	0.10	8.27	0.00	0.09	-	0.08	0.02	0.40	0.52
Kb-4 矿石中 (N=3)	max	0.53	82.9	8.93	61.6	0.056	0.61	0.77	0.49	1.05
	min	0.29	54.3	0.00	0.28	-	0.42	0.06	0.30	0.72
	mean	0.39	64.6	3.13	24.6	-	0.54	0.32	0.40	0.83
	S.D.	0.13	15.9	5.02	32.6	-	0.10	0.39	0.14	0.18
Kb-4 接触带 (N=11)	max	0.57	93.2	0.46	0.33	0.006	0.75	0.37	3.32	3.41
	min	0.19	50.9	-	-	0.001	0.11	0.01	0.38	0.37
	mean	0.36	73.7	-	-	0.003	0.34	0.14	1.25	1.43
	S.D.	0.14	15.6	-	-	0.002	0.22	0.10	0.87	0.82
Kb-zk 接触带 (N=10)	max	185	56.1	0.05	114	0.154	0.32	87.3	1.68	3.12
	min	0.76	35.8	-	1.49	0.002	0.12	0.08	0.12	0.53
	mean	33.3	46.9	-	27.0	0.027	0.21	12.3	1.06	1.93
	S.D.	59.5	5.34	-	35.0	0.049	0.07	26.7	0.53	1.03
Kb-zk 围岩中 (N=5)	max	4.46	51.6	0.06	5.26	0.004	0.22	0.65	2.40	4.27
	min	0.24	42.6	0.01	0.18	0.003	0.15	0.04	0.41	1.54
	mean	1.39	46.6	0.04	1.80	0.004	0.17	0.24	1.04	2.60
	S.D.	1.77	3.57	0.02	2.21	0.000	0.03	0.26	0.93	1.09

注: “-”为低于检测限值。

LREE 为 $0.32 \times 10^{-6} \sim 8.53 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.15 \times 10^{-6} \sim 1.91 \times 10^{-6}$, δEu 值为 $0.11 \sim 1.21$, δCe 值为 $0.31 \sim 7.82$; 围岩中的白云石 ΣREE 为 $1.10 \times 10^{-6} \sim 7.01 \times 10^{-6}$, LREE 为 $0.70 \times 10^{-6} \sim 6.42 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.38 \times 10^{-6} \sim 1.08 \times 10^{-6}$, δEu 值为 $0.26 \sim 0.90$, δCe 值为 $0.59 \sim 1.31$ 。

总体表现出白云石稀土元素含量较低, 轻稀土元素相对富集, 矿石 \rightarrow 接触带 \rightarrow 围岩中白云石的轻稀土元素含量呈现递增趋势(图 5), 3 个带中均呈现 Eu、Ce 负异常, 且异常程度依次减弱。

