

文章编号: 1000-4734(2017)06-0627-10

黔南双龙泉铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素和 REE 地球化学特征

赵征¹, 包广萍^{2,3*}, 钱志宽⁴, 黄林¹, 卢贾达¹, 徐磊¹

(1. 贵州省地矿局 一〇四地质大队, 贵州 都匀 558000; 2. 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650504; 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; 4. 贵州民族大学 建筑工程学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 双龙泉铅锌矿床是牛角塘铅锌矿田的重要组成部分, 位于其东北部。矿床以锌为主, 锌金属储量约 8.5×10^7 kg。牛角塘铅锌矿田以往的研究主要集中在马坡矿段, 对其它矿段矿床的研究相对薄弱。本文通过对双龙泉矿床热液方解石的 C-O 同位素和 REE 地球化学研究, 以为整体认识牛角塘铅锌矿田的成因提供更加丰富的信息。方解石中除 Zn 和 Cd 有一定程度富集外, 其余微量元素均呈现不同程度的亏损, 显示双龙泉铅锌矿床低温成矿的特征及其它热液矿物的存在。方解石 REE 的富集特征及相关参数表明, 赋矿围岩为成矿提供了部分物质, 且成矿是在还原的条件下进行的, 方解石和围岩的 C-O 组成, 进一步表明赋矿围岩参与了成矿, 且碳酸盐矿物在形成大量硫化物矿石中扮演重要角色。综上, 双龙泉铅锌矿床具有后生低温成矿特征, 但成矿作用(环境)极其特殊。

关键词: 方解石; 微量和稀土元素; C-O 同位素; 成矿环境; 成矿物质来源; 双龙泉铅锌矿床

中图分类号: P579; P597; P618

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.38.237

作者简介: 赵征, 1965 年出生, 男, 高级工程师, 从事矿产地质勘查与管理. E-mail: 1098141942@qq.com

Geochemical Characteristics of C-O Isotopes and REE in the Hydrothermal Calcite from the Shuanglongquan Pb-Zn Deposit, Southern Guizhou, China

ZHAO Zheng¹, BAO Guang-ping^{2,3*}, QIAN Zhi-Kuan⁴, HUANG Lin¹, LU Mao-da¹, XU Lei¹

(1. No. 104 Geological Team, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Duyun 558000, China; 2. School of Resource Environment and Earth Science, Yunnan University, Kunming 650504, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 4. School of Architecture Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The Shuanglongquan Pb-Zn deposit, an important part the Niujiatong Pb-Zn ore field, is located in the northeastern Niujiatong area. The deposit is dominated by Zn with its Zn metal reserves of about 85000 tons. Previous studies are mainly concentrated on studying the Mapo ore block of the Niujiatong Pb-Zn ore field with little on studying other ore sections. In this paper, to provide more detailed information for overall understanding the genesis of the Niujiatong Pb-Zn ore field, we have carried out a study on the C-O isotopes, trace elements, and REE geochemistry of the hydrothermal calcite in the Shuanglongquan deposit. With the exception of a certain enrichment of Zn and Cd, other trace elements of the calcite are generally depleted in different degrees, indicating the low temperature metallogenic characteristics of the Shuanglongquan Pb-Zn deposit and the existence of other hydrothermal minerals in the deposit. The REE enrichment characteristics of the calcite and relevant parameters indicate that the host wall rocks could have provided part of ore-forming materials for the mineralization which occurred under reduced environment. The C and O isotopic

收稿日期: 2018-07-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(41430315); 国家重点研发计划(2017YFC0602502); 贵州省地矿局科研项目(2017[4]; 2016[40]; 2016[09]; 2018[35]); 云南大学引进人才科研启动项目(YJRC4201804); 云南大学国家自然科学基金优秀青年培育项目(2018YDJQ009)

* 通讯作者, E-mail: baoguangping@ynu.edu.cn

compositions of calcite and wall rocks further indicate that wall rocks were involved in the mineralization, and carbonate minerals could have played an important role in the formation of large amounts of sulfide ores. In summary, the Shuanglongquan Pb-Zn deposit has characteristics of epigenetic low-temperature mineralization under extremely special environment.

Keywords: calcite; trace elements and REE; C-O isotopes; ore-forming environment; source of ore-forming elements; the Shuanglongquan Pb-Zn deposit

碳酸盐矿物是许多矿床的脉石矿物,更是 MVT 矿床的主要脉石矿物^[1-5]。在 MVT 矿床成矿过程中,碳酸盐矿物扮演着重要角色,表现为成矿前碳酸盐岩与成矿流体发生水/岩反应,为成矿准备了岩性、物质、通道和空间等条件^[1-2];成矿期碳酸盐矿物的沉淀-溶解-重结晶循环过程,为金属矿物沉淀维持了相对稳定的成矿环境^[5-6],进而形成大量雪花状典型 MVT 矿床的特征矿石^[1];成矿后碳酸盐矿物充填、胶结矿化场所,进而利于矿石保存,同时也是重要找矿标志^[7-9]。可见,碳酸盐矿物参与了 MVT 矿床整个成矿过程,并记录了相应阶段的流体信息,对其开展系统研究是整体认识这类矿床成因的重要补充。

牛角塘铅锌矿田是典型的 MVT 矿床^[10-11],具有丰富的铅锌矿产资源,共圈定矿体 194 个,达中型规模的矿体 2 个,包括中型矿床 5 个,若干小型矿床(点)。尽管牛角塘铅锌矿田资源储量达到超大型规模,但由于矿化分布面积广、矿权设置多、采样难等问题,以往的研究主要集中在马坡矿段,对其它矿段(矿床)的研究程度很低,制约了对整个牛角塘矿田成因的认识。此外,以往研究多注重矿体地质或主要矿石矿物,对脉石矿物的研究少有涉及,限制了对整个成矿过程的完整认识。本文通过对牛角塘铅锌矿田之双龙泉铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素和 REE 地球化学的研究,在揭示其成矿物质来源、成矿环境等的基础上,为整体认识牛角塘铅锌矿田成因机制提供更加丰富的信息。

1 区域地质背景

牛角塘铅锌矿田位于都匀南北向隔槽式褶皱变形区与铜仁开阔式褶皱变形区 2 个 IV 级构造单元交汇部位。区内地层由上元古代变质基底板溪群和盆地残留地层组成^[10-12],基底埋深较大,仅在坳陷东侧丹寨—三都一带出露少量上板溪群地层,基底之上主要由古生界和三叠系盆地残留沉积组成。区内紧闭向斜处地层出露较为完整,而宽缓背斜处则大部分地层受到剥蚀,多出露早古生代地层。总体而言,由东侧至西侧,地层分布呈现由老至新的特征。

