

文章编号:0258-7106(2005)06-0613-08

西成地区碳酸盐岩 REE 特征及厂坝矿床白云岩成因*

祝新友¹,汪东波²,卫治国³,邱小平²,王瑞廷⁴

(1 北京矿产地质研究所,北京 100012; 2 中国地质科学院地质研究所,北京 100037; 3 甘肃有色地质勘查局 106 地质队,甘肃 兰州 730000; 4 西北有色地质勘查局,陕西 西安 710000)

摘要 甘肃西成地区喷流沉积(SEDEX)铅锌矿床中广泛发育有碳酸盐岩,大量的稀土元素分析发现这些碳酸盐岩与铅锌矿石显示出不同的稀土元素地球化学特征。研究表明,铅锌矿层下部的生物碎屑灰岩和礁灰岩、厚层块状灰岩具有较明显的负 Ce 异常和负 Eu 异常,是正常海相沉积物,但在层状铅锌矿体附近的一些碳酸盐岩具有正的 Eu 异常,表明有海底喷流热水的参与,海水与喷流热水共同影响了碳酸盐岩的沉积,随着矿化程度的增高,岩(矿)石中 $\delta\text{Eu}[\text{Eu} \times 2 / (\text{Sm} + \text{Gd})_N]$ 值也随之增大。厂坝-李家沟矿床矿体附近的厚层白云岩(石)是喷流热水与海水相互作用的产物,且受喷流热水的影响较大,多分布于喷口附近。

关键词: 地球化学;喷流沉积型;碳酸盐岩;白云岩;稀土元素;铅锌矿床;甘肃

中图分类号: P618.42;P618.43

文献标识码: A

甘肃西和一成县(简称西成)是中国著名的铅锌矿产地,厂坝-李家沟、毕家山、洛坝、尖崖沟、邓家山等多个大规模 SEDEX 型铅锌矿床分布于中泥盆统碳酸盐岩-碎屑岩中(王集磊等,1996)(图 1),其总金属储量(Pb+Zn)超过 1 000 万吨。铅锌矿体下盘为厚层灰岩、生物碎屑灰岩或大理岩,矿体及其上部也不同程度地发育有白云石、铁白云石或白云岩,大量的硅质岩、钠长岩等喷流沉积岩与之相共(伴)生(方维萱等,2004;马国良等,1988;炎金才,1995;Ma et al.,2004)。厂坝-李家沟超大型铅锌矿床之厚层的铅锌矿体与厚百余米、延长千余米的白云岩层(白云质大理岩)平行分布,密切相伴,后者已形成一个大型优质的白云岩矿床。长期以来,该白云岩层作为矿床勘探的重要标志之一,受到地质工作者的广泛重视,但它的成因一直存在争议(炎金才,1995)。SEDEX 型铅锌矿床中往往分布有大量的碳酸盐岩(相当一部分是白云岩或白云质灰岩),铅锌矿常常与这些碳酸盐岩有密切的空间与成因联系,如东升庙(彭润民等,2000)、锡铁山(邓达文,2003)、McArthur(Cooke et al.,2000)、HYC(Large et al.,2000)等等,大量的研究均显示出这些碳酸盐岩是喷

流卤水与海水共同作用的产物,因而它们记载着大量的喷流卤水与海水成分相互交换的信息(Davis et al.,1998)。本文的研究一方面揭示了西成地区喷流沉积矿床中碳酸盐岩尤其是白云岩(石)的成因及其与铅锌矿成矿的关系,建立相关的找矿勘查标志;另一方面,探讨了喷流成矿过程中海水与喷流卤水的相互作用过程。

1 白云岩化及其与铅锌矿的空间关系

南秦岭北带泥盆系 SEDEX 铅锌矿主要赋存于中泥盆统碳酸盐岩与千枚岩之间。在西成盆地,铅锌矿产于西汉水组(D₂x)中,在凤太盆地,铅锌矿产于古道岭灰岩(D₂x)与星红铺组千枚岩之间。根据变质程度与空间分布,传统上将西成地区的 SEDEX 型铅锌矿床分为南、北 2 个带,北带以厂坝-李家沟为代表,南带以邓家山、毕家山、洛坝为代表。在南矿带,铅锌矿体赋存于近东西向分布的倒转紧闭背斜的转折端,部分分布于倒转翼。矿层下部(背斜核部)为碳酸盐岩,上部为泥质千枚岩。碳酸盐岩中赋含有大量分布不均匀的古生物化石,以浅海相珊瑚、

* 本文得到中国地质调查局科研项目(编号:G1999043200)的资助

第一作者简介:祝新友,男,1965 年生,教授级高级工程师,主要从事固体金属矿产地质工作。

收稿日期 2005-02-24;改回日期 2005-05-25。张绮玲编辑。

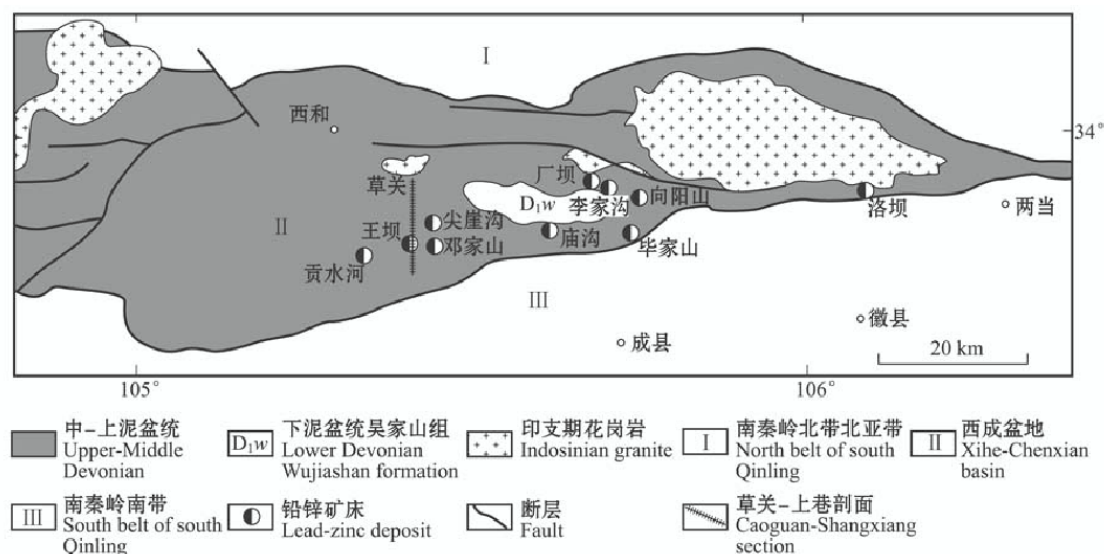


图1 西成矿集区及主要铅锌矿分布图(据汪东波,2000 资料●修改)

