

东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪*

丁振举¹ 姚书振¹ 刘丛强² 周宗桂¹ 杨明国¹

DING ZhenJu¹, YAO ShuZhen¹, LIU CongQiang², ZHOU ZongGui¹ and YANG MingGuo¹

1 中国地质大学资源学院, 武汉 430074

2 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002

1 Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2 Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2002-11-26 收稿, 2003-08-11 改回.

Ding ZJ, Yao SZ, Liu CQ, Zhou ZG and Yang MG. 2003. The characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: evidence from ore's REE composition. *Acta Petrologica Sinica*, 19(4): 792–798

Abstract The REE compositions of ore and its host rocks in Donggouba mineral deposit have been determined by ICP-MS. The ores possess obvious Eu positive anomalies and weak Ce negative anomalies indicating that ore-forming hydrothermal fluid is reductive relatively and of higher temperature than 250°C. Both visible Eu positive anomaly and Ce negative anomaly developed in ores at the same time indicate that the convective mixing of a little amount of seawater with hydrothermal fluid had happened while ores were deposited on ancient seafloor. Based on the similar REE distribution patterns between ore and host rocks, the characteristics of ore Pb, S isotopic compositions, the conclusion was suggested that the ore metals come from host rocks. Due to abundant barite in ores the SO_4^{2-} maybe is a dominant anion in metallogenic fluid. Moreover, according to the enriched LREE, Eu positive anomaly and Ce negative anomaly appearing in barites and other ores we conclude that the ore-forming hydrothermal fluid contains the component of magmatic fluid.

Key words Exhalation sedimentation, Rare earth elements, Deposit, Donggouba

摘要 为了进一步研究东沟坝矿床的喷流沉积成矿特征, 对东沟坝矿床矿石及围岩的稀土元素进行了 ICP-MS 测定。东沟坝矿床矿石普遍显示明显的 Eu 正异常和弱的 Ce 负异常, 说明成矿热液为温度较高 (250°C 及其以上)、相对还原的流体。Eu 正异常和弱 Ce 负异常同时在矿石中发育, 说明矿石沉淀时较高温度的热流体与少量的海水发生了对流混合。根据矿石与围岩的稀土配分模式的相似性及矿石铅、硫同位素组成特征, 推断成矿金属元素主要来自赋矿围岩。根据矿石中大量发育重晶石和矿石普遍具有的 LREE 富集、明显的 Eu 正异常和弱 Ce 负异常的事实, 推断同生成矿流体中大量 SO_4^{2-} 的出现与岩浆脱气作用有关。

关键词 喷流沉积; 稀土元素; 矿床; 东沟坝

中图法分类号 P595 P611

对东沟坝多金属矿床的地质地球化学研究已取得了以下初步认识: (1) 矿床成矿与古火山热液喷流沉积作用有关 (汪东波等, 1991; 刘永丰等, 1991; 邱柱国等, 1993); (2) 矿床受到区域变质变形作用的改造, 变质流体参与了后期改造成矿过程 (汪东波等, 1991; 刘永丰等, 1991; 卢武长等, 1998); (3) 成矿物质主要来自赋矿的火山岩 (邱柱国等, 1993)。对成矿流体的研究由于矿床后期变质变形改造的影响, 所研究

的对象主要为由变质作用产生的脉石矿物, 获得了变质流体的温度、压力及性质的主要参数及其参与成矿的同位素地球化学证据 (汪东波等, 1991; 卢武长等, 1998; 刘永丰等, 1991; 邱柱国等, 1993)。然而, 对形成矿床非常重要的同生流体却少有研究。尽管某些稳定同位素, 如重晶石、硫化物矿物的硫同位素分别具有海水硫和火山硫的组成 (卢武长等, 1998), 显示同生流体参与成矿的某些特征。但由于轻元素

* 受国家科技部攀登计划项目 (95-预-39)、国土资源部“九五”地质科技攻关项目 (95-02002) 和中科院矿床地球化学开放实验室基金资助
第一作者简介: 丁振举, 男, 1965 年 10 月生, 博士, 副教授, 从事矿床地质与矿床地球化学的科研与教学, E-mail: dingzj@cug.edu.cn

稳定同位素在变质热作用过程中,易发生同位素的分馏,改变其原始的同位素组成,因而选择合适的方法与手段,对同生流体的特征作出更确切的限制,对全面认识和理解东沟坝矿床的成矿机理至关重要。特别是近年来随着稀土元素测试精度的提高,利用矿石微量稀土研究和恢复成矿机理与过程成为可能。又由于稀土元素之间性质类似和地球化学行为相近,作为一个整体参与地质地球化学过程,因此在水/岩作用、岩浆结晶分异等地质地球化学过程及其环境条件研究等方面显示出独到的作用(Michard *et al.*, 1983; Mills *et al.*, 1995; Klinhammer *et al.*, 1994; 丁振举等, 2000; 丁振举等, 2001)。本文拟根据东沟坝多金属矿床同生沉积矿石的稀土元素组成特征研究,进一步限定矿床的同生喷流成矿作用特征。