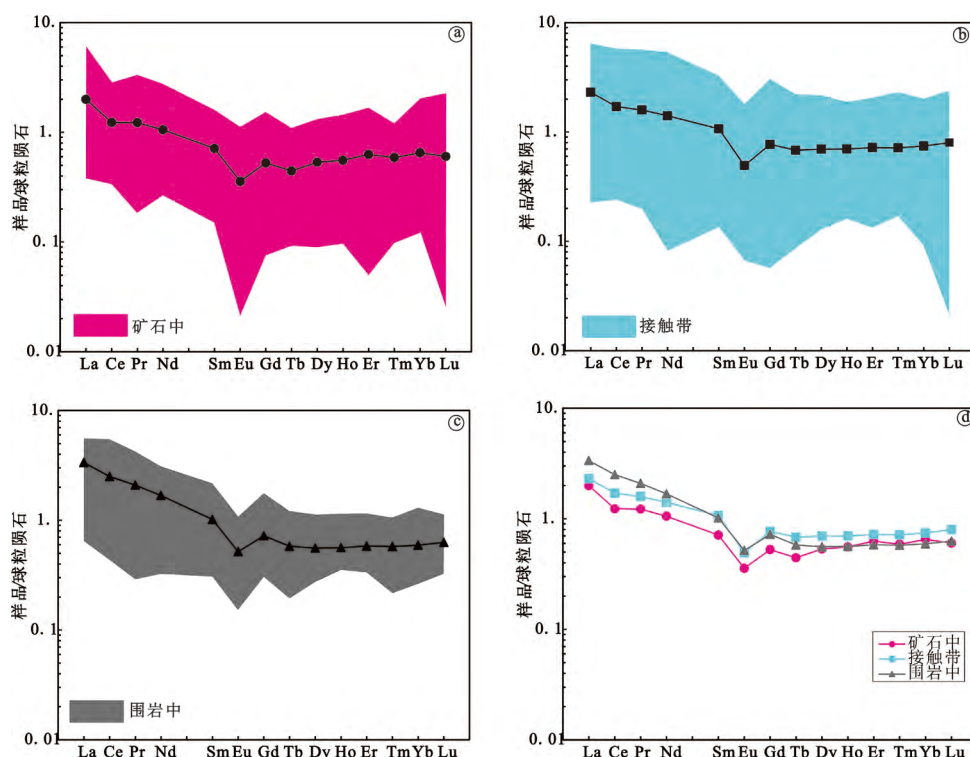


图 5 会泽铅锌矿床不同带中白云石球粒陨石标准化稀土配分曲线图(标准化值据文献[30])

Fig. 5. Chondrite-normalized REE distribution patterns for dolomites in different zones of the Huize lead-zinc deposit (chondrite values according to literature [30]).

5 远离矿体白云岩地球化学测试结果

远离矿体白云岩的主量、微量和稀土元素分析结果见表 4。主量元素主要由 CaO 和 MgO 组成, $w(\text{CaO})$ 为 $28.62\% \sim 31.41\%$, $w(\text{MgO})$ 为 $19.23\% \sim 21.75\%$ 。

微量元素含量特征: 主要富集 Cu、Zn、Sr、Cr、Pb, 其中 $w(\text{Cu})$ 为 $10.90 \times 10^{-6} \sim 26.31 \times 10^{-6}$, $w(\text{Zn})$ 为 $39.22 \times 10^{-6} \sim 89.72 \times 10^{-6}$, $w(\text{Sr})$ 为 $52.54 \times 10^{-6} \sim 129.00 \times 10^{-6}$, $w(\text{Cr})$ 为 $33.58 \times 10^{-6} \sim 57.53 \times 10^{-6}$, $w(\text{Pb})$ 为 $11.36 \times 10^{-6} \sim 102.62 \times 10^{-6}$ 。

稀土元素含量特征: REE 为 $4.69 \times 10^{-6} \sim 8.77 \times 10^{-6}$, LREE 为 $3.85 \times 10^{-6} \sim 8.31 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.82 \times 10^{-6} \sim 1.46 \times 10^{-6}$, δEu 值为 $0.92 \sim 22.80$, δCe 值为 $0.24 \sim 0.90$ 。

远离矿体白云岩的主量、微量和稀土元素特征: CaO 和 MgO 含量较低, 主要富集 Cu、Zn、Sr、Cr、Pb 等微量元素, 轻稀土元素相对富集, 与微区样品中围岩的地球化学特征相似。

6 讨论

6.1 微区分带中白云石主、微量元素变化

会泽铅锌矿床成矿以中(高)温热液“贯入”-交代为主^[26], 蚀变作用强烈是会泽型铅锌矿床的典型特征。水/岩相互作用通常会改变成矿流体的性质, 导致成矿元素沉淀, 对成矿有至关重要的作用。

表 4 会泽铅锌矿床远矿白云岩主量元素 ($w_B/\%$) 和微量、稀土元素 ($w_B/10^{-6}$) ICP-MS 分析结果

Table 4. ICP-MS analysis results of major elements and trace and rare earth elements in dolostone of Huize lead-zinc deposit.

样品	$w_B/\%$										$w_B/10^{-6}$					
	Al ₂ O ₃	CaO	TFe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	Sr
ykb-1	0.52	30.58	0.88	0.06	20.60	0.16	0.04	0.03	0.01	3.40	11.20	26.31	44.63	1.11	0.10	61.62
ykb-2	0.20	30.11	0.49	0.04	20.43	0.07	0.03	0.01	0.01	1.55	5.74	10.90	52.00	1.00	0.10	129.00
ykb-3	0.06	31.41	0.63	0.03	21.75	0.08	0.05	0.01	0.01	1.76	3.81	12.17	52.11	1.00	0.10	104.18
ykb-4	0.06	29.65	0.62	0.03	20.37	0.13	0.08	0.01	0.01	2.15	5.00	12.56	89.72	1.00	0.10	64.88
ykb-5	0.29	30.24	0.41	0.08	20.18	0.08	0.03	0.01	0.01	1.99	5.53	12.42	64.71	1.00	0.10	56.36
ykb-6	0.21	28.62	0.43	0.06	19.23	0.08	0.02	0.01	0.01	2.66	6.76	11.54	39.22	1.00	0.10	56.13
ykb-7	0.24	30.61	0.96	0.06	21.16	0.09	0.02	0.02	0.01	2.31	5.99	18.11	45.94	1.00	0.10	72.84
ykb-8	0.74	30.87	1.47	0.22	20.81	0.09	0.04	0.04	0.01	5.33	10.25	22.41	49.27	1.03	0.10	52.54