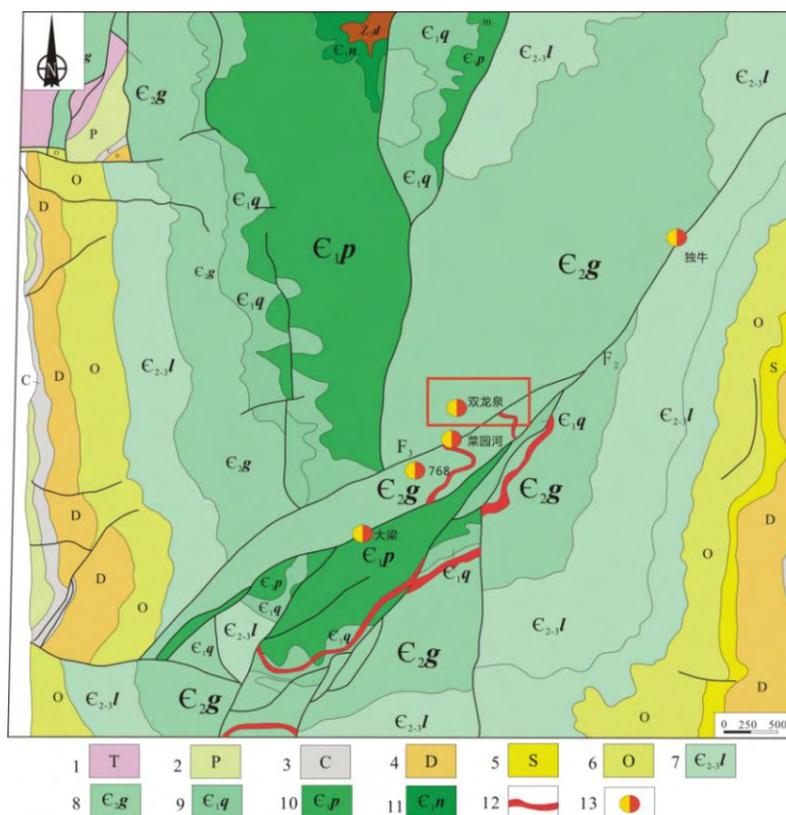
研究区域构造复杂,先后经历了武陵运动、都匀运动、广西运动、东吴运动、印支运动及燕山运动等区域性构造活动^[12-14],多期次构造体制转换的过程中,区域内构造方向横跨、斜跨叠加^[12]。在不同方向、形式的构造体系中,与区内铅锌矿成矿关系最密切的是由区域内广泛发育的滑脱褶皱和与之对应的逆冲断层所组成的构造组合^[13-15]。本次研究的对象就是赋存在王司宽缓背斜与切穿其核部的早楼断层所组成的构造体系中。王司背斜位于王司—基东—炉山一带,为一条近南北向延伸的箱状背斜,在北部区域轴向偏东,核部地层大面积出露寒武系,岩层产状平缓,倾角为 10°~20°。两翼地层为奥陶系—二叠系,倾角 30°~55°,地层在靠近背斜核部的一侧有倾角变缓的趋势,王司背斜与黔南地区其他的滑脱构造均形成于燕山早期,是该时期 EW 向强烈挤压应力场作用的结果^[16]。王司背斜南侧断层发育,在被早楼断层斜切的部位为多方向构造组合形成的网状断裂系,是区域上铅锌矿产出的集中地段。早楼断层位于蔓洞—牛角塘一带,为一条呈弧形展布的逆冲断层,北部呈近南北向延伸,南部转为北东东向,该条断层在加里东早期为一条同生沉积断层,在后期燕山运动的影响下发生右行逆冲走滑^[17]。早楼断层早期的差异性升降使得成矿物质在有利沉积建造内初步富集,燕山运动所形成的滑脱褶皱为铅锌矿的形成提供了良好的容矿条件,褶皱核部发育的逆冲断层则是成矿热液运移的有利通道^[16,18],为该区域铅锌矿的形成提供了有利的构造条件。

2 矿床地质特征

2.1 矿区地质和矿体特征

双龙泉锌矿床位于牛角塘铅锌矿田东北部, 其矿体控制程度及开采程度相对较高, 矿种较单一, 以锌矿为主, 其锌金属储量超过 8.5×10^7 kg, 为牛角塘铅锌矿集区较为典型的一个矿床。矿区出露地层主要有寒武系下统杷榔组 (C_{1p})、清虚洞组 (C_{1q}), 中寒武统高台组 (C_{2g}), 上寒武统石冷水组 (C_{1s})、娄山关组 (C_{1l}), 矿区外围东西两侧出露王司背斜两翼奥陶系一二叠系地层 (图 1)。主要含矿层位为 C_{1q}^{2-4} 上部及 C_{1q}^{2-7} 中下部 (图 2), 矿体均呈层状、似层状产于白云岩中, 且上覆岩性含泥质较多, 这一特征与区域上发育于同一层位的铅锌矿床相似^[19-20], 表明该种岩性组合是铅锌成矿的控制要素之一。

矿区内构造发育且复杂, 根据构造走向可分为 3 组: 北东向断裂组、近南北向断裂组和近东西向断裂组, 各组断裂相互切割, 具有多期的特点。呈北东向的 F2(早楼断裂)与 F3 为矿区内的主干断裂, F2 为逆断层, 由东冲、牛角塘、独牛向北东延伸, 最终交汇于曼洞断裂。断裂总体走向 $40^\circ \sim 50^\circ$, 倾角 $54^\circ \sim 74^\circ$, 断距 100~150 m, 断层旁侧破碎带宽 2~10 m, 该断裂下盘为下寒武统清虚洞组, 岩石破碎强烈, 多见断层角砾岩与构造透镜体。破



1-三叠系; 2-二叠系; 3-石炭系; 4-泥盆系; 5-志留系; 6-奥陶系; 7-中上寒武统娄山关组; 8-中寒武统高台组; 9-下寒武统清虚洞组; 10-下寒武统杷榔组; 11-下寒武统牛蹄塘组; 12-矿体; 13-铅锌矿床 (点)

图 1 牛角塘铅锌矿田地质简图 (据文献[14-16]修改)

Fig. 1. Geological sketch map for the Niujiatong Pb-Zn ore field.

