

粤北凡口超大型铅锌矿热液方解石REE组成特征 及其成矿意义*

陆红峰¹, 孙晓明^{2, 3**}, 梁业恒²

(1 国土资源部广州海洋地质调查局, 广东 广州 510760; 2 中山大学海洋学院, 广东 广州 510275;

3 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275)

摘 要 运用感耦等离子质谱仪(ICP-MS)对凡口大型铅锌矿床中的方解石进行稀土元素分析后表明, 凡口矿床早、中、晚 3 期方解石中, 早期和晚期方解石 Σ REE低(多数小于 30×10^{-6}), 见显著负铕异常; 而中期方解石出现 Σ REE总量高(多数高于 120×10^{-6}), 出现明显正铕异常(最高可达 6.137)。多数方解石的REE组成与泥盆纪灰岩围岩不同。热液方解石的REE地球化学特征表明凡口矿床形成过程中有还原性、富含Cl和较高温的“深源热液”的存在。在深大断裂构造动力和深部热源的驱动下, 富含成矿金属的“深源热液”沿着断裂上涌, 与盆地碳酸盐岩地层中富含 H_2S 的层间水发生混合反应沉淀出大量硫化物。

关键词 地球化学; 热液方解石; 稀土元素; 凡口铅锌矿床

Compositions of rare earth elements(REE) in hydrothermal calcites from Fankou Superlarge scale Pb-Zn deposit, China

LU HongFeng¹, SUN XiaoMing^{2, 3} and LIANG YeHeng^{2, 3}

(1 Guangzhou Marine Geological Survey, MLR, Guangzhou 510075, Guangdong, China; 2 School of Marine Sciences, Sun Yatsen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China; 3 Department of Earth Sciences, Sun Yatsen University, Guangzhou 510275, Guangdong, China)

Abstract

Three stages, pre-ore, ore and late-ore stages, hydrothermal calcites were recognized in Fankou superlarge scale Pb-Zn deposit, and their REE compositions were determined by using ICP-MS. The results show that the pre-ore and late ore stages calcites are characterized by low total REE content (Σ REE) and marked negative Eu anomalies, while the ore stage calcites show high Σ REE and remarkable positive Eu anomalies and high LREE/HREE ratios. The REE compositions of most hydrothermal calcites are quite different from those of the Devonian limestone wall rocks. The marked positive Eu anomaly in ore stage calcites imply reduced, Cl-riching and relatively high temperature deep derived hydrothermal fluid might have been involved in the Pb-Zn metallogenesis of Fankou. The deep derived hot brine was raised during activity of deep fault, mixed with H_2S -bearing basinal hot brine, and caused deposition of large amount of Pb-Zn sulfides in and near the deep fault.

Key words: geochemistry, hydrothermal calcite, rare earth elements, Fankou Pb-Zn deposit

* 本文得到广东省自然科学基金项目(970123)的资助

第一作者简介: 陆红峰, 男, 1976 年生, 矿床学博士, 目前主要从事岩矿测试和地球化学研究。Email: arloo@hyd.cn

**通讯作者 孙晓明, Email: eessxm@mail.sysu.edu.cn

1 地质概况

凡口大型铅锌矿床赋存在粤北韶关曲(江)仁(化)盆地中,矿区北侧大片出露的寒武系浅变质碎屑岩系构成矿区褶皱基地。在加里东旋回区域不整合面上,矿区内发育一套由新生代碎屑岩和碳酸盐岩组成的沉积盖层。矿区含矿层位即处于加里东褶皱基底不整合面以上的海侵旋回下部的滨-浅海相碳酸盐岩建造中。

矿体主要发育于同生断裂的旁侧,主要受北东向断裂的控制。矿床总体特征比较复杂,矿层与围岩呈沉积接触关系,界限清晰,无蚀变矿化现象。本区的硫化物主要赋存在中上泥盆统碳酸盐岩和钙质粉砂岩、泥岩中,碳酸盐岩主要有颗粒灰岩和微亮晶灰岩两种类型,颗粒灰岩主要由亮晶方解石胶结而成,微亮晶灰岩也含有大量的方解石(赖建清等,1997)。矿区内与矿体出露的碳酸盐矿物多数为方解石,与矿石呈现穿插交生,表明它们之间存在密切的成因联系。

