

曲仁盆地北缘凡口式铅锌硫化物矿床稀土元素特征

张术根^{1,2}, 姚翠霞^{1,2}

- (1. 中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083)

摘要: 为探究曲仁盆地北缘以凡口为代表的铅锌硫化物矿床的矿床成因, 对该区矿石及与矿化有关的岩体做稀土元素地球化学特征研究。结果表明: 黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线均为富轻稀土右倾型, 但大部分铅锌黄铁矿矿石重稀土段曲线右倾程度明显较低, 说明黄铁矿化和铅锌矿化系具有不同的成矿过程, 但存在物源继承关系; Eu 在铅锌矿床矿石中呈正异常, 在黄铁矿矿床矿石中呈低负异常, 推测有偏酸性热液参与铅锌成矿作用; Σ REE 在燕山期侵入岩中最高, 在区域寒武系地层中次之, 在铅锌黄铁矿矿石中最低, 推断铅锌成矿构造热事件或岩浆热事件引发了稀土元素活化迁移; 矿石稀土元素的赋矿围岩灰岩、燕山一期花岗岩和中基性脉岩标准化配分曲线均显示不同程度的平坦化, 反映铅锌成矿物质有多个来源; 矿石与其他地质体的 REE-Q 型聚类结果表明赋矿碳酸盐岩层是黄铁矿化的主要成矿物质来源, 虽燕山一期花岗质岩浆为铅锌矿化提供成矿物质, 但盆地基底碎屑岩层是主要成矿物质来源, 燕山中晚期中基性岩脉则参与了晚期铅锌成矿作用。

关键词: 凡口式铅锌硫化物矿床; 稀土元素; 配分模式; Q 型聚类分析; 两期热液成矿

中图分类号: P618.51; P595

文献标志码: A

RE element characteristics of Fankou-type lead-zinc sulfide deposit in northern margin of Quren basin

ZHANG Shu-gen^{1,2}, YAO Cui-xia^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Geoscience and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Rare earth elements (REE) characteristics of ores and other geological bodies were investigated to probe the genesis of Fankou-type lead-zinc sulfide deposit in the northern margin of Quren basin. The results show that the chondrite-normalized REE patterns of pyrite ores and lead-zinc pyrite ores both are LREE-enriched right type, but HREE segment curve rightist degree of lead-zinc pyrite ores is lower, meaning that pyrite and lead-zinc mineralization belong to different ore-forming processes and exist provenance inheritance relationship. Eu is positive anomaly in lead-zinc deposit ores and low negative anomaly in pyrite deposit ores, reflecting that the acidic hydrothermal is involved in lead-zinc mineralization. Σ REE of Yanshanian granitic intrusive rocks is the highest, that of regional cambrian strata is the next, that of lead-zinc pyrite ores is the lowest, indicating that the migration of REE are triggered by tectonic thermal events and magmatic events in the lead-zinc mineralization. The host strata limestone, early Yanshanian granite and intermediate-basic dike rock-normalized REE patterns of pyrite which ores all show different degrees of planarization, implies that the multiple sources are concerned with lead-zinc mineralization. REE Q-mode hierarchical cluster analysis on ores and other related geological bodies show that the related substances from ore-bearing carbonate rocks are mainly

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划项目(2009BAB43B00)

收稿日期: 2013-05-16; 修订日期: 2013-06-30

通信作者: 张术根, 教授, 博士; 电话: 18673150979; E-mail: zhangshugen@163.com

offered to pyrite metallogenesis, and the ore-forming materials of lead-zinc metallogenesis are mostly provided by basal clastic rocks, only part by early Yanshanian granitic intrusive rocks. Late Yanshanian intermediate-basic intrusive rocks participate in the late stage of lead-zinc mineralization.

Key words: Fankou-type lead-zinc sulfide deposit; RE element; distribution pattern; Q-mode hierarchical cluster analysis; two hydrothermal stages

粤北曲仁上古生界断陷盆地北缘主要分布铅锌矿床和黄铁矿矿床这两类硫化物矿床,关于这些铅锌矿床成因的观点主要有海底热泉喷流堆积^[1-4]、沉积-成岩-成岩后改造富集^[5]、多因复成^[6-7]等,这些观点在成矿物质来源(特别是金属物质来源)、成矿流体来源及其运移和传输驱动机制、矿化定位机制主要方面有认识分歧。弄清铅锌硫化物矿床的成矿流体、成矿物质来源、及与黄铁矿矿床之间存在的继承演化关系是解决研究区矿床成因的关键。

由于稀土元素是一组能很好揭示成矿物质来源及成矿条件的示踪元素,对热液型铅锌硫化物矿床的成矿物质来源和矿床成因有很大指示意义^[8-9]。陈学明等^[2-4]曾将凡口矿区辉绿岩、下石炭统灰岩、上泥盆统灰岩、中上石炭统壶天群白云岩、诸广山花岗岩、硫化物混合矿石、硫化物矿物做稀土元素组成测试分析,认为凡口矿床是发育于碳酸盐岩建造的海底热泉喷溢沉积矿床,成矿物质来源与辉绿岩不同,且白云岩化作用可能使壶天群中铅、锌元素富集。随后,中南大学地质研究所将区域地层、凡口矿区地层、矿石、矿物样品进行稀土元素地球化学特征研究并认为凡口铅锌矿的形成并不直接与火山活动相伴随,也没有发现块状硫化物-硫酸盐沉积物在近热流体喷口的稀土元素曲线形态,白云岩化对矿石和硫化物矿物的稀土元素分异没有产生大的影响^[10]。本文作者采集研究区内具代表性不同铅锌矿床的黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石、黄铁矿矿床的黄铁矿矿石、赋矿围岩灰岩和白云岩、诸广山燕山期中酸性岩体和铅锌矿区内中基性脉岩样品数件,尝试通过分析两类矿石球粒陨石标准化稀土元素配分模式特征和彼此差异、两类矿石以不同地质体为标准的矿石稀土元素配分模式特征、以及两类矿石、不同地质体的稀土元素组成、有关参数特征以及他们的Q型聚类结果,来揭示包括燕山期重熔型花岗岩岩浆、中基性脉岩、赋矿围岩灰岩、白云岩和区域寒武系地层碎屑岩在内的地质体与矿石在成因上的联系,讨论铅锌硫化物矿床成矿物质来源、成矿演化过程及矿床成因。