| 地层 | 岩性层 | 岩性花纹 | 岩性描述 |
|----------|-----|------|---|
| 下寒武统清虚洞组 | 第七层 | | 浅灰、灰色薄-中厚层状细粒白云岩。岩石性脆, 节理发育, 有较强的闪锌矿化, 为 II 号矿体产出部位。 |
| | 第六层 | | 灰-深灰色薄层状中晶白云岩, 要较多白云石细脉分布, 岩石节理发育 |
| | 第五层 | | 深灰-灰黑色薄层泥质白云岩, 有星点状黄铁矿分布。 |
| | 第四层 | | 上部为浅灰、灰色中厚层状中晶白云岩。见晶洞、气孔及鲕粒状构造。下部为浅灰-灰色中厚层细-中晶白云岩, 有白云石细脉分布, 节理发育。此层上部为 I 号矿体产出部位 |
| | 第三层 | | 灰-深灰色薄层细粒泥质白云岩。要较多细粒状黄铁矿分布。 |
| | 第二层 | | 深灰色中-厚层状细粒白云岩, 局部含钙质, 有较多白云石细脉分布。 |
| | 第一层 | | 灰、深灰色薄层灰岩 |

图 2 双龙泉铅锌矿床地层柱状图 (据文献[14-16]综合)

Fig. 2. Stratigraphic column for the Shuanglongquan Pb-Zn deposit.

碎带内围岩蚀变发育, 普遍发育白云石化和黄铁矿化, 局部可见方解石化、硅化等围岩蚀变, 沿断裂带 Zn、Pb、Cd 等元素有异常分布, 与成矿关系密切。

区内含矿层位分别为 C_{1q}^{2-2} 、 C_{1q}^{2-4} , 每个矿化带由若干个矿体组成(图3)。II 矿带为矿区内最主要的工业矿带, 矿化程度高, 分布范围广, 空间形态较为稳定, 矿体呈层状-似层状赋存于下寒武统清虚洞组中。矿体延伸 120~200 m, 平均厚度 1.2~2 m, Zn 品味平均 3%~6%, 最高 9.32%。

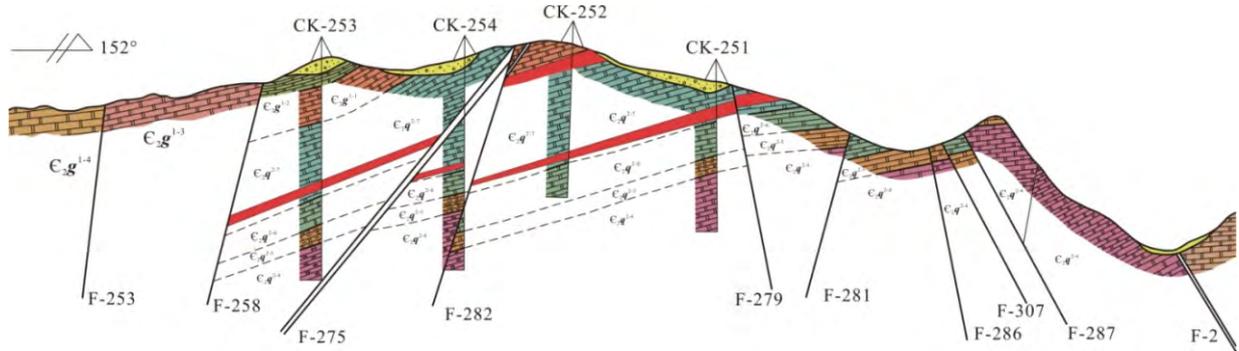


图3 25号勘探线剖面图(据文献[14-16]修改)

Fig. 3. The profile for the Shuanglongquan Pb-Zn deposit along the No. 25 exploration line.

2.2 矿石结构特征

矿区内矿石矿物组成较为简单(图4), 主要为闪锌矿(包括铁闪锌矿、镉闪锌矿等), 其次为方铅矿、黄铁矿及氧化矿, 如菱锌矿、异极矿等。脉石矿物主要为白云石和方解石, 其次为重晶石、石英等。

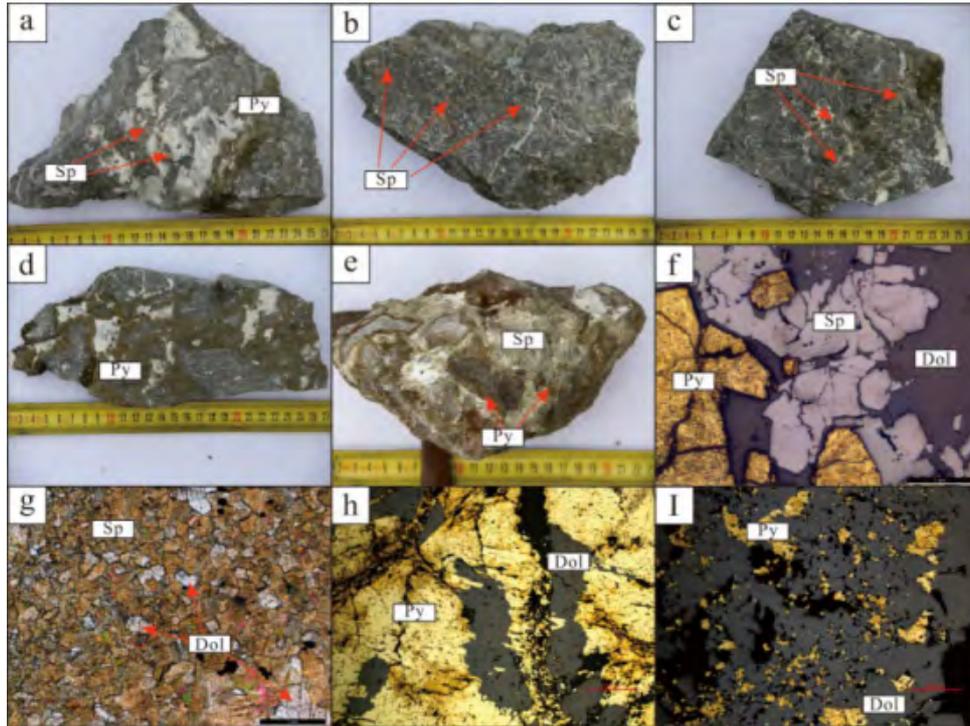


图4 双龙泉矿床典型矿石结构构造

Fig. 4. Typical ore textures and structures of the Shuanglongquan deposit.

