

成都理工大学

硕士学位论文

南秦岭杨家坝多金属矿田深部地质与成矿地球化学示踪

姓名：赵甫峰

申请学位级别：硕士

专业：矿物学、岩石学、矿床学

指导教师：刘显凡

20090501

# 南秦岭杨家坝多金属矿田深部地质与成矿 地球化学示踪

作者简介: 赵甫峰, 男, 1983 年 4 月生, 师从成都理工大学刘显凡教授, 2009 年 6 月毕业于成都理工大学矿物学、岩石学、矿床学专业, 获得理学硕士学位。

## 摘 要

秦岭造山带是我国重要的成矿区带之一。勉略宁“三角区”位于扬子板块与华北板块挤压碰撞的秦岭褶皱带南缘, 由勉略构造带、碧口微地块及扬子板块西北缘组成, 区内产出有各种大中型金、银、铜、铅、镍等矿床。根据区域地质背景资料分析, 该地块经历了晚太古代-早、中元古代古基底裂解、增生, 晚元古代基底拼接, 加里东期地块整体隆升以及印支-燕山期陆内造山等主要构造演化过程。该区带壳幔作用活跃, 构造运动复杂、各圈层的物质及能量交换频繁、成矿作用显著, 其特殊的地质背景显示深部地质作用在成矿中发挥了重要作用。本文以南秦岭勉略宁“三角区”中杨家坝多金属矿田作为研究对象, 通过对流体包裹体、岩(矿)石稀土、微量元素及同位素的系统研究开展深部地质过程及其成矿地球化学示踪。

研究发现, 与成矿有关的石英脉流体包裹体分布表现出纯液相包裹体为主(A区)和以大体积大气相比原生气液两相包裹体为主(B区)的分区现象。A区原生气液两相包裹体的均一温度为  $184^{\circ}\text{C}$ , 成分为  $\text{H}_2\text{O}$ ; B区包裹体均一温度为  $245-348^{\circ}\text{C}$ , 主要集中在  $260^{\circ}\text{C}$ 、 $330^{\circ}\text{C}$ , 成分为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{C}_6\text{H}_6$ 。所测 B区包裹体均一温度明显大于前人对该矿床所测得的最高温度  $293^{\circ}\text{C}$ , 说明有温度更高的还原流体参与成矿。

通过对该矿区矿床中矿石、石英方解石脉、火山围岩稀土和微量元素地球化学示踪研究发现, 各类样品的稀土元素配分模式在明显富集 LREE 的基础上, 表现在 Ce、Eu、Yb 异常的组合上各具特征, 即: LREE 富集是地幔流体作用的显著特征之一; 矿石和脉体的负 Ce、正 Eu 和负 Yb 异常以及流体包裹体中  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$  成分体系流体是高温还原性质地幔流体的重要标志; 正 Ce 和负 Eu 异常的出现, 以及 Ce、Eu、Yb 异常的减弱和消失则是壳幔流体混染的显示; 脉体、矿化围岩及矿石微量元素特征具有相似性。综合研究表明, 矿田成矿过程可能统一受制于具高温还原性质和富集 LREE 特征的地幔流体作用, 且地幔流体与地壳流体的强烈混染在该区的成矿作用中发挥了重要作用, 但地幔流体居于主导地位。

矿田中元古界碧口群火山沉积岩系中原以为所夹的“白云岩”在产状上具侵入接触关系，并且从岩相学、元素和同位素地球化学分析论证，确认其为源自地幔的碳酸岩；岩石总体表现为明显富集轻稀土，大离子亲石元素，尤以 Sr、Ba 相对富集，而过渡元素，尤以 Ti、Cr、Ni 相对亏损，高场强元素则表现为矿化蚀变较之弱蚀变和无蚀变相对富集，这与岩相学研究伴随硅化和硫化物蚀变而发育多金属矿化，以及同位素系列研究表现强烈相似于 EM II 型富集地幔背景，并具碳酸岩与碳酸盐岩的过渡特征形成呼应，暗示矿区碳酸岩及相关矿化的形成可能与秦岭造山带从中元古代到中生代发生同生成矿或构造体制转换并伴随后造山期强烈陆内造山作用导致的壳幔叠加改造密切相关。碳酸岩的发现和确认，为论证本区深部地质地球化学动力学事件和过程，以及壳幔混染对成矿的贡献提供了新的岩石学证据。

秦岭造山带能够成为重要的成矿区带，在元古代同生成矿的基础上，更重要的是后期改造形成的叠加成矿，该叠加成矿的地质背景很可能与秦岭造山带在中生代发生构造体制转换密切相关。可以认为，本区参与成矿作用的高温还原、富含 LREE 的地幔流体和碳酸岩熔浆正是在这样的深部构造动力学背景下向上运移，与地壳流体和物质发生不同程度混溶而有利于成矿。本文研究的地幔流体作用，在目前尚无确切的流体活动年龄数据的情况下，可以初步推论：一或伴随中元古界碧口群火山活动，反映当时该区特殊的深部地质过程可能为元古代同生成矿提供物质基础；二或伴随其后的造山运动，作为秦岭造山带大规模改造成矿的重大深部地质事件的标志。

**关键词：**元素地球化学示踪 碳酸岩 地幔流体作用 壳幔叠加成矿 南秦岭杨家坝

## **Geochemistry trace of subsurface geology and mineralization for Yangjiaba polymetal field of South Qinling**

Introduction of the author: Zhao Fufeng, male, was born in April, 1983 whose tutor was Professor Liu Xianfan. He graduated from Chengdu University of Technology in mineralogy, petrology, geology major and was granted the Master Degree in June, 2009.

### **Abstract**

Qinlin orogene is one of the important metallogenetic belt for China. The Mian(Mianxian)-Lue(Lueyang)-Ning(Ningqiang) triangle block lying in the south Qinlin collision belt of Yangtz plate and Huabei plate is composed of Mian-Lue tectonic belt and Bikou micro-block and northwest Yangtz plate. It is an important ore serried area, where occur many middle-large deposits of Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Ni and so on. According to the regionally geological background datum, the Mian-Lue-Ning block has undergone processes with rifting and accretion of paleo-basement during late Archaean to early-mid Proterozoic, piece together in late Proterozoic, lifting together during Caledonian and Indosinian-Yanshanian orogenics, and it has characteristics of alert crust-mantle impact, complicated tectonic movement, substance-energy exchanging frequently, and mineralization notability. The subsurface geology play an important role in mineralization with the special geological background. We choose the Yangjiaba polymetallic ore field as object of study to research its subsurface geology process and mineralization through study of fluid inclusion, rare-earth element, trace element and isotopic element from rock and ore in Mian-Lue-Ning triangle block.

The divided-area phenomenon(A and B) for the distribution of fluid inclusions types is discovered by analyzing and studying for series characters of fluid inclusions in minerals from quartz veins which were closest to mineralization in the polymetallic ore field. Pure liquid-inclusion distributes mainly in area-A and homogeneous temperature of primary gas-liquid-inclusion, which is composed by  $H_2O$ ,  $184^{\circ}C$ . Primary gas-liquid-inclusion (big volume and high gas space ratio), composed by  $H_2O$  and  $C_6H_6$ , distributed mainly in area-B and its homogeneous temperature has higher temperature than the highest temperature( $293^{\circ}C$ ) that was tested by other researchers, was  $245-348^{\circ}C$ , concentrating to  $260^{\circ}C$  and  $330^{\circ}C$ . The result shows that ore-fluid of higher temperature and reducibility was concerned with mineralization in the polymetallic ore field.

The characteristics, as rich in LREE and different assembled abnormality of Ce and Eu and Yb, are found in ore and quartz-calcite veins and volcan host rock by analyzing and studying their REE and trace element. It is concluded that the rich in LREE is one

of the obvious characteristics for the action of mantle fluid. Anomalies of positive Eu and negative Ce and Yb in ore and veins and the  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$  fluid from fluid inclusion in vein are the important symbols that the mantle fluid has the nature of high temperature and reduction. Existence of anomalies of positive Ce and negative Eu and Ce, Eu, Yb anomalies' weakening and disappearance are an expression as mixing of crust-mantle fluid and matter. Pattern of trace elements of Veins, mineralized rock and ore are similar. Comprehensive research indicates that poly-metallization is controlled by the mantle fluid being of the natures of high temperature and reduction and rich in LREE. It is the strong mixing of crust-mantle fluid and matter to play an important role in the poly-metallization, but the mantle fluid is of dominant position in the process from start to finish..

Research detects that previous "dolomite" displayed the occurrence of intrusive contact in volcanite series for mid-Proterozoic Bikou Group, and the rock is confirmed as carbonatite which derived from mantle based on the studies of petrography, geochemistry of elements and isotopes. The carbonatite had an ensemble displays in the aspects of enriching LREE and LILE (large-ion lithophile elements), especially Sr and Ba, and depleting transition elements, especially Ti, Cr and Ni. Else as HFSE (high field strength elements) had more enrichment in metallizing alteration carbonatite than in weak or no alteration rocks. The understand is compatible with petrographic features, which polymetallization was accompanied by silication and sulfide alteration, and isotopic study results that setting was similar as EM II enriched mantle and the rock had intergrade from carbonatite to carbonate rock. The research conclusions suggested that the metallization related to the formation of carbonatite were probably correlate intimately to crust-mantle superimposed alter, which was resulted in syngenetic mineralization or intensive land orogenesis while the tectonic framework was transformed from mid-Proterozoic to Meso-Cenozoic for Qinling orogene. Therefore, discovery and confirmation of carbonatite provide new petrology evidence for study subsurface geo-geochemistry geology dynamic event and process, and contribution that crust-mantle contamination superimposed alter improved metallization.

Syngenetic mineralization of Proterozoic is one of the reasons that Qinlin orogene is one of the important metallogenetic belt, however, a more important reason for this is the mineralization based on crust-mantle contamination superimposed alter after syngenetic mineralization. The geologic background of superimposed mineralization has close relationship with transformation of Qinlin orogene's tectonic framework in Meso-cenozoic. So, from this perspective, by the deep fluid being of the natures of high temperature and reduction and rich in LREE and carbonatite magma upsurge to crust in this backdrop of subsurface tectonic dynamics, then mixed with substance and fluid of crust to different extent together with mineralization. Though there is not the exact age data of fluidic activity, the action of mantle fluid in this research, either

shows that the special process of subsurface geology lay the substance foundation for syngenetic mineralization of Proterozoic together with volcanic action of Bikou group in mid- Proterozoic at that time or become a sign of the significant event during the process of extensively alter mineralization of Qinlin orogene.

**Keywords:** elementary geochemistry trace carbonatite action of mantel fluid crust-mantle superimposed reforming mineralization Yangjiaba of south Qinlin

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 成都理工大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的人员对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：赵甫峰

2009 年 05 月 27 日

## 学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解 成都理工大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 成都理工大学 可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：赵甫峰

学位论文作者导师签名：刘显凡

2009 年 05 月 27 日

# 第1章 引言

## 1.1 选题依据及其研究意义

以国家重点基础研究发展规划项目(973)课题“南缘造山带重大地质事件与成矿背景”(课题编号:2006CB403502)下属专题“秦岭造山带中新元古代扩张裂谷构造体制与成矿研究”相关内容为依托,拟定了“南秦岭杨家坝多金属矿田深部地质与成矿地球化学示踪”作为毕业论文题目。

秦岭造山带是中国大地构造的关键部位,是南北、东西构造交汇、过渡与联接的枢纽地带。它由商丹、勉略两条主缝合带及其分划的华北地块南缘、秦岭微地块和扬子地块北缘三个地块组成。秦岭造山经历了长期的演化历史,并在不同构造演化阶段以不同构造体制发展演化而最终形成复合型造山带,伴随多期构造复合活动而发生的成矿作用,以成矿规模大、成矿时间跨度大、矿床类型多、保存条件复杂为特征。多期构造复合运动、壳-幔物质交换,地表与深部地质作用,地质流体和成矿物质汇聚,使秦岭造山带成为我国重要的金属矿产资源基地之一<sup>[1、2、3]</sup>。该区带是研究中央造山成矿作用的天然实验室,目前多数研究都是从秦岭造山带的形成演化和大陆动力学背景出发来研究秦岭造山带形成演化与成矿作用的时空耦合规律,而将造山带形成演化和深部地质作用紧密联系,探讨深部地质作用对成矿贡献的研究方面相对薄弱,因而针对性地开展了秦岭造山带深部地质作用及其可能成矿机制的研究。

对深部地质过程及其成矿作用的研究是当前地学界倍受关注的前沿课题,它在许多大型-超大型矿床和矿集区以及非金属、油气矿床(藏)形成过程中具有重要意义。地幔流体是深部地质过程的一种重要表现形式,地质构造背景、岩浆活动、矿床地质、矿床地球化学等方面的研究均可提供地幔流体成矿作用的证据。地幔流体成矿作用的主要特征是矿床具有深大断裂构造背景、伴随幔源岩浆活动、成矿物质和成矿流体具有幔源性、有利于形成大型-超大型矿床和矿集区。伴随深部地质过程的地幔流体活动对成矿的贡献主要表现为:一是自身携带成矿元素在适宜部位成矿;二是在上升运移的过程中沿途活化和萃取地壳中的成矿元素在适宜部位成矿;三是为成矿作用提供热源。因而地幔流体上升运移的过程中不可避免与地壳物质和流体发生混染。本文通过对南秦岭勉略宁“三角区”中杨家坝矿田的矿床地球化学以及幔源碳酸岩的研究,重点探讨了在地壳流体混染情况下的地幔流体地球化学示踪,结合该区特有的地质构造与成矿的背景,探讨和论证了地幔流体参与成矿的可能机制。本文研究对于正确认识 and 解释造山带和矿集区形成的深部地质-地球化学背景,指导寻找和勘探深部矿床等具有重要的理论和现实意义。



## 1.2 深部地质研究现状与评述

当前地质科学研究正处在由地球浅部向地球深部全面探索的新时期。Roedder 在 1965 年首次发现地幔岩中原生和次生两类  $\text{CO}_2$  流体包裹体<sup>[4]</sup>；70 年代 Tounet 在挪威南部麻粒岩中发现大量富  $\text{CO}_2$  的流体包裹体<sup>[5]</sup>。这些发现表明地球深部也有流体存在。Navon 等在博茨瓦纳和扎伊尔的立方金刚石中及金刚石的包壳中发现了显微流体包裹体，并分析了其流体组分，认为该流体代表了这种金刚石生长环境中的流体介质，这一发现表明在 150~200km 深处的地幔仍然存在着流体，引起国内外学者的极大关注<sup>[6]</sup>。这些证据引起了人们对地球深部流体的兴趣，并逐渐成为研究深部地质作用的重要内容之一。

### 1.2.1 地幔流体的概念

关于地幔流体的化学成分，早期的研究者多认为是 C-H-O 体系，弱还原的条件下以  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  为主，在强还原条件下则以  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2$  为主。Wyllie 和 Eggler 等在 80 年代后期的实验研究中均采用 C-H-O 体系来概括<sup>[7]</sup>。随着地幔流体研究的深入，愈来愈多的事实证明，地幔流体的组成要比 C-H-O 体系复杂得多。

杜乐天<sup>[8]</sup>提出的幔汁 (HACONS：其中 H 代表氢、卤素和热，A 代表碱金属，C 代表碳，O 代表氧，N 为氮，S 为硫族) 是指产生于地幔的氢、卤素、碱、碳、氧、氮、硫间的化合物热流体，其中不包括硅铝酸盐；Shmulovich 等<sup>[9]</sup>定义的地幔流体富含地球内部原始成分，同时包含地壳再循环物质的超临界挥发份系统；曹荣龙等<sup>[10]</sup>认为地幔流体是由富含地球内部原始的气体元素 (如  $^3\text{He}$ 、 $^{36}\text{Ar}$  等) 和挥发份 (如地幔  $\text{CO}_2$ 、陨石 S、深源  $\text{H}_2\text{O}$  等) 组成的气体、稀溶液和挥发份饱和的富碱 (K、Na、Li 等) 硅酸盐熔体；孙丰月等<sup>[11]</sup>认为幔源 C-H-O 流体是一种高温高密度的超临界流体，其中的挥发份主要是  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ ，含少量 Cl，F，S，P 及惰性气体等组分，流体中溶解了大量的常量及微量元素；张铭杰等<sup>[12]</sup>研究认为地幔流体是指在地幔环境下处于平衡稳定状态的气相和液相组分，其化学成分以 C，H，O，N，S 等为主，并溶有多种碱性元素、稀有气体及 F，P，Cl 等微量组分。综上所述，地幔流体是一种以  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  为主、同时含有一定量的溶质成分、相对富集大离子等不相容元素的超临界流体；具有独特的溶解和输运能力、充足的物质储量、庞大的流体库和稳定的热源供给；可以为成矿作用的持续进行和形成大型和超大型矿床以及大型矿集区提供物质和能量。

### 1.2.2 地幔流体的成因与运移

关于地幔流体的成因学<sup>[13]</sup>说可以概括为：一是俯冲过程中能将大量  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  带入地幔不同深度，甚至达到软流圈，因而俯冲板块发生的脱水脱气作用是地幔

流体产生的一个重要原因；二是在地球的形成演化过程中，深部软流圈长期的原始脱气作用产生了大气圈和水圈，这种地核及地幔脱气作用也是地幔流体的另一个重要来源。

地幔流体向外排放并非通常想象的八面漏气，而是受一定构造环境的制约，主要有四种<sup>[14、15]</sup>：①地幔柱区；②大陆裂谷区；③大陆减薄区或伸展带；④深大断裂及次级断裂（包括大型走滑断裂中的拉张盆地）。在这些地带，地幔物质和流体伴随幔源岩浆或与岩浆分离，进而在上升运移过程中引发强烈的壳-幔相互作用。

### 1.2.3 地幔流体成矿作用

地幔流体参与许多大型、超大型金属、非金属以及油气矿产的成矿作用，已得到大量实例证实。王京彬等<sup>[16]</sup>通过对金顶超大型铅锌矿床REE地球化学研究，提出成矿物质主要来源于富CO<sub>2</sub>的地幔流体；刘显凡等<sup>[17]</sup>通过对该矿床成矿石英脉的年代学研究认为地幔流体参与了成矿。曹荣龙等<sup>[10、18]</sup>的研究认为白云鄂博超大型稀土矿床具有很低的Sr同位素比值，REE、Nb成矿元素来自地幔，C、O、S同位素组成均显示为幔源，并建立了白云鄂博地幔流体交代稀土矿床成矿模式。毛景文<sup>[14]</sup>对地幔流体与成矿作用进行了系统研究，揭示了地幔物质不均一性地壳中矿产形成的关系，实验模拟了地幔流体从深部向浅部转移的形式及其化学动力学性质的变化，并以中国东部和扬子地台西缘为例，将矿床的形成和分布与地壳拉张伸展减薄、上地幔软流体隆升大地构造背景相联系，深入探讨了不同地质构造环境下大型矿集区的时空结构与地幔流体演化的耦合关系。

刘显凡提出地幔交代作用与地幔流体交代作用是不同的两个概念。前者是指流体在地幔内的作用过程，它可以导致富集地幔和相应碱性岩浆的形成，作用越强，碱性越强；并且可以使深部原始地幔由亏损地幔向富集地幔演化，从而引发大离子不相容元素和某些成矿元素在地幔中的相对富集<sup>[19、20、21、22、23、24]</sup>；后者是指流体在上升运移过程中的作用，其流体性质可以随着深度变化而发生的物理化学条件变化由熔浆→超临界流体→液相流体的转化，并运载和沿途活化成矿物质到地壳中适宜容矿部位集中，促使壳幔物质叠加成矿<sup>[25、26]</sup>，进而有利于深部成矿并形成大型和超大型矿床。地幔交代作用是地幔流体交代作用的先驱，它引发的大离子不相容元素和某些成矿元素在地幔中的相对富集为下一步可能发生的地幔流体交代作用成矿奠定了必要的物质基础。两者结合构成的完整过程即为地幔流体成矿作用。

曹荣龙等<sup>[10]</sup>将地幔流体作用按空间分成三种类型：①原地的：地幔流体在地幔中进行的交代作用，是地幔交代作用的经典类型。如富碱岩浆源区亏损地幔所遭受的交代作用。②上升过程中的：地幔岩包体被寄主岩浆携带上升过程中所遭

受的地幔流体的作用。部分仍属于地幔的压力-温度范围，部分则可能已处于地壳的条件。③地壳中的：地幔流体穿过莫霍面在相应于岩石圈地壳的物理化学条件下对地壳物质（变质岩、火成岩、沉积岩等）产生的交代作用和成岩成矿过程。

#### 1.2.4 秦岭造山带深部地质作用

已有研究表明，秦岭造山带是在晚太古-中元古代洋陆间杂构造基础上，于新元古代-中三叠世经历现代板块构造体制的主造山期的华北-秦岭-扬子三板块，依次沿商丹和勉略两条缝合带由南向北俯冲碰撞造山，以形成中新元古界碧口群火山岩系与震旦-石炭系组合的岩石地体为标志，奠定了秦岭造山带基本构造格局，并由中新世后造山期强烈的陆内造山作用的叠加改造而成的复合造山带<sup>[1、2]</sup>。中新世是秦岭造山带构造体制发生转换的关键时期，原秦岭造山带中华北板块、扬子板块及秦岭微板块三板块的俯冲造山形成的岩石圈根，在中新生代新的地幔动力学系统中，发生地幔拆沉作用，流变减薄，软流圈急剧抬升，幔源物质、热流流体上涌，发生强烈壳幔物质交换，中下地壳加热，部分熔融，强烈伸展流变，形成水平状流变的壳内流体软层和新莫霍面，造成显著的岩石圈去根作用。这种去根作用，即为在其地质演化过程中发生的拆沉作用，而拆沉作用的最大贡献在于通过深部地质过程直接推动壳幔物质的再循环<sup>[27]</sup>，这样的深部循环过程也是地幔源和壳幔混源岩浆形成、运移和演化的环境。