1 研究区地质矿化特征

1.1 地质特征概况

曲仁盆地北缘区内地层分为两个构造层群:前泥盆纪浅变质岩系构成的构造基底,晚古生代和中、新生带地层构成的沉积层,其覆盖于加里东运动不整合面上^[11]。其中寒武系八村群为浅变质砂页岩,中下泥盆统桂头组为砂页岩,中上泥盆统至石炭系为一套碳酸盐岩夹少量碎屑岩建造,研究区已知的铅锌矿以上泥盆统余田桥组至中上石炭统壶天群底部、下石炭统为容矿地层,黄铁矿则以下石炭统石磴子组、上泥盆统余田桥组和锡矿山组地层为容矿地层(图1)。

印支期研究区发育近EW向短轴状宽展型褶皱构造,研究区的西北部见次一级的西岗寨-西瓜地-红珠冲“S”型褶皱形成的乐昌向斜^[12],东部见凡口矿区为中心的曲仁等轴向斜,这些褶皱变形致使在岩性界面处形成层间滑动构造带,并成为研究区重要的黄铁矿矿化、富集场所。在燕山早期,研究区先期切割基底的间隙性活动的NE、NW向断裂复活,并伴随近EW、近NS和NNE向断裂发育,其中NE、NW和NNE向断裂是铅锌矿体重要的控矿构造。

研究区内未见呈规模的酸性岩浆岩体,最近的诸广山花岗岩体距凡口矿区约10 km。但在铅锌矿床内可见沿NEE、EW、NE断裂充填的小规模中基性脉岩,且常被近NS、NNE向断层错成数段且产状发生偏转。部分中基性脉岩中有围岩(灰岩)被熔蚀的残留角砾(捕虏体),与铅锌矿脉穿插,在浅部和深部近矿地段的脉岩常遭受强烈的以铁白云石为主的碳酸盐化,越靠近矿体这种变化越强烈,其旁侧围岩蚀变强度通常较小,在一些脉幅相对较宽的地段,主要发生绿泥石化,蛇纹石化以及微弱硅化,而在黄铁矿矿床内极少发现有中基性脉岩分布^[13-14]。

研究区不仅出现独立黄铁矿矿床,还常见在铅锌矿床中有几乎不含铅锌硫化物的黄铁矿矿体、被铅锌硫化物脉状穿插的铅锌黄铁矿矿体以及富含块状黄铁矿矿石残留体的铅锌矿体。铅锌矿床中相同矿段的浅部一般为透镜状、小规模、受层间滑动面及小角度斜

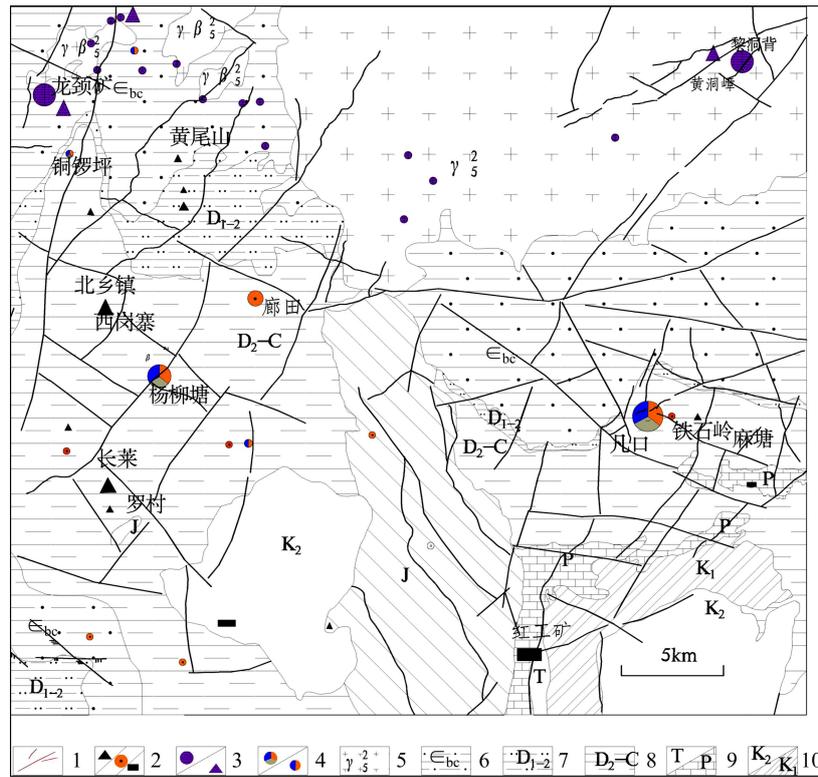


图 1 粤北曲仁盆地北缘矿床分布地质简图(根据广东省地质矿产局资料修编): 1—线性构造; 2—硫铁矿/菱铁矿/煤矿; 3—钨矿床/萤石; 4—铅锌黄铁矿矿床/铅锌矿矿床; 5—燕山早期花岗岩; 6—寒武系地层; 7—中下泥盆统地层; 8—中泥盆统至石炭系地层; 9—三叠系/二叠系地层; 10—中白垩统/下白垩统地层

Fig. 1 Distributing geological map of deposits in northern margin of Quren basin (after Guangdong bureau of geology and mineral resources): 1—Liner structure; 2—Pyrites/ siderite/coal mine; 3—Tungsten/ fluorite; 4—Lead-zinc pyrites deposit/lead-zinc deposit; 5—Early Yanshanian granite; 6—Є_{bc}; 7—D₁₋₂; 8—D_{2-C}; 9—T/P; 10—K₂-K₁