1 矿床地质概况

东沟坝铅、锌、金、银多金属矿床位于陕西省略阳县东沟坝一带,矿区裸露地层为新元古界豆坝群火山沉积岩系。豆坝群主要由石英角斑质凝灰岩、含石英角斑质凝灰岩、含石英角斑岩、含石英角斑质凝灰熔岩、角斑质凝灰岩等火山岩,

和其中所夹的薄层透镜状凝灰质板岩、白云岩和硅质岩组成。下伏地层为细碧—角斑岩组成的中元古界碧口群。在矿区范围内,已发现了11条矿化带,其中6条出露于地表,5条隐伏于I号矿带的南侧(图1)。矿带总体北倾,倾角 $50^{\circ} \sim 60^{\circ}$,呈层状、似层状,近平行地层产出,与区域构造面理小角度相交,一般在 $5^{\circ} \sim 15^{\circ}$ 之间。矿体受构造片理化带控制,长度数十米到千余米,厚度从数厘米到数米不等,呈透镜状、似层状,局部有膨胀和收缩现象。矿石以条带状、纹层状、脉状及块状构造为主,主要蚀变类型为黄铁绢英岩化、硅化。矿石矿物主要由闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、重晶石和少量黄铜矿、银金矿、含银黝铜矿、辉银矿、自然银、红锌矿、磁铁矿等组成,而脉石矿物主要为石英、绢云母、绿泥石、方解石等。矿床经历了两个矿化期、4个矿化阶段(汪东波等, 1991),早期为同生喷流沉积成矿期,以层状、似层状矿体和胶黄铁矿、细粒重晶石出现为标志;晚期为变质热液叠加改造成矿期,第I阶段为重晶石、方铅矿、黄铁矿、闪锌矿金银矿化阶段,以矿物粒度变粗为标志;第II阶段为重晶石、闪锌矿、金银黄铁矿化阶段,主要形成脉状矿体;第III阶段为重晶石、碳酸盐、绢云母矿化阶段,形成细脉状矿体。

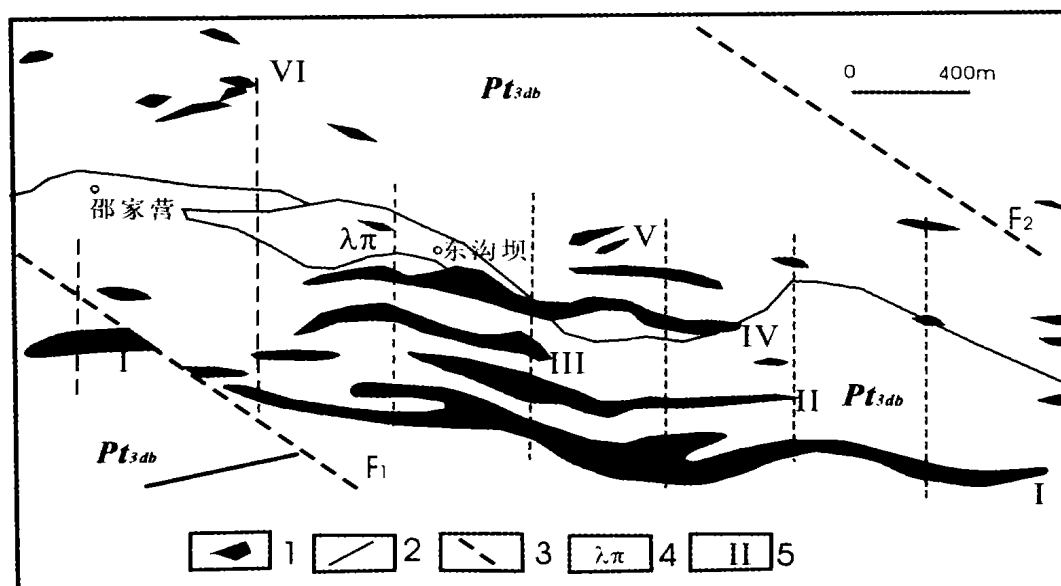


图1 东沟坝多金属矿床地质略图(据谢元清, 1987)

1-矿体; 2-勘探线; 3-断层; 4-石英斑岩; 5-矿带编号; Pt3db-豆坝群

Fig. 1 The geological sketch of Donggouba polymetallic deposit (after Xie Yuanqing, 1987)

2 岩石和矿石样品及稀土元素测试方法

矿石、岩石样品分别采自东沟坝I号矿体及其下伏火山岩。4块矿石样品保留有清晰的同生纹层构造,其纹层分别

主要由细粒重晶石与硫化物矿物组成。火山岩样品的采样位置位于I号矿体的南侧,即I号矿体的下盘。矿石样品中 BaSO_4 的含量分别为:dgb-5 53.9%, dgb-6 97.3%, dgb-8 82.48%。为了分别检验重晶石和硫化物矿物的稀土分配样式,对dgb-7样品进行了单矿物分离,分成两个单矿物样品,即由纯硫化物组成样品dgb-7-1和由纯重晶石组成样品dgb-7-2。