2 样品描述

本次研究的样品主要采自矿井-500 m 和-600 m 中段,分布在 sh209、sh214、sh210 矿体以及 F3、F4 断裂附近范围。

凡口矿区的方解石矿物可分为早期、中期、晚期 3 期,它们各自代表了整个成岩成矿旋回不同的地质环境条件。早期方解石属成矿前的构造活动阶段形成,此阶段形成的方解石一般为瓷白色,光泽较差,若存在杂质,则变得灰暗,呈团块状镶嵌在灰岩中,与灰岩界限明显,而灰岩未见明显矿化;中期方解石则形成于黄铁矿化阶段、铅锌矿化和多金属硫化物-碳酸岩化阶段,方解石大多数呈暗淡灰白色,解理面弯曲,不规则,多呈小团块、脉状,与铅锌矿互相充填,或与铅锌矿一起充填在早期的黄铁矿间;晚期方解石的形成就完全在物化条件相对平静的环境中沉淀出来,包括晶洞中的方解石矿物,此类方解石为无色透明,结晶好,光泽强,是各个世代中结晶最好的方解石矿物。

凡口矿区早、中、晚 3 期方解石是在矿床的整个演化过程中形成,几乎横跨了矿床形成的整个过程,所以这 3 期方解石里分别隐含了成矿过程中的地球化学信息,对它们进行详细的研究对阐明矿床的成因有重要的意义。

3 分析方法

选取早、中、晚 3 期的方解石样品大多数采自-500 ~ -600 m 段位,个别采自岩心。分析实验在中科院广州地球化学研究所进行。仪器型号为 PE Elan6000 型 ICP-MS 质谱仪,该仪器稳定性能良好,在一个分析流程中由于接口效应等导致的灵敏度漂移小于 10 %。Elan6000 对分析元素的检出限在 $0. \text{n} \times 10^{-12} \sim \text{n} \times 10^{-12}$ 之间。

分析步骤简述如下: ① 溶样。称取样品 40.0 ~ 44.0 mg 放入到 50 mL 聚乙烯塑料瓶中, 加入 1 mL 1 : 1 HNO₃ 溶液溶解至原始重量, 然后置于超声波清洗仪中振荡 30 min; ② 稀释 1 000 倍。在溶样中加入 1% 的 HNO₃ 溶液稀释, 使稀释后的样液重量在 40.0 ~ 44.0 g 之间, 与溶液原始重量数值对应; ③ 加 Rh 内标。Rh 内标溶液用 RhNO₃ 国家级标准溶液稀释配制。取稀释溶液 2.09 g 左右于试管内, 然后加入同量的 1% HNO₃ 溶液, 此时溶液为 4.18 g, 最后加入 20×10⁻⁹ 的 Rh 溶液 4.18 g, 溶液最后共重 8.36 g, 封闭摇匀即可备用。

4 结果与讨论

样品分析数据用 Masuda (1973) Leedey 球粒陨石值 (王中刚等, 1989) 标准化。其丰度及配分模式图分别见表 1、图 1 至图 4。

表 1 凡口铅锌矿床热液方解石和灰岩围岩稀土元素含量

Table 1 The compositions of rare earth elements in hydrothermal calcites and limestone wall rocks from Fankou lead-zinc deposit