闪锌矿: 呈浅黄、浅灰、黄绿、棕黄等色, 具玻璃光泽, 晶体呈他形-半自形不规则粒状, 晶体大小不一, 分布规律不明显。镜下多数受应力作用形成碎粒, 被白云石、黄铁矿等矿物胶结充填形成嵌晶结构(图4g)或被黄铁矿交代形成溶蚀结构(图4f, h); 方铅矿: 呈铅灰色自形-半自形晶体, 具金

属光泽, 在矿区内品位较低; 黄铁矿: 呈暗黄色、黄色半自形-他形晶体, 可分为 2 类, 一类呈泥晶-粉晶充填于围岩孔隙中, 另一类呈脉状或浸染状分布于闪锌矿旁侧。

矿石构造主要有, 脉状构造 (图 4 a, d): 浅棕色、浅黄色闪锌矿呈半自形-他形沿围岩裂隙充填, 黄铁矿紧密围绕闪锌矿发育, 旁侧常发育如白云石及少量方解石、萤石等脉石矿物, 该种矿石类型在双龙泉锌矿床多见。浸染状构造 (图 4 b-c): 浅棕色闪锌矿呈半自形-他形几何体分布于脉石矿物粒间, 在闪锌矿周围往往发育白云石团块。角砾状构造 (图 4 e): 浅黄色闪锌矿及黄铁矿沿围岩角砾团块间的裂隙充填, 由角砾旁侧至远端依次分布白云石→黄铁矿→闪锌矿。

2.3 矿物生成顺序及成矿期次

根据手标本及镜下对矿物间穿插包围的关系, 确定了矿物生成顺序, 认为双龙泉锌矿床经历了沉积成岩期、热液成矿期及表生期 3 个成矿期次 (表 1)。

表 1 双龙泉矿床矿物生成顺序与成矿期次
Table 1. Mineral formation sequence and metallogenic stages of the Shuanglongquan deposit

| 矿物生成阶段 | 沉积成岩期 | | 热液成矿期 | | | 表生期 |
|--------|-------|------|-------|------|----|-----|
| | 沉积阶段 | 成岩阶段 | 早期 | | 晚期 | |
| | | | 第一世代 | 第二世代 | | |
| 方解石 | ● | | ● | | | |
| 白云石 | | ● | | | | |
| 黄铁矿 | ● | | | | | |
| 闪锌矿 | | | ● | | | |
| 方铅矿 | | | | ● | | |
| 萤石 | | | | ● | | |
| 硫镉矿 | | | | | ● | |
| 菱锌矿 | | | | | | ● |
| 异极矿 | | | | | | ● |
| 褐铁矿 | | | | | | ● |

沉积成岩期为成矿物质预富集的时期, 除形成造岩矿物如白云石、方解石外, 另有泥晶、粉晶及星点状黄铁矿发育。热液成矿期为主要矿石矿物形成时期, 闪锌矿的形成可大致分为 2 个世代, 第 1 世代闪锌矿颜色较深, 呈棕色、浅棕色, 热液在运移过程中带入围岩中的 Fe 并最终进入闪锌矿晶格, 使其颜色变深, 该种闪锌矿多形成浸染状矿石; 第 2 世代闪锌矿呈浅黄色, 晶型优于第 1 世代闪锌矿, 多呈脉状充填于围岩裂隙中。脉石矿物白云石、方解石在整个热液成矿期中均有发育, 沉积成岩期的黄铁矿则是部分被热液叠加改造, 交代了部分矿石矿物形成粒度更大的晶体。已形成的矿体部分在近地表的环境下, 受有机质、游离氧、二氧化碳等作用发生分解, 形成菱锌矿、异极矿及褐铁矿等。

2.4 围岩蚀变

矿区内围岩蚀变类型简单, 主要为白云石化、黄铁矿化, 次为方解石化、硅化、重晶石化、方铅矿化。其中白云石化、黄铁矿化、方铅矿化与闪锌矿化关系密切。

白云石化为矿区内与矿化关系最为密切的蚀变, 在矿体发育的地段, 蚀变强烈, 顺矿体展布方向延伸, 在紧靠矿体上下盘 1~3 m 的范围内较发育, 蚀变白云石结晶粗大, 其几何体呈细脉、团块或条带等分布于矿石矿物旁侧。

黄铁矿化发育较为普遍, 远矿围岩中的黄铁矿呈泥晶结构或呈星点状分布于围岩孔隙中, 靠近矿体一侧的黄铁矿则多与闪锌矿组成各种矿石类型 (脉状, 致密浸染状等), 总体分布不均匀。

3 样品采集与分析方法

本次研究所用样品均采自双龙泉矿床井下坑道。在系统的野外和室内工作的基础上,选择具代表性矿石逐级破碎并过筛分选,随后在双目镜下反复挑选 40~60 目粒径的方解石样品,使其纯度达到 99% 以上,再用玛瑙研钵研磨至 200 目。方解石微量稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,采用加拿大 ELAN-DRC-e 型 Q-ICP-MS 完成,分析数据的相对误差优于 5%,具体分析步骤和方法参见文献^[21]。方解石和围岩碳酸盐岩的 C-O 同位素组成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,采用 100% 磷酸法,在 MAT-253 上进行 C-O 同位素组成测定。分析结果 $\delta^{13}\text{C}$ 以 V-PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 以 V-SMOW 为标准,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ),分析方法同文献报道^[5-6]。

4 分析结果

4.1 微量元素

双龙泉矿床热液方解石的微量元素分析结果见表 2,相对地壳丰度的富集程度见图 5。可以看到, $w(\text{Zn})$ 为 $1270 \times 10^{-6} \sim 16439 \times 10^{-6}$, 均值 5933×10^{-6} , 为地壳丰度^[22] 的 25~113 倍; $w(\text{Cd})$ 为 $17 \times 10^{-6} \sim 242 \times 10^{-6}$, 均值 77.3×10^{-6} , 地壳丰度的 114~2471 倍。除 Zn 和 Cd 明显富集外,其它元素均呈现不同程度的亏损(图 4)。