近年研究发现<sup>[14]</sup>，海底喷流成矿系统的下部往往有岩浆房的存在，岩浆房不仅是驱动海水对流循环的能源，而且也有大量岩浆流体参到成矿，甚至在海底形成的块状硫化物矿床与毗邻的岛弧或大陆边缘的浅层低温矿床受同一断裂控制。而“勉略宁”地块经历了晚太古代-早、中元古代古基底裂解、增生，晚元古代基底拼接，加里东期地块整体隆升以及印支-燕山期陆内造山等主要构造演化过程，具有壳幔混染活跃，构造体系复杂、各圈层的物质及能量交换频繁、成矿作用显著等特点。该区既有深大断裂作为流体上涌的通道，又是构造运动多发区，这为地幔流体的上涌参与成矿提供了必要条件。

### 1.3 主要研究内容、研究思路及方法

#### 1.3.1 研究内容及思路

（1）矿田构造格局研究及地幔流体作用条件的分析：在充分收集并阅读理解已有相关研究资料的基础上对南秦岭杨家坝多金属矿田中东沟坝铅锌金银多金属矿床、张家山铁矿、柳树坪铁矿和渔洞坝后沟铜矿开展了实地研究，采集了代表性岩石、矿石、脉体标本，并拍摄了相关内容的野外实地照片。认识了矿田的基本构造格局，分析了深部地质作用与地幔流体成矿的条件。

(2) 开展对岩(矿)石及脉体的岩相学、地球化学研究,揭示深部地质作用特征:首先镜下鉴定光片和包裹体片及光薄片并进行部分样品全岩分析,再根据稀土和微量元素、岩(矿)石和单矿物同位素的分析结果探讨深部地质过程特点,对深部地质过程和地幔流体成矿作用进行示踪。

(3) 探讨碳酸岩及其深部成矿动力学意义:项目前期研究发现了与成矿密切相关的碳酸岩。根据碳酸岩岩相学特征及同位素、稀土和微量元素及常量元素特征确定碳酸岩的存在;再通过碳酸岩与岩矿石和脉体的稀土微量元素特征以及含矿性的研究讨论深部地质作用在研究区的表现形式及对成矿的深部动力学意义。

(4) 综合岩(矿)石、脉体及碳酸岩的研究结果以及地质构造背景讨论研究区深部地质过程中地幔流体参与成矿的成因机制。

### 1.3.2 研究方法

(1) 对所选研究区进行了实地考察和研究,在查明野外地质产状的基础上,采集系统代表性岩石、矿石、脉体标本,并拍摄相关内容的野外实地照片,为开展室内岩矿鉴定和样品分析测试及系统理论研究奠定野外研究基础。

(2) 通过岩相学研究,详细鉴定岩石和矿物的蚀变特征、蚀变顺序和特征矿物之间的交生关系,为揭示地幔流体交代特征提供岩相学证据;通过流体包裹体分析研究,结合全岩、稀土和微量元素分析及矿石或单矿物同位素分析,探讨深部地质过程特点,对深部地质过程中地幔流体成矿作用进行示踪。

(3) 根据碳酸岩岩相学特征及同位素、常量、稀土和微量元素特征确定碳酸岩的存在;再通过碳酸岩与岩矿石和脉体的稀土和微量元素特征以及含矿性的研究讨论深部地质作用在研究区的表现形式及对成矿的深部动力学意义。技术路线图如下:

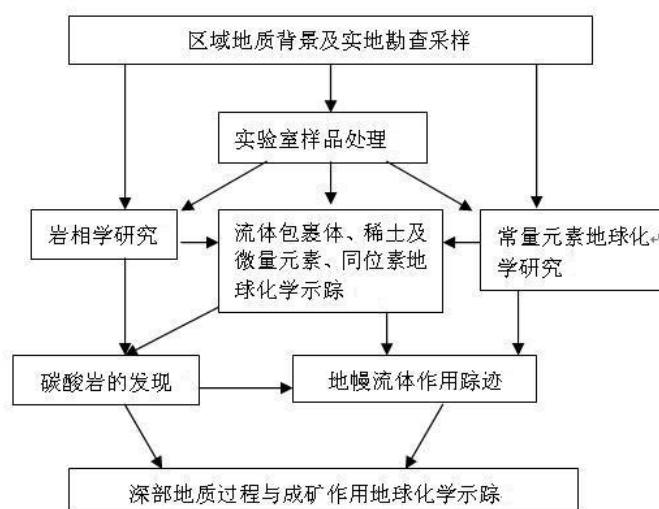


图 1-1 论文技术路线图

## 1.4 完成工作量情况

本文研究是导师主持的国家重点基础研究发展规划项目（973）课题“南缘造山带重大地质事件与成矿背景”（课题编号：2006CB403502）下属专题“秦岭造山带中新元古代扩张裂谷构造体制与成矿研究”的部分成果，作者在导师指导下开展野外调研，系列样品分选和处理，光薄片鉴定分析，流体包裹体分析研究及矿物和岩石的同位素、常量、微量和稀土元素等测试研究工作，投入的主要工作量见表1-1。

表1-1 工作量情况表

项目名称	单位	工作量
野外地质调研	天	25
样品分选处理	件	80
岩石光薄片和矿物流体包裹体片鉴定	片	43
常量元素分析	件	24
稀土和微量元素 ICP-MS 分析	件	35
流体包裹体拉曼和测温分析	件	9
同位素分析	件	13

## 第2章 勉略宁“三角区”地质背景及矿床类型组合

### 2.1 大地构造位置与区域地质背景

秦岭造山带横亘于我国中部，界于华北与扬子两大地块之间，是世界著名的大陆造山带之一，属于昆仑-祁连-秦岭-大别巨型纬向造山带的东段，是我国南北两大地质构造单元的分界、衔接地带。研究认为秦岭造山带由两条主缝合带和由其分划的三个地块组成，即由商丹、勉略蛇绿构造混杂岩带和华北地块南缘、秦岭微地块、扬子地块北缘组成<sup>[28、29]</sup>。它的地壳组成与结构复杂，是经历了不同构造体制演化的多旋回复合大陆碰撞造山带，为我国重要的构造-成矿带，在我国的地质构造格局中占有特殊重要地位。

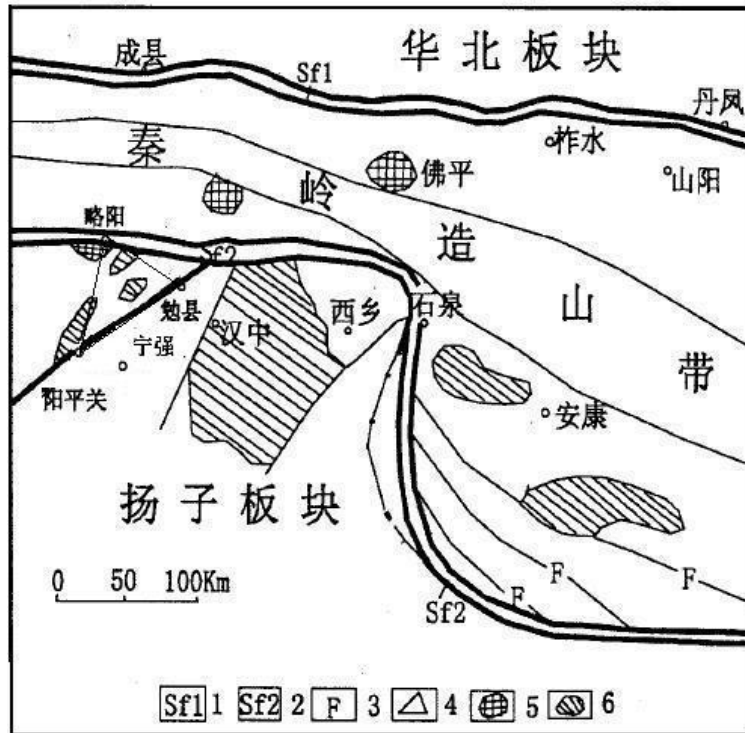


图 2-1 三角区大地构造背景图（图据文献[30]）

1-商丹断裂带；2-勉略构造带；3-断裂；4-三角区；  
5-古隆起区；6-古凹陷区

南秦岭勉略宁“三角区”中杨家坝多金属矿田是陕南重要的矿化集中区。勉略宁“三角区”主要指陕西省勉县、略阳县、宁强县三县所围辖，以阳平关为下顶点的倒三角区域，又称“勉略宁三角地块”（如图 2-1），区内已发现多处金、银、铜、铅、锌、镍、铁等大中型矿床。三角区地质构造上横跨秦岭板块、碧口微板块及扬子板块三大构造单元，它位于扬子板块与华北板块挤压碰撞的秦岭褶皱带南缘，北以勉略构造带与秦岭造山带相接，南以汉江大断裂与扬子板块毗邻，由勉略构造带、碧口微地块及扬子板块西北缘组成。该地块经历了晚太古代-早、

中元古代古基底裂解、增生，晚元古代基底拼接，加里东期地块整体隆升以及印支-燕山期陆内造山等主要构造演化过程<sup>[31]</sup>。该区带壳幔作用活跃，构造运动复杂、各圈层的物质及能量交换频繁、成矿作用显著，其特殊的地质背景使得深部地质作用在成矿中发挥重要作用。

研究区地层分基底和盖层两大单元：基底由太古界鱼洞子组(锆石铀铅法年龄为 2657Ma)与中元古界接官亭组和郭家沟组(全岩钾氢法年龄为 1565Ma 和 1044Ma)组成，为一套巨厚多已区域变质的海相火山岩系和陆源碎屑沉积岩夹碳酸盐岩组成的喷发沉积建造；盖层由震旦系断头崖组(铷锶等时线年龄为 761Ma)与九道拐组构成，为浅海相碎屑岩-碳酸盐岩沉积建造，地层中产微古植物、叠层石等；此外，可见泥盆系、石炭系、二叠系、侏罗系及第四系地层的零星分布<sup>[32、33、34]</sup>。本区地层产状：基底层走向为近东西-北西向( $270^{\circ}$  -  $310^{\circ}$ )，总体倾向北，倾角  $50^{\circ}$  -  $78^{\circ}$ ；盖层受构造影响产状变化较大，走向呈近东西向-北西向( $280^{\circ}$  -  $310^{\circ}$ )，局部为北东向( $55^{\circ}$  -  $60^{\circ}$ )，倾向或北或南，倾角  $25^{\circ}$  -  $75^{\circ}$ <sup>[34]</sup>。

前人<sup>[31、35、36、37、38、39、40、41]</sup>对矿田研究从不同侧面展现了该矿区成矿作用的基本特征，主要是围绕海底热水喷流沉积以及期后热液改造来讨论，但由于该构造造成矿带复杂的构造背景和叠加成矿，迄今为止仍有诸多基础地质和成矿机制问题尚待进一步研究和探讨。例如，前述已有研究中提到矿田赋矿火山岩系中夹有“白云岩”，该“白云岩”是沉积碳酸盐岩还是其他成因的碳酸岩；与成矿有关的古海底热水喷流沉积作用是否有深部流体的参与；深入研究和探讨岩(矿)石流体包裹体、同位素、微量和稀土元素特征，对于揭示该矿田的深部成矿机制可能提供新的成因信息；该区地质构造复杂，其特殊地质构造背景为深部流体参与成矿提供了有利条件。

## 2.2 区域地质演化

前人根据地质、地球物理、地球化学等资料的综合分析<sup>[30、42、43、44]</sup>，认为“勉略宁”地块在震旦系沉积之前，是位于扬子板块西缘的既不同于华北又不同于扬子的独立块体，在晋宁期拼贴于扬子板块西北缘，而接受统一的震旦系盖层沉积，其后的构造演化与秦岭造山带的发育具一致性。其演化如下：

(1) 晚太古-早、中元古代地块呈现伸展背景，该阶段地壳以基底地壳为起点，厚度减薄、渗透性增加，同时，随拉张作用加剧，当陆壳减薄至零，上地幔分熔物直接上涌，而发生基性、超基性岩浆侵入。晚元古代，拉张作用停止，地动力环境开始转化为挤压形式，地壳即进入会聚过渡壳阶段。该阶段火山岩-沉积岩组合在“勉略宁”地块中表现为一系列呈串珠状、链状分布的海相古火山喷发、喷溢、沉积作用特征，与该期古火山作用有关的Pb、Zn块状硫化物矿床及与古火山作用有关的岩浆热液-构造改造矿床的形成具密切成因联系。在此挤压背景下，

除发生古海相火山-沉积作用以外,同时使早期拉张过渡壳和洋壳阶段所形成的产物,被强应力挤压在一起,发育强烈的区域动热变质作用及以线型倒转紧闭褶皱和逆掩、推覆等挤压构造。

(2) 自晋宁运动以来,“勉略宁”三角地块总体统一于扬子板块北部边缘,发育了震旦系盖层沉积,盖层与下覆基底呈角度不整合接触。

(3) 加里东运动使统一的扬子板块北缘发生裂解,局部伴随深源超基性岩浆侵位,分布于三角地块北部的煎茶岭超基性岩浆岩可能属该期构造作用产物,直到海西期沿“勉略宁”三角地块北部边缘形成具有分隔意义的勉略海槽,该期构造运动使三角地块整体隆升,而缺失寒武至志留系,整个古生代地壳处于稳定状态。

(4) 印支运动阶段,秦岭经历了一次构造体制上的转换,海槽闭合结束了秦岭诸板块运动的历史,在三角区内引发热异常活动,对形成动热改造型矿床具十分重要的意义。

(5) 燕山期大规模的陆内造山运动,使本区发生一系列由北而南的逆冲推覆及走滑、剪切构造运动,对早期形成的岩石及矿(化)体遭受进一步改造和富集。

总之,该地块经历了晚太古代-早、中元古代古基底裂解、增生,晚元古代基底拼接,加里东期地块整体隆升以及印支-燕山期陆内造山等主要构造演化过程,是壳幔作用活跃、构造运动复杂、各圈层的物质及能量交换频繁、成矿作用显著的构造单元,也是一重要的成矿密集区。

## 2.3 成矿带划分与矿床类型组合

勉略宁“三角地块”经历了自太古代以来三十亿年的漫长地质演化,现今以形成独具特色的矿产资源和矿床分布格局,前人<sup>[30]</sup>按地块基底岩石组合特征及空间分布和地块构造格局以及各类矿床的成因类型、组合及其空间分布将三角区划分为三个成矿带,即:

(1) 北部成矿带:成矿元素以 Fe、Au、Ni 为主,分布于沿黑木林-峡口释古拼接带控制的碧口群(Pt<sub>2+3</sub>Bk)以北至勉略缝合断裂带以南范围,构成一总体呈 NW-EW 走向的强构造活动带。地质组成主要为鱼洞子花岗-绿岩建造、结晶基底地块活动边缘发育的拉张过渡壳型岩石建造、沿超壳断裂分布的超基性岩体和震旦系碳酸盐岩。典型矿床有与蚀变超基性岩有关的煎茶岭金-镍矿矿床,与花岗-绿岩建造有关的金洞子金矿等。

(2) 南部成矿带:指的是汉江断裂影响的三角区南部地区。成矿元素以 Au、Cu 为主,矿(化)体多产在基底与盖层滑脱面附近或向形核部断裂带中,在空间上多沿 NE-NEE 向构造带平行线状分布,总体反映构造控制矿体、矿化体的空间分布。矿床类型为构造蚀变岩型,典型矿床有李家沟金矿床。



(3)中部成矿带：成矿元素以 Pb、Zn、Ba、Fe、Cu 为主，矿床分布于三角区中部古基底拼接带两侧数公里范围的狭长弧形构造带。出露地层有中晚元古代多旋回海相火山沉积岩即碧口岩群细碧角斑岩建造震旦系盖层沉积岩建造以及不同时期不同构造环境中岩浆侵入体。前人研究<sup>[30、31]</sup>，矿床成因与碧口海相火山岩有关，并且后期构造岩浆热液改造作用的构造线方向同基底构造线方向趋于一致表明基底拼接构造的多期活动对中部成矿带的形成具明显控制作用。典型矿床有东沟坝铅锌多金属矿床、铜厂铜矿。本文研究的杨家坝多金属矿田按已有的研究资料划分所属于三角区中部成矿带。

## 第3章 矿田地质地球化学特征

### 3.1 矿田地质特征

杨家坝矿田位于陕西省南部勉略宁“三角区”的核心部位（图 3-1），属于南秦岭成矿带。矿田内已发现 Cu、Pb、Zn、Fe 等大中型矿床，分布密集。本文选取的研究矿点为东沟坝 Pb、Zn、Au、Ba 多金属矿床、张家山 Fe 矿、柳树坪 Fe 矿、渔洞坝 Cu、Au、Fe 多金属矿床，它们处于勉略构造带和麻柳铺断裂之间，在空间上明显沿断裂构造带旁侧次级平行断裂构造带及古基底拼接构造带两侧分布。矿床类型以与海相火山作用有关的 Pb、Zn、Au、Ag、Cu 等多金属块状硫化物型矿床为主。各矿床矿体展布同时受到断裂作用造成的构造片理化带控制，长度数十米到千余米，厚度从数厘米到数米不等，主要呈似层状，脉状，透镜状产于具硅化蚀变的碳酸岩（本课题研究新成果，第四章详述）或浅变质的火山沉积岩系岩石，如滑石绢云母片岩或微晶石英绢云母片岩中等，矿石以脉状，条带状和块状构造为主，矿石矿物主要有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黄铜矿、重晶石、磁铁矿、磁黄铁矿等，偶见银金矿、含银黝铜矿、辉银矿、红锌矿等；主要脉石矿物见有石英、绢云母、绿泥石、透闪石、方解石、白云石、滑石等；矿石主要

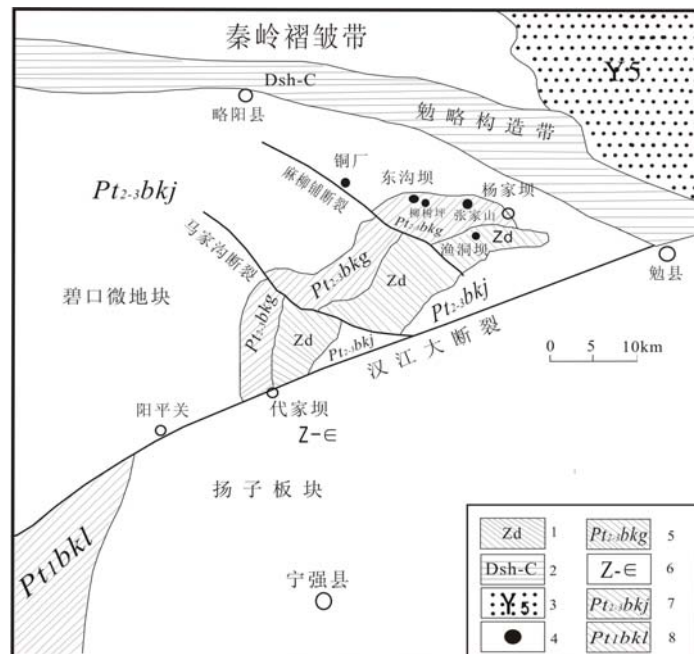


图 3-1 勉略宁“三角地区”地质简图（图据文献[40]略改）

- 1—震旦系灯影组；2—泥盆纪-石炭系未分；3—花岗岩；4—矿床(点)；5—元古界碧口群郭家沟组；6—震旦系-寒武系未分；7—元古界碧口群接官亭组；8—元古界刘家坪组火山岩

蚀变类型为黄铁绢英岩化, 硅化; 矿床中主要金属元素含量为: Cu: 0.2%~20%; Pb: 0.1%~8.4%; Zn: 0.2%~9.6%; Au:  $0.6 \times 10^{-6}$ ~ $8.9 \times 10^{-6}$ ; Ag:  $10.5 \times 10^{-6}$ ~ $210.2 \times 10^{-6}$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 16%~56%; Ba: 1.9%~41.2% (本文数据)。根据已有资料综合<sup>[45]</sup>认为, 该区矿床不仅在空间上, 而且在时间和成因上密切相关。

