

金顶超大型铅锌矿床 REE 地球化学研究*

王京彬 李朝阳

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

内容提要 对矿石、蚀变围岩和热水沉积岩 REE 的研究表明, 金顶矿床成矿流体的 REE 分布特征为 LREE 高度富集型, 具有不明显的 Eu 异常和清楚的负 Ce 异常。结合同位素及其他微量元素资料, 提出其成矿物质主要来源于富 CO₂ 的地幔流体, REE 和部分金属可能是以碳酸配合物的形式搬运的, 成矿溶液为(弱)碱性。

主题词 REE 地球化学 热水沉积 富 CO₂ 地幔流体 金顶铅锌矿床

本文主要是通过对金顶矿床 REE 地球化学特征的研究, 为判别成矿流体来源及其物理化学特征提供信息, 并探讨应用 REE 地球化学特征作为勘查标志的可能性。

一、矿床特征

云南金顶超大型铅锌矿床产于陆内裂谷环境, 容矿岩石为下第三系云龙组 (E₁) 含盐红色碎屑岩。金顶矿区云龙组可分为两层¹⁾: E₁¹ (与区域 E₁¹ 对应) 为红色砂岩、细砂岩; E₁² (与区域 E₁² 对应) 为(灰岩)角砾岩、浅色细—粉砂岩、石英砂岩。矿体就赋存在 E₁² 中, 之上为一套外来倒转的中生界地层 (J—T) 所覆盖。

矿体呈稳定的层状、似层状。横向上从北厂南部—架崖山北部一带向外依次为: 角砾岩型块状—半块状硫化物相→砂岩型浸染状硫化物相→石膏±天青石相, 最后相变为正常的红色细砂岩沉积。矿体下伏发育了较强的方解石化带, 矿层之上外来岩系底部 (J₂h) 粉砂岩中见有弱的退色和绿色粘土质细脉。在北厂—架崖山一带的矿层和推覆岩系之间, 见有厚 5—20cm 的微晶(含石英)白云岩层, 局部与矿层过渡, 可能是与成矿有关的热水沉积岩(将另文讨论), 受推覆构造的破坏现已多呈角砾状。经恢复后的金顶矿床原始形状见图 1。

新的研究表明, 该矿床主要是热水沉积成因的 (Sedex 型)。其形成方式与海相热水沉积矿床相似, 但产于陆(湖)相环境, 代表了热水沉积矿床的一个新类型。

第一作者简介: 王京彬 男 30 岁 博士后 矿床地球化学

* 中国科学院矿床地球化学开放实验室资助项目。

1) 王京彬, 1990, 金顶矿床若干地质问题浅析, 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室研究年报(待刊)。

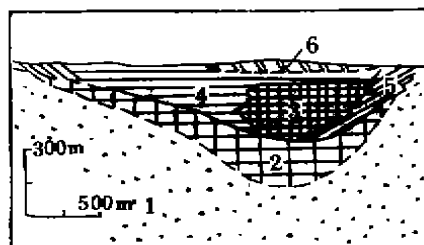


图1 金顶矿床原始形状再造示意图

1. E₁ 细砂岩 2. 方解石化带 3. 角砾岩型硫化物矿体 4. 砂岩型硫化物矿体
5. 石膏土天青石矿体 6. 微晶白云岩

二、REE 模式特征和起因

本文对矿石、热水沉积岩和蚀变围岩等均做了 REE 分析。矿石样品采自民采坑道和钻孔岩芯,其余采自新鲜的天然露头。REE 由湖北省地质实验研究所采用 ICP-AES 法分析,结果见表 1。模式图是用 Herrman(1970) 球粒陨石值标准化的。