样 号	样 品	采样位置	期次	w _B /10 ⁻⁶										
				La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
200001	方解石	围岩（sh209）	早期	5.049	10.03	1.107	3.908	0.667	0.284	0.549	0.079	0.388	0.076	0.202
200008	方解石	灰岩（sh214）	早期	5.618	16.03	2.222	8.936	1.911	0.572	1.664	0.233	1.139	0.216	0.523
200015	方解石	D ₃ ^b 底部灰岩	早期	0.324	1.389	0.351	2.605	1.515	0.4	2.125	0.306	1.664	0.289	0.623
200042	方解石	灰岩中脉	早期	2.424	5.103	0.628	2.364	0.456	0.088	0.454	0.065	0.324	0.066	0.166
200035	方解石	鲕状灰岩	早期	1.185	2.304	0.306	1.258	0.286	0.066	0.343	0.048	0.262	0.052	0.122
200030	方解石	矿化灰岩	中期	13.99	25.82	2.941	10.63	1.9	3.751	1.821	0.193	0.761	0.116	0.239
200024	方解石	Sh209 矿体，D ₂ d ^b	中期	15.89	38.23	4.805	18.09	3.248	2.778	2.766	0.306	1.289	0.212	0.507
200029	方解石	硫化物脉	中期	26.34	50.46	6.175	23.34	4.41	1.83	4.121	0.501	2.142	0.35	0.751
200059	方解石	方铅矿中	中期	28.23	61.72	7.634	26.94	4.145	1.021	2.981	0.35	1.353	0.219	0.547
200060	方解石	方铅矿中	中期	28.71	58.31	6.927	24.3	3.646	1.067	2.402	0.224	0.681	0.092	0.234
200068	方解石	黄铁矿中	中期	49.07	103.7	13.280	49.44	8.981	5.612	7.218	0.813	3.193	0.505	1.24
200002	方解石	闪锌矿中	晚期	5.575	13.22	1.881	8.203	2.4	0.898	2.881	0.411	2.155	0.386	0.912
200004	方解石	F ₃ 断裂中脉	晚期	0.136	0.455	0.095	0.583	0.245	0.067	0.298	0.041	0.195	0.036	0.073
200006	方解石	肉红色块	晚期	4.218	9.022	1.128	4.343	0.729	0.136	0.662	0.091	0.435	0.087	0.214
200047	方解石	晶洞中，D ₂ d ^b	晚期	0.576	1.655	0.28	1.41	0.418	0.093	0.471	0.067	0.361	0.073	0.184
200051	方解石	205/FK4 钻孔 45.5m	晚期	1.673	6.402	1.243	6.749	2.187	0.376	2.027	0.258	1.174	0.203	0.477
200053	方解石	205/FK4 钻孔 116.8m	晚期	1.307	4.433	0.866	4.947	1.518	0.317	1.705	0.235	1.24	0.219	0.51
200022	方解石	硫化物中，D ₃ t ^a	晚期	3.197	8.976	1.394	6.273	1.418	0.599	1.335	0.189	0.904	0.159	0.373
200016	鲕状灰岩	D ₃ t ^a		9.036	19.94	2.3	8.705	1.606	0.334	1.384	0.222	1.26	0.253	0.698
200044	灰岩	-500m中段，D ₂ d ^b		16.05	37.44	5.02	21.3	4.565	1.265	4.63	0.681	3.946	0.804	2.146