### 3.1.1 矿田出露地层及岩浆岩

矿田产出于中元古界碧口群火山岩系中, 上部为上元古界接官亭组(1.1Ga~0.83Ga), 以中酸性角斑质火山岩为主; 下部为中元古界郭家沟组(1.0 Ga~1.4 Ga), 以基性细碧质火山岩为主, 两者为断裂接触关系<sup>[31]</sup>。火山岩类主要是为海相喷发的火山-沉积建造, 岩石以细碧岩、角斑岩、石英角斑岩及其相对应的火山碎屑岩(凝灰岩)为主, 其中夹有火山喷流沉积岩。侵入岩分布广泛, 岩石类型齐全, 多期性明显, 与成矿作用有着紧密的联系。超基性岩以晋宁期峡口驿岩体为代表; 基性岩主要有加里东期辉绿岩和辉长辉绿岩, 它们常以岩脉、岩墙和岩体产出, 并大致呈东西向展布, 以峡口驿辉长辉绿岩体和阴山沟辉绿岩脉为代表; 中性岩以铜厂闪长岩体为代表, 岩体出露于矿田中部, 呈近圆形的岩株产出, 沿古火山通道侵位于郭家沟组细碧岩中, 岩体最初侵位于中元古代, 主侵位于加里东期, 并被印支期中酸性岩侵入, 形成复式岩体; 酸性岩主要出露加里东期长湾花岗岩<sup>[31]</sup>。

### 3.1.2 矿田区域构造

矿田中矿(化)体在空间上明显沿边界断裂构造带旁侧平行次级断裂构造带及古基底拼接构造带两侧成群、成带分布; 主成矿期主要集中于晚元古代和印支-燕山期, 晚元古代成矿作用以海相火山喷发-沉积作用为主, 形成火山喷流-沉积成因的Pb-Zn-Au-Ag多金属块状硫化物矿床; 印支-燕山期则主要看以构造叠加改造作用为主, 形成与一定含矿建造有关的构造蚀变岩型Au矿床和构造改造型矿床; 前者主要沿古基底拼接构造带两侧分布, 后者主要沿主构造带旁侧韧-脆性断裂带分布。火山喷流-沉积成因的Pb-Zn-Au-Ag多金属块状硫化物矿床主成矿环境为古火山口和火山洼地沉积环境, 主要赋矿层位为不同火山沉积旋回过渡层位或火山熔岩向火山碎屑沉积转换层位; 构造蚀变岩型矿床和构造改造型矿床主赋矿环境为长期活动的构造-岩浆带, 主赋矿层位为叠加于含矿建造上的韧-脆性构造带, 特别是基底与盖层接触界面附近的断裂构造带<sup>[30]</sup>。

#### 3.1.2.1 断裂构造

矿田断裂构造发育, 区域内出露大型断裂有汉江大断裂(勉县-阳平关断裂)和勉略断裂。汉江大断裂的南侧为扬子板块西北缘, 北侧为碧口微地块, 断裂带总体走向近NW, 倾向近NE, 倾角 $60^\circ$ ~ $80^\circ$ 左右, 断裂带宽约20~200m不等。断裂

带内残存千糜岩、糜棱岩、石英脉透镜体及断裂旁侧残存的S-C组构和倾竖褶皱说明早期具韧性剪切性质。该断裂早期的多期次活动控制了三角区南部地质体的形成,后期断裂活动,多表现为脆性或脆韧性,其作用特点除改造早期构造作用产物以外,发育一组平行斜列展布的断裂组,产状 $310^{\circ}-338^{\circ}\angle 50^{\circ}-80^{\circ}$ ,规模大小不等,由碎裂岩、断层角砾岩和炭化断裂泥组成,据碎裂岩特征和擦痕等判断,具右行平移逆断层性质<sup>[30]</sup>。

另一大型断裂为勉略断裂,该断裂为勉略缝合带南部边界勉县-略阳段。北侧为勉略构造带内不同时代构造块体及泥盆、石炭等晚古生代沉积岩系;南侧则切割三角区古老基底及沉积盖层。断裂带走近EW至NWW,与勉略构造带方向趋于一致,倾向近NE,倾角 $60^{\circ}$ 左右,具左行逆冲性质。该断裂构造活动控制了三角区北部地质体的形成,并且形成一系列与其近似平行的断裂构造,同时使三角区北部基底岩石发生与之平行的片理化变形及盖层系统的次级褶皱变形<sup>[30]</sup>。

两大型断裂相互切割,将矿田半封闭在一个近三角形的区域中。研究区内各矿床布展受到这两大型断裂的严格控制,且整个勉略宁“三角区”内及其附近矿床也沿断裂及其次级断裂分布,这表明了该区矿床的形成与布展是受断裂构造严格控制的。汉江断裂和勉略断裂分别控制了矿田南部矿床和北部矿床的形成与分布。同时,矿田内发育EW—NEE向、NWW向、NE向断裂,局部叠加有小规模复式褶皱。这些不同方向的断裂经历了复杂的力学性质的转变,反映了多期构造运动叠加的影响,是多种构造体系构造成分叠加改造的结果。特别是NWW向断裂与NEE向断裂配套,组成了共扼断裂,是矿田内重要的控矿控岩构造<sup>[31]</sup>。

### 3.1.2.2 古基底拼接带

各矿床除了受断裂控制外,其分布还受到古基底拼接带的控制。研究区古基底拼接带是指晚元古代古板块在汇聚过程中,沿古陆核边缘及拉张过渡壳与洋壳之间形成的具古缝合性质的构造-岩浆带,属于陆缘过渡壳与洋壳缝合性质的古蛇绿岩带。在“勉略宁”地块中该阶段产物主要沿峡口骚—黑木林—东皇沟—一代家坝一带呈弧形线状分布,它既是三角地块古构造-岩浆活动带又是后期构造应力释放的重要区段,也是研究区重要的控矿构造带。其南侧为具大洋裂谷性质的大安岩群,北侧为鱼洞子岩群和古岛弧环境下的何家岩岩群。地质组成是由蚀变超基性岩、基性杂岩块体、海相火山喷发—沉积岩、大理岩、花岗岩、硅质岩等各类岩石组成。该带不仅对碧口群海相火山喷发—沉积岩中块状硫化物矿床具明显控制作用,也是一较为重要的Au成矿带<sup>[30]</sup>。

### 3.1.3 前人研究成果及尚存争议的问题

前人对该区的地质地球化学研究已积累了丰富的资料,基本认识主要有:(1)矿田内出露地层为中元古界碧口群,是一套形成于古岛弧构造环境的火山沉积岩

系即定型于秦岭造山带于新元古代-中三叠世形成的基本构造格局，主要岩性为石英角斑质凝灰岩、含英角斑岩、含英角斑质凝灰熔岩夹薄层透镜状凝灰质斑岩，“白云岩”和硅质岩等<sup>[35、36、37、38、40、41]</sup>；（2）其中所形成的矿床经历了同生海底喷流沉积和变质改造两个主要成矿期，矿石元素组合与同位素特征指示金属成矿元素主要来自于赋矿的火山岩<sup>[35、37]</sup>；（3）硫同位素组成特征显示成矿流体的硫为火山岩硫和海水硫的混合<sup>[35、38]</sup>；（4）矿石及围岩的稀土元素组成研究表明成矿热液属于温度较高（250℃以上）、相对还原的热流体，并与海水发生对流混合<sup>[39、46]</sup>。这些认识都是围绕同生沉积成因来讨论的，由于该构造成矿带复杂的构造背景和叠加成矿，迄今为止仍有诸多基础地质和成矿机制问题，尤其是围绕深部地质过程和地幔流体活动参与成矿的基础地质问题尚待进一步研究和探讨。

## 3.2 岩（矿）石和脉体地球化学特征

### 3.2.1 流体包裹体地球化学特征

本文选取矿田内东沟坝多金属矿床、柳树坪铁矿、张家山铁矿、渔洞坝后沟铜矿中的石英脉、石英透镜体、石英岩、方解石脉，共磨制包裹体片9片。石英脉样品采自与脉状矿体平行的石英脉；石英透镜体采自层状矿体中顺层的透镜体，并且透镜体呈线状断续分布，长轴与层状矿体延伸方向基本一致，边部有弱的黄铁矿化，推测为原顺层石英脉经构造作用形成；石英岩采自围岩中有矿化的石英岩样品；方解石脉采自脉状矿体中网脉状产出的含黄铁矿的方解石细脉。

包裹体的测试分析在成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室完成，成分分析所用仪器为英国Rensihaw-INVIA激光拉曼探针，Ar离子激光器（514nm），扫描时间通常为30s，束斑大小约1 $\mu$ m，激光功率30mw，光谱分辨率为1 $\text{cm}^{-1}$ ，室温环境24℃。温度测试所用仪器为Linkam-THMSG600显微冷热台，经过标准样品校正，100℃以下误差为1℃左右，100℃以上误差2℃左右。

#### 3.2.1.1 流体包裹体类型特征

根据室温条件下流体包裹体的物理相态，将石英和方解石中的包裹体划分为纯液相型、纯气相型、气液两相型。

石英脉中石英发育大量流体包裹体，分原生和次生两类，其中原生包裹体以气液两相为主，大多孤立分布，形态主要以负晶形为主（图3-2a），体积与次生包裹体相差较大，长轴为3—50 $\mu$ m，以15 $\mu$ m为主；短轴为2—30 $\mu$ m，以7 $\mu$ m为主。气相比5—50%，以20%为主。纯气相负晶形包裹体以星散状出现且与原生气液两相包裹体共生，体积较原生气液两相包裹体小，长轴为10—30 $\mu$ m。次生包裹体以纯液相和气液两相出现，呈线、面状分布，形态主要为不规则枝状、浑圆状等。



图 3-2a 石英中负晶形气液两相包裹体

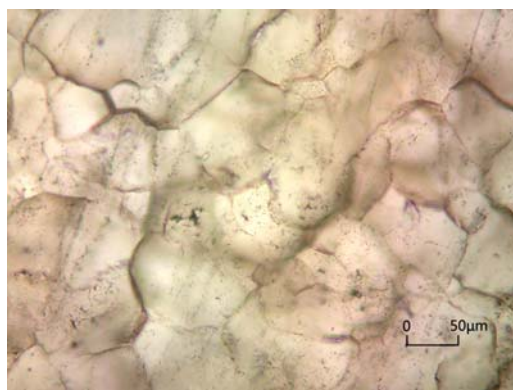


图 3-2b 石英岩中次生包裹体定向穿切颗粒

次生气液两相包裹体体积较小，长轴为1—10 $\mu\text{m}$ ；短轴为1—5 $\mu\text{m}$ ，气相比不超过5%，气泡剧烈震动。

石英岩中石英原生气液两相包裹体较少，多见线、面状分布的次生纯液相包裹体，体积较小，呈浑圆状，直径为1—4 $\mu\text{m}$ ；石英透镜体中石英流体包裹体以次生纯液相包裹体为主，与其受到构造作用的地质产状吻合，以线、面状分布，体积较小，形态不规则，长轴为1—10 $\mu\text{m}$ ；短轴为1—5 $\mu\text{m}$ ，有少量的原生气液两相包裹体，以星散状分布，形态主要为短柱状，体积较次生纯液相包裹体大，长轴为4—20 $\mu\text{m}$ ，短轴为3—10 $\mu\text{m}$ ，气相比为5—10%，气相比较小者气泡可移动，气相比较较大者气泡不可移动。

方解石中流体包裹体以次生纯液相为主，有原生气液两相包裹体；部分石英岩、石英脉中夹杂有少量方解石和细小方解石脉，其中流体包裹体以次生纯液相包裹体为主。方解石脉中见细小石英脉，其中流体包裹体以次生纯液相包裹体为主；有原生气液两相包裹体，孤立分布，体积小，长轴为2—4 $\mu\text{m}$ ，气相比1—5%。以上无论是石英中还是方解石中，其次生流体包裹体在局部范围内定向穿切多个颗粒，这说明在成岩后受到了后期构造运动的扰动，在石英岩中最为明显(图3-2b)，这也与该矿区所处的特殊地质构造背景相符。

### 3.2.1.2 流体包裹体均一温度

所磨制的9片包裹体片中除石英脉外，原生气液两相包裹体相对较少，其中5片测得数据(表3-1)。温度测试结果表明，矿体中石英脉可分为高温石英脉和中低温石英脉，高温石英脉(样品号：DGqx-1)以184—348 $^{\circ}\text{C}$ 为温度范围(平均温度为291.6 $^{\circ}\text{C}$ )，均一温度主要集中在260 $^{\circ}\text{C}$ 和330 $^{\circ}\text{C}$ ，流体包裹体气相基本处于静止状态，其均一温度变化较大可能是不同温度流体混溶的结果；中低温石英脉以88—245 $^{\circ}\text{C}$ 为温度范围(平均温度为159.1 $^{\circ}\text{C}$ )，均一温度主要集中在110 $^{\circ}\text{C}$ 、170 $^{\circ}\text{C}$ 、230 $^{\circ}\text{C}$ 左右(图3-3)，其中均一温度高于200 $^{\circ}\text{C}$ 的流体包裹体气相处于静止状态，而其余温度条件下的流体包裹体气相则处于运动状态。方解石脉中原生流体包裹体体积小，只测得一个数据为208 $^{\circ}\text{C}$ 。

表3-1 杨家坝多金属矿田流体包裹体特征和均一温度数据表

样品编号	包裹体(类型)	状态\形态	大小(um×um)	气相比(%)	均一温度(℃)	均一相态 \成分
DGqx-1	1(V-L)	气相不可动\负晶形	12×6	15	247	液态
	2(V-L)	气相不可动\负晶形	27×12	15	261	液态
	3(V-L)	气相不可动\负晶形	12×9	20	324	液态\H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	4(V-L)	气相不可动\浑圆	18×12	50	324	气态\H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	5(V-L)	气相不可动\负晶形	18×10	20	339	液态
	6(V-L)	气相不可动\短柱	9×4	15	245	液态\H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	7(V-L)	气相不可动\负晶形	15×7.5	15	341	液态\H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	8(V-L)	气相不可动\短柱	12×9	15	280	液态
	9(V-L)	气相不可动\负晶形	12×9	20	348	液态\H <sub>2</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	10(V-L)	气相不可动\负晶形	15×12	20	326	液态
	11(V-L)	气相不可动\不规则	12×9	17.5	281	液态
	12(V-L)	气相可动\不规则	7.5×2	5	184	液态\H <sub>2</sub> O
YJzt-6	1(V-L)	气相可动\浑圆	4.5×1.5	5	173	液态\H <sub>2</sub> O
	2(V-L)	气相可动\短柱	6×3	5	181	液态
	3(V-L)	气相可动\短柱	6×3	5	161	液态
	4(V-L)	气相不可动\负晶形	6×3	7.5	231	液态\H <sub>2</sub> O
	5(V-L)	气相不可动\负晶形	9×6	10	245	液态
YJzt-5	1(V-L)	气相可动\短柱	9×6	5	221	液态
	2(V-L)	气相可动\短柱	6×3	5	170	液态
	3(V-L)	气相不可动\浑圆	4.5×3	7.5	201	液态
	4(V-L)	气相可动\浑圆	6×3	5	168	液态\H <sub>2</sub> O
	5(V-L)	气相可动\短柱	9×6	5	121	液态
YDHto-3	1(V-L)	气相可动\浑圆	4.5×3	2.5	152	液态\H <sub>2</sub> O
	2(V-L)	气相可动\浑圆	9×2	5	157	液态
	3(V-L)	气相可动\浑圆	4×2	2.5	101	液态
	4(V-L)	气相可动\短柱	4×4	2.5	105	液态\H <sub>2</sub> O
	5(V-L)	气相可动\浑圆	6×4	2.5	98	液态
	6(V-L)	气相可动\短柱	4×4	2	88	液态
	7(V-L)	气相可动\短柱	4×2	2	116	液态
	8(V-L)	气相不可动\短柱	5×2	10	225	液态
	9(V-L)	气相可动\短柱	5×4	5	109	液态
DGLt-2-1	1(V-L)	气相不可动\短柱	4×2	5	208	液态\H <sub>2</sub> O

注：各样品特征：DGqx-1：石英脉，东沟坝样品；YJzt-6：石英透镜体，张家山样品；YJzt-5：石英脉，张家山样品；YDHto-3：石英脉，渔洞坝后沟样品；DGLt-2-1：方解石脉，柳树坪样品。

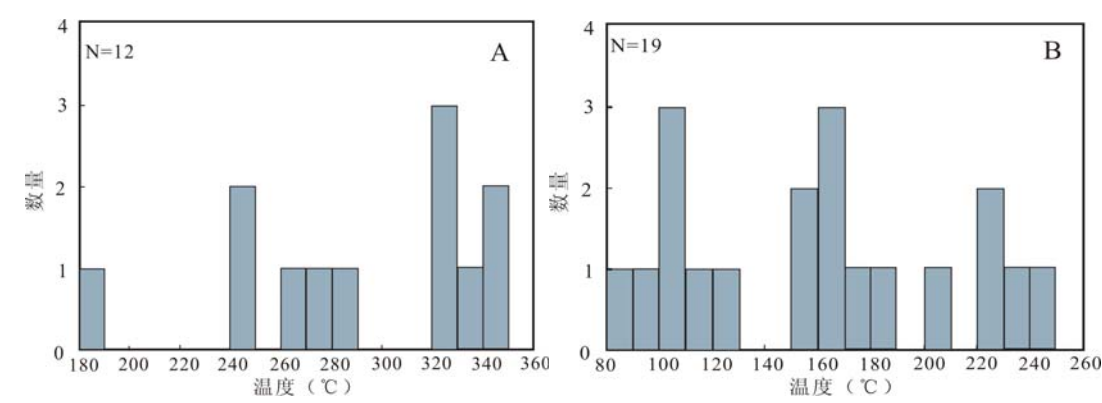


图 3-3 石英流体包裹体均一温度直方图 (A: 高温类; B: 中低温类)



本文测得的温度数据除高温石英脉外，其它与前人测得温度数据相近<sup>[36、47]</sup>。值得一提的是，本文所测石英脉（样品编号：DGqx-1）的最高温度为348℃，明显高出其他学者所测得的最高温度（293℃）<sup>[47]</sup>，结合太平洋洋脊中现代大洋海底的Zn(Cu)型硫化物烟囱脉石矿物中包裹体均一温度为184—260℃，平均218℃<sup>[48]</sup>来看，参与杨家坝多金属矿床成矿的流体具有更高的温度特征。

### 3.2.1.3 H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>流体

石英中流体包裹体成分经激光拉曼探针鉴定，纯液相、纯气相包裹体为H<sub>2</sub>O，部分纯气相包裹体含C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>（拉曼峰：1648 cm<sup>-1</sup>）；对于气液两相包裹体，当气相比在5%左右时，流体成分以H<sub>2</sub>O溶液为主；当气相比在20%左右时，流体成分为H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>（图3-4）；方解石中原生包裹体较少，以次生纯液相包裹体为主，其成分为H<sub>2</sub>O溶液，且H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>成分包裹体均一温度明显大于H<sub>2</sub>O溶液成分包裹体均一温度。

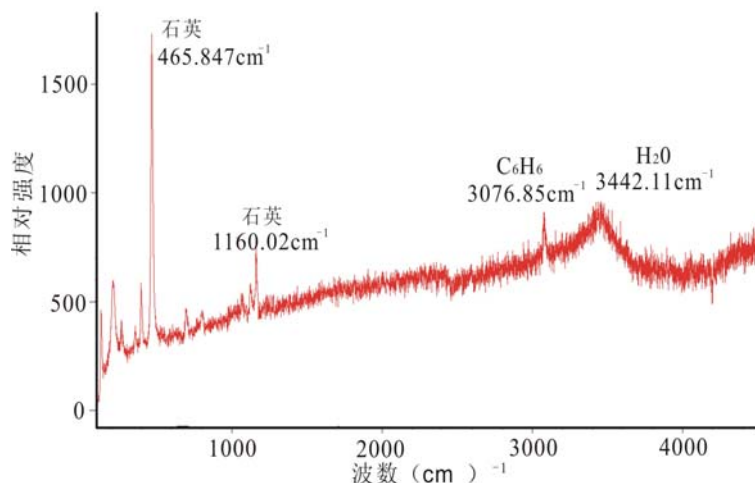


图 3-4 石英流体包裹体液相 H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 拉曼光谱分析

值得注意的是，石英脉（样品号：DGqx-1）中纯液相包裹体与气液两相包裹体具明显分区现象，即可分为：以纯液相为主的A区（图3-5a）和以大体积大气相比原生气液两相包裹体为主的B区（图3-5b），两区划分明显，且无气相比

由小到大的过渡现象。A区主要以次生纯液相包裹体为主，原生较少，形态多不规则，星散或线面状分布；原生气液两相包裹体数量较少，形态不规则，星散分布，体积较小，长轴为3—15μm；短轴为2—9μm，气相比1—5%，且气泡剧烈震动。B区中原生气液两相包裹体大量出现，形态多呈负晶形，星散分布，体积较大，长轴为4—50μm，以15μm为主；短轴为2—30 μm，以7μm为主，气相比5—60%，以20%为主。两区包裹体均一温度相差较大，A区原生气液两相包裹体均一温度在184℃左右，而B区原生气液两相包裹体均一温度范围较宽，为245—348℃，主要集中在260℃和330℃（表3-1：DGqx-1中1—11为B区所测得的数据，12为A区所测得的数据）。

从成分的分区看，两区包裹体成分明显不同，A区无论是原生气液两相包裹体还是次生纯液相包裹体，其成分都是H<sub>2</sub>O溶液。B区纯液相包裹体成分为H<sub>2</sub>O溶液，



原生气液两相包裹体成分为 $H_2O$ 和 $C_6H_6$ ，尚未测得其它成分，这说明该石英脉的形成有成分不同的流体参与，即纯液相的 $H_2O$ 代表较低温的地壳浅层流体，而气液两相的 $H_2O-C_6H_6$ 成分流体可能代表较高温还原的地幔流体，两种不同成分体系的流体很可能是在构造运动的作用下沿深大断裂快速脉动上涌的地幔流体和地壳浅层流体不均匀混合的结果。