1. 围岩 矿区外围与矿床同层位云龙组红色细—粉砂岩具有典型的页岩型

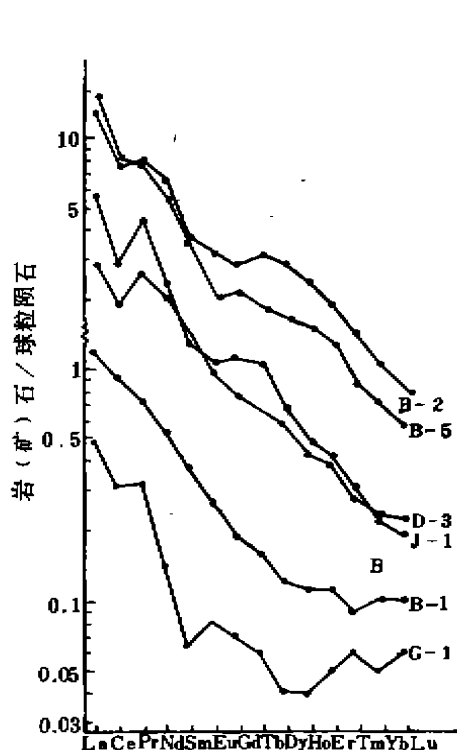


图2 化学沉积矿(岩)石组的 REE 分布模式
(编号同表 1,下同) B-5 是 B-51 和 B-52
的平均值投绘的

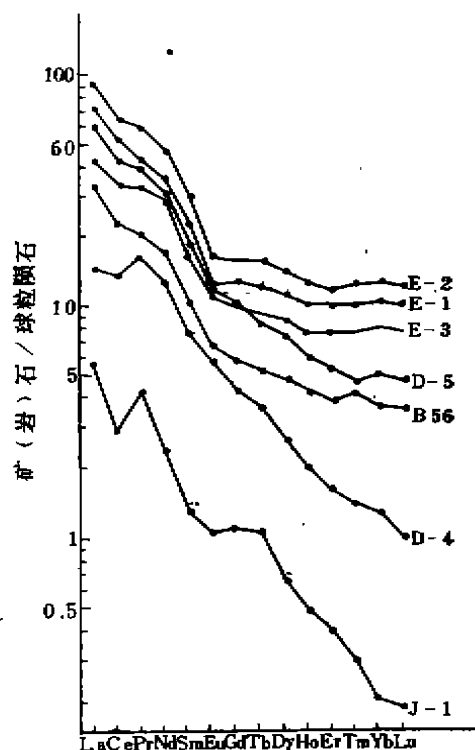


图3 化学-碎屑混合沉积的矿(岩)石
组的 REE 分布模式

表1 矿石及岩石样品的REE含量

岩样 REE 含量 (ppm)		E-1	E-2	E-3	B-42	B-32	B-51	B-52	D-5	B-56	D-4	B-1	B-2	G-1	D-3	J-1
La	22.649	29.619	18.706	15.167	26.913	4.385	4.987	13.468	10.498	4.642	0.372	4.455	0.155	0.095	1.780	
Ce	48.674	58.86	40.555	27.379	57.497	6.482	7.727	31.432	20.649	12.686	0.860	7.200	0.294	1.814	2.464	
Pr	5.114	7.107	4.122	3.588	10.338	0.889	0.984	3.983	2.400	1.994	0.088	0.972	0.039	0.319	0.510	
Nd	21.643	27.800	18.449	12.685	51.01	2.959	3.198	17.482	10.039	7.611	0.314	3.882	0.086	1.250	1.405	
Sm	4.423	5.949	3.664	2.352	12.063	0.655	0.625	3.353	2.024	1.500	0.073	0.730	0.013	0.263	0.256	
Eu	0.886	1.167	0.789	0.467	2.780	0.142	0.142	0.854	0.488	0.404	0.019	0.234	0.006	0.068	0.077	
Gd	3.833	4.795	3.024	1.923	11.896	0.642	0.684	3.091	1.784	1.294	0.058	0.882	0.022	0.234	0.330	
Tb	0.590	0.767	0.450	0.250	1.699	0.070	0.110	0.416	0.260	0.180	0.008	0.154	0.003	0.032	0.053	
Dy	3.427	4.468	2.775	1.444	8.702	0.499	0.485	2.303	1.465	0.834	0.038	0.895	0.012	0.173	0.208	
Ho	0.698	0.897	0.552	0.309	1.477	0.098	0.116	0.428	0.309	0.144	0.008	0.171	0.003	0.030	0.036	
Er	2.009	2.431	1.599	0.805	3.606	0.258	0.260	1.111	0.814	0.333	0.024	0.395	0.011	0.080	0.086	
Tm	0.330	0.408	0.250	0.141	0.501	0.024	0.030	0.155	0.138	0.045	0.003	0.046	0.002	0.009	0.010	
Yb	1.987	2.454	1.559	0.762	2.463	0.134	0.123	0.951	0.697	0.242	0.015	0.192	0.015	0.061	0.041	
Lu	0.311	0.372	0.242	0.127	0.357	0.019	0.015	0.147	0.113	0.032	0.003	0.024	0.002	0.011	0.006	
ΣREE	116.624	146.994	96.736	62.399	191.102	17.256	19.516	79.165	51.678	31.941	1.883	20.232	0.678	5.249	6.943	
LREE/HREE	7.84	7.91	8.25	10.70	5.23	8.74	9.58	8.42	8.26	9.29	10.99	6.33	6.098	7.33	24.81	
(La/Yb) _N	6.77	7.17	7.13	11.80	6.49	19.57	23.97	8.42	8.94	11.15	11.60	13.76	9.60	7.28	26.48	
δEu	0.70	0.71	0.77	0.71	0.75	0.73	0.73	0.87	0.84	0.95	0.94	0.99	1.18	0.90	0.88	
δCe	0.91	0.83	0.95	0.75	0.72	0.65	0.69	0.89	0.83	0.88	0.96	0.70	0.77	0.77	0.57	