样品的处理与分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室进行,其中火山岩样品采用传统溶样方法,具体流程见文献(Qiliang, 1998)。对矿石样品的处理采用改进的实验流程,具体为:首先将碎至 200 目样品,经 HF、HNO₃ 加热溶解、加 HNO₃ 蒸干,后用 0.5ml HCl、10ml 水溶解残渣和用 40% 的 NaOH (NaOH 经 Mg(OH)₂ 共沉淀提纯)调整溶液到强碱性,再加入 5ml 的三乙醇胺加热至沸腾,

而后冷却、过滤、沉淀浓缩稀土。用 1:1 热 HNO₃ 淋洗沉积物,微热蒸溶液至 2ml 左右,供 ICP-MS 测定。分析仪器为 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率等离子质谱仪,测试过程中以 Rh 作为内标,以 BCR-1 标样监控测试精度,用平行的内插样来监控其相对精度,分析精度 RSD% < 5,相对误差小于 10%。分析结果见表 1。

表 1 东沟坝多金属矿床含矿主岩与矿石的稀土元素含量 ($\times 10^{-6}$)

Table 1 The REE contents of ores and its host rocks in Donggouba polymetal mineral deposit

岩性	变火山岩							矿石			硫化物	重晶石
	dgb-1	dgb-2	dgb-3	dgb-9	dgb-10	dgb-11	dgb-12	dgb-5	dgb-6	dgb-8	dgb-7-1	dgb-7-2
La	9.269	27.150	15.671	6.119	12.446	18.416	11.849	0.8356	1.9788	0.6665	0.5454	1.1261
Ce	18.461	53.724	32.233	14.101	22.623	32.620	24.470	0.7196	1.6349	0.55984	0.9692	0.91128
Pr	1.783	5.238	3.235	1.441	2.094	3.078	2.388	0.1136	0.11704	0.06271	0.2392	0.08495
Nd	6.311	19.403	11.520	5.146	7.024	10.213	8.970	0.3981	0.24921	0.15156	1.3314	0.16753
Sm	1.244	4.036	2.464	1.189	1.565	1.955	2.071	0.1754	0.1614	0.1756	0.3527	0.1556
Eu	0.381	0.615	0.609	0.204	0.421	0.418	5.620	0.5988	1.10912	0.72873	0.5343	0.73269
Gd	1.273	4.033	2.690	1.016	1.361	2.049	1.918	0.1169	0.06262	0.0900	0.2720	0.05456
Tb	0.183	0.638	0.425	0.170	0.225	0.338	0.298	0.0226	0.00914	0.01916	0.0339	0.01032
Dy	1.103	3.903	2.734	1.037	1.276	2.332	1.754	0.1369	0.05448	0.10205	0.1777	0.07152
Ho	0.233	0.751	0.593	0.256	0.261	0.458	0.345	0.0307	0.01379	0.02072	0.0280	0.01376
Er	0.760	2.117	1.874	0.803	0.848	1.504	1.124	0.0918	0.02765	0.04774	0.0885	0.03146
Tm	0.116	0.291	0.275	0.138	0.140	0.233	0.176	0.0148	0.00762	0.00874	0.0141	0.00360
Yb	0.902	2.077	2.092	1.072	0.924	1.834	1.158	0.1164	0.02782	0.04605	0.0884	0.02056
Lu	0.151	0.335	0.318	0.155	0.122	0.282	0.187	0.0194	0.01333	0.02926	0.0142	0.00664
(La/Yb) _N	6.944	8.833	5.062	3.857	9.102	6.785	6.914	4.850	48.065	9.780	4.169	37.010
(La/Sm) _N	4.690	4.234	4.003	3.239	5.006	5.929	3.601	2.998	7.717	2.389	0.973	4.555
(Gd/Yb) _N	1.144	1.574	1.042	0.768	1.194	0.905	1.342	0.814	0.824	1.584	2.494	2.151
δEu	0.918	0.461	0.718	0.554	0.862	0.634	0.848	12.061	28.225	15.889	5.084	19.772
δCe	1.008	1.001	1.047	1.084	0.961	0.938	1.029	0.484	0.547	0.515	0.627	0.516

表中 $\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = 2\text{Eu}_N/(\text{Sm}_N + \text{Gd}_N)$, $\delta\text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = 2\text{Ce}_N/(\text{La}_N + \text{Pr}_N)$, 下标 N 代表球粒陨石标准化样品测试: 漂亮