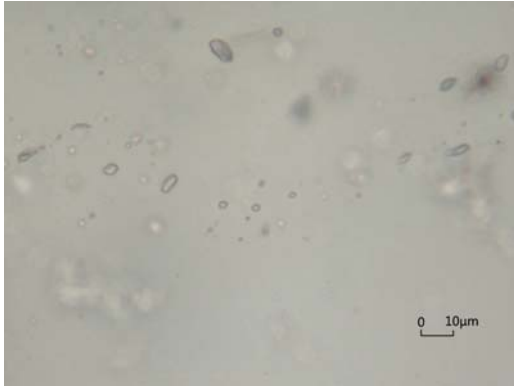


图3-5a A区纯液相包裹体

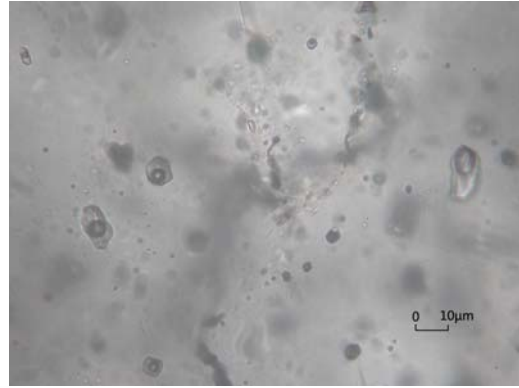


图3-5b B区气液两相包裹体

### 3.2.2 稀土元素地球化学特征

稀土元素之间性质类似，地球化学行为相近，常作为一个整体参与地质地球化学活动，所以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的改变，其分馏情况能灵敏的反应地质地球化学作用的性质，有良好的示踪作用，且铈、钕异常可以指示变质作用，因此通过对矿田不同岩（矿）石类型中稀土元素特征研究可以揭示成矿过程中稀土元素的变化特征，以及论证深部流体参与成矿的可能机制。

测试分析由中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成，矿石及部分矿化围岩由中国地质科学院廊坊物化探所完成；元素含量组成由等离子体质谱法(ICP-MS)测定。

#### 3.2.2.1 矿（岩）石稀土元素组成特征

测试样品选取取自杨家坝多金属矿田内不同矿床火山围岩和矿石以及矿体内石英方解石脉；围岩和石英方解石脉根据含矿品位高低分为矿化蚀变类和非矿化蚀变类。所测稀土元素数据列于表3-2，稀土元素球粒陨石标准化配分模式见图3-6。

表 3-2 岩（矿）石稀土元素含量（ $\times 10^{-6}$ ）和相关参数表

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
样号	DGqx-5	DGqx-6	DGqx-7	DGqx-8	YJzt-1	DGLt-6	DGLt-4	YDXto-1	YDHto-1	DGqx-1	YJzt-6	YJzt-5	YDHto-3	DGLt-2-1	YDXto-2
La	0.29	0.42	1.12	0.53	1.63	5.27	771.12	53.65	11.27	2.53	2.88	7.12	22.40	1.95	66.60
Ce	0.41	1.54	0.79	1.35	1.58	13.19	740.88	113.71	21.82	8.11	4.12	5.95	49.77	1.71	133.05
Pr	0.05	0.26	0.05	0.14	0.18	1.79	47.48	14.64	2.78	1.74	0.70	1.44	6.56	0.35	16.26
Nd	0.19	1.53	0.13	0.77	0.71	7.89	119.71	62.69	12.29	13.13	3.22	6.03	28.24	1.42	63.76
Sm	0.04	0.72	0.02	0.28	0.11	1.43	10.32	12.28	3.30	12.64	0.70	1.02	7.04	0.30	11.39
Eu	0.68	0.53	0.58	1.28	0.17	0.27	1.44	1.95	0.82	12.92	0.24	0.29	2.03	0.19	2.87
Gd	0.04	1.01	0.02	0.30	0.16	1.47	5.65	11.22	5.37	19.59	0.67	1.03	6.94	0.31	8.42
Tb	0.04	0.19	0.03	0.07	0.06	0.27	1.00	1.72	1.12	3.03	0.12	0.15	1.26	0.05	1.21
Dy	0.04	0.67	0.02	0.20	0.22	1.40	5.29	9.20	6.61	13.67	0.85	0.96	8.08	0.35	6.72
Ho	0.03	0.13	0.02	0.06	0.08	0.34	1.04	1.79	1.34	1.90	0.20	0.22	1.61	0.08	1.26
Er	0.02	0.21	0.01	0.10	0.39	0.96	3.42	5.19	3.85	3.67	0.63	0.62	4.51	0.25	3.31
Tm	0.03	0.07	0.03	0.05	0.15	0.16	0.49	0.82	0.56	0.45	0.09	0.09	0.65	0.04	0.47
Yb	0.03	0.20	0.01	0.08	1.17	0.75	2.80	5.20	3.14	2.20	0.52	0.55	4.06	0.22	2.81
Lu	0.02	0.05	0.02	0.04	0.26	0.14	0.43	0.82	0.48	0.24	0.07	0.09	0.58	0.04	0.40
LREE/HREE	6.72	1.98	16.40	4.83	1.76	5.43	84.03	7.20	2.33	1.14	3.76	5.87	4.19	4.43	11.95
ΣREE	1.91	7.53	2.85	5.25	6.87	35.33	1711.07	294.88	74.75	95.84	15.01	25.57	143.72	7.25	318.54
δ Ce	0.76	1.08	0.49	1.17	0.58	1.03	0.64	0.96	0.91	0.89	0.68	0.42	0.98	0.46	0.95
δ Eu	51.09	1.89	87.15	13.33	3.89	0.56	0.52	0.50	0.59	2.49	1.06	0.85	0.87	1.85	0.85
δ Yb	0.17	0.48	0.06	0.25	0.83	0.72	0.87	0.91	0.86	0.90	0.91	0.85	0.95	0.85	0.93
δ Yb 原始地幔	0.19	0.52	0.06	0.27	0.88	0.77	0.94	0.98	0.93	0.98	0.98	0.91	1.02	0.92	1.00
(La/Yb) n	6.69	1.45	77.55	4.59	0.96	4.87	190.68	7.14	2.49	0.79	3.86	8.91	3.82	6.20	16.40
(La/Sm) n	4.54	0.37	35.10	1.19	9.29	2.31	46.83	2.74	2.14	0.13	2.60	4.38	2.00	4.08	3.67
(Gd/Yb) n	1.10	4.17	1.65	3.10	0.11	1.62	1.67	1.78	1.41	7.35	1.07	1.53	1.41	1.18	2.48

序号	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
样号	YDXto-6	DGLt-1	DGLt-3	YJzt-4	YJzt-7	YDHto-4	YDXto-3	YDXto-4	DGqx-4	YJzt-2	YJzt-8	YJzt-10	YJzt-11	YDXto-5	YDXto-7
La	14.15	7.41	15.62	7.19	1.97	40.09	105.43	35.46	3.09	16.53	1.18	1.73	23.63	26.01	13.31
Ce	13.96	27.68	30.20	6.90	2.72	80.89	208.17	78.34	15.73	24.30	1.87	3.64	49.90	49.57	25.52
Pr	3.67	2.81	3.97	1.48	0.33	10.13	25.15	10.51	2.10	2.88	0.37	0.51	5.79	5.59	3.07
Nd	17.62	11.43	16.88	6.95	1.36	40.85	95.71	45.45	11.26	10.67	1.81	2.29	21.70	20.61	12.52
Sm	3.84	1.89	3.39	1.40	0.28	8.11	15.96	11.54	2.58	2.16	0.50	0.47	4.40	4.01	2.66
Eu	1.22	0.58	0.69	0.41	0.09	1.79	3.09	1.98	1.07	0.75	0.20	0.19	1.11	0.97	0.75
Gd	3.84	1.83	4.16	1.61	0.30	7.39	9.87	12.40	2.29	2.12	0.54	0.41	3.67	3.22	2.53
Tb	0.64	0.31	0.75	0.28	0.05	1.29	1.15	2.49	0.36	0.42	0.10	0.06	0.64	0.54	0.44
Dy	4.06	1.52	4.39	1.48	0.35	8.44	5.47	16.57	1.83	2.80	0.73	0.37	4.21	3.37	2.82
Ho	0.90	0.35	0.98	0.35	0.09	1.70	0.98	3.47	0.41	0.61	0.14	0.08	0.84	0.69	0.63
Er	2.39	1.00	3.00	1.06	0.31	4.77	2.70	9.48	1.35	1.90	0.37	0.24	2.42	2.02	1.92
Tm	0.33	0.18	0.47	0.19	0.06	0.68	0.39	1.44	0.27	0.31	0.06	0.03	0.37	0.32	0.30
Yb	1.82	0.87	2.40	1.00	0.48	4.08	2.60	8.74	1.68	2.00	0.30	0.23	2.41	2.07	2.05
Lu	0.23	0.15	0.36	0.19	0.09	0.57	0.39	1.24	0.32	0.29	0.05	0.04	0.37	0.32	0.34
LREE/HREE	3.83	8.34	4.29	3.95	3.87	6.29	19.24	3.28	4.21	5.48	2.58	6.00	7.13	8.50	5.24
ΣREE	68.68	58.01	87.26	30.49	8.50	210.79	477.08	239.10	44.34	67.74	8.22	10.30	121.47	119.31	68.86
δCe	0.46	1.45	0.90	0.48	0.74	0.94	0.94	0.97	1.42	0.78	0.67	0.92	1.00	0.95	0.93
δEu	0.96	0.93	0.56	0.83	0.94	0.69	0.70	0.50	1.31	1.05	1.18	1.29	0.82	0.79	0.86
δYb	0.93	0.75	0.83	0.76	0.92	0.93	0.95	0.93	0.82	0.95	0.79	0.88	0.93	0.93	0.92
δYb 原始地幔	1.01	0.81	0.89	0.81	0.98	1.01	1.02	1.01	0.88	1.03	0.85	0.94	1.00	1.00	0.99
(La/Yb) <sub>n</sub>	5.38	5.90	4.51	4.98	2.82	6.80	28.06	2.81	1.27	5.72	2.72	5.11	6.79	8.71	4.49
(La/Sm) <sub>n</sub>	2.31	2.46	2.89	3.22	4.36	3.10	4.14	1.93	0.75	4.80	1.48	2.33	3.37	4.07	3.14
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	1.74	1.74	1.43	1.33	0.51	1.50	3.14	1.17	1.13	0.88	1.49	1.46	1.26	1.29	1.02

注：序号 1-9：矿石样品（1-4：铅锌矿石、5-9：铜铁矿石）；序号 10-16：石英方解石脉；序号 17-24：矿化蚀变围岩；序号 25-30：无矿化蚀变围岩。DGqx：铅锌矿床样品；YJzt，DGLt：铁矿床样品；YDHto，YDXto：铜矿床样品。

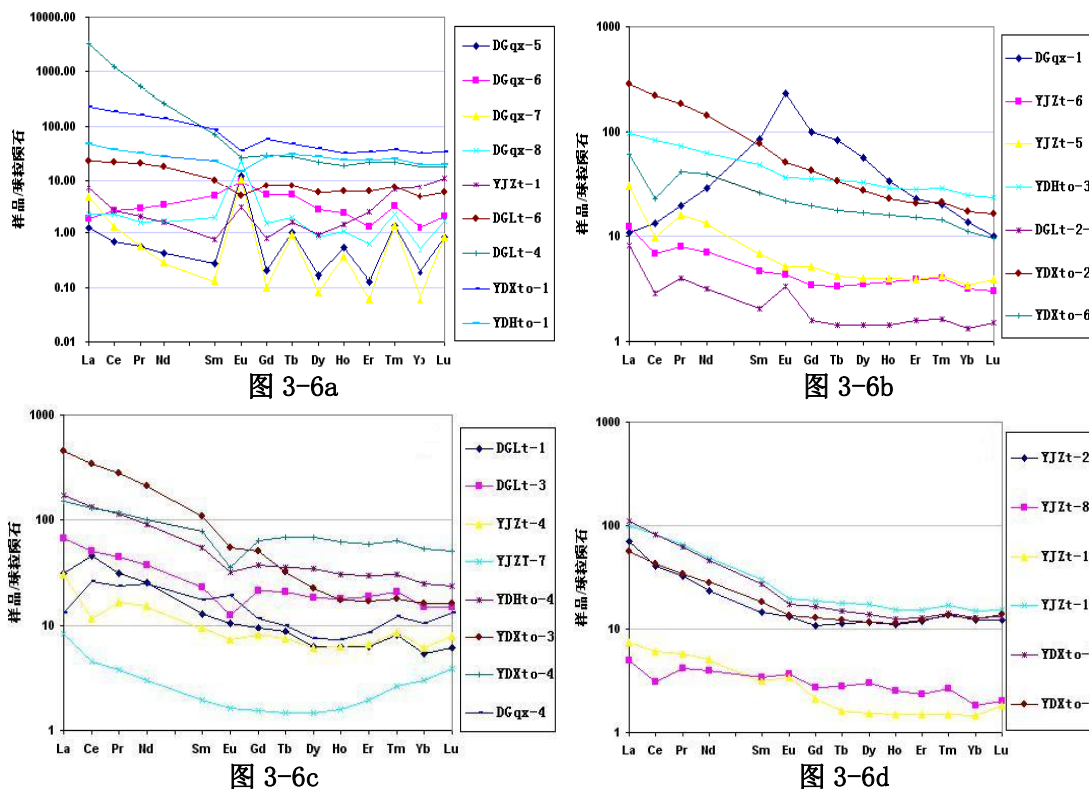


图 3-6 球粒陨石化岩(矿)石稀土元素配分曲线

注：图 3-6a：矿石；图 3-6b：石英方解石脉；图 3-6c：矿化蚀变围岩；  
图 3-6d：非矿化蚀变围岩

从图 3-6 中可见，围岩、矿石及石英方解石脉样品均明显富集 LREE ( $LREE/HREE=1.14-84.03$ )；前人对地幔捕虏体中的流体熔体包裹体研究发现，地幔流体(包括地幔去气和岩浆去气形成的流体)相对富集 REE，尤其是 LREE<sup>[49, 50, 51, 52]</sup>，而 LREE 富集是地幔流体的显著特征之一。矿石样品(图 3-6a)总稀土含量高低不等， $\Sigma REE=1.91 \times 10^{-6}-1711.07 \times 10^{-6}$ ，铅锌矿石总稀土含量较低，而铜铁矿石的较高；铅锌矿石正 Eu 异常明显 ( $\delta Eu=1.89-87.15$ )，且重稀土配分模式成锯齿状，Ce 和 Yb 异常不明显；铜铁矿石呈负 Eu 异常为主 ( $\delta Eu=0.50-0.56$ )；所有矿石无 Ce 异常或 Ce 异常不明显 ( $\delta Ce=0.49-1.17$ )；铁矿石负 Yb 异常较明显 ( $\delta Yb=0.72-0.87$ )，而铜矿无明显 Yb 异常；石英方解石脉样品(图 3-6b)总稀土含量不高 ( $\Sigma REE=7.25 \times 10^{-6}-318.54 \times 10^{-6}$ )，铁矿中的脉体以正 Eu 异常为主 ( $\delta Eu=1.85-0.85$ )，发育负 Ce 和负 Yb 异常，铜矿和铅锌矿中脉体的 Ce、Eu、Yb 异常不明显；铜矿中的矿化蚀变围岩(图 3-6c)的负 Eu 异常明显，但不显 Ce 和 Yb 异常；铁矿和铅锌矿中的矿化蚀变围岩以呈现负 Ce、无或弱正 Eu (DGqx-4) 和负 Yb 异常为主；铜矿和铁矿中的无矿化蚀变围岩(图 3-6d)以不显 Ce、Eu、Yb 异常为主。

### 3.2.2.2 铕异常产生的原因

稀土元素最外层电子构型相同, 易失去6s亚层上的2个电子, 然后丢失1个5d (或4f) 电子, 均显示稳定的正3价状态;  $\text{Eu}^{2+}$  具有半充满的4f亚层而具特有的地球化学稳定性, 而铕异常的产生与其存在不同价态有关, 当还原条件下Eu主要以  $\text{Eu}^{2+}$  存在时, 表现出不同于其它3价稀土元素的地球化学行为, 在地质地球化学作用过程中与其它稀土元素发生分离, 形成Eu的正异常或负异常。

一般认为, 产生Eu异常的原因可能有两种: 一是参与成矿作用的流体继承了相对富集或亏损Eu的特征, 二是在成岩成矿后又受到其它流体的改造导致Eu与相邻稀土元素的分异而形成负Eu异常。研究表明正Eu异常是高温还原流体性质的标志<sup>[46, 53]</sup>; Sverjensky对  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  氧化-还原电位的计算和实验结果表明, 其氧化还原电位主要受温度的控制, 随着温度的升高  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  氧化-还原电位向着增大的方向转移, 所以在温度足够高时, 即使在中等还原条件下, 流体中Eu主要以  $\text{Eu}^{2+}$  为主。而离子的吸附强度与电荷数、半径大小有关; 离子电价越高、半径越小, 颗粒对离子的吸附强度越大; 当Eu在热液中主要以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在时, 由于电荷数减小和离子半径增大, 颗粒对Eu吸附强度降低导致流体相对富含Eu而显示正Eu异常<sup>[54]</sup>。而正Eu异常向负Eu异常的转化是由于在流体作用下,  $\text{Eu}^{2+}$  被带走致使剩下  $\text{Eu}^{3+}$  为主而显负异常<sup>[46]</sup>。因为高温还原性质的流体参与该区成矿的过程中, 部分岩(矿)石和脉体继承了初始成矿流体正Eu异常的, 而后又被期后流体淋滤改造将  $\text{Eu}^{2+}$  带出而形成负Eu异常。这说明了在流体成矿作用条件下, 既可能出现富集  $\text{Eu}^{2+}$  的正Eu异常流体, 也可能形成  $\text{Eu}^{3+}$  相对富集的负Eu异常, 且随后期流体改造程度的不同而导致异常的强弱不等。

此外, 不同性质流体的混溶也可能造成矿石和脉体负Eu异常的出现。不同矿物具有不同的REE分配系数, 斜长石对Eu的分配系数远远大于其它REE, 在各类岩浆岩中Eu异常的产生与斜长石的结晶有关, 如在岩浆分异结晶过程中, 斜长石的大量晶出将导致残余溶体中形成明显的负Eu异常。矿田出露的闪长岩<sup>[41]</sup>势必会造成分异后残余流体的负Eu异常, 两种不同Eu异常的流体的混溶可以导致初始成矿流体的正Eu异常变成负Eu异常。

### 3.2.2.3 铈异常产生的原因

$\text{Ce}^{4+}$  具有惰性气体氙的电子构型, 可以稳定地存在于自然界中, 但由于其电荷数的增加和半径减小, 使之与相邻稀土元素之间在地球化学行为上表现出一定差异, 产生Ce与相邻元素的分离。负Ce异常的产生既可以是继承成矿流体Ce亏损的结果, 又可以与火山沉积过程中  $\text{Ce}^{3+}$  氧化为  $\text{Ce}^{4+}$  而优先从热液中沉淀除去有关。岩石或矿物颗粒表面对  $\text{Ce}^{4+}$  的吸附强度大于其它三价稀土元素<sup>[46]</sup>, 而  $\text{Ce}^{4+}$  在水溶液中是不稳定的, 容易产生水解, 并被吸附在Fe-Mn等化学沉积物中<sup>[16]</sup>。

负Ce异常可出现在海水、富碳酸盐的碱性河水及高氧逸度条件下的变质或淋

滤水中。由于研究样品均表现LREE富集的配分模式特征,这就排除由这些水的大量渗入而产生负Ce异常的可能。地幔橄榄岩包裹体和碳酸岩中负Ce异常的发现表明,地幔过程也可产生负Ce异常<sup>[16、55]</sup>,这可能是上地幔Ce亏损的流体参与成岩成矿,岩(矿)石继承了上地幔LREE富集基础上的负Ce异常<sup>[56]</sup>。处于还原环境的地幔流体在向上运移的过程中不可避免地与地壳流体发生混染。由于地幔物质的不均匀性,上地幔Ce亏损流体的负Ce异常强弱不等,以及与之发生混染的地壳流体的Ce富集与亏损程度不等,可能导致岩矿石和脉体中Ce异常不同程度的减弱或消失。

#### 3.2.2.4 镱异常产生的原因

$\text{Yb}^{2+}$ 在电子构型上与 $\text{Eu}^{2+}$ 类似,具有全满的4f亚层,在自然界中可以正2价出现,同样可以造成Yb异常出现。研究表明,碳质球粒陨石的某些包体中存在Yb的负异常,并且两者的含量具有相关性,依此推断 $\text{Yb}^{2+}$ 在自然界是存在的<sup>[57]</sup>。然而 $\text{Yb}^{2+}$ 要求极其还原的条件,一般地壳条件下很难形成,而地幔还原环境正好成为 $\text{Yb}^{2+}$ 的出现最佳场所,因而地幔流体可表现强度不等的负Yb异常,该异常也可能随壳幔流体混染而减弱或消失。