续表 1

样 号	样 品	采样位置	期次	w _B /10 ⁻⁶										
				Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	L/H**	(La/Yb) _N *	(La/Sm) _N *	(Gd/Yb) _N *	δEu	δCe
200001	方解石	围岩（sh209）	早期	0.026	0.148	0.02	2.636	22.533	14.143	22.472	4.606	2.97	1.406	0.961
200008	方解石	灰岩（sh214）	早期	0.071	0.426	0.057	7.489	39.618	8.152	8.687	1.789	3.127	0.967	1.061
200015	方解石	D ₃ ^b 底部灰岩	早期	0.079	0.395	0.05	15.49	12.115	1.19	0.54	0.13	4.307	0.688	0.837
200042	方解石	灰岩中脉	早期	0.023	0.128	0.019	2.497	12.308	8.886	12.475	3.234	2.84	0.59	0.954
200035	方解石	鲕状灰岩	早期	0.016	0.077	0.011	2.164	6.336	5.806	10.138	2.521	3.567	0.65	0.882
200030	方解石	矿化灰岩	中期	0.023	0.108	0.012	4.654	62.305	18.036	85.33	4.48	13.5	6.137	0.907
200024	方解石	Sh209 矿体，D ₂ d ^b	中期	0.062	0.357	0.051	8.232	88.591	14.962	29.32	2.977	6.203	2.788	1.019
200029	方解石	硫化物脉	中期	0.075	0.36	0.045	12.82	120.9	13.488	48.197	3.634	9.165	1.303	0.904
200059	方解石	方铅矿中	中期	0.058	0.296	0.038	7.007	135.532	22.2	62.824	4.144	8.063	0.854	0.973
200060	方解石	方铅矿中	中期	0.016	0.096	0.012	3.328	126.717	32.728	197.001	4.791	20.033	1.045	0.947
200068	方解石	黄铁矿中	中期	0.161	0.968	0.141	17.24	231.042	15.226	33.392	3.325	5.97	2.082	0.94
200002	方解石	闪锌矿中	晚期	0.114	0.612	0.08	16.08	39.728	4.261	6.001	1.413	3.769	1.053	0.955
200004	方解石	F ₃ 断裂中脉	晚期	0.009	0.051	0.006	1.56	2.29	2.23	1.757	0.338	4.678	0.765	0.89
200006	方解石	肉红色块	晚期	0.027	0.161	0.026	2.976	21.279	11.495	17.258	3.521	3.292	0.593	0.956
200047	方解石	晶洞中，D ₂ d ^b	晚期	0.027	0.174	0.026	2.672	5.815	3.205	2.181	0.838	2.167	0.645	0.955
200051	方解石	205/FK4 钻孔 45.5m	晚期	0.063	0.384	0.053	8.225	23.269	4.016	2.87	0.465	4.226	0.542	0.977
200053	方解石	205/FK4 钻孔 116.8m	晚期	0.065	0.357	0.046	9.855	17.765	3.059	2.412	0.524	3.824	0.606	0.933
200022	方解石	硫化物中，D ₃ t ^a	晚期	0.042	0.214	0.029	6.058	25.102	6.736	9.841	1.372	4.995	1.323	0.991
200016	鲕状灰岩	D ₃ t ^a		0.106	0.655	0.097	7.982	46.596	8.967	9.087	3.423	1.692	0.675	1.007
200044	灰岩	-500m中段，D ₂ d ^b		0.317	1.948	0.302	22.3	100.414	5.797	5.427	2.139	1.903	0.841	0.973

注: *单位为 1; **L/H 为 LREE/HREE, 单位为 1。

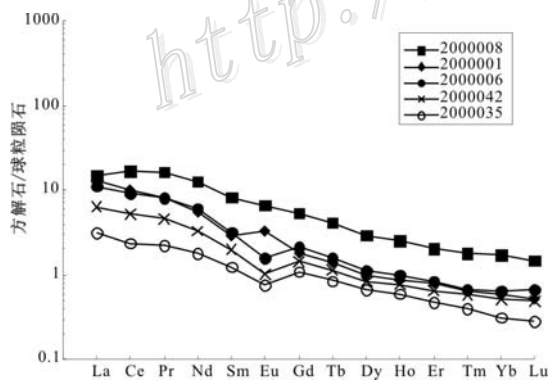


图 1 凡口矿床早期方解石稀土配分模式图

Fig.1 Chondrite-normalized REE patterns of early calcites from Fankou lead-zinc deposit

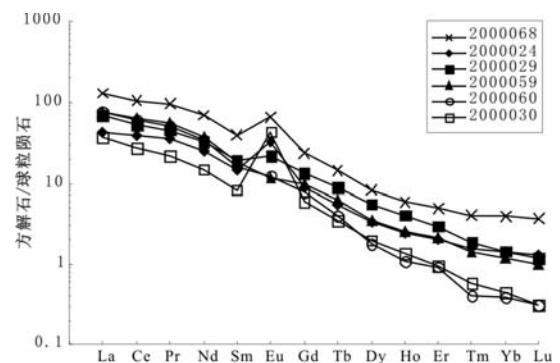


图 2 凡口矿床中期方解石稀土配分模式图

Fig. 2 Chondrite-normalized REE patterns of medium-term calcites from Fankou lead-zinc deposit

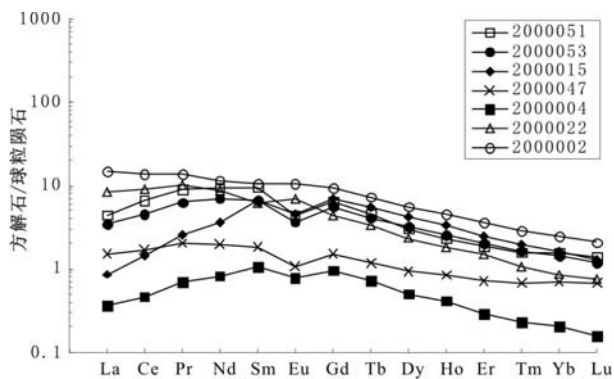


图3 凡口矿床晚期方解石稀土配分模式图

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of terminal calcites from Fankou lead-zinc deposit