样品	$w_B/10^{-6}$														
	Ag	Cd	In	Sn	V	Cr	Pb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
ykb-1	2.00	0.06	0.05	1.18	10.00	57.53	49.50	2.19	3.65	0.38	1.67	0.32	0.10	0.35	0.10
ykb-2	2.00	0.05	0.05	1.00	10.00	39.46	55.41	1.77	1.44	1.13	0.82	0.15	1.12	0.28	0.10
ykb-3	2.00	0.05	0.05	1.01	10.00	40.42	44.00	1.00	1.00	0.39	0.67	0.10	0.83	0.12	0.10
ykb-4	2.00	0.05	0.05	1.00	10.00	37.24	54.89	1.18	1.30	0.39	0.76	0.11	0.10	0.13	0.10
ykb-5	2.00	0.06	0.05	1.00	10.00	38.79	61.15	1.68	2.19	0.57	1.36	0.22	0.10	0.23	0.10
ykb-6	2.00	0.11	0.05	1.00	10.00	43.13	29.57	1.87	3.12	0.65	1.56	0.23	0.10	0.30	0.10
ykb-7	2.00	0.08	0.05	1.00	10.00	47.71	102.62	1.06	1.45	0.40	0.83	0.15	0.10	0.15	0.10
ykb-8	2.00	0.07	0.05	2.64	10.00	33.58	11.36	1.70	2.76	0.37	1.07	0.17	0.10	0.19	0.10

样品	$w_B/10^{-6}$														
	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	LaN/YbN	δEu	δCe	
ykb-1	0.31	0.10	0.20	0.10	0.19	0.10	2.55	9.77	8.31	1.46	5.69	8.09	0.92	0.90	
ykb-2	0.11	0.10	0.10	0.10	0.17	0.10	1.00	7.50	6.44	1.06	6.07	7.54	16.30	0.24	
ykb-3	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	1.00	4.82	4.00	0.82	4.85	7.17	22.80	0.39	
ykb-4	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	1.00	4.69	3.85	0.84	4.61	8.48	2.56	0.47	
ykb-5	0.23	0.10	0.14	0.10	0.13	0.10	1.65	7.26	6.13	1.14	5.39	9.08	1.36	0.55	
ykb-6	0.26	0.10	0.15	0.10	0.13	0.10	2.03	8.77	7.53	1.24	6.08	10.36	1.18	0.69	
ykb-7	0.13	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	1.20	4.87	3.98	0.88	4.51	7.59	2.02	0.54	
ykb-8	0.14	0.10	0.11	0.10	0.15	0.10	1.12	7.16	6.17	0.99	6.24	8.02	1.72	0.82	

矿石→接触带→围岩中白云石的主、微量元素组成具有系统的差异, 可能是因为水/岩相互作用可以溶解和淋滤围岩中的沉积物质, 萃取出部分成矿物质^[31], 而成矿流体中的部分元素也会进入白云石而被消耗, 实现流体-岩石中元素的迁入和迁出。矿石→接触带→围岩中白云石的 CaO、MgO 含量依次递增而 FeO、MnO 含量递减, 微量元素如 Ga、Ge、Sr、In、Sn、V 等依次降低的趋势(图 6)。Mn、Fe 以及上述微量元素的离子半径与 Ca、Mg 离子半径相近, 容易替代白云石中的 Ca²⁺、Mg²⁺, 其矿石→接触带→围岩降低的趋势指示了富含 Mn、Fe 等元素的流体交代白云岩, 流体中的元素因不断进入白云石中而被消耗降低。越靠近矿体, 水岩相互作用越强, 上述元素进入白云石就越多, 与前文背散射图像特征一致(图 4g~i)。此外, 矿石中白云石的 Cu、Zn、Ag、Cd 元素含量明显高于接触带和围岩中白云石, 当铅锌成矿流体与白云岩反应, 生成硫化物的同时, 矿石中水/岩相互作用最强烈, 流体中 Cu、Zn、Ag、Cd 元素迅速进入矿石中的白云石而富集, 热流体中的成矿元素被大量消耗而快速降低, 随着流体向围岩演化, 剩余少量的成矿元素进入接触带和围岩中的白云石。矿石→接触带→围岩中白云石的 Co、Ni、As、Sb、Cr 元素变化不明显, 是因为这些元素的离子半径与 Ca²⁺、Mg²⁺半径差异较大, 因此在水/岩相互作用中元素迁移较少。