Fig.1 Geological map of the Xihe-Chengxian lead-zinc belt, showing locations of major lead-zinc deposits(modified from Wang, 2000)

层孔虫为主,其次有海百合茎、腕足及瓣鳃类等,因此,这层灰岩主体是台地沉积的产物。在生物碎屑灰岩与矿层间,一般存在10~80 m厚度不等的富含碳质的角砾状、碎裂状结晶灰岩,其中常含有少量的黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等硫化物。铅锌矿层的上部为碳质千枚岩(黑色页岩)、绢云方解千枚岩及绿泥石英千枚岩等,在矿体上盘的碳质千枚岩中,常含有少量的白云石(5%~8%)。在厂坝-李家沟地区,矿体赋存于一套厚层的变质黑云石英片岩、二云石英片岩与富含钙质的岩石界面附近,这层富钙的岩石包括条带状大理岩、白云岩、钙质片岩等。根据容矿围岩性质分为“灰岩系统”与“片岩系统”,铅锌矿体的直接围岩仍以大理岩或条带状大理岩为主,条带状矿体常常是条带状大理岩的一部分,两者呈整合接触关系。传统意义的喷流沉积岩如硅质岩、钠长岩及电气石等均分布于铅锌矿体中或紧邻矿体分布,白云岩或白云石分布于矿体的外侧。

厂坝-李家沟地区的白云岩分布于铅锌矿体的上盘(西南盘),分布范围与铅锌矿体大体一致(图2),延长超过1200 m,厚度30~150 m,尤其是厂坝矿区,厚度稳定在100 m以上,李家沟往东,白云岩层变薄,厚度约30 m,至王家沟地区逐渐尖灭。白云岩灰白色,致密块状,常见有灰色条带,变晶结构,强烈重结晶。含白云石90%~98%,还含少量金云母、

透闪石、方解石、石英等,含很少量的浸染状黄铁矿。

厂坝-李家沟矿床白云岩的分布与矿体有密切的空间关系,矿体的分布范围远大于白云岩,东至李家沟东部,白云岩尖灭,但铅锌矿体往东仍断续延伸至王家沟、闫家沟以及向阳山等地,厚度由30余米变为3~5 m。大量的岩矿鉴定工作及地球化学剖面反映,相当白云岩层位的方解石英片岩中,仍含有3%~10%的白云石,呈自形晶粒,浸染状,粒径0.1~0.3 mm,与钠长石、电气石共生。

在西成地区,白云岩仅见于厂坝-李家沟地区,但铅锌矿中的白云石分布则相当广泛,在西成南带以及凤太地区SEDEX型矿床中,尤其是近矿上盘的碳质千枚岩中,白云石(含量<10%)普遍发育,分布特点与王家沟、闫家沟等地相似,白云石自形晶、透明,粒径<0.1 mm。在小沟里金矿,这种分散状分布的白云石也较普遍地见于金矿矿体及其附近。

2 碳酸盐岩的稀土元素地球化学

为研究西成盆地铅锌矿容矿地层稀土元素的地球化学特征以及有关碳酸盐岩的成因,笔者选择西成地区代表性铅锌矿床厂坝、李家沟、洛坝、邓家山以及草关—六巷等多条地质地球化学剖面,系统地测试了安家岔组、西汉水组容矿地层及近矿围岩中

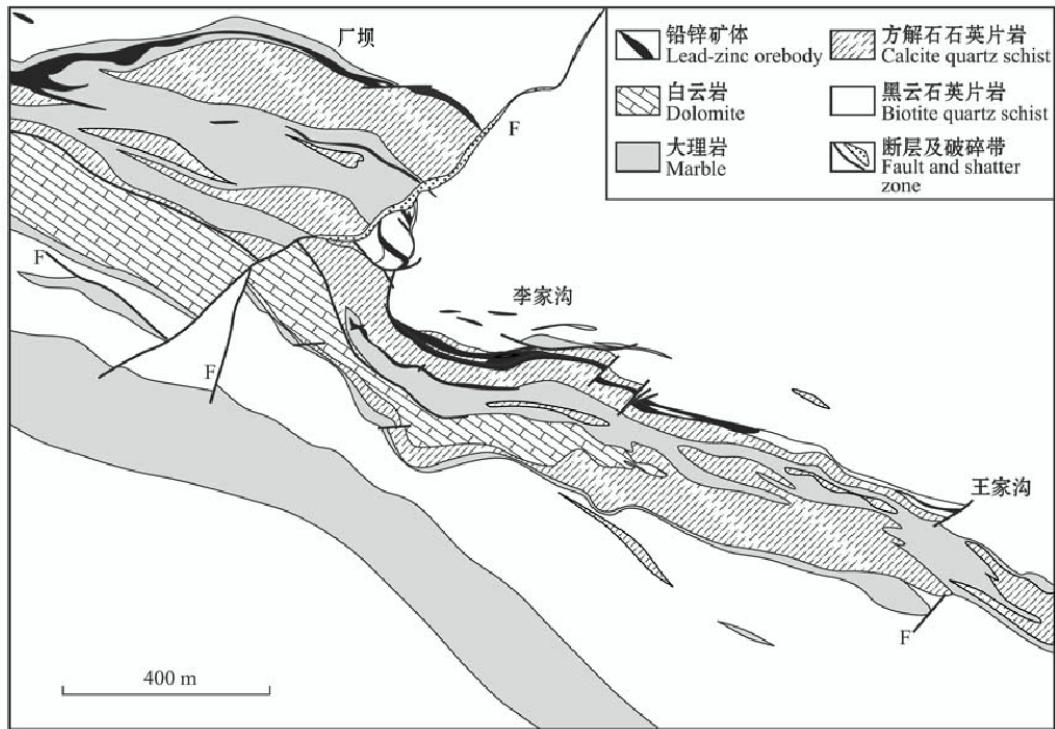


图 2 厂坝-李家沟矿床地质简图(据甘肃 106 地质队,1993 相关图件简化)