表 2 双龙泉矿床热液方解石的微量元素含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 2. Trace element contents of hydrothermal calcites from the Shuanglongquan deposit

| 样品 | SLQ2-1 | SLQ2-2 | SLQ2-3 | SLQ2-4 | SLQ2-5 | SLQ2-6 | SLQ2-8 |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 方解石 |
| Li | 0.32 | 0.22 | 0.26 | 0.65 | 0.22 | 0.23 | 0.39 |
| Sc | 1.32 | 1.21 | 1.36 | 2.96 | 1.32 | 1.29 | 1.50 |
| V | 1.22 | 0.66 | 1.04 | 2.18 | 0.70 | 1.04 | 1.28 |
| Cr | 1.64 | 1.12 | 1.58 | 12.41 | 4.63 | 3.16 | 1.59 |
| Co | 2.49 | 2.04 | 2.19 | 7.14 | 2.07 | 1.96 | 2.01 |
| Ni | 3.56 | 3.49 | 4.02 | 17.54 | 5.59 | 4.87 | 3.32 |
| Cu | 3.00 | 1.58 | 2.10 | 4.76 | 2.33 | 1.76 | 2.27 |
| Zn | 2000 | 1270 | 4770 | 16439 | 6940 | 1040 | 9070 |
| Ga | 0.86 | 0.86 | 0.93 | 2.98 | 1.19 | 0.75 | 1.15 |
| Ge | 0.69 | 0.59 | 0.89 | 2.54 | 0.90 | 0.57 | 0.90 |
| As | 0.39 | 0.35 | 0.39 | 1.06 | 0.33 | 0.36 | 0.37 |
| Rb | 0.21 | 0.14 | 0.16 | 0.75 | 0.14 | 0.14 | 0.27 |
| Sr | 33.4 | 26.6 | 30.1 | 42.2 | 24.4 | 31.0 | 36.2 |
| Y | 5.79 | 9.29 | 4.30 | 3.15 | 4.77 | 7.11 | 2.70 |
| Zr | 0.95 | 0.48 | 0.44 | 1.22 | 0.42 | 0.44 | 1.02 |
| Nb | 0.09 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 0.03 | 0.12 |
| Mo | 0.12 | 0.07 | 0.10 | 0.44 | 0.14 | 0.09 | 0.08 |
| Ag | 0.02 | 0.02 | 0.07 | 0.18 | 0.04 | 0.02 | 0.06 |
| Cd | 23.0 | 17.0 | 51.8 | 242 | 76.0 | 14.1 | 117 |
| In | 0.04 | 0.02 | 0.03 | 0.06 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| Sn | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.22 | 0.04 | 0.05 | 0.07 |
| Sb | 0.02 | 0.08 | 0.04 | 0.06 | 0.05 | 0.07 | 0.08 |
| Cs | 0.01 | 0.00 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.03 |
| Ba | 8.22 | 3.09 | 2.63 | 4.95 | 1.94 | 3.12 | 18.40 |
| Tl | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.01 | 0.00 | 0.02 |
| Pb | 4.38 | 1.00 | 6.54 | 8.46 | 4.73 | 3.18 | 3.26 |
| Bi | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Th | 0.15 | 0.16 | 0.15 | 0.12 | 0.13 | 0.16 | 0.13 |
| U | 0.04 | 0.07 | 0.39 | 0.12 | 0.04 | 0.23 | 0.04 |

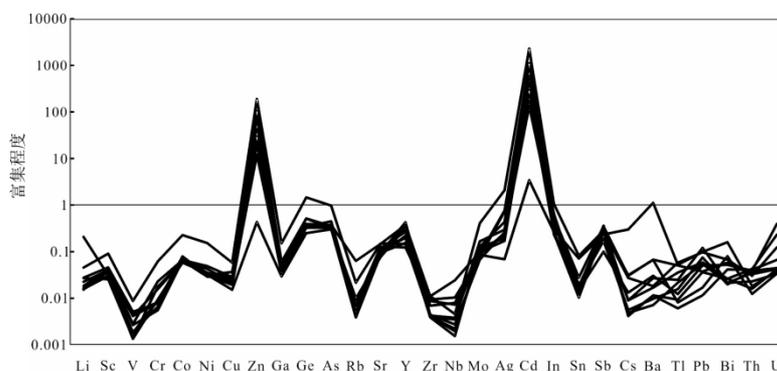


图 5 双龙泉矿床方解石微量元素相对地壳丰度富集程度图^[22]

Fig. 5. The enrichment degree of trace elements in calcite relative to crust abundance for the Shuanglongquan deposit.

4.2 稀土元素

双龙泉铅锌矿床热液方解石的 REE 含量及相关参数列于表 3。可见热液方解石的总 REE 含量不高, ΣREE 变化范围 $15.51 \times 10^{-6} \sim 35.91 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 比值为 $6.43 \sim 10.33$, 呈轻稀土富集的特征, 在 REE 球粒陨石标准化配分^[23]图解上呈右倾型(图 6a)。(La/Yb)_N 比值的变化范围为 $5.53 \sim 11.84$, 显示轻、重稀土之间的分馏较为明显, (La/Sm)_N 比值的变化范围为 $2.55 \sim 3.93$, (Gd/Yb)_N 比值的变化范围为 $0.78 \sim 7.76$, (La/Pr)_N 比值的变化范围为 $1.20 \sim 1.54$, 则暗示轻和重稀土内部分馏不显著。全部热液方解石的 δEu 变化范围为 $0.60 \sim 0.68$, 具有较为明显的 Eu 负异常, δCe 值为 $1.04 \sim 1.11$, 为 Ce 弱正异常。

4.3 C-O 同位素组成

双龙泉锌矿床热液方解石和围岩碳酸盐岩的 C-O 同位素组成见表 4。可见热液方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-2.55\text{‰} \sim -1.77\text{‰}$, 均值为 -2.34‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $18.76\text{‰} \sim 22.79\text{‰}$, 均值为 21.41‰ 。围岩碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $0 \sim 1.32\text{‰}$, 均值为 0.55‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $18.54\text{‰} \sim 25.37\text{‰}$, 均值为 23.04‰ 。可见, 热液方解石与围岩碳酸盐的 C-O 同位素组成很相近。

5 讨论

5.1 微量元素的指示信息

双龙泉铅锌矿床热液方解石中的微量元素除 Zn、Cd、Sr 和 Ba 含量相对较高外(超过 10×10^{-6}), 其它微量元素的含量均较低($< 5 \times 10^{-6}$) (表 2)。在相对地壳丰度^[22]富集程度图上(图 5), 只有 Zn 和 Cd 具有显著程度的富集, 其它微量元素均亏损。由于牛角塘是一个显著富 Cd 的铅锌矿田^[10-11], 不难理解方解石中 Zn 和 Cd 的富集。其它微量元素的亏损可能是由于 1) 这些微量

表 3 双龙泉矿床方解石稀土元素组成 ($w_B/10^{-6}$)