注: E-1、E-2分别为上井和下井E₁、地居柱粉(细)砂岩的组合物, E-3 金顶桥处 E₁ 粉砂岩处 E₁ 粉砂岩处, B-42 矿体顶板灰绿色粘土质脉, B-51、B-52 北厂 ZK181 机场壁含石英白云岩, D-5 西坡稀硫酸浸染状砂岩型矿石, B-56 北厂浸染状砂岩型矿石, D-4 南厂含灰岩微角砾的半块状硫化物矿石, B-1 跑马坪白色微细粒硬石膏, B-2 北厂豆状赤铁矿, G-1 北厂微细粒(纯)块状方铅矿, D-3 北厂中粗粒方解石-硫化物脉, J-1 架崖山纯块状闪锌矿, B-1、B-2、G-1、J-1经镜下挑选不含陆源碎屑, G-1 和 J-1 除硫化物外还含少量同沉淀的方解石。

(NASC) 分布模式(图 3), 属正常的碎屑沉积岩。

2. 化学沉积物 矿床中化学沉积物如块状闪锌矿、方解石-硫化物(准)同生脉、豆状赤铁矿等 LREE 高度富集, 且 LREE 和 HREE 分异及 HREE 本身的分异明显(图 2A), 与湖水(淡水、河水)近似的页岩型(或比页岩型略富 HREE)分布迥然不同, 表明是直接从含矿溶液中沉淀的, 即是热液源的。与此类似的还有微晶白云岩, 而块状方铅矿和石膏虽也为 LREE 富集型, 但 HREE 相对分异较弱而与页岩型分布较为接近(图 2B), 可能是湖水和热液混合源的。其中石膏层主要形成于卤水池外缘, 块状方铅矿样品采自近矿层底部, 即是在卤水池形成初期沉淀的, 在这些部位容易产生热液与湖水的混合作用。

3. 化学-碎屑混合沉积物 浸染状和含少量灰岩角砾的半块状矿石是一种热液沉淀物和陆源碎屑的混合体, 其 REE 分布模式介于碎屑岩和热液沉积物之间(图 3), 并具有明显的分布规律, 即从块状-半块状矿石 → 浸染状矿石 → 近矿围岩 → 远矿围岩, 从 LREE 高度富集型逐渐过渡到正常的页岩型分布。

4. 蚀变围岩 与正常围岩相比较可看出(图 4), 围岩蚀变过程中 REE 有明显的活动性。下伏方解石化带为 REE 的迁出带, 且 HREE 的迁出量大于 LREE; 上覆粘土质脉中是 REE 带入带, 且 LREE/HREE 值也高于原岩, 另一重要特征是蚀变后的围岩均出现负 Ce 异常。