图 2 为矿石和围岩球粒陨石标准化的稀土元素配分模式图。从图 2 可以看出, 矿石具 LREE 相对富集、明显的 Eu 正异常和弱的 Ce 负异常特征, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 4.17 \sim 48.07$, $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 5.08 \sim 28.03$, $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.48 \sim 0.63$, 其中轻稀土分异相对较强, $(\text{La}/\text{Sm})_N = 0.973 \sim 7.717$, 而重稀土分异相对较弱, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.81 \sim 2.49$ 。豆坝群变火山岩同样具有 LREE 相对富集和分异相对较强的特征, Eu 显示程度不等的负异常, $(\text{La}/\text{Yb})_N = 3.86 \sim 9.10$, $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.46 \sim 0.918$, $(\text{La}/\text{Sm})_N = 3.23 \sim 5.93$, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.77 \sim 1.57$ 。除 Eu、Ce 之外, 二者总体上具有类似的配分模式特征。

火山岩稀土配分模式一般与岩浆源区组成、部分熔融程度及结晶分异过程等有关, 而矿石稀土则主要受溶液的稀土组成特征控制。由于豆坝群火山岩样品具有类似的曲线样式, 表明它们来自组成相对一致的源区, 而 Eu 负异常的出现及其变化, 则主要反映它们经历了不同程度的岩浆结晶分异过程。矿石发育 Eu 正异常和 Ce 负异常, 与现代海底热水系统流体及其沉积物的稀土配分模式类似 (Michard *et al.*, 1983; Mills *et al.*, 1995; Klinhammer *et al.*, 1994; 丁振举等, 2000; 丁振举等, 2001), 可能指示矿石经历了与海底热水系统沉积物类似的形成过程。

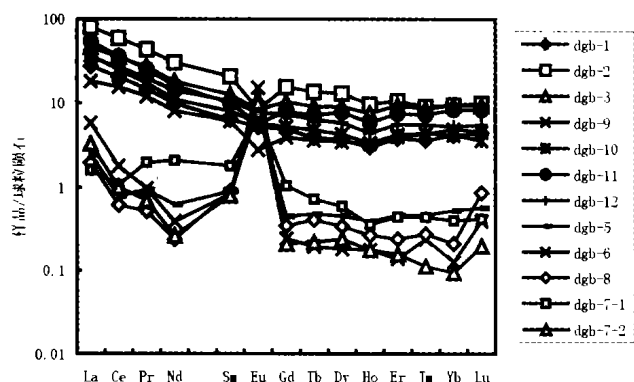


图2 球粒陨石标准化的矿石、围岩稀土配分曲线(球粒陨石标准化数据 Henderson, 1984)

Fig. 2 Chondrite-normalized REE distribution patterns of ores and host rocks of Donggouba deposit

3 讨论

3.1 矿石 Eu 正异常的形成与成矿热液温度、性质

Eu 异常产生与其在自然界可以不同价态存在有关。当 Eu 在还原条件下主要以 Eu^{2+} 存在时,由于电荷数的减少和离子半径的相对增大,使 Eu 表现出不同于其他三价稀土的地球化学行为,在地质地球化学作用过程中与其他稀土元素发生分离,形成 Eu 的正异常或负异常。矿石产生 Eu 异常的原因可能有两种:一种是在矿石沉淀时从成矿热液中继承了相对富 Eu 的特征;另一种是在矿石形成后后续的变质变形或流体作用导致了 Eu 与相邻稀土元素的分离。由于稀土元素具有非常接近的地球化学行为,在地质地球化学过程中常作为一个整体出现,故后期的变质变形作用很难使岩(矿)石的稀土配分模式发生明显改变。流体对岩石或矿石的淋滤虽然可以导致其稀土配分模式发生一定改变,但一般来说离子半径较大的轻稀土元素相对重稀土而言应当更容易被流体带出岩石,使岩(矿)石的稀土配分模式向着 LREE 相对亏损的方向发展,而不可能出现目前矿石显示的 LREE 富集特征。

对 Eu 而言,当 Eu 主要以 Eu^{2+} 形式存于矿石中时,具有较大离子半径和较小电荷数的 Eu^{2+} 相对于其他三价稀土显然更容易被流体带出矿石。因此矿石沉淀后的流体作用不会导致其 Eu 正异常的出现。因此矿石 LREE 强的分异和 Eu 正异常,均不应是后期地质作用的结果,而是矿石沉淀时所继承的成矿热液稀土特征反映。

对现代洋脊热水系统喷口流体稀土元素组成的调查表明,显著的 Eu 正异常、强的 LREE 分异是高温流体 ($>250^{\circ}\text{C}$) 普遍的特征 (Michard *et al.*, 1983; Sverjensky, 1984; Bau, 1991; Klinkhammer *et al.*, 1994; Hass *et al.*, 1995;