切层间滑动面的次级裂隙控制的铅锌矿体; 向深部渐变成为有似层状、脉状、楔形状等组合的复杂形态大规模的铅锌黄铁矿矿体, 其中似层状矿体受层间滑动构造控制, 楔板状矿体明显地受 NE 向、NNE 向主裂面及旁侧低序次羽状张性断层和牵引式层间滑动构造制约, 脉状矿体多沿低次序断裂充填交代而成, 部分脉状矿体依附似层状、楔板状、透镜状或不规则矿体; 至底部出现层状分布规模不一的以黄铁矿为主的矿体。从矿化就位层位、岩性来看, 铅锌矿体、铅锌黄铁矿矿体局限于远离碎屑岩-碳酸盐岩过渡界面的碳酸盐岩内部, 黄铁矿矿体局限于碎屑岩-碳酸盐岩过渡界面附近靠近碳酸盐岩一侧。

黄铁矿矿石主要见块状、条带块状构造, 也可见胶结物为闪锌矿、方铅矿或方解石集合体的角砾状构造; 铅锌黄铁矿矿石主要是先生成的块状、条带块状黄铁矿矿石内出现后来形成的闪锌矿、方铅矿、方解石等矿物集合体; 铅锌矿石主要为块状、条纹状构造、交代溶蚀结构。靠近控矿断裂所见矿石类型多为块状的铅锌黄铁矿矿石和铅锌矿石, 且块状铅锌矿石中的

粗晶闪锌矿暗色环带内有黄铜矿、磁黄铁矿等固溶体出溶^[15]。矿层底部见由块状黄铁矿矿石独立构成的黄铁矿矿体。

闪锌矿根据生成条件、产出特征而划分为黑褐色的第一世代、黄褐色的第二世代和浅棕色的第三世代闪锌矿^[16]。黄铁矿根据矿化分布、矿石组构、矿物形态及共生组合等差别划分成 4 个世代: 第一世代黄铁矿为沉积成岩期产物, 第二世代黄铁矿主要见于块状黄铁矿矿石、铅锌黄铁矿矿石中, 第三世代黄铁矿是在第二世代黄铁矿发生重结晶或再生长而形成, 第四世代黄铁矿最为少见, 一般与第三世代闪锌矿相伴产出。常见中温热液矿物组合有: 第一世代黑褐色闪锌矿-黄铁矿-磁黄铁矿-石英共生组合, 深杂色球粒状闪锌矿-黄铁矿-黄铜矿-磁黄铁矿-石英共生组合, 黄褐色闪锌矿-方铅矿-银黝铜矿-深红银矿共生组合, 方铅矿-斑铜矿-辉铜矿-深红银矿-银黝铜矿-淡红银矿共生组合。低温矿物组合有黄铁矿-浅黄色闪锌矿-粗晶方铅矿-辉银矿-方解石。研究区围岩蚀变类型为包括方解石化、白云石化, 菱铁矿化的碳酸盐化、重

晶石化以及硅化, 同时还可见绿泥石化、绢云母化。

2 样品采集及稀土元素组成测试分析方法

为了分析确定研究区黄铁矿矿床和铅锌矿床的成因关系, 以及探讨赋矿地层围岩和白云石、燕山一期和四期花岗质岩体和燕山晚期中基性脉岩对黄铁矿矿化富集和铅锌矿化富集过程所起的作用或影响, 分别选取凡口和杨柳塘铅锌硫化物矿床共 4 件黄铁矿矿石样品, 罗村黄铁矿矿床 3 件黄铁矿矿石样品; 选取赋矿上泥盆统地层的 2 个灰岩样品和 1 个白云岩样品、4 个诸广山燕山一期花岗岩样品、5 个燕山四期花岗岩样品、4 个凡口矿区中基性脉岩样品和 3 个杨柳塘矿区中基性脉岩样品来进行稀土元素组成测试分析。

燕山一期和四期花岗岩共 11 个样品的稀土元素

组成测试分析由核工业二三零研究所分析测试中心完成, 具体过程为: 首先称取 40 mg 样品碾磨至粒径为 74 μm , 两次加入 1 mL HF 和 0.3 mL(1:1) HNO_3 并在 150 $^\circ\text{C}$ 电热板上反复蒸至近干, 然后两次加入 2 mL(1:1)的 HNO_3 浸出、于 150 $^\circ\text{C}$ 电热板上蒸至近干、浸出, 确保样品全溶。制备的溶液最后依据 DZ/T0223—2001 方法通则用电感耦合等离子质谱(ICP-MS) 进行测定, 分析结果见表 1。

黄铁矿矿石、铅锌黄铁矿矿石、中基性脉岩、赋矿地层白云岩共 22 个样品的稀土元素组成测试由广州澳实分析检测集团—澳实矿物实验室完成, 具体过程为: 首先将粉碎至粒径小于 74 μm 的样品进行定量处理, 将制备的定量样品加入 LiBO_2 溶剂中, 混合均匀, 然后在 1 000 $^\circ\text{C}$ 以上的熔炉中熔化。溶液冷却后, 用硝酸定容, 最后在等离子体质谱仪上采用 ME-MS81 对稀土元素含量进行分析检测, 其分析结果见表 1~3。

表 1 曲仁盆地北缘赋矿围岩及矿区周边侵入岩体的稀土元素测试结果

Table 1 REE contents of ore-bearing wall rock and granitic intrusive rocks in northern margin of Quren basin