Table 3. REE contents and parameters of calcites from the Shuanglongquan deposit

| 样品 | SLQ2-1 | SLQ2-2 | SLQ2-3 | SLQ2-4 | SLQ2-5 | SLQ2-6 | SLQ2-8 |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 方解石 |
| La | 5.10 | 5.68 | 3.48 | 3.20 | 4.46 | 5.53 | 3.10 |
| Ce | 12.01 | 15.06 | 8.69 | 7.09 | 10.85 | 13.59 | 6.78 |
| Pr | 1.34 | 1.77 | 0.98 | 0.78 | 1.23 | 1.56 | 0.76 |
| Nd | 5.11 | 6.90 | 3.84 | 2.80 | 4.77 | 6.04 | 2.91 |
| Sm | 0.97 | 1.40 | 0.74 | 0.52 | 0.87 | 1.18 | 0.50 |
| Eu | 0.18 | 0.26 | 0.13 | 0.11 | 0.16 | 0.21 | 0.09 |
| Gd | 0.82 | 1.23 | 0.61 | 0.51 | 0.70 | 1.02 | 0.40 |
| Tb | 0.14 | 0.22 | 0.10 | 0.07 | 0.12 | 0.18 | 0.07 |
| Dy | 0.80 | 1.37 | 0.64 | 0.41 | 0.69 | 1.11 | 0.37 |
| Ho | 0.18 | 0.31 | 0.14 | 0.09 | 0.16 | 0.25 | 0.08 |
| Er | 0.47 | 0.80 | 0.38 | 0.25 | 0.42 | 0.64 | 0.21 |
| Tm | 0.07 | 0.12 | 0.05 | 0.03 | 0.06 | 0.10 | 0.03 |
| Yb | 0.42 | 0.69 | 0.35 | 0.20 | 0.37 | 0.61 | 0.18 |
| Lu | 0.06 | 0.10 | 0.05 | 0.03 | 0.06 | 0.10 | 0.03 |
| ΣREE | 27.66 | 35.91 | 20.19 | 16.09 | 24.90 | 32.11 | 15.51 |
| ΣLREE | 24.71 | 31.07 | 17.86 | 14.50 | 22.34 | 28.11 | 14.14 |
| ΣHREE | 2.96 | 4.83 | 2.33 | 1.60 | 2.56 | 4.00 | 1.37 |
| $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ | 8.36 | 6.43 | 7.68 | 9.09 | 8.71 | 7.02 | 10.33 |
| (La/Yb) _N | 8.23 | 5.53 | 6.70 | 10.84 | 8.23 | 6.10 | 11.84 |
| (La/Sm) _N | 3.30 | 2.55 | 2.98 | 3.89 | 3.23 | 2.95 | 3.93 |
| (Gd/Yb) _N | 1.58 | 1.43 | 0.78 | 2.09 | 1.56 | 1.34 | 7.76 |
| (La/Pr) _N | 1.42 | 1.20 | 1.32 | 1.54 | 1.35 | 1.32 | 1.52 |
| δEu | 0.60 | 0.61 | 0.60 | 0.68 | 0.61 | 0.60 | 0.63 |
| δCe | 1.08 | 1.11 | 1.10 | 1.06 | 1.09 | 1.08 | 1.04 |

表 4 双龙泉矿床方解石和围岩碳酸盐岩的 C-O 同位素组成

Table 4. C-O isotopic compositions of calcites and carbonate wall rocks from the Shuanglongquan deposit

| 样品 | 岩性描述 | $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/\text{‰}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$ |
|--------|--------------|---|--|
| SLQ2-1 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -2.16 | 22.28 |
| SLQ2-2 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -2.47 | 22.33 |
| SLQ2-3 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -2.48 | 22.79 |
| SLQ2-4 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -1.77 | 18.76 |
| SLQ2-5 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -2.49 | 22.41 |
| SLQ2-6 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -2.46 | 19.99 |
| SLQ2-8 | 细脉浸染状闪锌矿中方解石 | -2.55 | 21.27 |
| DLP2-4 | 清虚洞组灰黑色白云岩 | 1.32 | 25.37 |
| DLP2-5 | 清虚洞组灰白色白云岩 | 0.09 | 19.54 |
| DLP2-6 | 石冷水组鲕粒白云岩 | 0.00 | 23.66 |
| DLP2-7 | 石冷水组鲕粒白云岩 | 0.80 | 23.59 |

元素不易进入方解石晶格；或 2) 在其它热液矿物中富集。事实上，Sr 和 Ba 等微量元素与 Ca 元素具有相似的地球化学性质和行为^[24]，最易进入方解石晶格中的，它们的含量虽然高于其它微量元素（表 2），但仍相对地壳丰度有较明显亏损，所以最合理的解释是它们富集在其它热液矿物中，这与矿床中重晶石也发育的地质事实相吻合^[15-16]。以往对牛角塘系统的硫化物微量元素分析结果^[25]，很多微量元素富集在硫化物，特别是闪锌矿中。因此，热液期的方解石记录亏损的微量元素信息，则暗示了这些微量元素在其它矿物中的富集，这为理解矿床成因及找矿预测提供了重要信息。此外，方解石中高 Cd 的含量，表明包括双龙泉铅锌矿床在内的整个牛角塘铅锌矿田均具有异常高的 Cd 含量，暗示它们的成矿作用（环境）极其特殊。

5.2 REE 地球化学信息

已有研究表明碳酸盐矿物是 MVT 铅锌矿床中最为主要的脉石矿物^[1-5]，其中方解石是 REE 的主要载体矿物，其中的 REE 含量高于硫化物中 REE 含量两个以上数量级^[5-7, 9]。因此，方解石中的 REE 特征反映了成矿流体的 REE 特征。研究表明，热液方解石的稀土配分模式与热液体系稀土元素络合物稳定性密切相关，而与晶体化学因素关系很小或无关^[26-27]。REE 在铅锌成矿流体中主要以 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等络合物形式存在，其稳定性随 REE 原子序数的增大而增大^[28]。由于 REE 主要是通过 REE^{3+} 置换矿物晶格中 Ca^{2+} 而进入方解石，且 LREE^{3+} 离子半径相对 HREE^{3+} 更接近 Ca^{2+} ，所以 LREE 更容易进入方解石，故从热液体系中沉淀出的方解石都是富 LREE 的^[29-30]，这与本次实测结果是相互吻合的（表 3 和图 6a）。