6.2 微区分带中稀土元素变化

碳酸盐矿物中, REE 常与 Ca²⁺发生类质同象进行交换, 因此碳酸盐矿物中通常富集 REE。稀土元素组成变化可反映成矿流体的演化规律, 被广泛用于研究水/岩相互作用过程中的物理化学条件^[32-34]。

矿石→接触带→围岩中白云石稀土元素组成呈现出递增的趋势(图5),3个带中白云石均为Eu、Ce负异常,且异常程度具有依次减弱的规律。矿石→接触带→围岩中白云石的CaO逐渐增加,REE与Ca²⁺发生类质同象交换,其交换程度也逐渐增强,致使3个带中的REE元素含量也逐渐升高,尤其是轻稀土元素含量。

Eu元素通常含有Eu³⁺和Eu²⁺离子, Eu元素的异常是温度、

pH值、氧化还原和压力等条件决定的,主要受温度影响较大^[34-36]。当温度升高时, Eu³⁺被还原为Eu²⁺,因Eu²⁺比Eu³⁺更难被吸附,通常情况下难以进入矿物中,因此在较高温的环境下, Eu元素以Eu²⁺的形式在流体中相对富集^[35,37-38], Eu²⁺进入成矿流体则表现出Eu负异常。Eu²⁺与Ca²⁺晶体化学性质相似,二者相互影响, Eu²⁺随着3个带中白云石Ca²⁺逐渐增多而变化,导致3个带中白云石的Eu含量也逐渐升高。

Ce异常由成矿流体的氧化还原性、pH和氧逸度所决定^[34], Ce元素在还原条件下呈Ce³⁺,只有在氧化条件下呈现Ce⁴⁺的状态^[39],并且当Ce³⁺氧化为Ce⁴⁺时, Ce⁴⁺因溶解度很低而优先被铁锰氢氧化物、粘土矿物或有机质吸附、沉淀^[40],致使这些沉积物中Ce呈现正异常,而成矿流体中Ce呈现负异常。强Ce负异常的流体交代白云岩,使得矿石中的白云石为强Ce负异常,随着成矿流体的演化,其中的Ce负异常的流体被不断消耗,在围岩中的白云石呈现弱Ce负异常。pH变化对Ce氧化作用的影响更明显, Ce在碱性溶液中更易氧化^[41],矿石中的白云石Ce负异常最强烈,说明其氧化作用更强,因此,矿石中流体呈碱性。手标本尺度上矿石→接触带→围岩中白云石呈现出Ce负异常,且异常程度逐渐减弱,说明三分带中的成矿流体由碱性向中性和弱酸性演化。与前人实验模拟水/岩相互作用中得出的铅锌矿体在碱性环境下最容易沉淀结果一致^[31,42]。

6.3 找矿指示标志

会泽超大型铅锌矿床成矿过程中伴随强烈的蚀变作用(水/岩相互作用),前人认为蚀变作用与铅锌成矿密切相关^[1,10,13-16,18,20,43-55]。微区样品的矿石→接触带→围岩3个带中的白云石地球化学特征存在一定差异性,并且围岩的地球化学特征与远离矿体的白云岩特征相似,反映微观与宏观的指示特征一致。综合研究,微区尺度3个带中白云石的地球化学规律为:1)矿石→接触带→围岩中白云石水/岩相互作用依次减弱;2)CaO、MgO和稀土元素含量变化为矿石中白云石<接触带白云石<围岩中白云石;3)