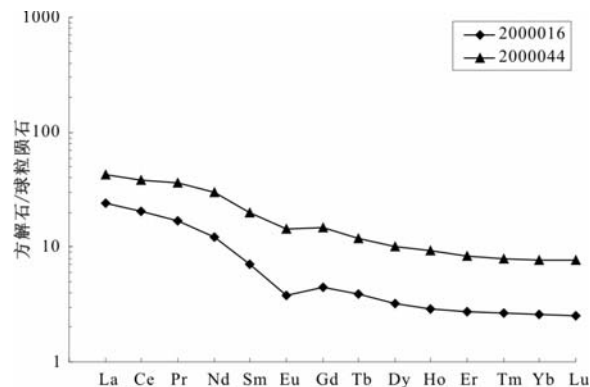


图4 凡口矿床灰岩稀土配分模式图

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of limestones from Fankou lead-zinc deposit

从上述图表可见, 凡口矿区的方解石稀土元素组成具有如下特征:

(1) 热液方解石稀土元素总量 ΣREE 出现两个数值不同的高低区间, 早期和晚期方解石的 ΣREE 大部分在 30×10^{-6} 以下, 而中期方解石 ΣREE 主要在 120×10^{-6} 以上。Möller等(1979)研究德国Harz西部脉状铅锌矿床中方解石的稀土元素后认为, 与岩浆作用有关的方解石具有高 ΣREE 的特点。本区中期方解石所具有的高 ΣREE 的特点, 可能与深部来源热液作用有关。

(2) 在全部方解石样品中, LREE/HREE 值都大于 1.0, 特别是中期方解石的 LREE/HREE 在 13.00 以上, 显示了更富集轻稀土, 而其他大部分方解石的 LREE/HREE 在 1.00~9.00 之间。

(3) 凡口矿区方解石的铕异常表征值 δEu 出现如下变化: 早期和晚期方解石大部分 δEu 小于 1.00, 即负铕异常, 个别在 1.00 左右, 没有明显的铕异常(图 1, 图 3); 中期方解石的 δEu 大于 1.00, 表现为正铕异常, 与其他热液方解石相比, 在模式图(图 2)上表现了较明显的凸起。一般情况下, 稀土元素以+3 价态存在, 但稀土元素中的Eu能以三价和/或二价状态存在(曾志刚等, 1998)。凡口矿床中期方解石出现与众不同的正铕异常, 可能与富含+2 价态Eu的流体有关。Eu异常的产生主要取决于溶液中 Eu^{3+} - Eu^{2+} 平衡, 在水/岩相互作用中, Eu^{2+} 优先进入高温、富Cl、酸性($\text{pH} < 6$)的溶液中, 使其呈现高的正Eu异常(王京彬等, 1991)。当流体中富含 Eu^{2+} 并且氧化性较强时, Eu^{2+} 被氧化为 Eu^{3+} , 使得流体中的Eu表现出和其他 REE^{3+} 相异的行为。且 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 两者同时可以置换方解石中的 Ca^{2+} , 从而使方解石呈现Eu正异常。事实上热液形成的方解石中都有 Eu^{2+} 存在(王中刚等, 1989)。可见该区中期方解石的形成可能与上述性质的流体有关。