目前对Yb异常的研究不多。因为Yb相对其它REE较易进入石榴石中,因而Yb的异常通常与石榴石联系<sup>[58]</sup>。本人将前人所研究深的源包体中的石榴石稀土数据经球粒陨石值标准化后计算发现,没有明显的正Yb异常出现,这说明负Yb异常与石榴石的存在无关,而可能仍是 $\text{Yb}^{2+}$ 造成的。

### 3.2.3 微量元素地球化学特征

所测岩(矿)石的微量元素数据列于表3-3。根据深部过程元素的不相容性从左至右依次减小的顺序排列,将大离子亲石元素(LILE: Sr、Cs、Rb、Ba)、高场强元素(HFSE: Th、Ta、Zr、Hf)和过渡族元素(Yb、Sc、Co、Cr、Ni)与特征稀土元素(Ce、Sm)联合作图,以原始地幔标准化做出微量元素蛛网图(图8),由表3-3和图3-7可看出:

表 3-3 岩(矿)石微量元素含量表 (×10<sup>-6</sup>)

序号	样号	Sr	Cs	Rb	Ba	Th	Ta	Ce	Zr	Hf	Sm	Yb	Sc	Co	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn
1	DGqx-5	2640.00	0.06	52.70	354360.00	0.10	0.02	0.41	120.20	2.17	0.04	0.03	0.27	0.73	5.00	4.52	251.60	83666.20	95705.80
2	DGqx-6	382.70	0.63	12.30	19820.00	0.20	0.04	1.54	22.00	0.63	0.72	0.20	1.16	5.99	5.00	2.57	830.00	152.90	77753.80
3	DGqx-7	4044.60	0.03	58.90	412160.00	0.08	0.01	0.79	166.10	3.24	0.02	0.01	0.19	0.54	5.00	1.26	207.90	79308.40	63497.80
4	DGqx-8	1882.90	0.06	22.90	239690.00	0.12	0.04	1.35	77.40	1.54	0.28	0.08	0.36	2.22	5.00	7.79	2231.20	22041.40	32787.40
5	YJzt-1	83.20	0.04	4.00	1517.40	0.48	0.04	1.58	2.60	0.10	0.11	1.17	1.66	28.49	5.00	36.81	488.70	21.10	172.60
6	DGLt-6	14.10	0.16	7.00	483.50	0.77	0.08	13.19	1.30	0.05	1.43	0.75	0.77	182.27	5.00	1934.10	457.30	37.00	175.40
7	DGLt-4	25.00	0.68	7.80	548.80	4.74	0.19	740.88	14.80	0.38	10.32	2.80	3.34	53.74	32.50	303.45	42.60	12.90	64.40
8	YDXto-1	131.80	0.04	4.70	513.00	2.35	0.10	113.71	39.40	1.31	12.28	5.20	6.03	86.78	10.90	1424.85	61043.20	44.70	194.20
9	YDHto-1	73.30	0.04	2.60	268.70	0.37	0.01	21.82	10.20	0.48	3.30	3.14	2.38	111.87	7.30	2127.30	207239.20	20.50	654.50
10	DGqx-1	872.86	0.03	4.50	27823.78	0.46	0.17	8.11	8.13	0.27	12.64	2.20	2.66	3.48	6.18	2.68	28.30	27.10	61.40
11	YJzt-6	58.43	0.02	0.16	7.76	0.04	0.03	4.12	0.79	0.02	0.70	0.52	0.53	2.87	2.67	8.46	72.70	6.04	29.50
12	YJzt-5	55.58	0.02	0.24	48.91	0.22	0.04	5.95	1.84	0.04	1.02	0.55	1.30	1.78	5.74	9.59	8.55	7.90	32.10
13	YDHto-3	197.56	0.02	0.44	8.74	1.02	0.07	49.77	16.84	0.48	7.04	4.06	8.02	38.40	3.41	333.00	38066.00	6.63	40.20
14	DGLt-2-1	61.00	0.05	0.55	583.66	0.08	0.04	1.71	1.04	0.03	0.30	0.22	0.61	1.44	4.58	7.18	6.25	68.70	119.00
15	YDXto-2	220.51	0.01	0.46	16.31	2.51	0.19	133.05	40.08	1.12	11.39	2.81	3.64	24.30	5.39	356.07	19203.00	11.90	189.00
16	YDXto-6	303.53	0.02	0.17	37.60	0.05	0.02	13.96	0.44	0.02	3.84	1.82	0.63	1.16	3.10	5.28	12.50	27.70	6.84
17	DGLt-1	194.90	2.52	26.70	20178.80	2.52	0.31	27.68	58.00	1.70	1.89	0.87	10.88	102.16	188.40	172.94	513.00	3018.30	3014.10
18	DGLt-3	118.60	0.26	14.20	760.40	1.40	0.36	30.20	41.90	1.30	3.39	2.40	7.47	67.49	175.40	111.72	238.90	27.30	418.90
19	YJzt-4	53.50	0.07	4.50	1129.80	0.23	0.02	6.90	8.00	0.17	1.40	1.00	1.07	6.12	18.60	6.82	11.20	50.20	94.30
20	YJzt-7	165.13	0.02	0.21	13.41	0.17	0.02	2.72	3.40	0.14	0.28	0.48	3.18	68.52	6.02	59.03	123.68	4.13	25.12
21	YDHto-4	231.15	0.14	6.58	114.61	2.39	0.16	80.89	51.77	1.36	8.11	4.08	7.39	39.34	5.82	398.44	27444.18	9.37	25.83
22	YDXto-3	92.51	0.06	10.74	120.80	3.37	0.33	208.17	97.14	2.50	15.96	2.60	10.60	5.20	9.09	31.86	362.82	6.94	51.77
23	YDXto-4	189.36	0.05	3.68	75.43	0.56	0.06	78.34	12.31	0.37	11.54	8.74	7.61	4.58	5.11	201.22	3254.00	18.40	47.75
24	DGqx-4	477.50	2.67	60.70	30860.00	4.92	0.45	15.73	166.80	4.13	2.58	1.68	8.34	4.53	15.50	4.85	111.50	832.20	1698.10
25	YJzt-2	7.44	2.06	39.09	117.41	2.68	0.30	24.30	88.04	2.33	2.16	2.00	9.95	40.45	14.26	24.85	438.26	15.90	48.83
26	YJzt-8	30.58	0.03	0.42	38.70	0.08	0.04	1.87	3.92	0.10	0.50	0.30	4.95	6.01	3.27	5.10	10.15	27.40	47.96
27	YJzt-10	39.20	4.51	12.26	18.25	0.07	0.04	3.64	6.51	0.10	0.47	0.23	9.65	85.94	3129.03	2546.88	5.90	8.78	86.02
28	YJzt-11	23.32	5.56	198.99	842.95	12.80	0.89	49.90	167.90	4.76	4.40	2.41	19.98	17.62	103.07	49.83	68.76	12.20	52.74
29	YDXto-5	203.01	0.86	35.09	738.98	5.84	0.53	49.57	141.17	3.91	4.01	2.07	12.95	14.68	11.25	7.22	31.05	6.88	29.55
30	YDXto-7	103.39	1.31	51.29	365.86	4.31	0.43	25.52	129.53	3.43	2.66	2.05	8.98	82.47	9.18	15.05	36.79	12.90	33.52

注：序号 1-9：矿石样品（1-4：铅锌矿石、5-9：铜铁矿石）；序号 10-16：石英方解石脉；序号 17-24：矿化蚀变围岩；序号 25-30：无矿化蚀变围岩。  
DGqx：铅锌矿床样品；YJzt，DGLt：铁矿床样品；YDHto，YDXto：铜矿床样品。

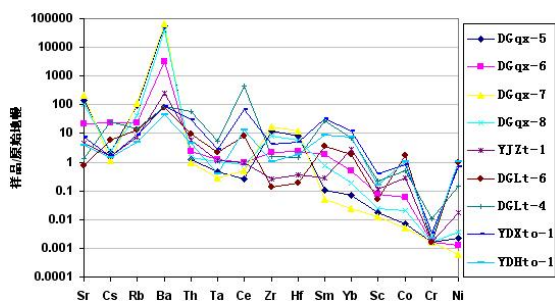


图 3-7a

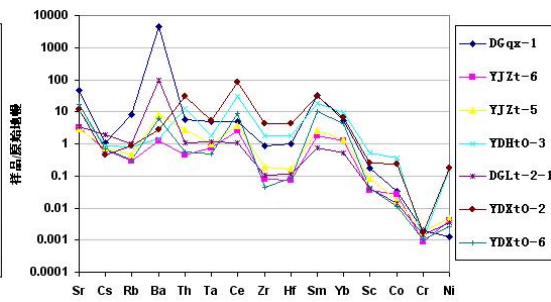


图 3-7b

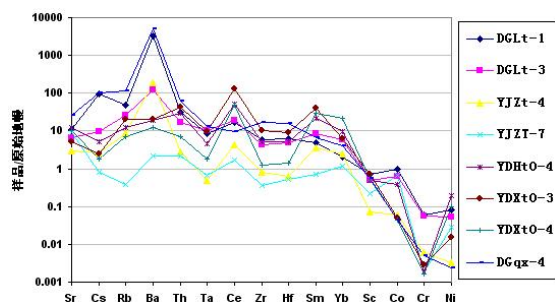


图 3-7c

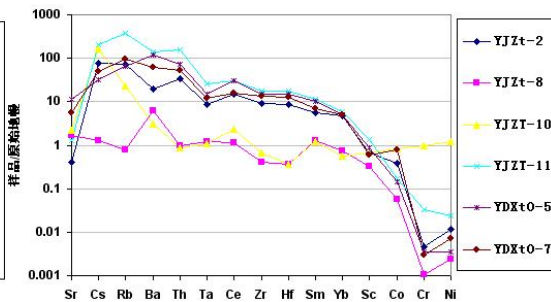


图 3-7d

图 3-7 岩(矿)石微量元素配分曲线

注：图 3-7a：矿石；图 3-7b：石英方解石脉；图 3-7c：矿化蚀变围岩；  
图 3-7d：非矿化蚀变围岩

所测岩(矿)石样品蛛网图具有大致相似的“驼峰”型，总体表现大离子亲石元素相对富集，尤以Ba显著富集为特征；过渡族元素则相对亏损，尤以Co、Cr、Ni亏损强烈；结合大离子亲石元素和高场强元素的相对富集，暗示成矿流体来自富集地幔而非原始地幔<sup>[56]</sup>，这与矿石和石英方解石脉富集LREE的分析结果形成呼应。矿石、脉体和矿化围岩样品蛛网图分布模式大致相似，与无矿化围岩样品形成对比，表现Ba、Ce和Sm富集，而过渡元素相对明显亏损；高场强元素呈锯齿状分布。而无矿化围岩除铁矿围岩中YJZt-8样品的Ba明显富集外，其它样品的Ba无明显的富集和亏损，高场强元素部分相对平缓不具锯齿状分布，无Ce和Sm的富集。其中矿石样品较脉体及围岩样品的Ba明显相对富集；而铅锌矿石较铜铁矿石的Ba相对富集、Ce和Sm弱富集、过渡元素明显亏损。与矿石样品不同的是，各类矿石中脉体样品的蛛网图分布模式相似，并没有出现因矿石种类不同而出现不同的模式。铅锌矿中矿化围岩与铁矿中矿化围岩蛛网图分布模式一致，表现Ba相对富集、Ce和Sm弱富集、过渡元素明显亏损；而铜矿中矿化围岩蛛网图分布模式表现Ba弱富集或不富集，Ce和Sm明显富集、过渡元素弱亏损。



### 3.3 分析与讨论

#### 3.3.1 地幔流体及其运移和演化

早期研究多认为<sup>[59]</sup>地幔流体是C—H—O体系,弱还原的条件下以CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O为主,强还原条件下则以CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>为主。20世纪60年代以来,国内外研究者<sup>[60、61、62、63]</sup>对火山及其中的气体和流体进行长期监测,证实其中含有大量的水蒸汽、CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、以及一些烃类气体、H<sub>2</sub>、稀有气体等。但是火山活动的不同地区、不同时期以及不同类型、源自不同深度的火山,其伴随的流体类型和含量变化较大:高温火山熔浆及热泉中H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>含量较高,随着温度降低,其含量骤减,相应CO<sub>2</sub>和水蒸汽的含量迅增;沿一些深大断裂及地震前后可有烃类气体和CO<sub>2</sub>及稀有气体释放已是众所周知的事实,而强震区涌出的CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>大量增加;国外超深钻在深处发现了烃类,且随深度增加含量有增高的趋势<sup>[14]</sup>。

我国华北地区上地幔从上到下依次为尖晶石二辉橄榄岩、尖晶石-石榴石二辉橄榄岩和石榴石二辉橄榄岩,一般认为前者代表岩石圈地幔,后者代表软流圈地幔<sup>[64]</sup>;夏林圻等<sup>[65]</sup>对各类二辉橄榄岩包体中岩浆包裹体的收缩气泡的分析数据表明,石榴石二辉橄榄岩含H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>最高,分别可达12.1%和10.8%,并且检出了3%左右的C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>;尖晶石二辉橄榄岩含H<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>较低,一般只有1—2%;杜乐天等<sup>[66]</sup>还在二辉橄榄岩包体中发现了乙烷、丙烷、丁烷、戊烷等烃类。另外,博茨瓦纳金刚石中的流体包裹体气相成分中CH<sub>4</sub>含量较高<sup>[67]</sup>,这都说明了地幔的不同圈层由深至浅流体随着氧逸度的增高,由还原环境逐渐向氧化环境过渡,其化学成分逐渐由CH<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>O向CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O转变。

#### 3.3.2 H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 流体成因机制探讨

所测石英脉(DGqx-1)中发现H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>成分体系的流体包裹体集中分布于B区(图3-5b),与A区流体包裹体在成分和均一温度上明显不同。两区流体包裹体之间无气相比由小到大的过渡区,而是陡然出现成群的大体积大气相比的气液两相包裹体,这种突变可能反映了具不同期次及成分、温度和起源深度差异流体的存在,这可能是前期低温热液形成该石英脉的同时与突然上涌的含C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>高温流体发生混溶,从而导致更高温度特征的流体包裹体出现;从B区流体包裹体的均一温度数据来看,其温度集中在260℃和330℃,这也说明了该石英脉的形成过程中具有伴随构造运动而呈现脉动状态的中高温流体的参与。此外,B区测得的温度明显高于A区,其最高温度为348℃,从不同温度流体混溶来看,突然上涌的含C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>流体的温度应该高于348℃,而赋矿围岩为火山岩,测得的均一温度较高,即可以排除C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>的有机生物成因,因而C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>可能是在处于高温还原的地下深处无机作用形成的。

有机质在高温变质过程中,其变化主要受原子和分子之间相互作用强弱不同的控制,C=C双键和C—H键结合力相对C—C单键较强而不易断裂,则破坏苯环结构需要活化能2000KJ/mol以上,这在一般高温变质过程中较难达到<sup>[68]</sup>,所以苯可以在高温条件下存在。而C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(苯)在常温常压条件下是一种不溶于水,可溶于有机溶剂的物质。而且常温常压下水对烃的溶解度很低,超临界水(374℃,22.1MPa)性质有极大变化,其介电常数由常温常压下的80变为20,这与乙醇(25)、丙酮(20.7)等有机溶剂的介电常数相似,因而超临界水可以溶解常温常压下不溶的烃类物质<sup>[69]</sup>,而处于超临界态的地幔流体则是烃类物质的良好载体。B区原生气液两相包裹体中液相拉曼成分分析中显示,流体既含C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>也含H<sub>2</sub>O,即C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>呈溶解态出现。这说明在包裹体形成时,流体中C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>是溶解在H<sub>2</sub>O中的,同时也说明了流体形成的温度较高。因此,H<sub>2</sub>O—C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>成分体系的高温流体则可能是由地下深部,处于还原环境下的含烃类地幔流体在构造运动扰动和挤压下沿着矿区附近的深大断裂上涌,同时与温度较低的地壳流体发生不均匀混溶形成的混合流体。

结合超深钻在深处发现了随深度增加烃类含量有增高趋势的规律,可以认为,这种含烃无CO<sub>2</sub>并富集LREE流体只可能来源于地幔深部更还原的部位。由于地下由深至浅氧逸度逐渐增高,相应由还原环境逐渐向氧化环境过渡,因而,起源于地幔的H<sub>2</sub>O—烃类成分体系的流体要避免上部圈层氧逸度逐渐增高的影响而不被氧化,即出现CO<sub>2</sub>,这就需要流体快速运移。该区域既有深大断裂作为流体上涌的通道,又是构造运动多发区,这为流体的快速上涌提供了必要条件,从而将地下深处以H<sub>2</sub>O—烃类为主要成分特征的流体在一直保持还原环境的条件下直接挤压至地壳。这一流体作用过程,既为成矿作用提供物源,也提供活化能。

### 3.3.3 岩(矿)石稀土元素地球化学示踪

由图3-6所示各类样品的稀土元素配分模式对比并结合前述稀土元素配分异常的成因分析,得到如下地球化学示踪规律:

(1) 矿石与围岩的稀土元素配分曲线(图3-6a和图3-6d)在Ce、Eu、Yb异常的组合上具有明显差异,表明成矿物质和流体并非来自围岩,至少不是主要由围岩提供。此外,各矿床中脉体和矿化蚀变围岩的稀土元素配分曲线在Ce、Eu、Yb异常的组合特征介于矿石和围岩之间,因而总体表现壳幔流体和物质的混染特征。

(2) 已有研究表明具备这种轻稀土富集,正Eu异常和负Ce异常配分模式的流体不可能是以海水,建造水和大气降水为主,而与拉张或裂谷环境及深大断裂及其次级断裂相联系,产生这种稀土元素配分模式的流体可能是碱性岩浆分异(和)或地幔去气作用产生的地幔流体<sup>[55]</sup>,而本区并未发现碱性岩浆岩,所以这种流体

可能是由地幔去气形成的,这与本区广泛发育的碳酸盐化甚至碳酸岩浆流体活动的特殊地质构造背景相符(第四章详述)。因此,矿田中各类样品均明显富集轻稀土,稀土元素配分模式曲线向右倾斜,尤其是矿石、脉体和矿化蚀变围岩明显富集LREE,是地幔流体参与该区成矿的重要标志,暗示成矿过程可能统一受制于具LREE富集特征的地幔流体作用。

(3)由前述稀土元素配分异常成因分析可知,来自上地幔的负Ce异常可能因流体的壳幔混染而减弱或消失,正Eu异常的出现代表流体具高温还原性质;而常温常压条件下,除在极度还原的碱性水体环境,流体中Eu主要以 $\text{Eu}^{3+}$ 为主<sup>[70]</sup>外,在正常的沉积和成岩环境中很难出现正Eu异常,因而地幔的高温还原环境是其流体具有正Eu异常的重要背景;负Eu异常的形成也与流体的壳幔混染密切相关;负Yb异常也是地幔还原环境的显示,且随壳幔流体混染而减弱或消失。图3-6a显示,各类矿石均无明显Ce异常,但铅锌矿石表现强度不等的正Eu异常和负Yb异常,而铜铁矿石发育负Eu异常,其中铁矿石具负Yb异常,而铜矿石Yb异常消失。由此暗示成矿作用主要受制于地幔流体作用,而铜铁成矿作用中有一定程度的壳幔流体混染。而铅锌矿床脉体的测温数据明显高于铜铁矿床脉体,表明铜铁成矿中的壳幔流体混染程度强于铅锌成矿。

(4)不同矿床中石英方解石脉体的稀土元素配分模式(图3-6b)有一定差异,表现为:在富集LREE的前提下,铜矿床和铅锌矿床中的脉体表现无Ce、Eu、Yb异常为主,而铁矿床中的脉体以呈现负Ce、负Yb和正Eu异常为主,部分表现Eu、Yb异常消失,这暗示参与成矿作用的流体既有地幔来源的明显踪迹,也具有较强烈的壳幔流体混染特征;所测脉体流体包裹体温度高低不同也印证了这一点。

值得注意的是,脉体类中的纯石英脉(样品号:DGqx-1)表现出与其它脉体不同的配分模式,其轻稀土部分向左倾斜( $\text{La}/\text{Sm}=0.2$ )而重稀土部分向右倾斜( $\text{Gd}/\text{Yb}=8.89$ ),且具明显正Eu异常( $\delta\text{Eu}=2.49$ )。流体对岩(矿)石的淋滤虽然可以导致其稀土配分模式发生一定的改变,但一般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(矿)石<sup>[46]</sup>。由于La离子到Eu离子半径逐渐增大,而使稀土元素被流体的带出量由La到Eu逐渐减小导致轻稀土配分曲线向左倾斜,重稀土则相对保持原有成矿流体的配分模式,但其以明显正Eu异常表现轻重稀土强烈分馏,总体上仍保存了初始地幔流体轻稀土富集( $\text{LREE}/\text{HREE}=1.14$ )的特征。这与其中出现 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ 成分体系的流体包裹体形成呼应。表明具高温还原性质的地幔流体与地壳流体的强烈混染在该区的成矿作用中发挥了重要作用。

(5)本区赋矿围岩为海相喷发的火山—沉积建造的火山岩,其成岩物质与成岩作用与幔源岩浆源区组成、部分熔融程度及结晶分异过程有关,在成岩成矿过程中,虽然受到一定程度的变质作用,但仍可保留地幔流体作用的性质,表现为:在富集LREE的前提下,铁矿床中的无矿化蚀变围岩(图3-6d)以表现无Ce、Eu、