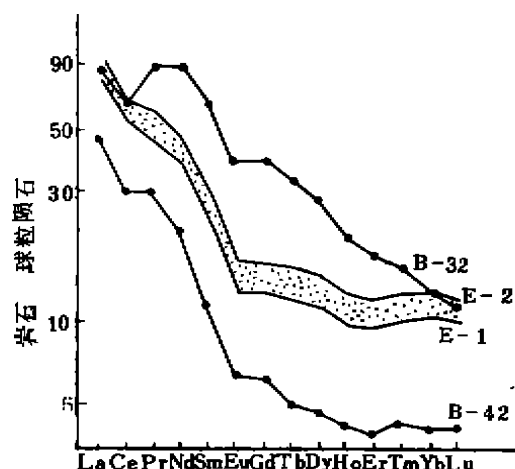


图 4 蚀变围岩的 REE 分布模式
点状域代表正常围岩 REE 范围

三、讨 论

1. REE 模式的意义 热液源的矿(岩)石中(图 2A), 虽然它们的矿物组成及主要元素的地球化学亲合性(亲硫-亲氧-亲铁)差别较大, 形成时间有先有后, 代表了从成矿作用开始到结束的整个沉淀过程(豆状赤铁矿形成最早, 是热液最初注入高 f_{O_2} 湖水中时析出的, 块状闪锌矿形成于主成矿阶段, 硫化物-方解石准同生脉形成更晚, 微晶白云岩层则标志着整个成矿作用基本结束), Σ REE 的含量也有高有低, 但其 REE 分布型式却出乎

意料的一致,没有出岩浆结晶那样的随时间的分异过程。表明在较低温度条件下,就硫化物、碳酸盐和赤铁矿等矿物而言,REE 的选择性类质同象替代是不明显的,它们近于均等地吸收热液中的各种 REE。因此其 REE 型式就近似地代表了成矿流体的 REE 分布特征——LREE 高度富集型、弱 Eu 异常和较明显的负 Ce 异常。

具这种 REE 特征的流体不可能是以海水、建造水和大气降水为主的,因为它们通常是 HREE 富集型的或近似页岩型的,这意味着成矿金属不是通过这类水的对流循环而从围岩中淋滤出来的。相反,这种类似于碱性岩(如碳酸岩)的 LREE 高度富集型分布模式,尤其是形成于陆内裂谷环境,很容易使人们把它和碱性岩浆活动或富 CO_2 的地幔流体联系起来。

有证据表明, CO_2 是成矿流体重要组分之一: (1) 方解石是分布最广泛的与硫化物同时沉淀的脉石矿物,呈浸染状分布于块状矿石中或与硫化物一起作为砂岩型矿石的胶结物或单独构成硫化物-方解石(准)共生脉; (2) 闪锌矿和方铅矿包裹体的气相成分中 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} > 1$ (1.57—4.07); (3) 围岩蚀变以方解石化最发育; (4) 出现与成矿有关的微晶白云岩层。碳同位素资料表明,至少有部分碳是深源的 ($\delta^{13}\text{C}$ 3.57—-8.1, 平均 -5.22)。矿石 Zn/Pb 值约 4.7, 富 Cd、Tl、Ag、Sr (均达到大型矿床规模) 及 Ba ($\text{Sr} > \text{Ba}$)、Sn、Ti、P、F 等,元素组成特征与碱性岩或富 CO_2 的地幔流体是相似的。另外, 57 件矿石铅同位素组成均属正常铅,与洋脊玄武岩一致,进一步佐证了成矿物质的幔源性。

据实验研究,地幔压力条件下, LREE 在富 CO_2 流体中的溶解度高于 HREE,而低压条件下则相反, HREE 的碳酸配合物更稳定。这种二重性较好地解释了金顶成矿流体和蚀变过程中 REE 的行为,即富 CO_2 流体在地幔交代过程中逐步富集了 LREE,造成了成矿流体的 LREE 高度富集,当这种流体运移到近地表和围岩反应(方解石化)时,由于 HREE 碳酸配合物变得更稳定,因此 HREE 迁出量大于 LREE (图 4)。从这一角度看,成矿流体主要为富 CO_2 的地幔流体更合理,而与碱性岩无直接关系,因从侵位到地壳浅部的碱性岩中分出的富 CO_2 流体,其 HREE 应比原岩有较明显的富集,且矿区周围也无碱性岩及其他岩浆岩出露。这一认识与“地幔去气”的观点基本一致。