样品 编号	样品描述	$w/10^{-6}$														
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
BK	燕山一期粗粒黑云母碱长花岗岩	2.5	4.5	0.81	3.3	2.11	0.02	2.14	0.60	3.50	0.48	1.60	0.44	4.76	0.89	23.8
MK	燕山一期中粒黑云母碱长花岗岩	5.8	13.3	1.74	6.5	2.91	0.05	2.22	0.53	2.96	0.47	1.44	0.30	2.36	0.41	14.5
SK-1	燕山一期细粒黑云母碱长花岗岩	10.5	37.0	4.66	18.5	7.24	0.03	4.29	0.78	3.93	0.56	1.82	0.44	4.05	0.69	21.4
SK-2	燕山一期细粒黑云母碱长花岗岩	2.9	5.0	1.08	4.4	2.08	0.02	1.45	0.30	1.46	0.23	0.797	0.19	1.74	0.32	9.65
D-4		48.0	94.3	10.80	38.8	8.07	0.66	6.90	1.17	6.56	1.22	3.45	0.55	3.46	0.53	34.7
D-5		34.6	68.4	7.870	28.5	6.03	0.54	4.94	0.79	4.17	0.70	1.91	0.28	1.89	0.29	19.6
U-2	燕山四期未蚀变的 黑云母二长花岗岩	54.5	106.0	12.40	44.8	9.59	0.63	8.09	1.35	7.33	1.24	3.70	0.58	3.52	0.58	38.1
U-3		65.4	128.0	15.00	54.6	11.3	0.59	9.33	1.62	8.67	1.53	4.39	0.70	4.52	0.70	45.0
D-6		46.3	91.4	10.50	38.4	8.75	0.63	7.43	1.35	7.91	1.46	4.43	0.69	4.5	0.72	43.3
U-1	燕山四期钾长石化	31.7	65.1	7.27	27.6	6.39	0.48	5.83	1.16	7.03	1.27	3.88	0.65	4.26	0.68	37.2
D-7	黑云母二长花岗岩	42.7	83.3	9.72	34.9	7.52	0.55	6.83	1.21	6.76	1.18	3.31	0.54	3.22	0.50	34
200/FK2		21.7	44.7	5.62	23.1	5.37	1.58	5.50	0.84	4.94	0.98	2.69	0.39	2.42	0.38	26.3
203/FK2	凡口矿体附近的中基性脉岩	28.3	45.4	5.20	20.2	4.29	1.00	4.13	0.58	3.14	0.65	1.70	0.25	1.53	0.24	19.9
J-1/FK		17.3	36.4	4.73	19.7	4.49	1.40	4.62	0.75	4.15	0.85	2.41	0.34	2.18	0.35	22.4
J-2/FK		17.4	35.9	4.69	19.1	4.33	1.56	4.58	0.69	3.99	0.82	2.26	0.32	2.01	0.31	22.0
Ylt-01	杨柳塘矿区赋矿层灰岩	11.6	25.7	3.57	16.3	4.64	1.61	5.50	0.89	5.19	1.04	2.79	0.40	2.47	0.37	27.4
Ylt-02	杨柳塘矿区中基性脉岩	12.2	26.7	3.66	16.8	4.84	1.73	5.79	0.98	5.72	1.17	3.16	0.46	2.85	0.44	30.6
Ylt-03		13.6	28.6	3.89	17.2	4.71	1.44	5.34	0.86	5.12	0.97	2.68	0.37	2.25	0.33	25.7
201/FK1	凡口矿区赋矿地层白云岩	0.5	0.5	0.08	0.3	0.08	0.03	0.11	0.02	0.10	0.03	0.08	0.01	0.07	0.01	1.1
Zk78/FK		0.7	0.9	0.14	0.6	0.13	0.04	0.16	0.02	0.16	0.03	0.10	0.01	0.07	0.01	1.6
D3	凡口赋矿上泥盆统地层灰岩	7.9	14.4	1.68	7.2	1.82	0.50	1.71	<0.3	1.26	0.26	0.54	<0.1	0.58	<0.1	

BK~D-7 样品的测试单位: 核工业二三零研究所分析测试中心, 检测方法: DZ/T0223—2001, 时间: 2010.1.14; 201/FK1~ZK78/FK 样品数据来源于张术根等 2001 资料; D3 样品测试数据来源于崇文等 1986 年资料; 其他样品的测试单位: 澳实分析检测(广州)有限公司, ME-MS81 熔融法电感耦合等离子体质谱测定, 测试时间: 2011 年 10 月。

表 2 曲仁盆地北缘黄铁矿矿石稀土元素分析结果

Table 2 REE contents of pyrite ores in northern margin of Quren basin

样品 编号	采样 地段	样品描述	w/10 ⁻⁶														
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
FK-1		-200 m 顶壶天群块状黄铁矿矿石	1.3	3.0	0.37	1.2	0.19	0.08	0.12	0.01	0.06	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.5
FK-2	凡口	金星岭-280 m 块状黄铁矿矿石	0.9	2.0	0.27	1.0	0.23	0.07	0.24	0.03	0.2	0.03	0.09	0.01	0.05	0.01	1.0
FK-3		狮岭南-360 m 块状黄铁矿矿石	3.1	5.2	0.52	1.7	0.31	0.13	0.19	0.03	0.17	0.03	0.05	0.01	0.04	0.01	0.8
Ylt07	杨柳塘	块状黄铁矿矿石	2.5	4.0	0.45	1.5	0.37	0.08	0.23	0.04	0.23	0.03	0.13	0.01	0.13	0.01	1.0
Lc01		脉状黄铁矿矿石	3.4	6.1	0.78	2.7	0.57	0.13	0.55	0.09	0.49	0.11	0.3	0.04	0.26	0.04	2.7
Lc03	罗村	条带状细粒黄铁矿矿石	4.2	6.1	0.7	2.4	0.37	0.1	0.39	0.05	0.25	0.05	0.11	0.01	0.07	0.01	1.3
Lc06		含粗晶黄铁矿的细晶黄铁矿矿石	2.9	3.9	0.41	1.5	0.22	0.06	0.17	0.03	0.19	0.04	0.11	0.01	0.07	0.01	1.0

测试单位: 澳实分析检测(广州)有限公司, ME-MS81 熔融法电感耦合等离子体质谱测定; 测试时间: 2011 年 10 月。

表 3 曲仁盆地北缘铅锌黄铁矿矿石稀土元素测试结果

Table 3 REE contents of lead-zinc pyrite ores in northern margin of Quren basin

样品 编号	采样 地段	样品描述	w/10 ⁻⁶														
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
FK-4		凡口块状铅锌黄铁矿矿石	0.9	1.4	0.18	0.6	0.13	0.09	0.15	0.01	0.09	0.01	0.04	0.01	0.03	0.01	0.5
FK-5	凡口	凡口块状铅锌黄铁矿矿石	2.9	3.9	0.40	1.5	0.35	0.13	0.35	0.05	0.43	0.09	0.28	0.04	0.31	0.06	2.2
FK-6		凡口块状铅锌黄铁矿矿石	1.1	1.4	0.14	0.5	0.03	0.03	0.06	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.5
Ylt08		条纹状细晶铅锌黄铁矿矿石	0.7	1.6	0.25	1.1	0.24	0.08	0.21	0.03	0.15	0.04	0.13	0.01	0.03	0.01	1.0
Ylt09	杨柳塘	块状细晶铅锌黄铁矿矿石	0.5	0.7	0.09	0.4	0.05	0.04	0.07	0.01	0.08	0.02	0.06	0.01	0.03	0.01	0.5
Ylt10		块状细晶闪锌黄铁矿矿石	0.5	0.6	0.08	0.3	0.07	0.03	0.06	0.01	0.07	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.5