Mills *et al.*, 1995)。对流体 Eu 正异常形成机理目前存在如下不同的解释,如长石斑晶/流体离子交换反应 (Klinkhammer *et al.*, 1994)、流体迁移过程中颗粒或岩石对 Eu^{2+} 离子相对弱的吸附 (Bau, 1991)、高温下 Eu^{2+} 与 Cl^{-} 的优先络合 (Hass *et al.*, 1995) 或吸附与络合的复合作用 (Bach *et al.*, 1998) 等。尽管上述认识不同,但其共同点都是将 Eu 主要以二价态离子出现作为前提。根据对 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 氧化-还原平衡时的流体 f_{O_2} 与温度、压力、pH 值关系研究,流体的 f_{O_2} 随着温度的升高而快速增大,随着 pH 值的变大而略有增加,随着压力的增大略有降低 (Bau, 1991; Sverjensky, 1984),说明较高的温度是 Eu^{2+} 离子在流体中以主要形式出现的重要条件。因此温度条件是影响流体是否发育 Eu 正异常的重要因素。尽管目前仍有很多人用流体/斜长石之间的离子交换反应来解释流体 Eu 正异常现象,但考虑到洋壳岩石中一些相对亏损 Eu 矿物如辉石、橄榄石等的存在,在流体/斜长石反应的同时也在与流体发生离子交换,将在一定程度上抵消流体/斜长石的离子交换效应 (Bach *et al.*, 1998),因此该机制能否适合于洋脊高温热水流体 Eu 正异常普遍发育的现象解释受到质疑。流体运移过程中颗粒或岩石对 Eu 之外的其它稀土元素的优先吸附或与 Cl^{-} 离子的络合 (Bau, 1991; Hass *et al.*, 1995),其前提也必须是 Eu 于流体中主要以二价态存在。反过来,流体 Eu 正异常发育也指示其具有较高的温度和相对还原的性质。

从前面的讨论已经认识到矿石所记录的稀土配分模式是沉淀时流体稀土特征的瞬时反映。考虑到矿石在海底沉淀时或多或少地会有海水混入的影响,同时后期流体作用也会使矿石的稀土配分模式发生小的改变,因此矿石现有的 Eu 正异常应是古热水流体 Eu 正异常的下限。由于东沟坝矿石(包括重晶石和硫化物)普遍发育 Eu 正异常,与豆坝群火山岩普遍具有 Eu 负异常特征明显不同,因此矿石的 Eu 正异常不可能是成矿流体与围岩直接作用的结果。因此矿石 Eu 正异常应是成矿流体较高温度、相对还原性质的反映。

为了相对准确地估计东沟坝矿石沉淀时成矿热液的温度范围,可利用图 3 作进一步的限定。东沟坝矿床矿石同时发育层状硫化物矿物(方铅矿、闪锌矿等)和硫酸盐矿物(重晶石),说明矿石沉淀时溶液的氧化-还原条件受着 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^{-}$ 平衡的制约。从图 3 所标定的 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^{-}$ 的平衡区间可以看出,当 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^{-}$ 达到氧化-还原平衡时,常温和高度还原条件下, Eu 在较宽的酸-碱范围内均主要以三价态形式存在;而在温度不太高 (100°C) 和中等还原条件下, Eu^{2+} 主要出现在弱酸-碱性环境中;当温度较高 (250°C) 和相对氧化条件下, Eu 在图中整个 pH 范围内,均以二价态离子形式出现。 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^{-}$ 平衡线的交点,随温度的升高而逐渐向高 f_{O_2} 和低 pH 值的方向转移。根据东沟坝矿石普遍发育重晶石和 Eu 正异常的事实,说明在 SO_4^{2-} 为主要阴离子和相对氧化的条件下,成矿流体中 Eu 仍以 Eu^{2+} 离子为主要存在形式。同时,海底热水系统流体

一般呈明显的酸性,由图2可知在酸性条件下只有在较高温度下才能使 Eu^{2+} 、 SO_4^{2-} 在流体中共存。重晶石的流体包裹体测温给出的均一温度范围在130~270℃之间,主要集中于170℃左。由于重晶石的沉淀通常是热液与海水混合的结果,因此热液的温度应高于重晶石的均一温度。据此可以推测,东沟坝矿床成矿流体温度应在250℃左右或其上。

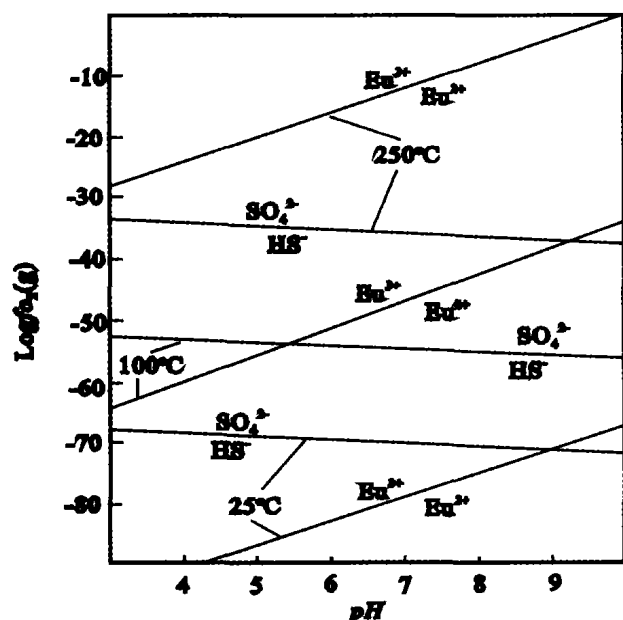


图3 不同温度下 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$ 平衡时 f_{O_2} 和pH范围(据Sverjensky, 1984综合)