Fig.2 Geological sketch map of the Changba-Lijiagou lead-zinc deposit

各类岩石的稀土元素含量,共 163 件。

2.1 分析方法

溶样方法:准确称取 0.025 g 样品于 10 mL PTFE 内罐中,加入适量 HF 和 HNO₃,放入不锈钢外套,在 190 °C 烘箱中,保温 14 h,取出冷却后,加少量 HClO₄,在 150 °C 电热板上缓慢蒸至湿盐状,加入定量 HCl、HCO₃,在 150 °C 烘箱中复溶 3 h,取出冷却后移入 50 mL 瓶中,称重定溶 25.00 g,用 ICP-AES (等离子体发射光谱)测定 Al₂O₃、CaO、MgO、Fe₂O₃,分析精度(RSD)分别为 3.0%、3.0%、2.5%、3.0%。用 ICP-MS (等离子体质谱)测稀土元素,检测限:La 为 0.2 × 10⁻⁶,其他稀土元素为 0.1 × 10⁻⁶;分析精度:La 10%,Ce 14%,其他稀土元素 15%。

部分稀土含量低的样品,Tm、Lu 实际含量低于检出限,致使 REE 配分图中出现明显的波动。

2.2 稀土元素地球化学

对 163 件样品的数据分析表明,样品中稀土总量强烈地受到其中硅酸盐矿物的影响,ΣREE 与 w(Al₂O₃)呈正相关关系,ΣREE 与 w(CaO + MgO)总体上呈负相关性(图 3)。当 w(Al₂O₃) > 1%、w

(CaO + MgO) < 50% 时,ΣREE > 30 × 10⁻⁶,由于样品中往往出现大量的石英、绿泥石、绢云母、长石等硅酸盐矿物,这种相关性较差,规律性不明显。因此,本文选择 w(CaO + MgO) > 50%, w(Al₂O₃) < 1% 的碳酸盐岩样品(表 1 中 1 ~ 20 号)以及矿石样品(表 1 中 21 ~ 28 号)作为讨论对象,这些样品基本代表了研究区碳酸盐岩与铅锌矿石。

横穿西成盆地西汉水组(D₂x)的草关-上巷剖面,相对而言远离铅锌矿区,碳酸盐岩以块状灰岩及生物碎屑灰岩为主,ΣREE 为 9.96 × 10⁻⁶ ~ 36.81 × 10⁻⁶(扣除王坝铅锌矿的围岩 xc-253),平均 22.31 × 10⁻⁶(表 1)。(La/Yb)^{*} 为 10.62 ~ 17.61,平均 13.01,δEu 值(Eu/Eu^{*}) 0.57 ~ 0.93,δCe(Ce/Ce^{*}) 为 0.67 ~ 0.98(样品 xc-172 的 δCe = 1.02,它为洛坝矿床近矿围岩),显示出较强的负 Eu 异常与弱的负 Ce 异常(图 4)。在赋矿部位的王坝-邓家山一带,厚层块状灰岩的 ΣREE 为 5.98 × 10⁻⁶,(La/Yb)^{*} 为 10.62,δEu 达 0.93(xc-253),显示出成矿作用对碳酸盐岩的沉积已经产生的影响。

厂坝-李家沟的白云岩 w(MgO) > 20%, w(CaO)

● 甘肃 106 地质队,1993. 李家沟矿床勘探报告。

表1 西成矿田碳酸盐岩及铅锌矿稀土元素分析结果
Table 1 REE analyses of carbonates and lead-zinc ores in the Xihe-Chengxian lead-zinc ore field