由于 REE^{3+} 与 Eu^{2+} 、 Ce^{4+} 具有不同的性质^[31-32]，在一些地球化学过程中会出现 Eu^{2+} 和 Ce^{4+} 与 REE^{3+} 的分离，出现或正或负的 Eu 和 Ce 异常。根据 REE 地球化学演化的氧化-还原模式^[29-30]，在相对氧化的条件下， Ce^{3+} 易被氧化成 Ce^{4+} ，而 Ce^{4+} 的溶解度相对 REE^{3+} 很低，不易进入成矿流体，所以成矿流体呈现负 Ce 异常，导致从中沉淀的矿物亦表现出负 Ce 异常；同样，在相对氧化的环境下， Eu^{2+} 被氧化成 Eu^{3+} ，而 Eu^{3+} 离子半径增大，不易替代 Ca^{2+} ，导致结晶的方解石具有负 Eu 异常特征。双龙泉矿床以闪锌矿为主，说明成矿流体中存在大量还原 S，反映成矿流体应为还原环境。而在相对还原的环境下，方解石应具有正 Eu 和 Ce 异常，这与观察到的 Ce 正异常结果相一致，但与 Eu 负异常结果相矛盾（图 6）。导致方解石负 Eu 异常的原因很可能是 1) 成矿流体本身具有负 Eu 异常；或 2) 与方解石共生的大量硫化物具有正 Eu 异常。叶霖（私人通信）获得了牛角塘矿田大量闪锌矿^[25]、方铅矿和黄铁矿的微量和稀土元素组成，结果显示这些硫化物几乎都具有负 Eu 异常。因此，本文认为双龙泉矿床热液方解石负 Eu 异常反映了成矿流体本身是亏损 Eu 的。通过与围岩 REE 配分特征对比（图 6b），显示双龙泉矿床成矿流体中的 REE 很可能是在水/岩相关作用过程中继承围岩的，这与 C-O 同位素反映的信息相互吻合（见后文）。

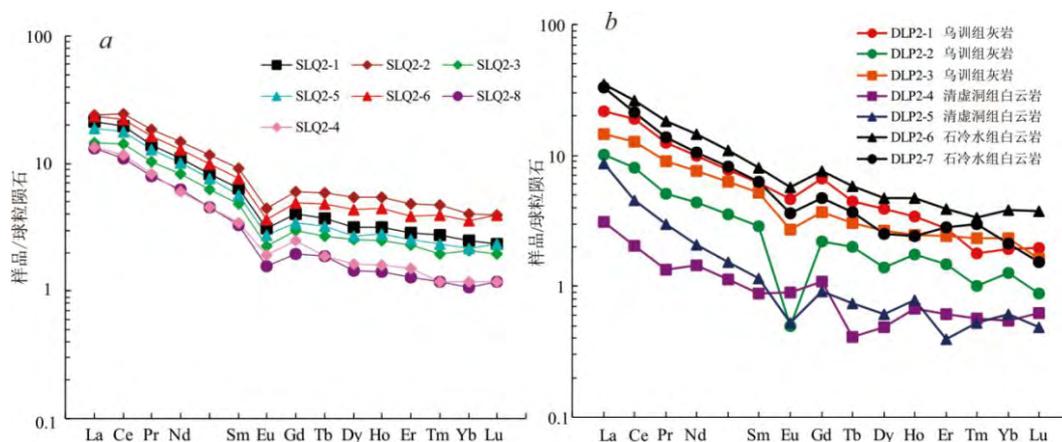


图 6 双龙泉矿床方解石稀土元素配分模式图（标准化值据引自文献^[23]）

Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns for calcites (an) and wall rocks (b) from the Shuanglongquan deposit (after reference^[23]).

5.3 C-O 同位素地球化学信息

热液方解石 C-O 同位素能很好的示踪成矿流体中 C 和 O 的来源与演化^[6-8]。成矿流体中的 CO₂ 有 3 个主要源区: 1) 地幔起源的 CO₂ (如地幔去气或脱气), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -8‰~-4‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 6‰~10‰^[33-34]; 2) 沉积有机质, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -30‰~-15‰, 值为 24‰~30‰^[35]; 3) 海相碳酸盐岩, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -4‰~4‰, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 2‰~30‰^[36]。可见, 双龙泉铅锌矿床赋矿围岩的 C-O 同位素组成与地幔明显不同, 与沉积有机质也有所差异 (围岩的 C 同位素明显高于沉积有机质), 但与海相碳酸盐岩非常相似。在 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解 (图 7) 上, 也清晰可见围岩碳酸盐岩完全落入海相碳酸盐岩的 C-O 同位素组成范围, 这与围岩碳酸盐岩本身属于海相碳酸盐岩的事实吻合。方解石的 C-O 同位素组成很窄, 虽未完全落入海相碳酸盐岩 C-O 同位素组成范围 (图 7), 也基本与其相似。因此, 方解石的 C 和 O 很可能来自围岩碳酸盐岩。

海相碳酸盐岩的溶解作用是通过成矿流体与围岩碳酸盐岩之间的水/岩反应, 造成 C 同位素组成减小而 O 同位素组成几乎不变的^[37-38]。在成矿热液体系中, 方解石的溶解度随温度的降低而升高, 随压力的降低而降低^[37-38]。因此, 单纯的降温是不能使方解石从成矿体系中沉淀的。前人研究表明, 热液体系中方解石的沉淀主要受水/岩相互作用程度和 CO₂ 去气等的控制^[6-7, 37-38], 本次利用 Zheng^[37-38] 给出的水/岩相互作用和 CO₂ 去气模式曲线进行的模拟结果 (图略) 也显示, 上述过程控制双龙泉矿床的碳酸盐矿物沉淀。碳酸盐矿物通过水/岩相互作用、CO₂ 去气等方式的溶解-结晶沉淀-再溶解-再结晶沉淀的循环过程, 为硫化物大量沉淀维持了相对稳定的成矿环境 (如 pH 等)^[6-7]。

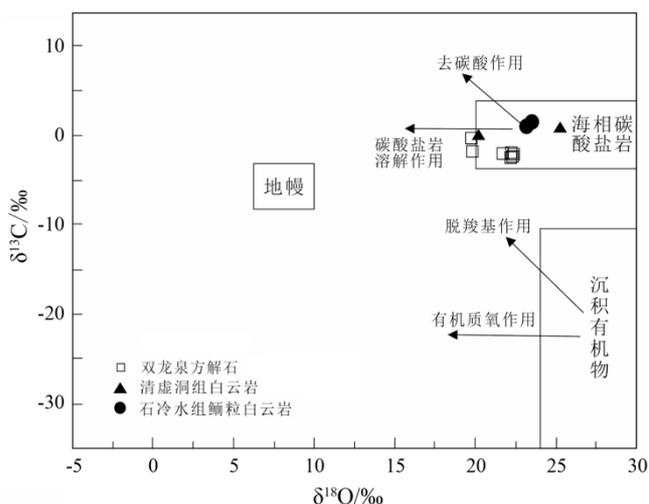


图 7 双龙泉矿床方解石和围岩 C-O 同位素组成图解
Fig. 7. C-O isotopic compositions of calcites and wall rocks from the Shuanglongquan deposit