(4) 凡口矿区方解石中铈异常表征参数 δCe 均在 0.84 以上, 大部分在 0.90 以上, 在模式图上没有明显铈异常显示。海相沉积成因的灰岩一般有较明显的Ce亏损, δCe 约 0.70 左右, 这取决于Ce的特殊性质, 在海水的pH和Eh条件下, Ce^{3+} 很容易转变为 Ce^{4+} 发生水解形成 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ (或 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)(水解反应: $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ce}(\text{OH})_4 + \text{H}^+$); 或取代 MnO_2 中的 Mn^{4+} 而沉淀, 从而造成碳酸盐岩中的Ce亏损。凡口矿区方解石铈亏损不明显, 可能由于当时沉积环境的变化。前人的研究表明, 中、晚泥盆世粤北曲仁盆地处于一个半闭塞的浅海盆地中(陈学明, 1992)。正是这一沉积环境的演化, 使上面Ce的水解反应难以进行, 并且在该封闭的浅海盆地Ce难以迁出, 使得该环境中形成的大量方解石和灰岩的Ce异常不明显。因为研究表明, 一些相对封闭的海水Ce浓度正常, 例如加勒比燧石和太平洋燧石相比Ce亏损较小, 是由于加勒比海北一岛链包围(王中刚等, 1989)。粤北曲仁盆地情况与此相符。凡口矿区方解石的Ce异常的情况, 也证实了当时的沉积环境为半封闭的浅海盆地。

(5) 从方解石稀土配分模式图上可以看出, 凡口矿区的早、中、晚 3 期方解石一共有 4 种不同的稀土配分曲线, 分别以I、II、III、IV型表示之。I型配分曲线 ΣREE 值低, δEu 在 1.00 左右, 铕异常不明显; II型配分曲线 ΣREE 值低, δEu 小于 1.00, 负铕异常(图 1); 具I型、II型配分特点的大部分是早期方解石, 个别为晚期方解石。III型配分曲线 ΣREE 值高, δEu 大于 1.00, 明显正铕异常, 为中期方解石所独有(图 2);

IV型配分曲线 Σ REE值低, δ Eu小于1.00, 明显负铕异常, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 值小于1.00, 整条配分曲线呈“M”字型(图3), 全部都是晚期方解石的配分特征。

(6) 比较而言, 凡口3期热液方解石的REE组成与灰岩围岩明显不同, 早期者和晚期者 Σ REE明显偏低, 而中期者明显偏高, 且出现显著的Eu正异常, 显示凡口矿中的大多数热液方解石并非来自灰岩围岩。

根据热液方解石的REE组成, 笔者提出凡口矿床在主成矿中可能存在以下过程: 高温、富Cl、酸性($\text{pH}<6$)的深源热液沿深大断裂上涌, 与浅海盆地层间水、底层富氧海水发生混合, 氧化性增强, Eu^{2+} 被氧化为 Eu^{3+} , 使主成矿期热液方解石产生正铕异常; 在主成矿期后, 成矿流体逐渐转化成中酸性至碱性, 氧化电位Eh降低, 还原性增强, 此时大量 Eu^{3+} 被还原成 Eu^{2+} 时, 此时形成的方解石就会出现明显的负铕异常, 因为方解石的Eu负异常产生可以是由于在Eu被捕获前 Eu^{3+} 还原成 Eu^{2+} , Eu^{3+} 离子相对减少(Drake, 1975)。随着流体物理化学条件的变化而使硫化物沉淀就位于断裂两旁, 形成“一大二富三集中”凡口式铅锌矿床。

志 谢 本文稀土元素含量的分析过程中得到了中科院广州地球化学研究所的刘颖、胡光黔和涂湘林3位老师的指导与帮助, 在此表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- 陈学明. 1992. 粤北地区层控矿床的构造演化成矿模式和找矿预测. 北京: 地质出版社.
- 赖健清, 易诗军, 杨楚雄, 等. 1997. 广东凡口地区泥盆系碳酸盐岩化学成岩作用. 沉积学报, 15(4): 143-147.
- 曾志刚, 李朝阳, 刘玉平, 等. 1998. 滇东南南秧田两种不同成因类型白钨矿的稀土元素地球化学特征. 地质地球化学, 26(2): 34-38.
- 李兆麟, 郭洪中. 1997. 粤北超大型铅锌矿床地质地球化学. 广州: 中山大学出版社.
- 王京彬, 李朝阳. 1991. 金顶超大型铅锌矿床REE地球化学研究. 地球化学, 4: 359-365.
- 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社.
- Drake M J. 1975. The oxidation state of europium as an indicator of oxygen fugacity. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 55-64.
- Möller P, et al. 1979. The origin of the ore-bearing solution in the Pb-Zn veins of the western Harz, Germany, as deduced from rare-earth element and isotope distributions in calcites. Chem. Geol., 26: 197-215.