序号 样品号	位置	岩性	$w_B/10^{-6}$														$(La/Yb)^*$	δEu^*	δCe^*	δEu^*						
			Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho					Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	
1	xc-119	李家沟	白云岩	1.13	29.37	20.55	0.88	10.86	20.42	1.99	7.80	1.42	0.28	1.81	0.36	1.94	0.32	0.99	0.16	0.97	0.16	49.47	7.57	0.98	0.53	
2	xc-120	李家沟	白云岩	0.17	31.64	21.78	0.45	3.06	5.73	0.65	2.50	0.38	0.11	0.42	0.08	0.34	0.07	0.18	0.07	0.14	0.07	13.80	15.29	0.93	0.82	
3	xc-145	厂坝	白云岩	0.16	31.20	22.54	0.66	2.87	5.88	0.72	2.61	0.38	0.12	0.53	0.08	0.33	0.07	0.15	0.07	0.14	0.07	14.01	14.04	0.96	0.81	
4	xc-146	厂坝	白云岩	0.36	33.00	23.02	0.45	3.16	5.41	0.69	2.47	0.36	0.10	0.39	0.08	0.20	0.06	0.09	0.07	0.08	0.07	13.22	25.64	0.85	0.83	
5	xc-147	厂坝	白云岩	0.12	30.40	23.71	0.55	4.20	7.44	0.83	2.83	0.44	0.13	0.46	0.07	0.30	0.06	0.09	0.07	0.08	0.07	17.06	37.73	0.91	0.87	
6	xc-141	厂坝	大理岩	0.93	49.94	0.96	0.56	6.87	13.38	1.77	6.44	0.97	0.24	1.15	0.18	0.83	0.13	0.35	0.07	0.30	0.07	32.74	15.71	0.90	0.69	
7	xc-172	洛坝	灰岩	0.73	49.80	2.77	0.89	4.58	10.02	1.12	4.54	0.83	0.21	0.84	0.13	0.74	0.11	0.30	0.07	0.26	0.07	23.81	11.74	1.02	0.76	
8	xc-192	洛坝	灰岩	1.35	50.79	0.92	0.56	7.51	15.64	1.87	7.33	1.05	0.21	1.12	0.15	0.93	0.13	0.37	0.06	0.38	0.06	36.82	13.26	0.98	0.57	
9	xc-194	洛坝	灰岩	0.17	52.04	0.56	0.60	2.80	4.71	0.65	2.47	0.43	0.09	0.65	0.10	0.69	0.12	0.38	0.06	0.36	0.06	13.56	5.26	0.81	0.55	
10	xc-224	草关-六巷	块状灰岩	0.71	55.81	0.62	0.26	6.48	11.85	1.41	5.61	0.90	0.22	0.96	0.12	0.74	0.11	0.29	0.06	0.25	0.06	29.06	17.61	0.90	0.72	
11	xc-230	草关-六巷	块状灰岩	0.46	61.08	0.25	0.25	3.25	6.46	0.77	3.11	0.52	0.12	0.48	0.07	0.42	0.06	0.16	0.06	0.14	0.06	15.69	15.67	0.95	0.75	
12	xc-233	草关-六巷	块状灰岩	0.58	54.37	0.54	0.25	3.54	7.46	1.13	2.90	0.48	0.11	0.52	0.07	0.41	0.06	0.19	0.06	0.17	0.06	17.14	13.94	0.90	0.66	
13	xc-239	草关-六巷	块状灰岩	1.02	50.64	1.02	0.39	5.13	10.49	1.26	5.03	0.73	0.17	0.87	0.11	0.65	0.09	0.26	0.06	0.23	0.06	25.14	15.24	0.97	0.64	
14	xc-247	草关-六巷	块状灰岩	1.22	62.81	0.56	0.11	4.38	8.25	0.99	3.72	0.64	0.14	0.65	0.09	0.49	0.09	0.25	0.06	0.21	0.06	20.02	14.41	0.92	0.66	
15	xc-252	草关-六巷	块状灰岩	0.63	59.01	0.42	0.10	2.69	3.90	0.59	2.27	0.41	0.11	0.44	0.06	0.36	0.06	0.17	0.06	0.14	0.06	11.32	13.14	0.72	0.77	
16	xc-253	王坝	块状灰岩	0.43	58.99	0.36	0.01	1.39	1.76	0.34	1.28	0.21	0.07	0.27	0.06	0.22	0.06	0.11	0.06	0.09	0.06	5.98	10.62	0.60	0.93	
17	xc-257	草关-六巷	块状灰岩	0.87	58.84	0.76	0.06	0.07	7.46	13.50	1.76	7.16	1.28	0.29	1.39	0.18	1.20	0.18	0.54	0.07	0.44	0.07	35.52	11.46	0.87	0.65
18	xc-260	草关-六巷	块状灰岩	1.54	55.93	0.66	0.07	7.46	13.50	1.76	7.16	1.28	0.29	1.39	0.18	1.20	0.18	0.54	0.07	0.44	0.07	35.52	11.46	0.87	0.65	
19	xc-266	草关-六巷	厚层灰岩	1.34	54.61	0.82	0.35	6.04	11.27	1.56	6.21	0.97	0.23	0.97	0.15	0.75	0.13	0.35	0.06	0.31	0.06	29.06	13.01	0.86	0.72	
20	xc-273	草关-六巷	厚层灰岩	0.53	56.39	2.47	0.07	2.25	3.20	0.55	2.21	0.30	0.08	0.41	0.06	0.37	0.06	0.20	0.06	0.17	0.06	9.96	9.15	0.67	0.66	
21	xc-176	洛坝	矿化灰岩	1.02	7.23	3.15	27.50	4.78	10.23	1.12	4.82	0.94	0.21	0.97	0.15	0.90	0.14	0.36	0.07	0.33	0.07	25.09	9.83	1.03	0.68	
22	xc-178	洛坝	矿化灰岩	0.22	8.71	1.44	48.24	1.66	3.47	0.44	1.92	0.46	0.27	0.61	0.10	0.63	0.08	0.26	0.07	0.24	0.07	10.27	4.58	0.96	1.53	
23	xc-179	洛坝	矿化灰岩	0.44	19.26	5.72	13.36	3.10	5.69	0.70	2.90	0.49	0.16	0.53	0.09	0.53	0.09	0.26	0.07	0.23	0.07	14.91	9.26	0.89	0.96	
24	xc-182	洛坝	矿化灰岩	0.52	14.40	3.12	21.69	2.82	5.60	0.60	2.34	0.40	0.16	0.45	0.07	0.39	0.07	0.17	0.07	0.15	0.06	13.36	12.44	0.99	1.12	
25	xc-183	洛坝	矿化灰岩	0.42	8.26	5.30	49.95	2.49	5.02	0.65	2.69	0.42	0.24	0.52	0.08	0.40	0.07	0.17	0.07	0.15	0.06	13.02	11.57	0.93	1.55	
26	xc-200	洛坝	矿化灰岩	0.35	15.59	2.31	25.63	1.86	3.75	0.50	2.08	0.41	0.34	0.41	0.07	0.40	0.06	0.17	0.06	0.14	0.06	10.31	8.82	0.92	2.49	
27	xc-203	洛坝	矿化灰岩	0.42	4.83	2.60	28.16	0.89	1.71	0.30	1.27	0.22	0.10	0.25	0.06	0.22	0.06	0.11	0.06	0.09	0.06	5.42	6.84	0.79	1.36	
28	xc-204	洛坝	矿化灰岩	1.55	6.43	2.97	26.16	5.45	8.33	0.86	2.89	0.35	0.15	0.46	0.07	0.37	0.06	0.18	0.06	0.21	0.06	19.49	17.93	0.84	1.15	