6 结论

1) 热液方解石中只有成矿元素 Zn 和 Cd 相对地壳丰度明显富集, 其它元素不同程度亏损, 表明方解石可以用来指示其它富微量元素热液矿物的存在, 同时显示双龙泉铅锌矿床属于低温热液矿床。

2) 热液方解石中 REE 的富集特征及相关参数显示, 双龙泉铅锌矿床成矿流体本身具有亏 Eu 特征, 很可能是继承 Eu 负异常的围岩, 暗示成矿物质部分来自赋矿地层本身, 同时表明成矿是在相对还原的环境下进行的。

3) 热液方解石的 C-O 同位素组成进一步支持, 双龙泉铅锌矿床成矿流体中部分成矿物质是来自赋矿地层的, 同时表明水/岩相互作用和 CO₂ 去气是控制碳酸盐矿物沉淀的主要过程, 且碳酸盐矿物在确保硫化物大量沉淀中扮演重要角色。

致谢: 野外工作得到单位同事的大力支持, 实验过程得到中科院地化所黄艳、胡静等高级工程师的帮助, 成文过程与中科院地化所黄智龙研究员和云南大学周家喜研究员进行了有益的讨论, 表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Leach DL, Sangster DF, Kelley KD, et al. Sediment-hosted Pb-Zn deposits: A global perspective [J]. *Economic Geology*, 2005, 100: 561-608.
- [2] Zhou JX, Xiang ZZ, Zhou MF, 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.
- [3] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据 [J]. *岩石学报*, 2016, 32(11): 3441-3455.

- [4] 崔银亮, 周家喜, 黄智龙, 等. 云南富乐铅锌矿床地质、地球化学及成因[J]. 岩石学报, 2018, 34(1): 194-206.
- [5] Zhou JX, Wang XC, Wilde SA, et al. New insights into the metallogeny of MVT Zn-Pb deposits: A case study from the Nayongzhi in South China, using field data, fluid compositions, and in situ S-Pb isotopes [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(1): 91-108.
- [6] Zhou JX, Luo K, Wang XC, et al. Ore genesis of the Fule Pb-Zn deposit and its relationship with the Emeishan Large Igneous Province: Evidence from mineralogy, bulk C-O-S and in situ S-Pb isotopes [J]. *Gondwana Research*, 2018, 54: 161-179.
- [7] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 93-101.
- [8] Zhou J, Huang Z, Yan Z. The origin of the Maozu carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China: constrained by C-O-S-Pb isotopic compositions and Sm-Nd isotopic age [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2013, 73: 39-47.
- [9] 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.
- [10] Ye L, Cook NJ, Liu T G, et al. The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou Province, Southwest China: ore genesis and mechanisms of cadmium concentration [J]. *Mineralium Deposita*, 2012, 47: 683-700
- [11] 刘铁庚, 叶霖. 都匀牛角塘大型独立镉矿床的地质地球化学特征[J]. 矿物学报, 2000, 20(3): 279-285.
- [12] 张江江. 黔南坳陷构造演化研究[D]. 硕士学位论文, 北京: 中国石油大学, 2010.
- [13] 秦守荣, 张明发, 龚梅, 等. 贵州的印支运动[J]. 沉积与特提斯地质, 2009, 29(2): 100-103.
- [14] 陈国勇, 钟奕天, 黄根深. 都匀牛角塘矿床地质特征及成矿控制条件初探[J]. 贵州地质, 1992, 9(3): 203-212.
- [15] 谭华. 贵州牛角塘矿床地质特征及外围找矿潜力分析[J]. 南方国土资源, 2012, (7): 26-29.
- [16] 金灿海, 张巧, 张达, 等. 贵州都匀牛角塘铅锌矿床成矿模式[J]. 矿床地质, 2014, 33(S1): 699-700.
- [17] 杨坤光, 李学刚, 戴传固, 等. 黔东南隔槽褶皱成因分析[J]. 地学前缘, 2012, 19(5): 53-60.
- [18] 匡文龙, 向世超, 肖文舟, 等. 湘西北地区铅锌矿床成矿地质特征及矿床成因研究[J]. 矿床地质, 2015, 34(5): 1072-1082.
- [19] 蔡应雄, 杨红梅, 段瑞春, 等. 湘西—黔东下寒武统铅锌矿床流体包裹体和硫、铅、碳同位素地球化学特征[J]. 现代地质, 2014, 28(1): 29-41.
- [20] 李明道, 袁先顺. 曼洞断层与牛角塘断层的主要特征及两者关系探讨[J]. 贵州地质, 1998, 15(3): 240-245.
- [21] Qi L, Hu J, Gregoire DC. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513
- [22] Taylor SR, McLennan SM. The geochemical evolution of the continental crust [J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 241-265.
- [23] Sun SS, McDonough WF. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society London Special Publications*, 1989, 42(1): 313-345.
- [24] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 360-420.
- [25] Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICPMS study [J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 39(4): 188-217.
- [26] Lottermoser BG. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 1992, 7(1): 25-41.
- [27] Haas JR, Shock EL, Sassani DC. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4329-4350.
- [28] Wood SA. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters [J]. *Chemical Geology*, 1990, 82: 159-186.
- [29] Zhong SJ, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.
- [30] Rimstidt JD, Balog A, Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1851-1863.
- [31] Ma Y, Liu C. Trace element geochemistry during chemical weathering as exemplified by the weathered crust of granite, Longnan, Jiangxi [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 1999, 44(24): 2260-2263.
- [32] Chen Y, Fu S. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments: Theoretical study and evidence from the southern margin of the northern China craton [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 1991, 36(13): 1100-1104.
- [33] Taylor HP, Frechen J, Degens ET. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, 31: 407-430.
- [34] Demény A, Ahijado A, Casillas R, et al. Crustal contamination and fluid/rock interaction in the carbonatites of Fuerteventura (Canary Islands, Spain): A C, O, H isotope study [J]. *Lithos*, 1998, 44(3): 101-115.
- [35] Hoefs J. *Stable isotope geochemistry (sixth edition)* [M]. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009.
- [36] Veizer J, Hoefs J. The nature of O¹⁸/O¹⁶ and C¹³/C¹² secular trends in sedimentary carbonate rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1976, 40, 1387-1395.
- [37] Zheng YF. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂ [J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25(4):246-250.
- [38] Zheng YF, Hoefs J. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites [J]. *Mineralium Deposita*, 1993, 28(2):79-89.