测试单位: 澳实分析检测(广州)有限公司, ME-MS81 熔融法电感耦合等离子体质谱测定; 测试时间: 2011 年 10 月。

3 稀土元素特征

3.1 稀土元素配分模式

3.1.1 以球粒陨石为标准化的矿石稀土元素配分模式

矿物稀土元素配分模式是对成矿流体稀土元素组成特征的直接反映^[17-18]。故采集研究区块状、条纹状黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石进行稀土元素球粒陨石标准化配分模式分析(见图 2~3)。由图 2~3 可知, 黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石稀土元素球粒陨石标准化配分模式总体上均为轻稀土富集、重稀土亏损的右倾型。与黄铁矿矿石相比, 大部分铅锌黄铁矿矿石的重稀土段曲线右倾程度明显较低, 甚至左倾, 但少数铅锌黄铁矿矿石在轻稀土段或重稀土段的特征与黄铁矿矿石相似, 说明这两类矿石对应的成矿流体发生了不同的稀土地球化学作用, 但也存在一定物源关联性。

3.1.2 以不同地质体标准化的矿石稀土元素配分模式

分别以研究区赋矿地层白云岩、灰岩以及与矿化有关的燕山期岩浆岩体样品的稀土元素含量为标准,

计算并绘制黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石的稀土元素配分模式(见图 4~8)。

以赋矿地层白云岩样品进行标准化配分时(见图 4), 未明显改变两类矿石的球粒陨石标准化模式, 表明白云岩化未对铅锌成矿作用产生明显影响或贡献。当以赋矿围岩灰岩为标准进行配分时(见图 5), 明显改

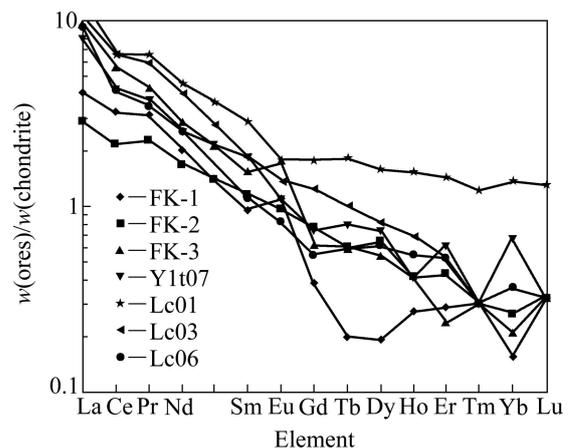


图 2 黄铁矿矿石样品/球粒陨石稀土元素标准化模式图
Fig. 2 Normalized REE patterns of pyrite ores/chondrite