分析单位:西北有色地质测试中心,2004。*单位为1。

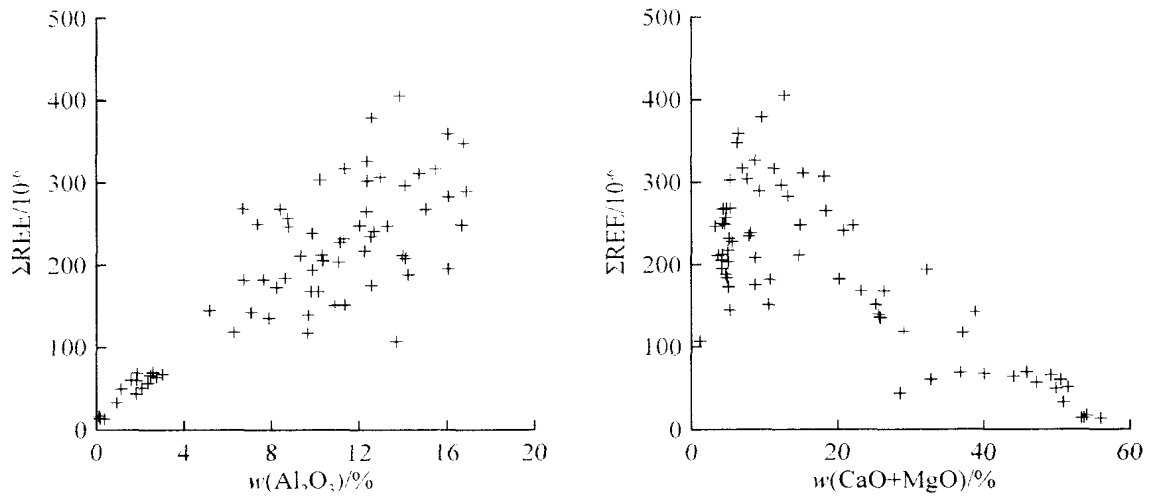


图 3 样品的 ΣREE 与 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (左) 及 ΣREE 与 $w(\text{CaO} + \text{MgO})$ (右) 的关系

Fig.3 ΣREE versus $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ (left) and ΣREE versus $w(\text{CaO} + \text{MgO})$ (right) for all the samples

$> 30\%$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 0.36\%$ 。 ΣREE 从小于 13×10^{-6} 至 17×10^{-6} , 平均 14.52×10^{-6} , 有弱的负 Eu 异常, $\delta\text{Eu} = 0.81 \sim 0.87$, Ce 异常不明显, 与西成一凤太地区 SEDEX 铅锌矿床中喷流成因的铁白云石 REE 的分布特点相似。轻重稀土分馏程度稍大, 多数样品的 $(\text{La}/\text{Yb})^*$ 为 $14.04 \sim 37.73$, 平均 20.05 ; 一件样品(xc-119)的 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1.13% , 其 ΣREE 含量迅速增高 (49×10^{-6}), 分配型式也发生明显的变化(图 4), 这可能与其中含有少量长石有关。

铅锌矿石一般 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 1\%$, 其 REE 含量一般在 $10.27 \times 10^{-6} \sim 25.09 \times 10^{-6}$, 与碳酸盐岩相当, REE 分馏程度相对小, $(\text{La}/\text{Yb})^*$ 为 $4.58 \sim 12.44$, 平均 10.16 ; 大部分样品具有较为明显的正 Eu 异常, δEu 为 $0.72 \sim 1.55$, 无明显的 Ce 异常。样品 xc-176 的 δCe 为 0.72 , $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1.02% , w_{Zn} 17.28% , w_{Pb} 0.52% , 其中含有少量钠长石。

对洛坝矿床横穿矿体的地球化学剖面样品系统测定其 REE, 24 件样品为灰岩、生物碎屑灰岩或矿化灰岩及硅化灰岩, 除无矿化灰岩及个别矿石样品外, 随着样品中硫化物含量的增多, δEu 值逐渐增高(图 5)。这种特点在厂坝、李家沟等矿床中均有不同程度的表现, 即随着岩石中矿化的增强, 稀土配分显示出越来越强的正 Eu 异常, δEu 最高的样品不仅富含黄铁矿、闪锌矿、方铅矿, 而且含大量的天青石 (w_{Sr} 为 20.66%)。其中一件矿石样品有异常低的 δEu , 岩矿鉴定表明其中含少量钠长石。