Yb异常为主, 部分呈现负Ce、负Yb和正Eu异常, 相应的矿化蚀变围岩(图3-6c)转变为以负Ce、负Yb和无Eu异常为主, 部分呈现负Eu异常; 铜矿床中的无矿化蚀变围岩(图3-6d)则表现无Ce、Eu、Yb异常, 相应的矿化蚀变围岩(图3-6c)转变为无Ce、无Yb和负Eu异常。这暗示参与成矿的地幔流体将Eu带出围岩的过程使围岩产生负Eu异常, 同时也将成矿元素卸载使其富集矿化; 而此时的成矿流体在逐步萃取围岩Eu的过程中, 其自身负Ce、正Eu和负Yb异常可发生叠加或抵消, 这表明围岩的矿化与矿石的形成同样受制于统一地幔流体的作用。

### 3.3.4 岩(矿)石微量元素地球化学示踪

矿石、脉体和矿化围岩样品蛛网图分布模式的相似(图3-7a、b、c), 与无矿化围岩(图3-7d)形成鲜明对比, 表现为大离子亲石元素和高场强元素以及Ce、Sm相对富集, 尤以Ba显著富集为特征, 过渡元素相对亏损, 这说明了成矿流体是一种富含大离子亲石元素和高场强元素的流体而亏损过渡元素, 而且以明显富含Ba为特征不同于地壳流体的深部流体。虽然无矿化围岩同样是大离子亲石元素和高场强元素富集, 过渡元素相对亏损; 但并未出现Ba、Ce和Sm的明显富集, 这里可以排除同生沉积起主导作用的成矿机制。因为, 脉体、矿化围岩以及矿石本身都富含Ba、Ce和Sm, 而无矿化围岩的Ba、Ce和Sm既没有出现富集又没有出现亏损, 这表明了成矿流体中的Ba、Ce和Sm并不是从火山围岩中所萃取的, 而是直接由富含Ba、Ce和Sm的成矿流体中继承而来的。铅锌矿中脉体、矿化围岩及铅锌矿石本身Ba的含量比铜铁矿中的脉体、围岩及铜铁矿石高, 这与铅锌矿床中广泛发育与矿石矿物紧密共生或伴生的重晶石有关; 并且与铅锌矿中脉体、矿化围岩及铅锌矿石中广泛出现的正Eu异常大致呈正相关性有紧密联系, 即说明初始成矿流体富含大离子亲石元素尤其是Ba和高场强元素的高温还原流体; 初始成矿流体参与铅锌矿的形成之后, 随着Ba的消耗而导致铜铁矿石中的Ba弱富集。脉体、矿化围岩及矿石蛛网图分布模式的相似说明成矿受制于统一性质的流体, 这与它们类似的稀土配分模式形成统一; 而流体富含大离子亲石元素和高场强元素的特点则与LREE富集特征构成对应。

本课题组在该多金属矿床赋矿围岩中发现并论证了碳酸岩的存在, 这与流体包裹体和稀土元素研究揭示的高温还原地幔流体形成呼应, 也为探讨本区成矿过程中地幔流体活动的深部地质作用背景提供了有利证据。

## 第 4 章 碳酸岩的发现及其成矿动力学意义

### 4.1 碳酸岩产状与岩相学特征

通过本文研究,在矿田主要赋矿围岩的中元古界碧口群火山岩系地层中发现了与矿体产状密切相关的碳酸岩岩体。野外产状表明,碳酸岩多呈小岩枝或岩脉状侵入于火山岩沉积系地层中,可见与微晶石英绢云母片岩呈侵入接触关系,接触界线呈平直状(图 4-1a)或犬牙交错状,或界线附近与围岩呈碎块状混合(图 4-1b);外观上,碳酸岩呈灰白色,细粒至中粒结构,块状构造,块体滴上冷 HCl 不起泡,但粉末滴加镁试剂变蓝,主要矿物成分为白云石,部分矿点也见有以方解石为主的碳酸岩。局部地段可见石英脉贯穿碳酸岩或因局部强烈硅化而导致碳酸岩硬度明显增大;多金属矿体呈似层状,脉状,透镜状产于硅化蚀变的碳酸岩中。根据碳酸岩矿石结构构造及其与火山岩系围岩的接触关系表明,该矿田矿床应为受构造控制的后期改造型矿床。



图 4-1a



图 4-1b



图 4-1c



图 4-1d



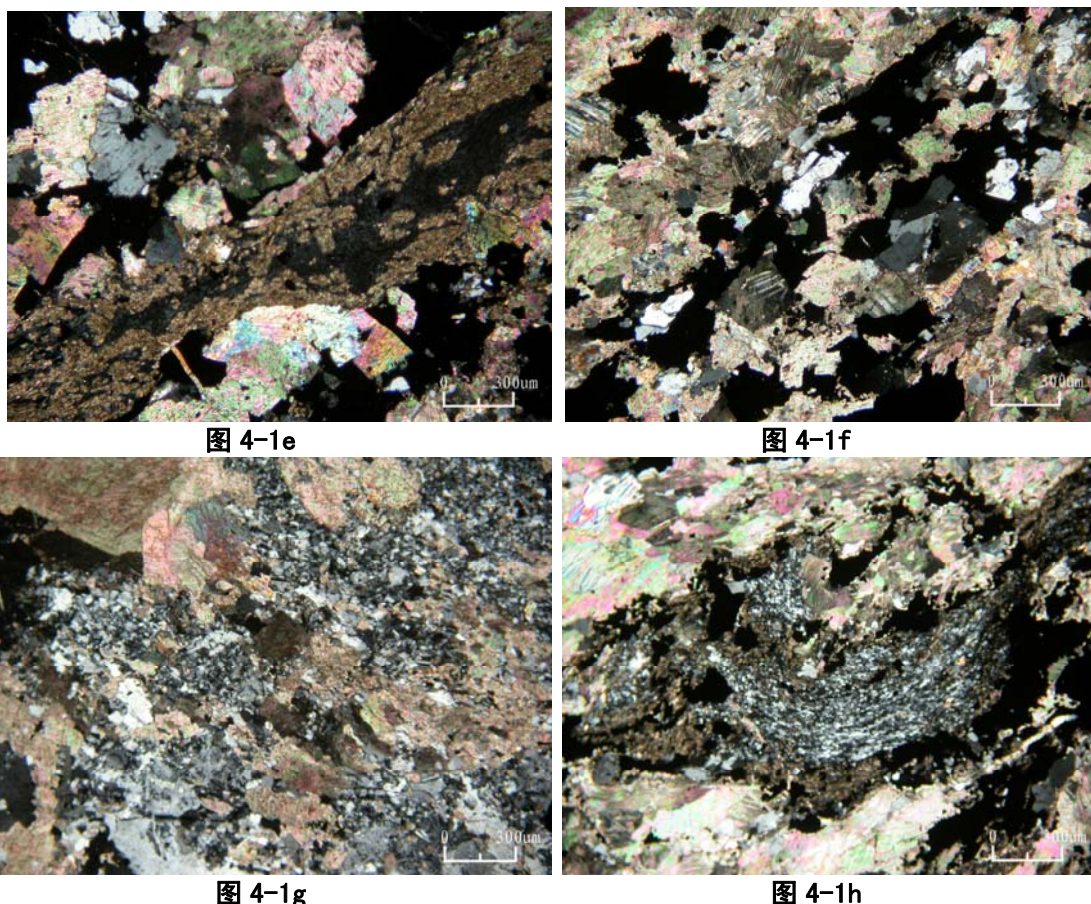


图 4-1 碳酸岩产状和显微照片

- a-多金属矿区碳酸岩（白色）与微晶石英绢云母片岩（暗灰色）呈侵入接触关系。  
b-多金属矿区碳酸岩（白色）与微晶石英绢云母片岩（暗灰色）接触界线呈犬牙交错状，且界线两侧附近岩石呈碎块状混合。  
c-多金属矿区中的硅化蚀变碳酸岩体中发育脉状铜金矿体。  
d-多金属矿区中的硅化蚀变碳酸岩体中发育脉状铜金矿体。  
e-铜金铁多金属矿区的硅化和铜铁矿化白云石碳酸岩中：浸染状黄铁矿、磁铁矿和泥晶白云石交代穿切白云石碳酸岩（泥晶白云石脉中包含微晶硅化石英细脉）。[10×5(+)]  
f-多金属矿区中的硅化和铜矿化白云石碳酸岩中：细脉浸染状黄铜矿和微晶石英交代穿切白云石碳酸岩。[10×5(+)]  
g-多金属矿区中白云石碳酸岩中：微晶长英质脉（长石为主）交代穿切白云石碳酸岩。[10×5(+)]  
h-多金属矿区中硅化和铜矿化蚀变白云石碳酸岩中：含泥晶碳酸盐的细脉浸染状黄铜矿和微晶石英交代穿切白云石碳酸岩（微晶硅化石英脉表现受力弯曲）。[10×5(+)]

在显微镜下，碳酸岩呈半自形至它形粒状结构，矿物成分以白云石为主，次为方解石，相应岩石类型以白云石碳酸岩为主，部分方解石碳酸岩；岩石中普遍发育泥晶碳酸盐化脉状穿切、硅化脉或长英质、细脉浸染状金属硫化物脉矿化及磁铁矿化（图 4-1e~h）；值得注意的是，微晶硅化可包裹于泥晶白云石脉中（图 4-1e），也可以分散于金属矿脉中（图 4-1f）或碳酸盐中（图 4-1g），而且，包含金属矿化的泥晶碳酸盐脉中的微晶硅化石英脉显示明显的受力弯曲（图 4-1h），同时，白云石或方解石也因受力呈定向排列。可见碳酸岩侵位固结后伴随硅化和碳酸盐化发育金属矿化。

## 4.2 碳酸岩元素地球化学

### 4.2.1 常量元素特征

矿床中碳酸岩全岩化学结果列于表 4-1。由表 4-1 可见：

**表 4-1 杨家坝多金属矿区中碳酸岩的全岩化学成分 (wt %)**

序号	样号	位置	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
1	DGqx-3	东沟坝铅锌矿床	0.59	0.08	30.28	21.26	—	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> 0.25	0.01	0.02
2	DGLt-2	柳树坪铁矿	1.44	0.52	30.95	21.48	0.04	0.14	—	0.28
3	YJZt-3	张家山铁矿	14.82	0.13	14.19	15.67	22.03	11.29	—	0.17
4	YJZt-4		4.46	0.23	29.31	17.44	1.14	3.09	0.08	0.03
5	YJZt-7		38.82	1.07	15.94	19.96	2.85	5.44	—	0.21
6	YJZt-10		61.71	2.03	8.79	6.65	0.10	2.67	0.17	0.23
7	YDXto-3	渔洞坝铜矿	45.04	10.00	14.42	2.53	2.13	6.01	0.70	3.99
8	YDXto-4		9.66	1.23	43.38	0.51	1.28	6.77	0.09	0.41
9	YDHto-4		30.56	5.41	21.45	1.60	6.87	4.62	0.53	0.12

序号	样号	位置	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	CO <sub>2</sub>	BaO	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	SO <sub>2</sub>	总量
1	DGqx-3	东沟坝铅锌矿床	0.002	0.004	0.01	47.02	0.003	0.23	0.05	99.81
2	DGLt-2	柳树坪铁矿	0.04	0.09	0.01	44.19	0.17	0.60	0.10	100.05
3	YJZt-3	张家山铁矿	0.05	0.06	0.10	20.42	—	0.22	0.10	99.25
4	YJZt-4		0.05	0.06	0.24	41.87	0.13	0.10	0.04	98.27
5	YJZt-7		0.05	0.04	0.06	13.02	—	1.42	0.30	99.18
6	YJZt-10		0.05	0.07	0.09	13.91	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.46	2.36	0.24	99.53
7	YDXto-3	渔洞坝铜矿	0.10	0.07	0.23	13.61	—	1.36	0.50	100.69
8	YDXto-4		0.05	0.04	0.59	34.21	0.11	1.60	0.26	100.19
9	YDHto-4		0.05	0.08	0.24	15.05	—	0.88	13.09	100.55

注：①各样品岩石特征：1—细粒白云石碳酸岩；2—粗粒白云石碳酸岩；3—磁铁矿化白云石碳酸岩；4—弱蚀变细粒白云石碳酸岩；5—矿化蚀变细粒白云石碳酸岩；6—强硅化蚀变白云石碳酸岩；7—矿化蚀变粗粒白云石碳酸岩；8—弱蚀变粗粒方解石碳酸岩；9—矿化蚀变粗粒方解石碳酸岩。②样品由四川省地矿局华阳检测中心分析，其中 CO<sub>2</sub> 由国土资源部成都矿产资源监督检测中心分析。

岩石的 CaO 含量介于 8.79%~43.38% 之间，MgO 含量介于 0.51%~21.48% 之间，CO<sub>2</sub> 含量变化于 13.02%~47.02% 之间，除 7~9 三个样品以方解石成分为主外，其它均表现以白云石成分为主；碱的总量 (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 介于 0.03%~0.65%，仅 8 号样品达到 4.96%；岩石总体属于低碱高钙镁的碳酸岩，根据化学成分划分<sup>[71]</sup>为镁质碳酸岩，部分与铜铁矿化有关的可过渡为铁质碳酸岩，但总体相当于 Wallace<sup>[72]</sup>和 Sweeney<sup>[73]</sup>研究的白云质碳酸岩，而且这类碳酸岩可不与碱性岩共生；岩石中 SiO<sub>2</sub> 含量变化大且与岩石中的硅化蚀变直接相关，而硅化蚀变多伴随明显的矿化蚀变；7 号样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O 相对较高，主要与岩石中发育以长石为主的长英质脉的交代蚀变有关。

4.2.2 微量元素特征

矿区碳酸岩微量元素含量列于表 4-2，根据深部过程熔融元素的不相容性从左至右依次减小的顺序排列，将大离子亲石元素（LILE：Sr、K、Rb、Ba）、高场强元素（HFSE：Th、Ta、Zr、Hf）和过渡族元素（Ti、Sc、Cr、Ni）与特征稀土元素（Ce、Sm）联合作图，以原始地幔标准化做出矿区碳酸岩微量元素蛛网图(图 4-2)，由表 4-2 和图 4-2 可看出：

表 4-2 杨家坝多金属矿区碳酸岩微量元素含量（ $\times 10^{-6}$ ）

样号	DGqx-3	DGLt-2	YJZt-3	YJZt-4	YJZt-7	YJZt-10	YDxt0-3	YDxt0-4	YDHt0-4
Sr	26.50	61.00	66.30	53.50	165.13	39.44	92.51	189.36	231.15
K	199.15		165.96	497.87					
Rb	4.10	0.55	5.40	4.50	0.21	12.02	10.74	3.68	6.58
Ba	325.20	583.66	747.50	1129.80	13.41	19.12	120.80	75.43	114.61
Th	0.05	0.08	0.23	0.23	0.17	0.06	3.37	0.56	2.39
Ta	0.01		0.06	0.02					
Ce	1.63	1.71	7.37	6.90	2.72	3.60	208.17	78.34	80.89
Zr	6.00	1.04	6.30	8.00	3.40	5.76	97.14	12.31	51.77
Hf	0.08	0.03	0.21	0.17	0.14	0.07	2.50	0.37	1.36
Sm	0.23	0.30	0.60	1.40	0.28	0.44	15.96	11.54	8.11
Ti	10.00		215.80	209.10					
Yb	0.22	0.22	1.23	1.00	0.48	0.23	2.60	8.74	4.08
Sc	0.19	0.61	0.95	1.07	3.18	9.15	10.60	7.61	7.39
Cr	12.10	4.58	5.00	18.60	6.02	3029.82	9.09	5.11	5.82
Ni	7.70	7.18	8.19	6.82	59.03	2510.55	31.86	201.22	398.44

注：中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室陈海红测定；分析方法 ICP-MS；各样品的采样位置和特征同表 4-1 描述。

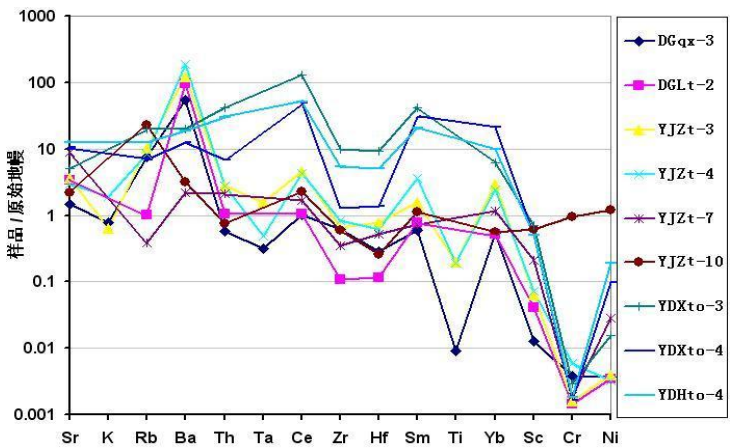


图 4-2 杨家坝多金属矿区碳酸岩微量元素配分模式图

矿区碳酸岩蛛网图具有大致相似的“驼峰”型，总体表现大离子亲石元素相对富集，尤以 Ba 显著富集；过渡族元素则相对亏损，尤以 Ti、Cr、Ni 亏损强烈；矿化蚀变碳酸岩较之弱蚀变碳酸岩的高场强元素相对富集，而弱蚀变或不具明显蚀变的碳酸岩的高场强元素表现相对于

原始地幔平衡或亏损；值得注意的是，序号 6 样品（YJZt-10）不具明显矿化，但具强烈硅化的白云石碳酸岩在 Cr、Ni 含量上与原始地幔接近，而与其它样品相比略显异常，这暗示在碳酸岩的成岩过程中，伴随源自地幔的富硅成矿流体的



交代蚀变。

此外, 矿区碳酸岩微量元素中 Sr、Ba 含量高, 尤以 Ba 含量高为其显著特征, 这与矿区重晶石成矿的背景相符, 其它如 Ce、Sm 相对富集, 而 K、Rb、Th、Ta、Zr、Hf、Ti、Cr、Ni 则表现为: 当碳酸岩无明显蚀变时, 高场强元素和过渡族元素表现为相对亏损; 当碳酸岩发育明显矿化蚀变时, 大离子亲石元素和高场强元素趋向富集。这一方面表明碳酸岩的熔浆起源与交代蚀变碳酸岩的富硅成矿流体的起源在源区性质上有所差异, 另一方面, 矿区碳酸岩普遍以其 Sr、Ba 富集和 Cr、Ni 亏损而相似于四川牦牛坪稀土矿床中的碳酸岩<sup>[74]</sup>, 也与西秦岭新生代火山喷发碳酸岩有一定相似之处<sup>[75]</sup>。

#### 4.2.3 稀土元素特征

矿区碳酸岩稀土元素含量及有关参数计算结果列于表 4-3, 稀土元素球粒陨石标准化配分模式见图 4-3。由表 4-3 和图 4-3 可以看出如下特征和规律:

**表 4-3 杨家坝多金属矿区碳酸岩稀土元素含量 ( $\times 10^{-6}$ )**

样号	DGqx-3	DGLt-2	YJZt-3	YJZt-4	YJZT-7	YJZT-10	YDxt0-3	YDXt0-4	YDHt0-4
La	1.770	1.946	5.720	7.190	1.971	1.700	105.432	35.458	40.093
Ce	1.630	1.711	7.370	6.900	2.720	3.598	208.166	78.340	80.887
Pr	0.300	0.353	0.910	1.480	0.331	0.498	25.151	10.512	10.130
Nd	1.320	1.421	3.600	6.950	1.360	2.279	95.713	45.450	40.851
Sm	0.230	0.299	0.600	1.400	0.283	0.441	15.963	11.539	8.113
Eu	0.070	0.187	0.280	0.410	0.091	0.176	3.089	1.977	1.793
Gd	0.300	0.311	0.490	1.610	0.301	0.411	9.874	12.399	7.385
Tb	0.078	0.051	0.111	0.275	0.053	0.061	1.152	2.487	1.295
Dy	0.270	0.350	0.470	1.480	0.353	0.367	5.474	16.566	8.441
Ho	0.090	0.079	0.130	0.350	0.089	0.086	0.975	3.471	1.697
Er	0.230	0.253	0.540	1.060	0.310	0.256	2.703	9.482	4.773
Tm	0.060	0.036	0.170	0.190	0.059	0.036	0.395	1.435	0.682
Yb	0.220	0.217	1.230	1.000	0.485	0.230	2.601	8.735	4.080
Lu	0.050	0.037	0.230	0.190	0.094	0.044	0.394	1.244	0.567
LREE	5.320	5.917	18.480	24.330	6.757	8.692	453.515	183.276	181.867
HREE	1.298	1.335	3.371	6.155	1.744	1.490	23.570	55.820	28.921
LREE/HREE	4.099	4.433	5.482	3.953	3.874	5.832	19.241	3.283	6.288
$\Sigma$ REE	6.618	7.252	21.851	30.485	8.501	10.182	477.085	239.095	210.788
$\delta$ Ce	0.495	0.463	0.707	0.484	0.745	0.930	0.944	0.965	0.943
$\delta$ Eu	0.809	1.851	1.522	0.827	0.942	1.239	0.695	0.499	0.691