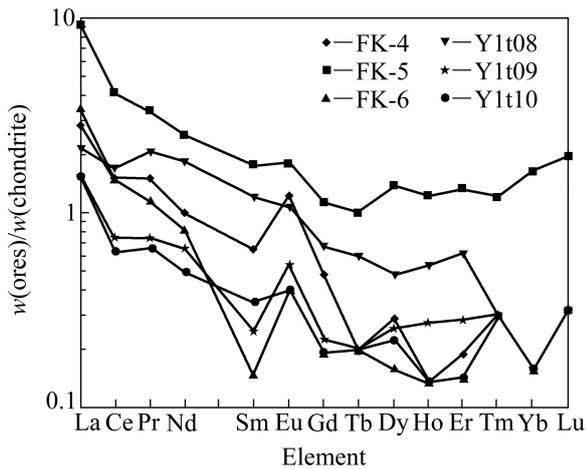


图3 铅锌黄铁矿矿石样品/球粒陨石稀土元素标准化模式图

Fig. 3 Normalized REE patterns of lead-zinc pyrite ores/chondrite

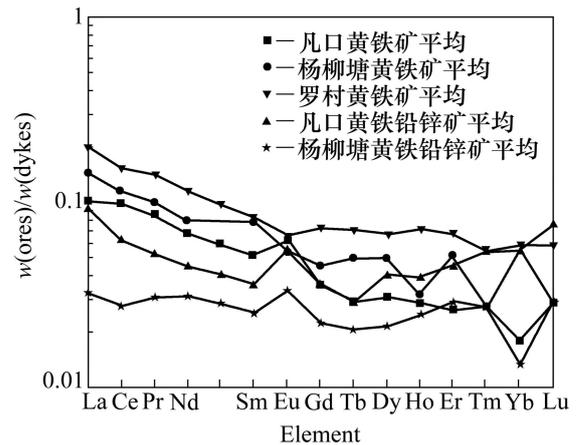


图6 矿石样品/中基性脉岩稀土元素标准化模式图

Fig. 6 Normalized REE patterns of ores/intermediate-basic dykes

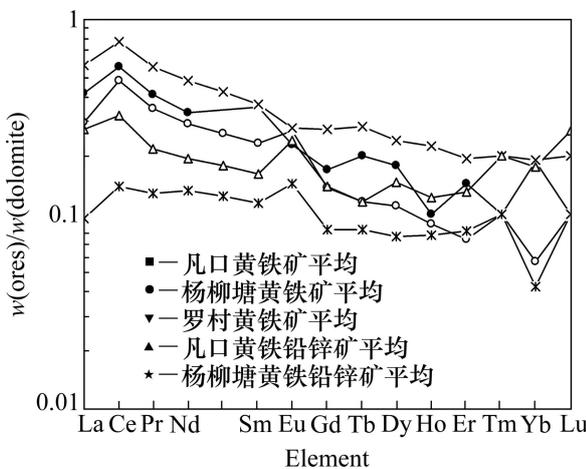


图4 矿石样品/白云石稀土元素标准化模式图

Fig. 4 Normalized REE patterns of ores/dolomite

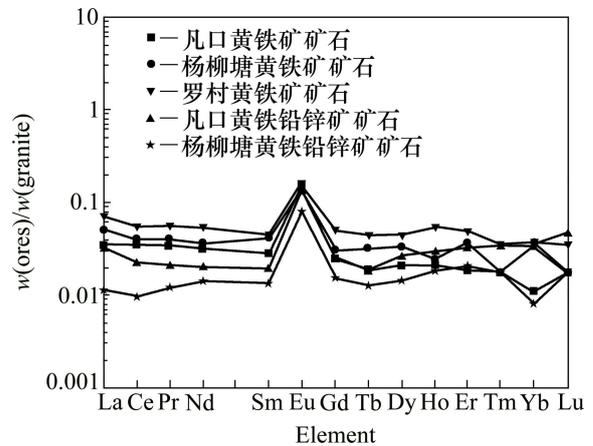


图7 矿石样品/燕山一期花岗岩稀土元素标准化模式图

Fig. 7 Normalized REE patterns of ores/early Yanshanian granite

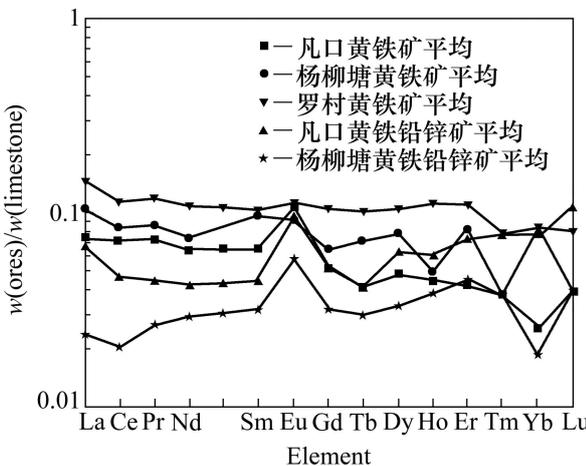


图5 矿石样品/赋矿围岩灰岩稀土元素标准化模式图

Fig. 5 Normalized REE patterns of ores/host strata limestone

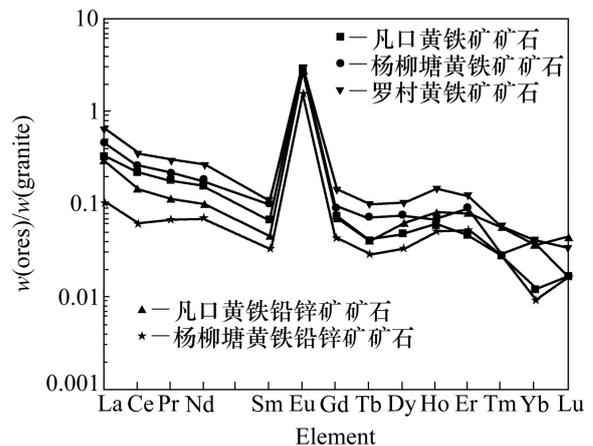


图8 矿石样品/燕山四期花岗岩稀土元素标准化模式图

Fig. 8 Normalized REE patterns of ores/late Yanshanian granite

变了两类矿石的球粒陨石标准化模式,它们的轻稀土段曲线平坦化且有轻微左倾趋势,重稀土段配分曲线明显波动,推断黄铁矿矿化和铅锌矿化过程中均有赋矿围岩灰岩的物质成分加入。以矿区中基性脉岩为标准化配分时(见图6),矿石轻稀土段配分曲线变化不明显,重稀土段配分曲线右倾程度明显降低,近乎平坦,表明中基性岩浆可能侵入至碳酸盐岩层时发生了晚期铅锌热液成矿作用。以燕山一期花岗岩为标准化配分时(见图7),矿石稀土配分曲线均平坦化,表明燕山一期花岗质岩浆热液热能以及其含的金属成矿物质可能参与了燕山早期铅锌成矿作用。以燕山四期花岗岩为标准化配分时(见图8),矿石稀土配分曲线均未明显改变其球粒陨石标准化曲线模式,表明燕山四期花岗质岩浆热液没有参与成矿作用。

由此可见,大部分矿石样品与赋矿围岩灰岩、燕山一期花岗岩体、中基性脉岩地质体的对应关系都不完全一致,说明参与铅锌成矿的物质具有多源性,不单从赋矿地层“就地取材”,燕山早期岩浆岩也只提供了部分成矿物质,成矿物质主要来源还应包括基底碎屑岩层。

3.2 稀土元素组成及相关参数特征

所选取样品中黄铁矿矿石的稀土元素总量(ΣREE)为 $15.56 \times 10^{-6} \sim 5.13 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值为 $20.68 \sim 6.77$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 $46.02 \sim 7.76$, δEu 值 $1.65 \sim 0.77$, δCe 为 $0.66 \sim 0.89$; 铅锌黄铁矿矿石 ΣREE 为 $10.79 \times 10^{-6} \sim 1.81 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 为 $15.24 \sim 5.7$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值为 $21.77 \sim 5.55$, δEu 值为 $2.39 \sim 1.17$, δCe 为 $0.57 \sim 0.80$ 。可见黄铁矿矿石的稀土元素总量和轻重稀土元素的分馏程度均高于铅锌黄铁矿矿石的,铅锌矿床部分黄铁矿矿石的稀土分馏程度较黄铁矿矿床的要强。铅锌黄铁矿矿石和铅锌矿床的黄铁矿矿石中的 Eu 呈正异常,黄铁矿矿床的黄铁矿矿石中的 Eu 呈低负异常, Ce 的负异常程度则相似。故从黄铁矿矿化过程到铅锌矿化过程,在还原成矿环境下含矿热液的酸碱性发生轻微变化,推测有新的偏酸性含矿热液参与铅锌成矿作用。