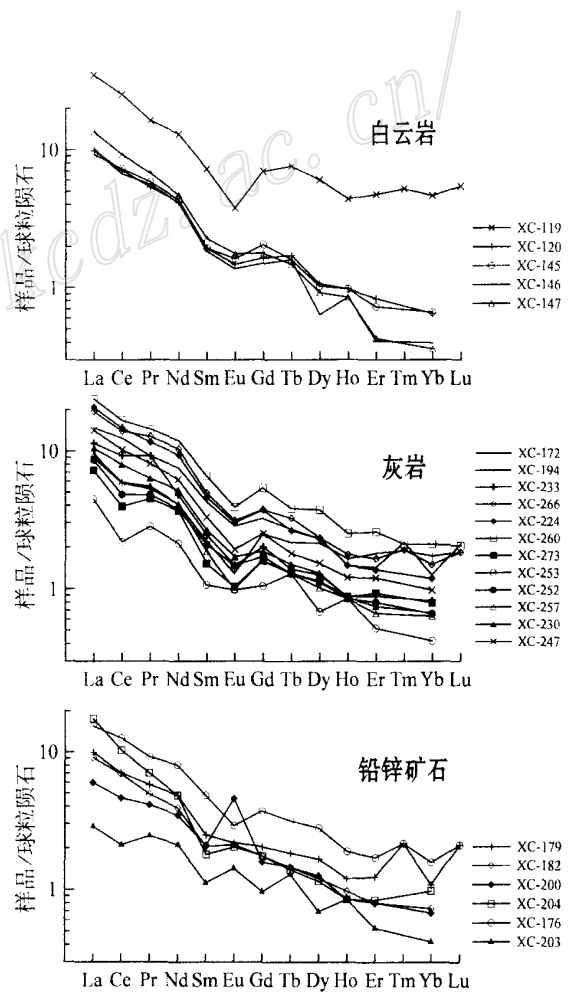


图 4 白云岩、灰岩及铅锌矿石的 REE 分布图解

Fig.4 REE distribution of dolomite, limestone and lead-zinc ore

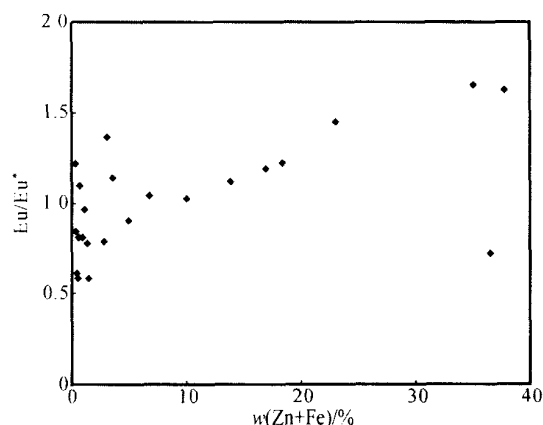


图5 洛坝矿床灰岩之矿化强度(Zn + Fe 质量分数)与 Eu/Eu^* 的关系

Fig.5 Eu/Eu^* versus Zn + Fe content of mineralized limestone in the Luoba deposit

3 讨论

正常沉积碳酸盐岩的 REE 组成与海水 REE 的组成有关,正常海水的 REE 含量较低,(De Baar, 1985),具有强的负 Ce 异常、Eu 异常不明显的特点,而成矿热液的 REE 含量较高(Michard, 1989; Klinkhammer, 1994),并且通常具有正的 Eu 异常, $\text{La}/\text{Lu} > 1$ 。碳酸盐矿物富 LREE, La/Lu (碳酸盐) $\gg \text{La}/\text{Lu}$ (溶液)(Wood, 1990),并在一定程度上掩盖了海水或热液的 Eu 异常状况,使碳酸盐岩的 REE 或多或少地具有 Eu 负异常。

西成地区块状灰岩与生物碎屑灰岩具有较为相似的 REE 组成,远离矿区的草关-上巷剖面的样品以及洛坝矿床中的生物碎屑灰岩有较明显的负 Ce 异常和负 Eu 异常,这种负 Ce 异常正是海水中低 Ce 的表现,也进一步说明西成地区西汉水组铅锌含矿层下部的灰岩主体是正常台地沉积的产物,其中发育大量的生物礁。

矿石中以硫化物为主,碳酸盐矿物含量相对较少,硫化物仅含有极低的 REE,因此矿石中碳酸盐矿物 REE 含量要较正常灰岩及白云岩高。矿石具有较普遍和明显的正 Eu 异常,反映其更多地受到通常具有正 Eu 异常的成矿卤水而不是海水的影响。南秦岭北带泥盆系 SEDEX 铅锌矿喷流沉积岩多具有正 Eu 异常的 REE 组成(王集磊等, 1996; 薛春纪等, 1996)。洛坝矿床部分矿石样品中铈含量高, w_{Sr}

8.56% ~ 20.66%,其中主要的脉石矿物为天青石,是热水喷流沉积的产物。出现负 Eu 异常的矿石,其 Al_2O_3 含量均较高。

正常海水与喷流含矿热水的 REE 组成特征的不同反映在碳酸盐岩样品的 δEu 值上,喷流卤水的矿石样品具有正的 Eu 异常,而正常沉积碳酸盐岩 Eu 负异常或无异常。洛坝矿床不同矿化程度碳酸盐岩的 δEu 值随样品中硫化物的增多而增高(图5),这反映出海水与海底喷流卤水共同参与了洛坝 SEDEX 型铅锌矿床的成矿作用,在强矿化地段,沉积物质更多受到喷流卤水的影响,REE 组成更具有喷流热水的特点。而弱矿化灰岩或无矿化的生物碎屑灰岩,REE 组成多显示正常海水沉积的特点,属于远喷口沉积。这也进一步反映出喷流成矿作用是海水与喷流热水相互混合的过程,成矿物质来源与两者的混合程度有关。

厂坝-李家沟地区白云岩 REE 分布型式既不同于正常沉积的碳酸盐岩,也与喷流沉积形成的矿石有较明显的差异,它介于正常沉积灰岩与矿石之间,显示出其形成过程中受到海水与喷流卤水的共同影响。厂坝矿床容矿的条带状大理岩 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值也明显高于正常沉积的碳酸盐岩(炎金才, 1995),显示出热水沉积的特点。

古巴 Castellanos 地区侏罗纪 SEDEX 型铅锌(铜)矿床的研究发现,喷口附近较外围发育更多的白云石(相比方解石而言),喷流层底部的岩石较上部岩石富含更多的白云石(Whitehead et al., 1996; Davis et al., 1998)。Whitehead 等(1996)指出这是喷流热液与海水相互作用的产物。

传统观点认为沉积白云岩形成于干旱、潮上带的泻湖环境,这显然与西成地区发育大量中泥盆世台地相化石不一致。对不同类型铅锌矿床的研究发现,白云岩化是铅锌矿床中普遍存在的地质现象,尤其是在 SEDEX 铅锌矿床和密西西比河谷型(MVT)矿床中。大规模的白云岩化往往先于铅锌矿的形成。MVT 矿床中,容矿围岩尤其是容矿层下部的区域性的白云岩化发生在铅锌矿化之前的含矿溶液区域性的流动中(Appold et al., 2004),在 Missouri (Gregg, 1985)、滇东北(黄智龙等, 2001)、西昆仑(祝新友等, 1988)等 MVT 矿床分布区,容矿层下的白云岩化均广泛存在;相比之下,成矿时的白云石化规模要小得多,多表现为矿石中的亮晶白云石。在很多 SEDEX 铅锌矿床(和/或火山岩容矿的层状铅锌