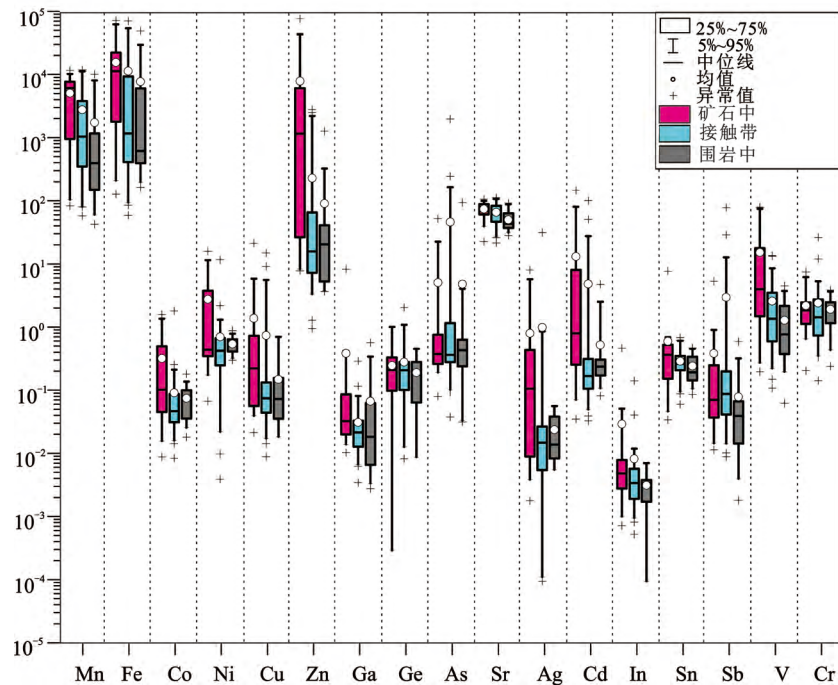


图6 会泽铅锌矿床手标本尺度矿石→接触带→围岩中白云石微量元素箱形图

Fig. 6. Box diagram of contents of trace elements for dolomites in zones of the orebody, contact zone, and wall rock in samples of the Huize lead-zinc deposit at hand specimen scale

FeO、MnO 及 Mn、Fe、Ga、Sr、In、V 等微量元素含量变化为矿石中白云石>接触带白云石>围岩中白云石; Cu、Zn、Ag、Cd 元素含量变化为矿石中白云石>>接触带白云石和围岩中白云石; 4) 成矿流体的相对演化方向为矿石→接触带→围岩, 其流体性质从碱性向中性和弱酸性演化, 越靠近矿体, 其水/岩相互作用越强烈, 从流体中获得的成矿元素含量越高。

7 结论

1) 矿石→接触带→围岩中白云石特征差异明显: 矿石中白云石呈不规则交代网格状结构; 接触带上白云石交替出现呈带状分布, 其中部分白云石沿矿石边缘形成反应边结构; 在围岩中白云石沿缝隙呈脉状产出。3 个带中白云石重结晶现象明显, 具有典型的交代结构。

2) 矿石→接触带→围岩中白云石呈现 CaO 和 MgO 含量依次升高, 而 FeO 和 MnO 及 Mn、Fe、Ga、Sr、In、Sn、V 等微量元素含量依次降低, 表明富含这些元素的流体交代白云岩, 替代白云中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 迁入白云石中。矿石中白云石的 Cu、Zn、Ag、Cd 成矿元素含量远高于接触带和围岩中的白云石, 表明靠近矿体的白云岩经历强烈的水/岩相互作用, 成矿元素迅速进入矿石中的白云石。3 个带中白云石稀土元素含量依次升高, 与主量元素 Ca 呈现规律一致, 指示稀土元素与 Ca 元素化学性质相似, 随 Ca 含量的变化而变化。微区样品中围岩的地球化学特征与远离矿体白云岩相似, 反映其微观和宏观指示性一致。

3) 成矿流体的相对演化方向为矿石→接触带→围岩, 流体性质从碱性向中性和弱酸性演化, 水/岩相互作用过程中实现元素交换, 越接近矿体的白云岩发生水/岩相互作用越强烈, 从流体中获得的成矿元素含量越高。

致谢: 扫描电镜、电子探针、白云石 LA-ICP-MS 微量元素测试得到了中国科学院地球化学研究所的帮助和支持, 在此表示感谢!