注: 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室陈海红测定; 分析方法: ICP-MS; 各样品的采样位置和特征同表 4-1 描述; 球粒陨石值取 C1 标准。

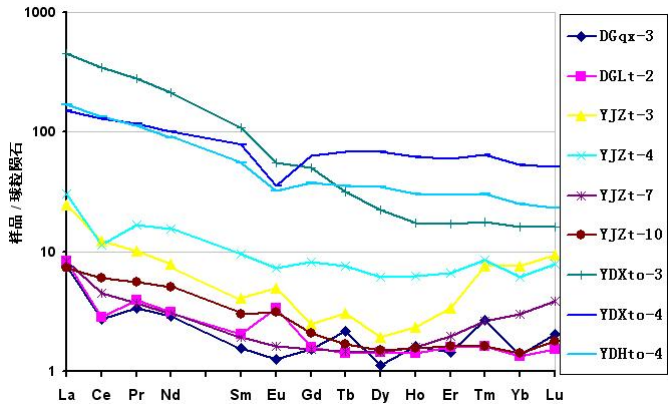


图 4-3 球粒陨石标准化的碳酸岩稀土配分曲线

所测碳酸岩样品均表现较强烈轻稀土富集而呈右倾曲线，其中多数样品无或具极弱的 Eu 异常，少数样品具较明显的负 Ce 或负 Eu 异常，仅个别样品（DGLt-2）具明显正 Eu 异常和负 Ce 异常。因此，矿区碳酸岩总体上明显不同于沉积碳酸盐岩稀土

配分模式中重稀土相对富集或等于轻稀土的特征<sup>[53]</sup>，而相似于四川牦牛坪稀土矿床中的碳酸岩<sup>[74]</sup>和西秦岭新生代火山喷发碳酸岩<sup>[75]</sup>。前文已述，正 Eu 异常是高温还原流体性质的标志<sup>[39、46、53]</sup>，而正 Eu 异常向负 Eu 异常的转化是由于在流体作用下，Eu<sup>2+</sup>被带走致使剩下 Eu<sup>3+</sup>为主而显负异常<sup>[39、46]</sup>；负 Ce 异常到正 Ce 异常的转化则是流体从氧化到还原的标志<sup>[76、77]</sup>。因此，矿区碳酸岩的总体稀土元素特征反映了高温碳酸盐熔浆在入侵中元古界火山岩地层后，伴随结晶成岩过程，又遭受到具还原性质流体的交代改造而更有利于成矿，这种碳酸盐熔浆流体与交代改造流体可能起源于不同性质的地幔源区。

4.2.4 C、O 同位素特征

矿床中碳酸岩 C、O 同位素的测试结果列于表 4-4。由表 4-4 可见：

表 4-4 杨家坝多金属矿区中碳酸岩的 C、O 同位素组成（‰）

样号	DGqx-3	DGLt-2	YJZt-3	YJZt-4	YJZt-7	YDHto-4	YDXto-3	YDXto-4
$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$	1.4	1.1	-2.2	-0.1	-0.2	0.2	1.8	-1.1
$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}$	33.9	29.9	25.8	30.8	25.6	34.8	33.8	25.9
$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}\text{‰}$	-7.2	-11.1	-15.0	-10.2	-15.2	-6.4	-7.3	-14.9

注：样品分析由国土资源部成都矿产资源研究所同位素室万德芳完成；样品描述同表 4-1。

岩石的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}\text{‰}$  值介于 +1.8 ~ -2.2 之间， $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}\text{‰}$  值变化于 25.6 ~ 34.8 之间， $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}\text{‰}$  值变化于 -15.2 ~ -6.4 之间。尽管所测碳酸岩的 C、O 同位素值明显偏离原生碳酸岩，但也与 Oldoinoy Lengai<sup>[78]</sup> 和 Brazil Barra<sup>[79]</sup> 产出的岩浆碳酸岩的 C、O 同位素变化范围相近。这种变化主要与在成岩成矿过程中伴随强烈交代蚀变，从而引起地壳物质加入有关<sup>[80]</sup>。根据所测碳酸岩的岩相学特征研究表明，碳酸岩熔浆在成岩成矿的过程中伴随构造运动发生硅化（如 4-1h 中表现微晶硅化石英脉受力弯曲）、绿泥石化。楣石化等与围岩成分有密切联系的蚀变作用，尤其是后期细粒—泥晶碳酸盐化蚀变对岩浆碳酸岩的 C、O 同位素组成有明显影响。在此影响变化过程中，O 同位素对地壳物质更敏感。

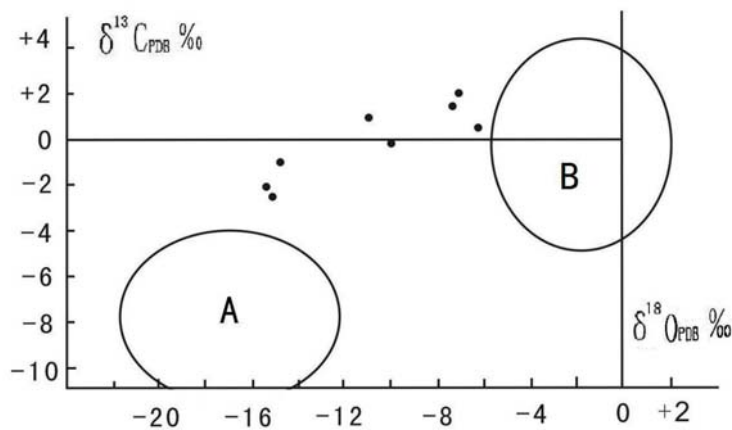


图 4-4 碳酸岩与碳酸盐岩的 C、O 同位素图解  
(底图据文献[81])  
A 区：碳酸岩；B 区：碳酸盐岩；  
实心圆点为本文样品投点

图 4-4 显示，本文样品在 Holmes<sup>[81]</sup> 提供的碳酸岩与碳酸盐岩的 C、O 同位素图解中分布于两区之间，这暗示该多金属矿床中的碳酸岩由于受到蚀变和矿化作用而具有碳酸岩与碳酸盐岩之间的过渡特征。这种过渡特征显然与该区伴随成矿作用发生的壳幔混染有关。

4.2.5 Pb、Sr、Nd 同位素特征

矿田碳酸岩的 Pb、Sr、Nd 同位素组成列于表 4-5；图 4-5 至图 4-8 直观显示了矿田碳酸岩相对不同性质源区的分布位置，并与其它地区的碳酸岩进行了对比，从数据和图解可以看出如下特征和规律：

表 4-5. 杨家坝多金属矿区碳酸岩的铅、锶和钕同位素组成

样品号	<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb (2σ)	<sup>207</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb (2σ)	<sup>208</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb (2σ)	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr (2σ)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd (2σ)
DGqx-3	19.1481±0.0015	15.7102±0.0012	38.0510±0.0035	0.708036±0.000030	0.512346±0.000015
DGLt-2	17.1532±0.0007	15.5053±0.0007	37.2813±0.0019	0.717657±0.000037	0.512032±0.000012
YJZt-3	17.0449±0.0007	15.4980±0.0007	37.2226±0.0018	0.713272±0.000015	0.511752±0.000010
YJZt-4	18.1285±0.0006	15.6253±0.0004	37.9495±0.0009	0.710177±0.000027	0.511761±0.000012
YJZT-7	18.5990±0.0007	15.6677±0.0007	38.2945±0.0017	0.714707±0.000017	0.511849±0.000024
YDxt0-3	19.0142±0.0007	15.7016±0.0006	39.6012±0.0017	0.707774±0.000012	0.511619±0.000010
YDXt0-4	18.4136±0.0007	15.6680±0.0006	38.6951±0.0016	0.711178±0.000035	0.512110±0.000011
YDHT0-4	18.7296±0.0005	15.6831±0.0005	39.8057±0.0010	0.711400±0.000016	0.511746±0.000010

注：中国地质科学院地质研究所同位素室测定；样品描述同表 4-1。

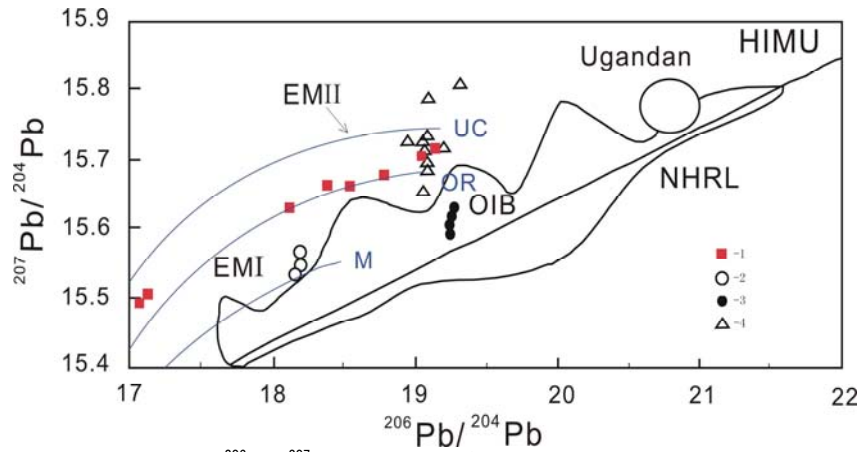


图 4-5.  $^{206}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}$  同位素组成图解 (底图据文献[74])

1. 本文数据; 2. 牦牛坪稀土矿床碳酸岩; 3. 东非 Lengai 钠质碳酸岩 (Bell 和 Simonetti, 1996); 4. 印度 Dongar 碳酸岩 (据文献[82]); HIMU-高 U/Pb 地幔端员; EM I - I 型富集地幔; EM II - II 型富集地幔; NMORB-正常洋中脊玄武岩; OIB-岛弧玄武岩; NHRL-北半球参考线; UC-上地壳; OR-造山带; M-地幔。

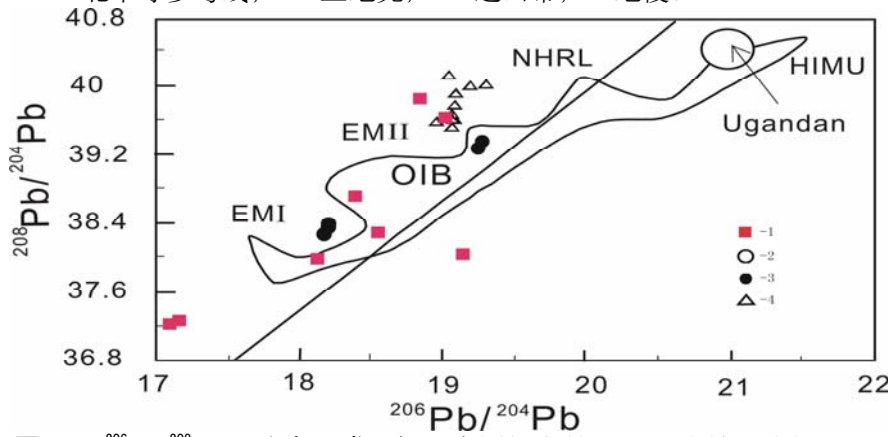


图 4-6.  $^{206}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}$  同位素组成图解 (底图据文献[74]) (图例同图 4-5)

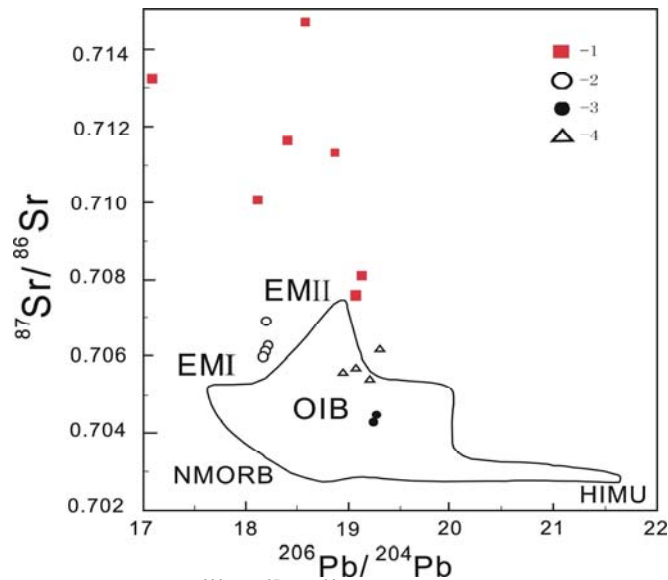


图 4-7.  $^{206}\text{Pb}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位素组成图解 (底图据文献[74]) (图例同图 4-5)

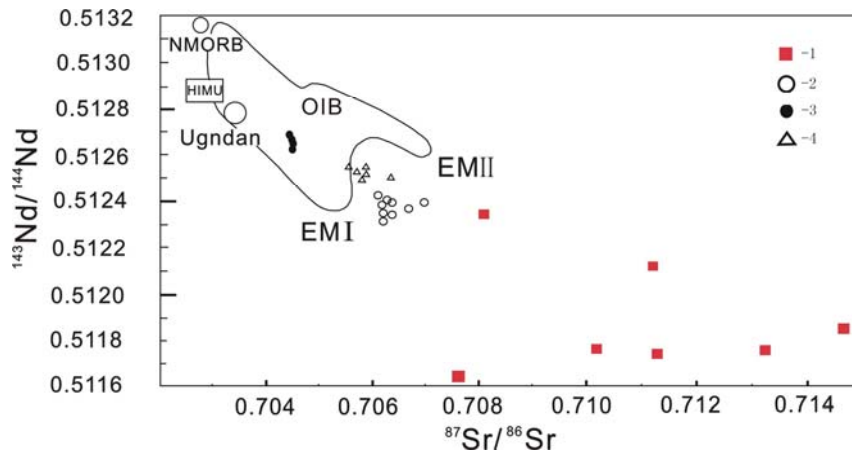


图 4-8.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  同位素组成图解  
(底图据文献[74]) (图例同图 4-5)

(1) 矿田碳酸岩在图 4-6 和图 4-7 中的投点都比较分散, 说明铅同位素组成变化较大, 样品含放射成因铅较多, 主要表现为异常铅, 结合图 4-6 中矿区碳酸岩主要分布于造山带线, 暗示样品中放射成因铅增高可能与碳酸岩成岩后, 伴随造山带构造事件和成矿作用, 遭受流体的改造, 导致不可避免地混染地壳和地层铅, 构成尚未达到 U/Pb 和 Th/Pb 高度均一化的混合铅。

(2) 矿田碳酸岩与图 4-7 中所引用的不同产地的碳酸岩均存在明显不同, 而且, 不同产的碳酸岩都有自己的特点, 应该说, 这些差别是地幔普遍存在的不均一性在同位素组成上的表现。

(3) 矿田碳酸岩在图 4-7 和图 4-8 中的投点主要分布在 EMII 的延长区域, 而牦牛坪碳酸岩主要靠近 EM I 型地幔端员。已知 EM I 型富集地幔的形成主要与熔体和地幔流体的直接作用有关<sup>[83]</sup>, 而 EMII 型富集地幔的形成则是俯冲带有大量洋壳或沉积物参与再循环的产物<sup>[84]</sup>。由此可见, 本区碳酸岩与牦牛坪碳酸岩的岩浆源区和成岩过程存在差异, 可能正是这种差异决定了与两者碳酸岩有关的成矿差异。

### 4.3 碳酸岩成矿动力学意义

一般认为, 碳酸岩主要形成于稳定地台区, 但也可以出现在造山带甚至岛弧区, 因而其形成的地质环境可以是多样的<sup>[74]</sup>。杨家坝多金属矿田碳酸岩微量元素特征总体表现了大离子亲石元素尤以 Sr, Ba 相对富集, 过渡族元素尤以 Ti, Cr, Ni 相对亏损, 高场强元素则表现在矿化蚀变碳酸岩较之弱蚀变和无蚀变碳酸盐相对富集, 这与稀土元素特征表现为强烈轻稀土富集, 主要呈无或极弱的 Eu 异常形成呼应, 结合 Ce, Eu 异常的转变分析, 初步揭示高温碳酸岩熔浆在伴随新一轮构造热事件侵入中元古界火山岩地层中结晶成岩的过程中, 又受到具还原性流体的交代改造而更有利于成矿, 也正由于成岩后的流体交代改造, 导致其在 C-O 同位

素图解（图 4-4）中表现碳酸岩与碳酸盐岩的过渡特征，暗示该区多金属矿床的形成与伴随成矿作用发生的壳幔混染有关，而这种壳幔混染特征又得到了 Pb-Sr-Nd 系列同位素图解一致反映相似于 EM II 型富集地幔成岩成矿背景的支撑。

已有研究表明，秦岭造山带是在晚太古—中元古代洋陆间杂构造基础上，于新元古代—中三叠世经历现代板块构造体制的主造山期的华北—秦岭—扬子三板块依次沿商丹和勉略两条缝合带由南向北俯冲碰撞造山，奠定了秦岭造山带基本构造格局，并由中生代后造山期强烈的陆内造山作用的叠加改造而成的复合造山带<sup>[1、2]</sup>。本文研究区赋矿地层中元古界碧口群火山沉积岩系即定型于秦岭造山带于新元古代—中三叠世形成的基本构造格局。根据矿区碳酸岩侵位于碧口群火山沉积岩系中，岩相学研究表现伴随硅化和硫化物蚀变而发育多金属矿化，表明矿区碳酸岩的形成成为秦岭造山带于中生代伴随后造山期强烈的陆内造山作用的改造成矿提供了一定的物质基础。这里所说的物质基础，并非碳酸岩本身，而是形成碳酸岩的特殊深部地质过程可能提供的深部物质基础。

## 第5章 深部地质与成矿地球化学示踪

秦岭作为华北陆块南缘的复合大陆造山带，自 18 亿年以来经历了四次重大地质事件：①中-新元古代华北板块南缘-扬子板块北缘秦岭区裂解；②古秦岭商丹洋的俯冲消减和秦岭-华北板块沿勉略带的碰撞造山；③古秦岭勉略洋的俯冲消减和中生代扬子板块与华北板块沿勉略带的碰撞造山；④中-新生代陆内造山作用。

秦岭中新元古代以伸展体制为主，以裂谷和小洋盆兼杂并存为特色，与全球中新元古代之交的 Rodinia 超大陆从分裂到汇聚相对应，大量的幔源物质以壳幔以壳幔相互作用的底侵作用和扩张裂谷喷发方式垂向涌入地壳，形成秦岭中面状分布的中新元古代双峰火山岩系和壳下基性岩浆的垫托，使地壳垂向增厚，同时扩张形成与多陆块间列混生的多个小洋盆，形成多陆块裂谷与小洋盆并存共生的复杂构造古地理格局。从新元古代中晚期震旦纪至中生代初期，秦岭造山带一直处于统一的深部地幔动力学机制下，以华北、扬子及中后期分裂出来的秦岭三个板块之间的长期相互作用为主导，经历早古生代华北与扬子板块沿商丹带，晚古生代华北、扬子及秦岭三板块沿商丹和勉略两缝合带的侧向运动与相互作用的漫长复杂的俯冲碰撞演化历程，成为秦岭造山带演化的主造山期<sup>[1、2、3]</sup>。

中新生代秦岭中下地壳加热，部分熔融，强烈伸展流变，形成水平状流变的壳内流体软层和新莫霍面，造成显著的岩石圈去根作用<sup>[1]</sup>。这种去根作用，即为其地质演化过程中发生的拆沉作用，而拆沉作用的最大贡献在于通过深部地质过程直接<sup>[27]</sup>，这样的深部循环过程也是地幔源和壳幔混源岩浆形成、运移和演化的环境。喻学惠等<sup>[75]</sup>在西秦岭地区已发现形成于新生代的火山喷发碳酸岩，揭示了伴随构造运动的深部地幔软流圈上涌和壳幔混染机制。在这样的深部地质作用背景下，也相应伴随不同环境和成分条件下的地幔流体活动。也正是这种幔源岩浆和地幔流体伴随造山带地质作用过程，促进了壳幔混染和成矿作用的进行。

这种构造大背景下，“勉略宁”三角地块在晚太古-早、中元古代呈伸展状态，地壳厚度减薄，上地幔分熔物上涌，发生基性、超基性岩浆侵入。晚元古代，拉张作用终止，地动力环境转化为挤压形式，地壳即进入会聚过渡壳阶段，以一系列呈串珠状分布的海相古火山喷发、喷溢、沉积作用为特征。矿田发育大量与该期古海相火山作用有关的 Pb、Zn 块状硫化物矿床以及与古火山作用有关的 Cu、Fe 岩浆热液-构造改造矿床。中新生代是秦岭造山带构造体制发生转换的关键时期，原秦岭造山带中华北板块、扬子板块及秦岭微板块三板块的俯冲造山形成的岩石圈根，在中新生代新的地幔动力学系统中，发生地幔拆沉作用，流变减薄，软流圈急剧抬升，幔源物质、热流体上涌，发生强烈壳幔物质交换，在三角区内引发热异常活动，这对热液改造型矿床的形成和原古海相喷流作用矿床的叠加改造成矿具十分重要的意义。