矿床)中,均发育有白云岩或白云质灰岩(大理岩),如内蒙古狼山地区赋存东升庙、炭窑口、霍各乞等大型 SEDEX 型矿床的狼山群阿古鲁沟组中发育大量的白云质大理岩(彭润民等,2000;2004),澳大利亚 McArthur 与 Hyc(Large et al., 2000)、长江中下游铜陵地区与块状硫化物相伴的喷流沉积形成的白云岩(曾普胜,2004)、青城子铅矿赋矿层下部大石桥组(Pt₂d)的白云岩等。

厂坝-李家沟地区较大规模的白云岩的分布与该矿床大规模的铅锌矿化有密切的空间联系,前人在厂坝露天采场一带发现层状矿体下盘发育“典型”的网脉状矿化和钠长石、重晶石等,说明这一位置地处喷口附近。

4 结 论

西汉水组厚层状灰岩主体是台地相正常沉积的产物,具有较明显的负 Ce 异常和负 Eu 异常;但在铅锌矿床附近,碳酸盐岩样品不具有 Ce 异常,出现较强的正 Eu 异常,显示有较明显的热液(含矿卤水)作用的参与,至少一部分碳酸盐成分来自喷流热水,并且随着靠近矿体及矿化强度的提高,喷流热水参与的程度也越高。成矿过程正是喷流热液与海水相互作用的过程。

厂坝-李家沟的白云岩以及西成地区矿体附近出现的浸染状白云石、铁白云石,它们与喷流热水与海水的相互作用有关,是海底喷流作用的产物,与硅质岩、电气石(岩)、重晶石(岩)、钠长石(岩)等共同组成 SEDEX 型矿床的喷流沉积岩。厂坝-李家沟大规模的白云岩形成于靠近喷口的位置。

致 谢 非常感谢甘肃有色地质勘查局 106 地质队及相关矿山对本项目野外工作的大力支持。

References

- Appold M S, Numelin T J, Shepherd T J, et al. 2004. Limits on the metal content of fluid inclusions in gangue minerals from the Viburnum Trend, southeast Missouri, determined by laser ablation ICP-MS[J]. *Econ. Geol.*, 99: 185 ~ 198.
- Cooke D R, Bull S W, Large R R et al. 2000. The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb-Zn (sedex) deposits[J]. *Econ. Geol.*, 95(1): 1 ~ 17.
- Davis J F, Prevec S A, Whitehead R E, et al. 1998. Variations in REE and Sr-isotope chemistry of carbonate gangue, Castellanos Zn-Pb deposit, Cuba[J]. *Chem. Geol.*, 144: 99 ~ 119.
- De Baar J W, Brewer P G and Bacon M P. 1985. Anomalies in rare earth distribution in seawater: Gd and Tb[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49: 1961 ~ 1969.
- Deng D W, Kong H and Xi X S. 2003. Geochemistry of the hydrothermal sedimentary Xitieshan Pb-Zn deposit, Qinghai Province[J]. *B. Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 22(4): 310 ~ 313 (in Chinese with English abstract).
- Fang W X, Liu F J, Hu R Z, et al. 2000. The characteristics and diagenetic-metallogenic pattern for cherts and siliceous ferrodolomites from Fengtai apart-pullbasin, Qinling orogen[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4): 700 ~ 710(in Chinese with English abstract).
- Gregg J M. 1985. Regional epigenetic dolomitization in the Bonnetterre dolomite (Cambrian), southeastern Missouri[J]. *Geology*, 13: 503 ~ 506.
- Hang Z L, Chen J, Han R H, et al. 2001. REE geochemistry of calcite-agangue mineral in the Huize ore deposit, Yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 659 ~ 666 (in Chinese with English abstract).
- Klinkhammer, G P, Eldrefield H, Edmond J M, et al. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 5105 ~ 5113.
- Large R R, Bull S W and McGoldrick P J. 2000. Lithochemical halos and geochemical vectors to stratiform sediment hosted Zn-Pb-Ag deposits: Part 2. Hyc deposit, McArthur river, Northern Territory[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 68(1-2): 105 ~ 126.
- Ma G L, Qi S J and Li Y. 1998. Genesis of albitites in Changba Pb-Zn ore deposit[J]. *Geology-Geochemistry*, 26(2): 29 ~ 34 (in Chinese with English abstract).
- Ma G L, Beaudoin G, Qi S J, et al. 2004. Geology and geochemistry of the Changba SEDEX Pb-Zn deposit, Qinling orogenic belt, China[J]. *Mineralium Deposita*, 39: 380 ~ 395.
- Michaard A. 1989. Rare earth element systematic in hydrothermal fluids[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 745 ~ 750.
- Peng R M and Zhai Y S. 2004. The characteristics of hydrothermal exhalative mineralization of the Langshan-Zhaertai belt, Inner Mongolia, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 257 ~ 268 (in Chinese with English abstract).
- Peng R M, Zhai Y S and Wang Z G. 2000. Ore controlling synchronous faults of mesoproterozoic Dongshenmiao and Jiashengpan SEDEX type ore deposits, Inner Mongolia[J]. *Earth Science*, 25(42): 404 ~ 409 (in Chinese with English abstract).
- Sun X L and Zeng Y F. 2002. Isotopic tracer of material origin for hydrothermal sedimentary rocks and significance in Xicheng mineralization area[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 20(1): 41 ~ 46 (in Chinese with English abstract).
- Wang J L, He B C, Li J Z, et al. 1996. Qingling-type lead-zinc deposits [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 264p (in Chinese with English abstract).
- Whitehead R E, Davies J F, Valdes-Nodarse E L, et al. 1996. Mineralogical and chemical variations. Castellanos Shale-hosted Zn-Pb-Ba deposit, northwestern Cuba[J]. *Econ. Geol.*, 91: 713 ~ 722.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium. 2. Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation vapor pressure[J]. *Chem. Geol.*, 88: 99 ~ 125.
- Xie C J, Ma G L, Hai H M, et al. 1996. REE geochemistry of main types of hydrothermal sedimentary rocks in south Qingling[J]. *J. Xi'an College Geol.*, 18(3): 21 ~ 28 (in Chinese with English abstract).