矿区赋矿地层灰岩 ΣREE 为 38.41 , LREE/HREE 为 6.92 , δEu 为 0.93 , δCe 为 0.99 ; 白云岩 ΣREE 为 $1.92 \sim 3.07$, LREE/HREE 为 $3.47 \sim 4.48$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $4.24 \sim 5.94$, δEu 为 $1.09 \sim 0.94$, δCe 为 $0.48 \sim 0.57$; 中基性脉岩 ΣREE 为 $120.21 \times 10^{-6} \sim 82.07 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 为 $8.54 \sim 3.21$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $10.98 \sim 2.54$, δEu 为 $1.17 \sim 0.79$; 燕山一期花岗岩体 ΣREE 为 $180.51 \times 10^{-6} \sim 351.36 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 为 $5.88 \sim 9.75$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $6.11 \sim 10.87$, δEu

值为 $0.19 \sim 0.32$; 燕山四期花岗岩体 ΣREE 为 $31.62 \times 10^{-6} \sim 115.9 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 为 $0.92 \sim 4.7$, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 为 $0.31 \sim 1.54$, δEu 值为 $0.02 \sim 0.06$ 。

将上述数据与前人对粤北区域地层(寒武系、泥盆系、石炭系)稀土元素研究相结合,可知就 ΣREE 来说,燕山期侵入岩最高,其次是区域寒武系地层、区域泥盆系、石炭系地层、赋矿地层灰岩、黄铁矿矿石,最低为铅锌黄铁矿矿石。且在热液通道中形成的矿石的 ΣREE 比层状矿体高一倍,因为深部寒武系碎屑岩层流体和酸性岩浆热液中 ΣREE 高于海西期沉积盖层中流体数倍^[19-20],说明深部含矿热液通过导矿断裂通道上移后再向旁侧层间滑动构造带、低次序断裂构造传输过程中,由于成矿构造热事件或岩浆热事件引发了稀土元素活化迁移,或矿石本身对稀土元素有稀释作用,导致矿石稀土元素总量逐渐降低^[21]。

Eu 的波动程度在燕山期花岗岩和区域寒武系地层中均呈高负异常,在赋矿灰岩、白云岩中呈轻微异常,在黄铁矿矿石、中基性脉岩中呈弱的正异常,在铅锌黄铁矿矿石中呈正异常,这表明黄铁矿矿石与赋矿灰岩属于相同的稀土元素体系。盆地深部的基底碎屑岩层和燕山一期花岗岩体中流体与赋矿碳酸盐岩层属于不同的稀土元素体系,当它们在有利层位相遇结合并发生铅锌矿化时,稀土元素作用过程也随之发生变化;中基性脉岩来自地壳深部,且岩浆侵入过程中没有产生明显的长石的分异,成岩之后出现较弱的热蚀变作用或部分参与晚期铅锌热液成矿。

在轻重稀土分馏程度上,赋矿灰岩、白云岩、中基性脉岩和燕山一期岩体均稍低于矿石,区域寒武系地层与铅锌黄铁矿矿石相当,说明盆地基底寒武系地层与铅锌矿化作用的物源关系最为紧密,其次是赋矿地层灰岩、燕山一期花岗质岩浆和燕山中晚期中基性岩浆。

3.3 稀土元素 Q 型聚类分析

将矿区黄铁矿矿石、灰岩和白云岩样品稀土元素组成含量进行 Q 型聚类分析(见图9)。

样品 Cl01 、 Cl06 、 FK-2 和 Ylt07 都是以第二世代黄铁矿为组成主体的黄铁矿矿石; FK-2 采样处见第一世代闪锌矿以细脉状、第二世代闪锌矿以浸染状分布于黄铁矿中; FK-3 除第二世代黄铁矿外还含少量第三世代黄铁矿,其采样处见第一世代闪锌矿脉状分布于黄铁矿中; Cl03 以第一和第二世代黄铁矿为主; FK-1 以第三、第四世代黄铁矿为主体,采样于凡口矿区壶天群地层,黄铁矿与脉状分布的第二、第三世代闪锌矿相伴。图9显示: Cl01 、 Cl06 、 FK-2 和 Ylt07 与赋

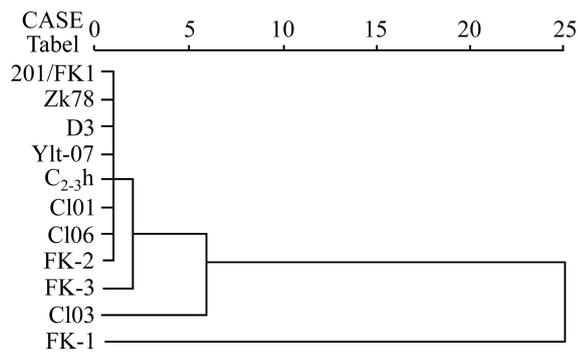


图9 黄铁矿矿石和地层灰岩、白云岩样品的稀土元素组成 Q 型聚类分析

Fig. 9 Q-mode hierarchical cluster analysis of REE in pyrite ores, dolomites and limestones

矿地层灰岩和白云岩样品为一大类; FK-3 与前一大类中高度相关后与 Cl03 中度相关, FK-1 跟其他样品最为疏远, 反映第二和第三世代黄铁矿之间差异较小, 而第一、第四世代黄铁矿与第二、第三世代黄铁矿差异明显, 表明沉积相第一世代黄铁矿的稀土元素组成明显区别于热液成矿期其他世代黄铁矿; 第二、第三世代黄铁矿可能在同一个成矿富集机制下形成, 但可能对应成矿温度、压力等成矿条件存在差异, 其在稀土元素的地球化学行为上有所体现; 第四世代黄铁矿形成过程中可能存在新的成矿物质(流体)参与或成矿动力环境发生了变化, 干扰了稀土元素在矿石中的地球化学行为, 故与同为热液期的第二、三代黄铁矿存在差异。

将黄铁矿矿石、铅锌黄铁矿矿石样品的稀土元素组成进行 Q 型聚类分析(见图 10), 结果显示: 图中呈现两个簇群, 第一个是以铅锌黄铁矿矿石为主的簇群,

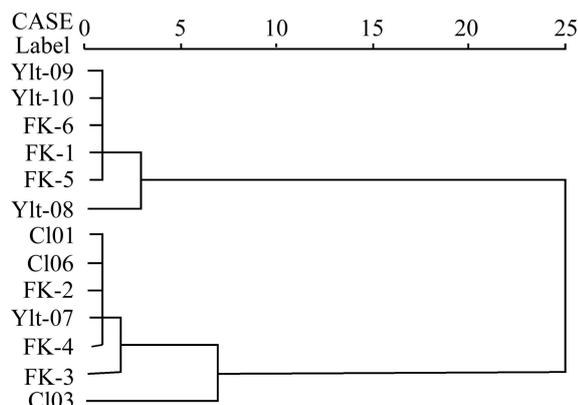


图 10 不同矿区黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石样品的稀土元素含量及相关参数 Q 型聚类分析