Fig. 3 Diagram showing the limits of f_{O_2} and pH at equilibrium of $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{HS}^-$

3.2 矿石Ce负异常与成矿热液来源

表1及图1表明矿石具有一定的Ce负异常。Ce异常的产生主要与其在氧化环境下以 Ce^{4+} 形式出现有关。由于Ce电荷数的增加和半径的减小,使之与相邻元素之间在地球化学行为上表现出一定差异,产生Ce与相邻元素之间的分离,因而常表现为Ce负异常或正异常。岩石或矿石颗粒表面对 Ce^{4+} 的吸附强度大于其它的三价稀土元素,因而可以排除由流体淋滤作用导致矿石Ce负异常的可能性。因此矿石中Ce的相对亏损,也应是成矿热液Ce相对亏损的反映。除靠近大陆边缘的海水不具有明显的Ce负异常外,开阔洋盆的海水具有明显的Ce负异常。因此成矿热液的Ce相对亏损应与海水的加入有关。海底热水系统流体发育Ce负异常有两种可能,一种是海水/围岩反应不够彻底,由海水演化生成的热流体继续保留着海水的部分特征;另一种是系统深部高度演化的流体在上升过程中通过与下渗的海水发生混合,被标记上了海水的标志。因为前者不可能使流体同时发育明显

的Eu正异常,因此由上升的深部热水流体与一定量的海水在浅部的混合应是热液同时发育Ce负异常和Eu正异常的原因。前已述及,矿石中发育明显的Eu正异常和程度不等的Ce负异常,分别代表着成矿过程中高温、还原流体和海水的参与。由于还原、高温热水流体不具明显的Ce负异常,而海水不发育Eu正异常,单靠热水流体的简单传导冷却,不会使流体发育Ce负异常,而从海水正常沉淀出的物质也不会发育Eu的正异常,因此二者同时在矿石中出现,应指示在矿石沉淀时相对高温的热水流体和较低温的海水在海底附近发生了对流混合(Mills *et al.*, 1995; Barret *et al.*, 1990)。

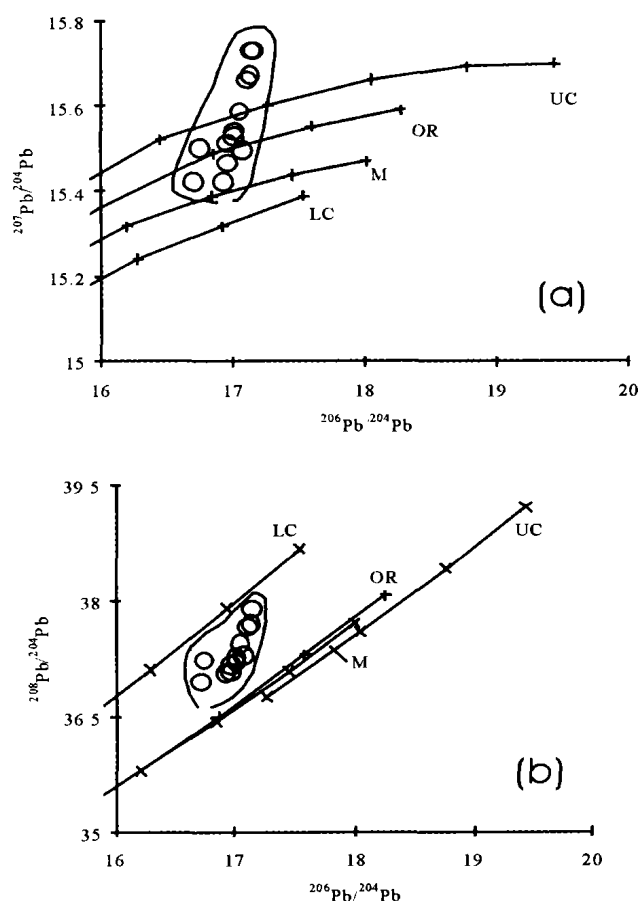


图4 东沟坝矿床矿石铅同位素图解

(a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ UC-上地壳 LC-下地壳 OR-造山带 M-上地幔

Fig. 4 Diagram of ore Pb isotopic compositions of Donggouba deposit,

(a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$; (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. ^{208}Pb