在以 CO_2 为主要组分的流体中, REE 是以碳酸配合物的形式搬运的。金属元素则可能是以卤化物和碳酸配合物的混合形式搬运的。矿石中广泛的硫化物-方解石共沉淀结构,表明了金属碳酸配合物的重要性。这种富 CO_2 、LREE、成矿金属及其他大离子亲石元素的地幔流体,当裂谷断裂延伸到壳幔边界时,会以地震泵吸的机制从地幔中析出,喷流进入裂谷盆地沉积成矿。

2. 负 Ce 异常的解释 负 Ce 异常的产生可以是继承成矿流体 Ce 亏损的结果,也可能与沉积过程中 Ce^{3+} 氧化为 Ce^{4+} 而优先从热液中除去有关。 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。但矿床中包括豆状赤铁矿在内的不同热液沉积物中均有负 Ce 异常 (δCe 0.57—0.77), 围岩蚀变后也产生了明显的负 Ce 异常 (δCe 0.72—0.75), 表明 Ce 亏损是成矿流体本身所具有的特征。

Ce 负异常可出现在不同环境的流体中,如海水、富碳酸盐的碱性河水及高 f_{O_2} 条件下的变质或淋滤水。如前所说,这些水的总体 REE 分布模式与金顶矿床的 LREE 高度

富集型分布差别很大,考虑矿床产出的独特地质环境(陆相、非变质等),基本可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。这或是继承了地幔源区 Ce 亏损的特点,或是由富 CO_2 流体在地幔交代作用中产生。若是后者,则只有在碱性环境(流体)中才能发生,因为 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ 对 pH 比 Eh 更敏感,Ce 异常的产生主要取决于 pH。

3. Eu 异常 金顶矿床中不同的矿石类型和矿石相均具有弱的 Eu 异常 (δEu 0.84—1.18),表明成矿溶液本身 Eu 相对其他 REE 没有明显的亏损和富集。Eu 异常的产生主要取决于溶液中 Eu^{2+} — Eu^{3+} 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,使其呈现出高的正 Eu 异常。但对 $\text{pH} > 7.5$ 的现代(大洋和大陆的)热液体系测定表明,碱性流体通常具有负 Eu 异常并与储库周围的岩石类型和喷口温度无关,意味着在地壳内部 pH 可能是更重要的控制因素。

在地幔交代过程中,只有当流体呈碱性时即溶液 $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 值较高时,才能阻止 Eu^{2+} 优先进入流体,并使流体中的 Eu 表现出和其他 REE^{3+} 相似的行为。因此,金顶矿床的弱 Eu 异常反映了成矿流体是(弱)碱性的,这与负 Ce 异常的研究结果不矛盾,并和下列事实相吻合:(1) 发育较强烈的碱性蚀变(方解石化);(2) 广泛出现硫化物-方解石共沉淀组构;(3) 有微晶白云岩的沉积;(4) 硫化物矿石中的灰岩角砾棱角明显未受溶蚀,而石英砂屑的溶蚀现象很常见。所有这些均表明成矿流体是(弱)碱性的。

值得注意的是,从近矿围岩→浸染状矿石→喷口相的块状矿石, δEu 值系统的增大,意味着卤水池中可能存在一个以喷口为中心的 $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ 梯度,并受控于卤水池中以喷口为中心的 T - f_{O_2} 梯度。

4. 围岩蚀变中 REE 活动性的意义 热液蚀变过程中流体的温度和化学成分在 REE 的活化和搬运方面起了主要作用,但在所有分析的现代地热流体中,REE 的含量都非常低,因此,在合理的水/岩比范围内,蚀变过程将不会改变岩石中 REE 的初始丰度,除非水/岩比非常高 ($W/R > 10^5$)。由此表明,金顶矿床下伏方解石化带中 REE 的明显迁出,反映了曾有大量含矿流体通过下蚀变带注入湖盆洼地中,这是形成超大型矿床必不可少的条件之一。Compbell (1984) 和 Lothmoser (1989) 也曾注意到,与超大型矿床有关的蚀变过程中 REE 有较明显的活动性,而与规模较小的同类矿床有关的蚀变中 REE 基本是稳定的。因此热水沉积矿床下伏蚀变带 REE 的活动性可作为评价其成矿规模的一种标志。