勉略宁“三角区”能够成为秦岭造山带中重要的成矿区带，在元古代同生成矿的基础上，更重要的是后期改造形成的叠加成矿，该叠加成矿的地质背景很可能与秦岭造山带在中新生代发生构造体制转换密切相关；可以认为，本区伴随成矿作用的  $H_2O-C_6H_6$  成分体系富集 LREE 的深部流体正是在这样的深部构造动力学背景下上涌至地壳，与地壳流体和物质发生不同程度混溶而有利于成矿。稀土元素和流体包裹体特征同时佐证了来自地幔的高温还原流体的存在，及伴随改造成矿而发生一定程度转化的现象。地幔流体不仅参与该区的成矿，也参与了围岩的蚀变改造，其结果使原有正 Eu 异常的岩（矿）石出现负异常；高温还原的地幔流体运移到地壳参与成矿的同时不可避免的与地壳流体发生混染，同样也可能造成负 Eu 异常，同时原有负 Ce 异常的地幔流体出现正 Ce 异常。负 Eu 异常的出现既可能是期后热液改造标志，也可能是地幔流体与地壳流体发生混溶的标志；而正 Ce 异常则表明壳幔流体的混溶，但它们总体上都保持着 LREE 富集（ $LREE/HREE=1.14-84.03$ ）的稀土元素配分模式。脉体、矿化围岩及矿石微量元素蛛网图分布模式的相似说明成矿受制于统一性质的流体，这与它们类似的稀土配分模式形成统一；而流体富含大离子亲石元和高场强元素的特点则与 LREE 富集特征构成对应。这说明无论是期后热液的改造还是壳幔流体的混溶，地幔流体在该区的成矿作用中始终居于主导地位。而碧口群中呈侵入接触碳酸岩的产出，进一步揭示了该区深部地质作用和壳幔物质混染的新证据；在目前尚无年龄数据的情况下，可以初步推论：一或伴随中元古界碧口群火山活动形成碳酸岩，反映当时特殊的深部地质过程可能为元古代同生成矿提供物质基础；二或伴随其后的造山运动形成碳酸岩，作为勉略宁“三角区”大规模改造成矿的重大深部地质事件的标志。



## 结 论

(1) 通过对矿体中矿物流体包裹体特征的系统分析研究,发现流体包裹体分布表现出纯液相包裹体为主(A区)和以大体积大气相比原生气液两相包裹体为主(B区)的分区现象。A区原生气液两相包裹体的均一温度为 $184^{\circ}\text{C}$ ,成分为 $\text{H}_2\text{O}$ ;B区包裹体均一温度为 $245-348^{\circ}\text{C}$ ,主要集中在 $260^{\circ}\text{C}$ 、 $330^{\circ}\text{C}$ ,成分为 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_6$ 。所测B区包裹体均一温度明显大于前人对该矿床所测得的最高温度 $293^{\circ}\text{C}$ ,说明有温度更高的还原流体参与该矿田的成矿。

(2) 矿区矿田中矿石、石英方解石脉、火山围岩的稀土和微量元素地球化学研究表明,各类样品的稀土元素配分模式在明显富集LREE的基础上,表现在Ce、Eu、Yb异常的组合上各具特征,即:LREE富集是地幔流体的显著特征之一,矿石和脉体的负Ce、正Eu和负Yb异常以及流体包裹体中 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ 成分体系流体是高温还原性质地幔流体的重要标志,正Ce和负Eu异常的出现,以及Ce、Eu、Yb异常的减弱和消失则是壳幔流体混染的显示。脉体、矿化围岩及矿石微量元素蛛网图分布模式的相似说明成矿受制于统一性质的流体,这与它们类似的稀土配分模式形成统一;而流体富含大离子亲石元素和高场强元素的特点则与LREE富集特征构成对应。结合秦岭造山带的构造背景分析,初步认为该高温还原含 $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$ 成分体系流体可能是伴随该区强烈构造运动沿深大断裂快速脉动上涌到地壳中的地幔流体。

(3) 南秦岭杨家坝多金属矿田中元古界碧口群火山沉积岩系中原以为所夹的“白云岩”在产状上具侵入接触关系,并且从岩相学、元素和同位素地球化学分析论证,确认其为源自地幔的碳酸岩;岩石总体表现为明显富集轻稀土,大离子亲石元素,尤以Sr、Ba相对富集,而过渡元素,尤以Ti、Cr、Ni相对亏损,高场强元素则表现为矿化蚀变较之弱蚀变和无蚀变相对富集,这与岩相学研究伴随硅化和硫化物蚀变而发育多金属矿化,以及同位素系列研究表现强烈相似于EM II型富集地幔背景,并具碳酸岩与碳酸盐岩的过渡特征形成呼应,暗示矿区碳酸岩及相关矿化的形成可能与秦岭造山带从中元古代到中新代发生同生成矿或构造体制转换并伴随后造山期强烈陆内造山作用导致的壳幔叠加改造密切相关,是该区重大深部地质事件的标志。碳酸岩的发现和确认,为论证本区深部地质地球化学动力学事件和过程,以及壳幔混染对成矿的贡献提供了新的岩石学证据。

通过上述三方面的综合研究表明,矿田成矿过程可能统一受制于具高温还原性质和富集LREE特征的地幔流体作用,且地幔流体与地壳流体的强烈混染在该区的成矿作用中发挥了重要作用,但地幔流体始终居于主导地位。这种壳幔混染成矿机制与秦岭造山带在中元古代之交的Rodinia超大陆从分裂到汇聚的形成相对应,大量的地幔物质,以壳幔相互作用的底侵作用和扩张裂谷方式垂向涌入地壳的构造地质背景吻合。

## 致 谢

三年硕士研究生学习生活即将结束。在过去的日子里，众多老师、好友及同学都给予了我很多关心、支持和帮助，使我在思想品德、学习和工作能力、科研水平和人际沟通能力等方面都取得了较大的进步，并顺利完成了硕士毕业论文。

首先，衷心感谢我的导师刘显凡教授！刘显凡老师渊博的专业知识，严谨的治学态度，高度的敬业精神，精益求精的工作作风，诲人不倦的高尚师德，严以律己、宽以待人的崇高风范，朴实无华、平易近人的人格魅力对我影响深远。不仅使我树立了远大的学术目标、掌握了基本的研究方法，还使我明白了许多待人接物与为人处世的道理，是我人生中不可多得的一笔财富。特别是在参与项目科学研究和论文编写过程中，导师为我的成长倾注了大量的精力和心血。值此机会，向尊敬的导师表示我最真诚和由衷地感谢！

感谢地球科学学院的各位领导和老师，你们的共同努力，为我们营造了一个学习成长的知识殿堂！衷心感谢孙传敏教授、肖渊甫教授、解永顺教授、温春齐教授、马润则教授、邓江红教授、阳正熙教授、倪志耀教授，你们在理论学习、试验测试、结果分析、论文撰写过程中给予了大力指导和帮助！感谢任科法老师，郭文铂老师、孙遥老师、唐修泰老师等对我学习和生活的关心。特别感谢王国芝教授对论文的指导与评价，陶专教授在野外工作中对我的悉心指导，李葆华教授对论文流体包裹体部分的修改及指导以及师母卢秋霞老师在学习和生活上的关心和照顾。

感谢先后一起学习过的同学和师兄弟们，特别是宋祥峰博士、楚亚婷博士、徐婷硕士、孙丰云硕士、蔡飞跃硕士、蔡永文硕士、吴冉硕士、邹广明硕士、张小静硕士等在生活和学习中对我的帮助，我们共同度过了难以忘怀的学生时代；特别感谢我的父母和家人给予我的理解、支持和关心。

本文研究得到国家重点基础研究发展规划项目（课题编号：2006CB403502）、国家自然科学基金项目（批准号：40773031）、内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室开放基金资助课题（编号：14-08-3）、成都理工大学矿物学岩石学矿床学国家重点（培育）学科建设项目联合资助；论文编写过程中得到西北大学朱赖民教授的指导和帮助；野外工作中得到陕西省略阳县国土资源局总工程师陈福成、陕西省略阳县金远锌业有限责任公司东沟坝分公司、四川南江矿业集团宏源矿业公司及生产技术科科长侯习义等的热心帮助和指导，在此一并表示最衷心地感谢！

最后，对在三年学习期间关心、培养和教导我们的成都理工大学和研究生院的所有领导及老师们表示衷心感谢！

## 参考文献

- [1] 张国伟, 张本仁, 袁学诚等. 秦岭造山带与大陆动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001, 1-729.
- [2] Meng Qing-Ren, Zhang Guo-Wei. Geologic framework and tectonic evolution of the Qinling orogen, central China[J]. Tectonophysics, 2000, 323:183-196.
- [3] 朱赖民, 张伟国, 李犇等. 秦岭造山带重大地质事件、矿床类型和成矿大陆动力学背景[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(4):384-390.
- [4] 樊祺诚, 刘若新, 彭礼贵. 我国东南沿海地区地幔流体性质及其意义[J]. 科学通报, 1992, 37(17): 1584-1587.
- [5] 肖庆辉, 李树臣. 当代地质前沿的重大问题[M]. 北京: 地质出版社, 1995, 1-67.
- [6] 毛景文, 李晓峰. 深部流体及其与成矿成藏关系研究现状[J]. 矿床地质, 2004, 23(4): 520-532.
- [7] 路凤香. 大陆地幔研究现状[J]. 地学前缘, 1994, 1(1-2):70-78.
- [8] 杜乐天. 幔汁 HACONS 流体[J]. 大地构造与成矿学, 1988, 12(1):87-94.
- [9] Shmulovich K I, Yardleyb WD, Gonchar G G. Fluids in the Crust[M]. Moscow:Chapman and Hall Press, 1995.
- [10] 曹荣龙, 朱寿华. 地幔流体与成矿作用[J]. 地球科学进展, 1995, 10(4):3242-329.
- [11] 孙丰月, 石准立. 试论幔源 C-H-O 流体与大陆板内某些地质作用[J]. 地学前缘, 1995, 2(122):167-174.
- [12] 张铭杰, 王先彬, 李立武. 地幔流体组成[J]. 地学前缘, 2000, 7(2):401-412.
- [13] Kaneoka I, Takaoka N. Noble—gas state in the earth's interior—some constraints on the present state[J]. Chemical Geology, 1985, 52:75-95.
- [14] 毛景文, 李晓峰, 张荣华等. 深部流体成矿系统[M]. 北京:大地出版社, 2005. 1-365.
- [15] 刘丛强, 黄智龙, 李和平等. 地幔流体及其成矿作用[J]. 地学前缘. 2001, 8(4):231-243.
- [16] 王京彬, 李朝阳. 金顶超大型铅锌矿床 REE 地球化学研究[J]. 地球化学, 1991, (4):359-365.
- [17] 刘显凡, 宋祥峰, 卢秋霞等. 地幔流体在滇西富碱斑岩成岩成矿过程中的作用[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(4):503-510.
- [18] 曹荣龙, 朱华寿, 王俊文. 白云鄂博铁-稀土矿床的物质来源和成因理论问题[J]. 中国科学(B辑), 1994, 24(12):1298-1307.
- [19] 喻学惠. 地幔交代作用: 研究进展、问题及对策[J]. 地球科学进展, 1995, 10(4): 330-335.
- [20] Bailey D K. Volatile flux, heat focussing and the generation of magma[J]. Geol. J. Spec, 1970, 2:177-186.
- [21] Bailey D K. Mantle metasomatism—perspective and prospect. In: Fitton J G, Upton B G eds. Alkali Igneous Rocks[J]. Geological Society Special Publication, 1987, 90:1-13.
- [22] 夏林圻, 曹荣龙. 上地幔流体(及熔体)性质的确定[J]. 科学通报, 1990, 35(11):848-850.
- [23] Hart B. Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle

- xenoliths from the Matosoku Kimberlite pipe, Lesotho[J]. In: Menzies M A, Hawkesworth C J eds. Mantle Metasomatism Academic Press, 1987, 125-153.
- [24] Roden M F, Murthy V R. Mantle metasomatism[J]. Earth Planet Sci, 1985, 3: 269-296.
- [25] Durasova N A, Khodyrev O Yu, Slutdliy A B et al. Tin in a water-saturated basaltoid at mantle-process parameters[J]. Geochem Inter, 1991, 28 (2): 125-129.
- [26] 杜乐天. 地壳流体与地幔流体间的关系[J]. 地学前沿, 1996, 3(4): 172-180.
- [27] 冯涛, 谢静, 陈亮, 孙勇. 北秦岭造山带中的折沉作用[J]. 西北地质科学, 2000, 21 (2): 5-19.
- [28] 张国伟, 孟庆任, 于在平等. 秦岭造山带的造山过程及其动力学特征[J]. 中国科学 (D 辑), 1996, 26 (3): 193-200.
- [29] 张国伟, 张宗清, 董云鹏. 秦岭造山带主要构造岩石地层单元的构造性质及其大地构造意义[J]. 岩石学报, 1995, 11(2): 101-114.
- [30] 汪军谊. 秦岭“勉略宁”三角地块成矿地质背景、矿化类型、成矿规律及找矿方向[D], 2001, 西北大学.
- [31] 韩润生, 金世昌, 刘丛强等. 陕西勉略阳区铜厂矿田矿床(化)类型及其特征[J]. 地质与勘探, 2000, 36 (4): 11-15.
- [32] 秦克令, 何世平, 宋述光. 碧口地体同位素地质年代学及其意义[J]. 西北地质科学, 1992 13 (2): 97-110.
- [33] 秦克令, 宋述光, 何世平. 陕西勉略宁地区鱼洞子组花岗岩-绿岩地体地质特征及其含矿性[J]. 西北地质科学, 1992. 13 (1): 65-74.
- [34] 王小红. 煎茶岭金矿床矿床地球化学及成因探[D]. 2006. 长安大学.
- [35] 汪东波, 李树新. 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[J]. 西北地质, 1991, 12(3): 25-32.
- [36] 刘永丰, 李才一. 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[J]. 矿物岩石, 1991, 11(2): 55-64.
- [37] 邱柱国, 徐开礼, 陶喜森. 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[A]. 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[C]. 北京: 地质出版社, 1993, 162-177.
- [38] 卢武长, 张萍, 杨绍全. 东沟坝多金属矿床同位素地质特征[J]. 成都理工学院学报, 1998, 25(3): 447-456.
- [39] 丁振举, 姚书振, 刘丛强等. 东沟坝多金属矿床矿质来源的稀土元素地球化学限制[J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 2003, 33 (4): 437-442.
- [40] 王启, 周静庭, 王晖. 陕西省勉略宁地区铅锌矿地质特征及找矿方向[J]. 矿产与地质, 2006, 20(4-5): 388-391.
- [41] 叶霖, 刘铁庚. 陕南勉宁略地区铜厂铜矿地球化学特征[J]. 地质找矿论丛, 1997, 12(4): 17-22.
- [42] 张国伟. 秦岭造山带的形成与演化[M]. 西安地质出版社, 1988.
- [43] 张国伟. 秦岭造山带基本构造再认识[M]. 见 JGCP 项中国工作组编, 亚洲的增生, 北京地质出版社, 1993.
- [44] 张国伟, 董云鹏, 赖绍聪等. 秦岭一大别造山带南缘勉略构造带与勉略缝合带[J]. 中国科学 (D 辑), 2003, (33) 12: 1121-1135.

- [45]张本仁,高山,韩吟文.秦岭造山带地球化学[M].北京:地质出版社,2002,1-145.
- [46]丁振举,姚书振,刘丛强等.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[J].岩石学报,2003,19(4):793-798.
- [47]尹福光,唐文清.陕西略阳东沟坝金银铅锌多金属矿床成因[J].沉积与特提斯地质,1999,23:96-102.
- [48]卢焕章.现代海底烟囱中流体包裹体的研究[J].岩石学报,2003,19(2):235-241.
- [49]樊祺诚,刘若新,杨瑞英.地幔橄榄岩矿物中富稀土元素的CO<sub>2</sub>流体包裹[J].体及其地球化学意义[J].岩石学报,1993,9(4):411-415.
- [50]徐九华,谢玉玲,王丽君等.地幔矿物CO<sub>2</sub>流体包裹体的微量元素特征[J].岩石学报,2003,19(2):307-311;
- [51]周德进,鄂莫岚,徐平.雷琼新生代玄武岩中地幔岩包体矿物中的流体-熔体包裹体的REE组成特征[J].岩石学报,1995,(4):411-415;
- [52]刘若新,林卓然,樊祺诚等.地幔橄榄石流体包裹体中的微量元素[J].岩石学报,1992,8(2):185-188.
- [53]伊海生,林金辉,赵西西等.青藏高原沱沱河盆地渐新世-中新世湖相碳酸盐岩稀土元素地球化学特征与正锆异常成因初探[J].沉积学报,2008,26(1):1-10.
- [54]丁振举,刘丛强国,姚书振等.海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素[J].地球科学进展,2000,15(3):307-312.
- [55]毕献武,胡瑞忠.哀牢山金矿带成矿流体稀土元素地球化学[J].地质论评,1998,44(3):264-269.
- [56]刘显凡,刘家铎,张成江等.富碱斑岩中超镁铁深源包体岩石的元素地球化学分析[J].矿物岩石,2003,23(3):39-43.
- [57]韩吟文,马振东等.地球化学[M].北京:地质出版社,2003,1-370.
- [58]赵振华.微量元素地球化学[M].北京:科学出版社,1997,1-238.
- [59]Schneider M E, Eggler D H. Fluids in equilibrium with peridotite minerals: implications for mantle metasomatism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 15(3):337-346.
- [60]Gerlach T M. Present CO<sub>2</sub> emissions from volcanos[J]. *EOS: Transactions of American Geophysical Research*, 1991,91:12177-12185
- [61]Brantley S L, Koepnick K W. Measured CO<sub>2</sub> emissions from Oldoinyo Lengai and the skewed distribution of passive volcanic fluxes[J]. *Geology*, 1995,23:933-936.
- [62]王先彬等,陈践发,徐胜等.地震区温泉气体的地球化学特征[J].中国科学(B辑),1992,(8):849-854.
- [63]刘嘉麒.中国火山[M].北京:科学出版社,1999,13-98.
- [64]刘若新.中国新生代火山岩年代学与地球化学[M].北京:地震出版社,1992,1-427.
- [65]Xia Linqi, Xia Zuchun, Zhang Cheng et al. On the relationship between mantle metasomatism and partial melting—evidence from mantle derived iherzolite xenoliths from Nushan, China[J]. *Chinese Journal Geochemistry*. 1993, (4): 289-30.
- [66]杜乐天.地幔流体与软流层(体)地球化学[M].北京:科学出版社,1996,26-459.
- [67]肖化云,刘丛强,黄智龙.金刚石包裹体中的古地幔信息[J].地球科学进展,2001,16

- (2):244-250.
- [68]肖万生. 地球内部成烃新机制[D]. 2001. 中国科学院广州地球化学研究所.
- [69]刘文汇, 王万春. 烃类的有机(生物)与无机(非生物)来源——油气成因理论思考二[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(3): 179-186.
- [70]Sverjersky D A. Europium equilibria in aqueous solution [J]. *Earth Planet Science Letter*, 1984, 67:70-781.
- [71]Woolley A R. The spatial and temporal distribution of carbonatites. In: Keith Bell ed. *Carbonatites Genesis and Evolution*. London: Unwin Hyman, 1989, 15-34.
- [72]Wallace M E, Green D H. An experimental determination of primary carbonatite composition[J]. *Nature*, 1988., 335:343-346.
- [73]Sweeney R. Carbonatite melt composition in the earth's mantle[J]. *Earth planet Sci. Lett*, 1994, 128:259-270.
- [74]王登红, 杨建明, 闫升好等. 四川牦牛坪碳酸岩的同位素地球化学及其成矿动力学[J]. 成都理工大学学院报, 2002, 29(5):539-544.
- [75]喻学惠, 莫宣学, 苏尚国等. 甘肃礼县新生代火山喷发碳酸岩的发现及其意义[J]. 岩石学报, 2003, 19(1):105-112.
- [76]Holser W T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography[J]. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 1997, 132:309-323.
- [77]German C R, Elderfield H. Application of the Ce anomaly as a paleoredox indicator the ground rules[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5:823-833.
- [78]Hay R L. Holocene carbonatite-nephelinite tephra deposits of Oldoinyo-Lengai, Tanzania[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 1989, 37(1):77-91.
- [79]Ruberti E, Castorina F and Censi P. The geochemistry of the Barra do Itapirapua Carbonatite (Ponta Grossa Arch, Brazil): a multiple stockwork[J]. *Journal of South American Earth Sciences*, 2002, 15(2):215-228.
- [80]Keller J and Hoefs J. Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai. In: Bell K and Keller J (eds.). *Carbonatite Volcanism*[M]. Berlin: Springer Verlag:1995, 113-123.
- [81]Holmes A. Spitskop carbonatite, eastern Transvaal[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1965, 69(12, part1):1525-1526.
- [82]Simonetti A, Bell K, Viladkai. Isotope data from the Amba Dongar carbonatite complex, west-central India: evidence for an enriched mantle source[J]. *Chem. Geol*, 1995, 122:185-198.
- [83]Richardson S H, Erlank A J, Duncan A R, et al. Correlated Nd, Sr and Pb isotope variation in Walvis Ridge basalts and implications for the evolution of their mantle source[J]. *Earth Planet Sci. Lett*, 1982, 59:327-342.
- [84]Hart, S R. Heterogeneous mantle domains: signatures, genesis and mixing chronologies[J]. *Earth Sci. Lett*, 1988, 90:273-296.