矿石同时发育Eu正异常和弱Ce负异常,其稀土配分模式与火山岩稀土模式接近,说明矿石沉淀时海水的加入对其稀土组成影响不大。矿石中含有大量的重晶石矿物,反映矿

石沉淀时溶液存在大量的 SO_4^{2-} 。现代海底水/岩反应体系的调查表明,海水与热的岩石的反应将使 SO_4^{2-} 从流体中清除,因此由水/岩强烈作用形成的热水流体,一般不会含有大量的 SO_4^{2-} 。大量硫酸盐矿物的沉淀必然有额外的来源。海底热水系统流体 SO_4^{2-} 的来源不外乎两种:一种是来自相对富 SO_4^{2-} 的海水,另一种则是来自热水系统下部的岩浆,即由下伏岩浆脱气释放出 SO_2 气体通过溶于之上的热水流体转化而来。由于海水的大量混入将导致成矿热液的稀土模式向着接近海水的方向演化,流体的 Eu 正异常将被削弱甚至消失,这显然与东沟坝矿床重晶石 LREE 富集、显著 Eu 正异常不符,因而海水大量混入的可能性不大。反推则认为东沟坝矿石的形成有岩浆脱气组分的参与 (Yang *et al.*, 1996)。

3.3 矿石铅、铀同位素对矿质来源、成矿流体性质的限制

表 2 为前人对东沟坝矿石铅同位素测定的结果,图 4 是根据表 2 数据作出的铅同位素图解。从图 4 图可见,东沟坝矿石铅同位素组成呈现明显的线性分布趋势,分别具有高 U/Pb、Th/Pb 与低 U/Pb、Th/Pb 比值铅源的二元混合特征,

而且具高 U/Pb 比值端元同时具有高的 Th/Pb 比值,反之亦然。与 Zartman (1981) 全球铅构造演化模式演化线相比,高放射性铅端元在图 4a 中位于上地壳铅演化线之上,显示典型的壳源铅性质,而低放射性铅端元位于地幔铅演化线附近,表现为幔源铅同位素的组成特征。而在图 4-b 中矿石铅则全部落于下地壳与造山带演化线之间,显示源区具有下地壳铅同位素组成,与图 4a 显示的铅同位素组成区间明显位于下地壳之上不符。此现象可能与热液在淋滤岩石过程中, U、Th 表现出不同的行为有关。但从矿石铅同位素所表现出的混合组成特点及矿区同时发育沉积岩和火山岩事实,说明矿床既有来自火山岩矿源物质,也有来自赋矿的沉积岩矿源物质,这也与铅矿化同时发育在沉积岩的现象一致。限于矿床围岩缺少铅同位素资料,故不能更有效的判断成矿元素是主要来自赋矿的火山岩或者是沉积岩抑或是下伏基底岩系。但从矿石铅所表现出的混合组成特征,至少可从一个侧面反映出不同来源的金属元素由于流体的作用而发生了混合。因此,矿石铅同位素的多源混合特征,可能与古海底的热流体循环、喷流沉积作用有关。

表 2 东沟坝多金属矿床矿石铅同位素

Table 2 The Pb isotopic compositions of ore minerals of Donggouba polymetallic deposit

样品	测试对象	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	模式年龄 (Ma)	样品	测试对象	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	模式年龄 (Ma)
Dgb-1	方铅矿	16.996	15.465	37.076	997	Dgb-8	方铅矿	17.130	15.671	37.701	1224
Dgb-2	黄铁矿	17.012	15.529	37.281	1075	Dgb-9	方铅矿	17.047	15.588	37.433	1150
Dgb-3	黄铁矿	17.070	15.499	37.302	979	Dgb-10	方铅矿	16.747	15.502	37.237	1228
Dgb-4	方铅矿	17.097	15.660	37.657	1230	Dgb-11	方铅矿	16.965	15.512	37.170	1081
Dgb-5	方铅矿	17.145	15.730	37.888	1305	Dgb-12	方铅矿	16.706	15.425	36.951	1126
Dgb-6	方铅矿	16.928	15.425	37.067	953	Dgb-13	方铅矿	17.013	15.540	37.207	1094
Dgb-7	方铅矿	17.152	15.731	37.890	1302						

模式年龄按 Stacky-Kamere 模式计算。1~3 样品据汪东波等 (1992), 其余数据据陕西地矿局第二地质队

对东沟坝矿床区域变质变形期硫化物矿物、重晶石的硫同位素测定,前者 ($^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 比值范围在 $-2.8\text{‰} \sim 12.4\text{‰}$, 后者 ($^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 比值在 $11.9\text{‰} \sim 21.5\text{‰}$) (卢武长等, 1998; 汪东波等, 1992), 二者具有明显不同的硫同位素组成。基于重晶石与硫化物矿物的共生,估算出的成矿热液 ($^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 分别为 $12\text{‰} \sim 15\text{‰}$ (汪东波等, 1992) 和 9.8‰ 左右 (卢武长等, 1998)。成矿热液总硫同位素组成明显偏离地幔硫,这种现象分别被解释为火山成因的还原硫与海相硫酸盐硫同位素交换与分馏 (汪东波等, 1992) 或古海洋水硫酸盐硫和火山岩硫的混合 (卢武长等, 1998) 的结果。