矿体顶板粘土质脉中 REE 的高含量和分布模式的变化(图 4),则可能与残余矿液不断向上渗滤和粘土的吸附聚积有关,这意味着外来岩系的覆盖是紧随沉积成矿之后。野外观察,这种粘土质细脉可出现在矿体上覆 5—8m 远的地方,因此,某种情况下也可利用其 REE 作为一种(近隐伏矿)勘探标志。

四、结 论

(1) 金顶矿床化学沉积物的 REE 分布模式有两种类型——热液源的和热液-湖水混合源的。

(2) 热液源的化学沉积物研究表明, 成矿流体的 REE 分布型式为 LREE 高度富集型, 具弱 Eu 异常和负 Ce 异常, 结合其他地质地球化学和实验资料, 提出成矿流体主要是富 CO_2 的地幔流体。REE 和部分金属是以碳酸配合物的形式搬运的。

(3) 流体的负 Ce 异常起源于地幔过程, Eu 异常的研究表明, 成矿流体是(弱)碱性的。这一认识和矿床的地质地球化学证据相一致。

(4) 围岩蚀变的 REE 特征表明, 曾有大量的成矿流体通过下蚀变带注入水盆地。蚀变过程中 REE 的地球化学特征可作为“金顶式”矿床的一种勘查标志。

参 考 文 献

- 王京彬等(1990), 金顶铅锌矿床喷流沉积依据及成矿物质来源, 全国矿床地质矿床地球化学理论与方法学术讨论会文集, 兰州大学出版社, 120—122 页。
- 王中刚等(1989), 稀土元素地球化学, 科学出版社。
- 赵兴元(1989), 云南金顶铅锌矿床成因研究, 地球科学, 14 卷, 5 期, 521—530 页。
- P. 亨德森(1984)著, 稀土元素地球化学, 田丰等(1989)译, 地质出版社, 138—158 页。
- Campbell, I. H. *et al.* (1984), Rare earth element mobility in alteration pipes below massive Cu-Zn sulfide deposits. *Chem. Geol.* Vol. 45, pp. 181—201.
- Elderfield, H. (1982), The rare earth elements in seawater. *Nature*, Vol. 296, pp. 214—219.
- Elderfield, H. *et al.* (1987), Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* Vol. 82, pp. 280—288.
- Elderfield, H. *et al.* (1990), The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 54, pp. 971—991.
- Lottermoser, B. G. (1989), Rare earth element study of exhalites within the Willyama Supergroup, Broken Hill Block, Australia. *Mineral. Deposita*, Vol. 24, pp. 92—99.
- Michard, A. (1986), The REE content of some hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* Vol. 55, pp. 51—60.
- Michard, A. (1989), Rare earth element systematics in hydrothermal fluid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 53, pp. 745—750.
- Neal, C. R. *et al.* (1989), A negative Ce anomaly in a peridotite xenolith: Evidence for crustal recycling into the mantle or mantle metasomatism? *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 53, pp. 1035—1040.
- Plimer, I. R. (1985), Broken Hill Pb-Zn-Ag deposit—a product of metasomatism. *Mineral. Deposita*, Vol. 20, pp. 147—153.

REE GEOCHEMISTRY OF THE JINDING SUPERLARGE Pb-Zn DEPOSIT

Wang Jingbin Li Chaoyang

(Institute of Geochemistry, Academia Sinica, Guiyang 550002)

Abstract

REE geochemical studies of ores, altered wall rocks and hydrothermal-sedimentary rocks from the Jinding superlarge Pb-Zn deposit, Yunnan Province indicate that the REE patterns in ore fluids are characterized by strong LREE enrichment, with weak (negative and positive) Eu and remarked negative Ce anomalies. In conjunction with isotope and other trace element data, it is suggested that the ore-forming material was derived mainly from CO_2 -riched mantle flow in which REE and part of the metals were transported as carbonate-complexes. The ore fluids are weakly alkaline in nature.