- Yang J G. 1999. Geology and metallogenic mechanism of the Lijiagou Pb-Zn deposit in Chengxian county, Gansu Province[J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 8(2): 96 ~ 102 (in Chinese with English abstract).
- Ying J C. 1995. The typomorphic characteristics of main minerals in hot-water sedimentary rocks from the Qingling Devonian system [J]. Acta Mineralogical Sinica, 15(3): 317 ~ 323 (in Chinese with English abstract).
- Zeng P S, Meng Y F and Yang Z S. 2004. Hydrothermal sedimentary rocks of SEDEX-type massive sulfide deposits in Tongling ore cluster area, Anhui Province[J]. Mineral Deposits, 23(3): 334 ~ 343 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X Y, Wang D B and Wang S L. 1998. Geology and sulfur isotope geochemistry in Tam-Kalangu lead-zinc deposits, Akto, Xingjiang [J]. Mineral Deposits, 18(3): 204 ~ 214 (in Chinese with English abstract).
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 2001. 云南会泽铅锌矿床脉石矿物方解石 REE[J]. 地球化学, 21(4): 659 ~ 666.
- 马国良, 祁思敬, 李英. 1998. 厂坝铅锌矿床中钠长石岩的成因探讨[J]. 地质地球化学, 26(2): 29 ~ 34.
- 彭润民, 翟裕生. 2004. 内蒙古狼山—渣尔泰山中元古代被动陆缘热水喷流成矿特征[J]. 地学前缘, 11(1): 257 ~ 268.
- 彭润民, 翟裕生, 王志刚. 2000. 内蒙古东升庙、甲生盘中元古代 SEDEX 矿床同生断裂活动及其控矿特征[J]. 地球科学, 25(42): 404 ~ 409.
- 孙省利, 曾允孚. 2002. 西成矿化集中区热水沉积岩物质来源的同位素示踪及其意义[J]. 沉积学报, 20(1): 41 ~ 46.
- 王集磊, 何伯焯, 李健中, 等. 1996. 中国秦岭型铅锌矿床[M]. 北京: 地质出版社. 264 页.
- 薛春纪, 马国良, 隗合明, 等. 1996. 南秦岭主要类型热水沉积岩的 REE 地球化学[J]. 西安地质学院学报, 18(3): 21 ~ 28.
- 炎金才. 1995. 秦岭泥盆系热水沉积岩中主要矿物的标型特征[J]. 矿物学报, 15(3): 317 ~ 323.
- 杨建功. 1999. 甘肃省成县李家沟铅锌矿床成矿特征及成因机制[J]. 有色金属矿产与勘查, 8(2): 96 ~ 102.
- 曾普胜, 蒙义峰, 杨竹森, 等. 2004. 安徽铜陵矿集区与块状硫化物矿床有关的热热水沉积岩[J]. 矿床地质, 23(3): 334 ~ 343.
- 祝新友, 汪东波, 王书来. 1998. 新疆阿克陶县塔木-卡兰古铅锌矿带矿床地质及硫同位素特征[J]. 矿床地质, 18(3): 204 ~ 214.

附中文参考文献

- 邓达文, 孔华, 奚小双. 2003. 海锡铁山热水沉积型铅锌矿床的地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 22(4): 310 ~ 313.
- 方维萱, 刘方杰, 胡瑞忠. 2000. 凤太泥盆纪拉分盆地中硅质铁白云岩-硅质岩特征及成岩成矿方式[J]. 岩石学报, 16(4): 700 ~ 710.

REE characteristics of carbonate rocks in Xicheng Devonian basin and origin of dolomite in Changba giant lead-zinc deposit

ZHU Xin-you¹, WANG Dong-bo², WEI Zhi-guo³, QIU Xiao-ping² and WANG Rui-ting⁴

(1 Beijing Institute of Geology and Mineral Resources, Beijing 100012, China; 2 Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China; 3 No. 106 Geological Party, Gansu Geological Bureau of CNNC, Lanzhou 730000, Gansu, China; 4 Northwest Geological Bureau of CNNC, Xi'an 710000, Shaanxi, China)

Abstract

In the past two decades, many SEDEX lead-zinc deposits were discovered in Xihe-Chenxian Devonian basin, West Qinling Hercynian orogenic belt of Gansu Province. They cover over 100 million ton lead-zinc ore reserves [$w(\text{Pb} + \text{Zn}) > 8\%$]. The bedded lead-zinc ore bodies hosted along the boundary between the upper turbidite and lower carbonate rocks that often include some reef limestone. In some deposits, abundant dolomite and dolomite rocks occur near the bedded lead-zinc ore bodies, which make up an indicator for exploration. Nevertheless, their origin remains unclear. In this paper, the REE characteristics of the carbonates near or distant from the crater have been studied. It is suggested that thick limestone or marble and reef limestone in Middle Devonian below the bedded lead-zinc ore bodies are normal sea-floor sediments and have negative Ce (Ce/Ce^*) and Eu (Eu/Eu^*) anomalies. However, some of the carbonate rocks near the ore bodies and mineralized rocks were formed along the interface between the sea water and the hydrothermal fluids and have positive Eu anomalies. The Eu value of the rock increases with the rising sulfide content. The thick-bedded dolomite rock in the Changba-Lijiagou lead-zinc deposit resulted from the reaction between the hydrothermal fluids and the sea water, with the hydrothermal fluids playing the major role. It occurs near the exhalative center, being a product of exhalative accumulation similar to things of silica rock and albite rock.

Key words: geochemistry, SEDEX, carbonate rocks, dolomite, rare earth element, lead-zinc deposit, Gansu Province