4 结论

综上所述,不难看出东沟坝矿床有如下特点:

- (1) 东沟坝矿床的形成与古海底热水喷流沉积作用有关。
- (2) 矿石的沉淀受古海底热水流体/海水的对流混合机制控制。
- (3) 成矿金属元素主要来自赋矿的围岩,包括火山岩和正常的沉积岩。

(4) 同生喷流成矿热液温度不低于 250℃, 成矿热液包括岩浆流体和海水的组分。

References

- Bach W, Irber W. 1998. Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex; evidence from geochemical data and leaching experiments. *Chemical Geology*, 151:309–326
- Barrett T, Jarvis I, Jarvis K E. 1990. Rare earth element geochemistry of massive sulfide-sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge. *Geology*, 18: 583–586
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93: 219–230
- Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, Zhou Zongui. 2000. REE composition of hydrothermal sediment in seafloor and its implication. *Information of Geologic Science and Technology*, 19(1): 27–30 (in Chinese with English abstract)
- Ding Zhenju, Liu Congqiang. 2000. Ancient hydrothermal system in Bikouqun-Group: Evidence from REE characteristics of iron-rich siliceous rocks. *Progress in Natural Science* 10(5): 427–434 (in Chinese)
- Hass J R, Shock E L, Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(21): 4329–4350
- Klinkhammer G P, Elderfield, Edmond J M *et al.* 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluid from mid-ocean ridges. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(23): 5105–5113
- Liu Yongfeng, Li Caiyi. 1991. Study of physical and chemical condition controlling ore formation of the gold, silver, base-metal ore deposit of pyrite-type in Donggouba, Lueyang, Shaanxi. *Mineralogy and Petrology*, 11(2): 55–64 (in Chinese with English abstract)
- Lu Wuchang, Zheng Ping, Yang Shaoquan. 1998. Isotopic geological features of the Donggouba multimetal deposit. *Journal of Chengdu University of Technology*, 25(3): 447–456 (in Chinese with English abstract)
- Michard A, Albar de F, Michard G *et al.* 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13 N). *Nature*, 303: 795–797
- Mills R, Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mount, 26° N mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(17): 3511–3524
- Qiu Zhuguang, Xu Kaili, Tao Xinsen. 1993. Geological characteristics, metallogenetic mechanism and model of the pyrite type Au-Ag polymetallic barite deposit of “Donggouba Type”, Lueyang, Shaanxi. In: Management office of Qinling-Daba mountains Project of Ministry of Geology and Resources, Management office of Qinling-Daba mountains Project of Bureau of Geology and Resources of Shaanxi Province. *Contributions to Gold Deposits of the Qinling and Daba Mountains*. Beijing: Geological Publishing House. 162–177 (in Chinese with English abstract)
- Sverjensky D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet Sci Lett*, 67: 70–78
- Wang Dongbo, Li Shuxin. 1991. Origin of the pyrite-barite type Au-Ag polymetallic deposit of “Donggouba Type”: a study on physical and chemical conditions of ore-forming and stable isotope geochemistry. *Northwestern Geology*, 12(3): 25–32 (in Chinese)
- Yang K, Scott S D. 1996. Possible contribution of a metal-rich magmatic fluid to a sea-floor hydrothermal system. *Nature*, 383: 420–422
- Zartman R E, Doe B R. 1981. Plumbtectonics – the model. *Tectonophysics*, 75: 135–162
- Henderson P. 1984. *Rare Earth Element Geochemistry*. New York: Elsevier Science Publishers B. V, 10

附中文参考文献

- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂. 2000. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义. *地质科技情报*, 19(1): 27–30
- 丁振举, 刘丛强. 2000. 碧口群古热水系统发育的富铁硅岩稀土元素地球化学证据. *自然科学进展*, 10(5): 427–434
- 刘永丰, 李才一. 1991. 陕西略阳东沟坝黄铁矿型金银多金属矿床成矿物理化学条件研究. *矿物岩石*, 11(2): 55–64
- 卢武长, 张萍, 杨绍全. 1998. 东沟坝多金属矿床同位素地质特征. *成都理工学院学报*, 25(3): 447–456
- 邱柱国, 徐开礼, 陶喜森. 1993. 陕西略阳“东沟坝式”黄铁矿金银多金属重晶石矿床地质特征、成矿机制与模式. 见: 地质矿产部秦巴科研项目办公室, 陕西省地质矿产局秦巴金矿项目办公室编 *秦岭金矿论文集*. 北京: 地质出版社. 162–177
- 汪东波, 李树新. 1991. 略阳东沟坝金、银、铅、锌、黄铁矿-重晶石型矿床的成因——成矿物理化学条件及稳定同位素地球化学研究. *西北地质*, 12(3): 25–32