参考文献:

- [1] 韩润生, 王峰, 赵高山, 等. 滇东北矿集区昭通毛坪铅锌矿床深部找矿新进展[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 275.
- [2] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999.
- [3] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, et al. Fluid inclusions of calcite and sources of ore-forming fluids in the Huize Zn-Pb-(Ag-Ge) district, Yunnan, China[J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78: 583-591.
- [4] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, et al. Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) district, Yunnan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31:360-383.
- [5] 张长青, 毛景文, 吴锁平, 等. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 2005, 24(3): 336-348.
- [6] 黄智龙, 陈进, 刘丛强, 等. 峨眉山玄武岩与铅锌矿床成矿关系初探—以云南会泽铅锌矿床为例[J]. 矿物学报, 2001, 21(4): 681-688.
- [7] Zhou C X, Wei C S, Guo J Y, et al. The source of metals in the Qilinchang Zn-Pb deposit, Northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constraints[J]. Economic Geology, 2001, 96: 583-598.
- [8] Zhang Z L, Huang Z L, Guan T, et al. Study on the multi-sources of ore-forming materials and ore-forming fluids in the Huize lead-zinc ore deposit[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2005, 24: 243-252.
- [9] Li W B, Huang Z L, Yin M D. Isotope geochemistry of the Huize Zn-Pb ore field, Yunnan Province, Southwestern China: Implication for the sources of ore fluid and metals[J]. Geochemical society of Japan, 2007, 41:65-81.
- [10] 张艳, 韩润生, 魏平堂. 碳酸盐岩型铅锌矿床成矿流体中铅锌元素运移与沉淀机制研究综述[J]. 地质论评, 2016, 62(1): 187-201.
- [11] 张艳, 韩润生, 魏平堂, 等. 云南会泽矿山厂铅锌矿床流体包裹体特征及成矿物理化学条件[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2017, 47(3): 719-733.
- [12] 王磊, 韩润生, 张艳, 等. 云南会泽铅锌矿田硫同位素研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(6): 1248-1257.
- [13] 韩润生, 邹海俊, 胡彬, 等. 云南毛坪铅锌(银、锆)矿床流体包裹体特征及成矿流体来源[J]. 岩石学报, 2007, 23(9): 2109-2118.
- [14] 韩润生, 李波, 倪培, 等. 闪锌矿流体包裹体显微红外测温及其矿床成因意义—以云南会泽超大型富锆银铅锌矿床为例[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2016, 46(1): 91-104.
- [15] 韩润生, 吴鹏, 王峰, 等. 论热液矿床深部大比例尺“四步式”找矿方法——以川滇黔接壤区毛坪富锆铅锌矿为例[J]. 大地构造与成矿学, 2019, 43(2): 246-257.

- [16] 韩润生, 张艳, 任涛, 等. 碳酸盐岩容矿的非岩浆后生热液型铅锌矿床研究综述[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2020, 45(4): 29-40.
- [17] 李群, 包志伟. 热液白云岩的研究现状及展望[J]. 大地构造与成矿学, 2018, 42(4): 699-717.
- [18] 文德满, 韩润生, 王峰, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床 HTD 白云岩的厘定及其形成机制[J]. 岩石矿物学杂志, 2014, 33(6): 1086-1098.
- [19] 文德满, 韩润生, 吴鹏, 等. 云南会泽 HZT 型铅锌矿床蚀变白云岩特征及岩石-地球化学找矿标志[J]. 中国地质, 2014, 41(1): 235-245.
- [20] 李孜腾, 韩润生, 闫庆文. 会泽超大型富锶银铅锌矿床矿化-蚀变分带规律及构造的控制作用[J]. 中国地质, 2017, 44(2): 316-330.
- [21] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因—兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [22] 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 华南大规模低温成矿的主要科学问题[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3239-3251.
- [23] Hu R Z, Fu S L, Huang Y, et al. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: Reviews and a new geodynamic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2017, 137: 9-34.
- [24] Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, et al. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 154: 280-315.
- [25] 张长青. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT) 铅锌矿床成矿模型[D]. 北京: 中国地质科学院, 2008.
- [26] 韩润生, 胡煜昭, 王学琨, 等. 滇东北富锶银铅锌多金属矿集区矿床模型[J]. 地质学报, 2012, 86(2): 280-294.
- [27] 吴越. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的时代与机制[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [28] Zhang C Q, Wu Y, Hou L, et al. Geodynamic setting of mineralization of Mississippi Valley-type deposits in world-class Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb triangle, Southwest China: Implications from age-dating studies in the past decade and the Sm-Nd age of Jinshachang deposit[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 103: 103-114.
- [29] Chen L, Liu Y S, Hu Z C, et al. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(3/4): 283-295.
- [30] McDonough W F and Sun S S. The composition of the Earth[J]. *Chemical Geology*, 1995, 120(3/4): 223-253.
- [31] 张艳. 滇东北矿集区会泽超大型铅锌矿床流体混合成矿机制[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [32] Bau M, Romer R L, Lüders V, et al. 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.
- [33] 黄智龙, 李文博, 陈进, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. 矿床地质, 2003 (2): 199-207.
- [34] 梁峰, 毕献武, 冯彩霞, 等. 云南富乐铅锌矿床碳酸盐矿物化学特征及其对成矿作用的指示[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3418-3430.
- [35] Lüders V, Miller P and Dulski P. REE fractionation in carbonates and fluorite[J]. *Monograph Series on Mineral Deposits*, 1993, 30(9): 133-150.
- [36] 刘淑文, 石顺, 李荣西, 等. 扬子板块北缘马元铅锌矿床稀土元素地球化学研究[J]. 矿床地质, 2013, 32(5): 979-988.
- [37] 吴永涛, 韩润生. 滇东北矿集区茂租铅锌矿床热液白云石稀土元素特征[J]. 矿床地质, 2018, 37(3): 656-666.
- [38] 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.
- [39] 赵冻, 韩润生, 王加昇, 等. 滇东北乐红大型铅锌矿床稀土元素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2017, 37(5): 588-595.
- [40] 赵彦彦, 李三忠, 李达, 等. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义[J]. 大地构造与成矿学, 2019, 43(1): 141-167.
- [41] Elderfield H, Sholkovitz R. Rare earth elements in the porewaters of reducing nearshore sediments [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1987, 82: 280-288.
- [42] 张振亮. 云南会泽铅锌矿床成矿流体性质和来源—来自流体包裹体和水岩反应的证据[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2006.
- [43] 胡彬, 韩润生, 马德云, 等. 云南毛坪铅锌矿区1号矿体分布区断裂构造岩稀土元素地球化学特征及找矿意义[J]. 地质地球化学, 2003, 31(4): 22-28.
- [44] 邹海俊, 韩润生, 胡彬, 等. 云南昭通毛坪铅锌矿床成矿物质来源的新证据—NE 向断裂构造岩微量元素 R 型因子分析结果[J]. 地质与勘探, 2004, 40(5): 43-48.
- [45] 周高明, 李本禄. 云南毛坪铅锌矿床地质特征及成因初探[J]. 西部探矿工程, 2005 (3): 75-77.
- [46] 张振亮, 黄智龙, 饶冰, 等. 会泽铅锌矿床成矿流体研究[J]. 地质找矿论丛, 2005 (2): 115-122.
- [47] 马更生, 胡彬, 韩润生, 等. 毛坪铅锌矿床地质地球化学特征[J]. 云南地质, 2006, 25(4): 474-480.
- [48] 郭欣. 滇东北金沙厂铅锌矿成矿特征及其深部、外围远景预测[J]. 矿产与地质, 2007, 21(6): 636-641.
- [49] 邱文龙, 韩润生. 昭通铅锌矿床氢氧同位素特征研究[J]. 地质学报, 2015, 89(S1): 173-174.
- [50] 张艳, 韩润生, 魏平堂. 会泽超大型铅锌矿床成矿流体同位素示踪综述[J]. 地质学报, 2015, 89(S1): 242-244.
- [51] 沈战武, 金灿海, 代堰铭, 等. 滇东北毛坪铅锌矿床的成矿时代: 闪锌矿 Rb-Sr 定年[J]. 高校地质学报, 2016, 22(2): 213-218.
- [52] 赵冻, 韩润生, 任涛, 等. 滇东北大型矿集区乐红大型铅锌矿床矿化蚀变分带模式[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2016, 35(6): 1258-1269.
- [53] 陈随海, 韩润生, 申屠良义, 等. 滇东北矿集区昭通铅锌矿区蚀变岩分带及元素迁移特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2016, 46(3): 711-721.
- [54] 任顺利, 李延河, 曾普胜, 等. 膏盐层在云南会泽和毛坪铅锌矿成矿中的作用: 硫同位素证据[J]. 地质学报, 2018, 92(5): 1041-1055.
- [55] 王健, 张均, 仲文斌, 等. 川滇黔地区天宝山、会泽铅锌矿床成矿流体来源初探: 来自流体包裹体及氩氦同位素的证据[J]. 地球科学, 2018, 43(6): 2076-2099.