Fig. 10 Q-mode hierarchical cluster analysis of REE content and related parameters in pyrite ores and lead-zinc pyrite ores

第二个是以黄铁矿矿石为主的簇群, 可见明显存在黄铁矿成矿和铅锌成矿两个成矿过程。其中 FK-1 黄铁矿矿石样品被归入第一个簇群, FK-4 铅锌黄铁矿矿石样品被归入第二个簇群, 说明铅锌成矿对黄铁矿矿石具有一定的继承和改造作用。

将黄铁矿矿石、铅锌黄铁矿矿石及部分燕山一期花岗岩、燕山四期花岗岩、燕山晚期中基性脉岩的稀土元素组成进行 Q 型聚类分析(见图 11)。

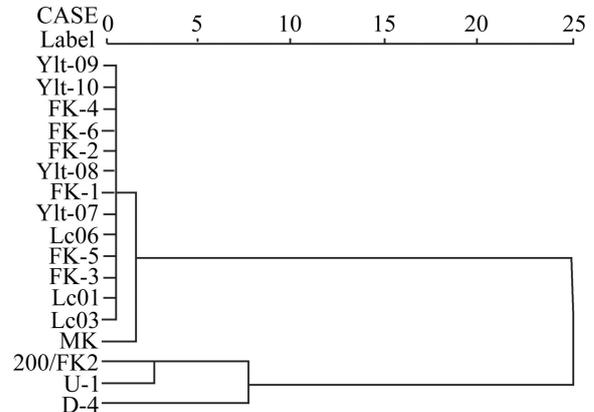


图 11 不同矿区矿石和部分岩石样品的稀土元素组成 Q 型聚类分析

Fig. 11 Q-mode hierarchical cluster analysis of REE in different ores and part of rocks

结果显示: 分为两个簇群, 第一个簇群中黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石与燕山一期中粒黑云母碱长花岗岩样品呈高度聚类, 第二个簇群中燕山四期钾化黑云母二长花岗岩样品与燕山晚期中基性脉岩呈高度聚类后再与燕山四期未蚀变的黑云母二长花岗岩中高度聚类。可见燕山一期花岗质岩浆热液参与了燕山早期热液成矿作用, 而燕山晚期的花岗质岩浆活动和基性岩浆活动对成矿作用不明显。

4 研究成果讨论

研究区黄铁矿矿石、铅锌黄铁矿矿石和与矿化相关地质体的稀土元素地球化学特征研究结果包括:

- 1) 两类矿石稀土元素球粒陨石标准化配分模式均为右倾型, 少数铅锌黄铁矿矿石在轻稀土段或重稀土段的特征与黄铁矿矿石相似, 但大部分铅锌黄铁矿矿石的重稀土段曲线相对黄铁矿矿石平坦些;
- 2) Eu 在铅锌黄铁矿矿石和铅锌矿床的黄铁矿矿石中呈正异常, 而在黄铁矿矿床的黄铁矿矿石中呈低负异常, Ce 则相对较稳定;
- 3) 黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石样品稀土

元素含量及相关参数 Q 型聚类后成独立两大类。这些结果很好地证明了研究区铅锌硫化物矿床存在两期硫化物成矿作用,黄铁矿成矿期早于铅锌矿成矿期,黄铁矿矿化作用为铅锌矿化作用提供了部分成矿物质,并使受到铅锌成矿热液叠加改造作用的黄铁矿中稀土元素迁移活动加强。

此次研究结果还包括:1) 黄铁矿矿石和铅锌黄铁矿矿石与其他与矿化有关地质体的稀土元素含量标准化的配分模式的对应关系均不完全一致;2) 矿石的轻重稀土分馏程度和赋矿地层灰岩、白云岩、中基性脉岩和燕山一期岩体的都较为相似,但燕山四期岩体的明显低于矿石的;3) 在黄铁矿矿石和地层灰岩、白云岩样品的稀土元素组成 Q 型聚类分析结果中,以第二、三代为组成主体的黄铁矿矿石与赋矿地层灰岩物源关系最为紧密,第四世代黄铁矿与地层关系最为疏远;4) 在矿石与燕山期岩体 Q 型聚类分析结果中,两类矿石归为一类后与燕山一期花岗岩关系紧密,而与燕山四期岩体疏远。其中 FK-1(含有第四世代黄铁矿的矿石)与铅锌黄铁矿矿石归为一类,FK4(铅锌黄铁矿矿石)与黄铁矿矿石归为一类。这些结果说明除燕山四期花岗岩体外,赋矿地层灰岩、燕山一期花岗质岩体和燕山晚期中基性脉岩均与铅锌矿化和黄铁矿矿化存在物源关系,第四世代黄铁矿、第三世代闪锌矿属于铅锌成矿晚期产物。

5 结论

综合各项研究结果和分析讨论,认为通过矿石和其他与矿化相关地质体的稀土元素测试、分析研究,可以很好了解曲仁盆地北缘铅锌硫化物矿床的成矿演化过程、不同成矿阶段对应的成矿物质来源,也更加明确凡口式铅锌硫化物矿床成因。

1) 铅锌硫化物矿床主要经历了印支期黄铁矿热液成矿作用和燕山早期热液成矿作用。铅锌硫化物矿床的黄铁矿矿石因受到铅锌含矿热液的叠加、改造作用,铅锌黄铁矿矿石明显继承了黄铁矿矿石的稀土元素地球化学特征,但因其稀土元素迁移活度得到增强,故稀土分馏程度较黄铁矿矿床的要强。

2) 研究区凡口式铅锌硫化物成矿作用与赋矿地层的沉积作用没有明显的直接联系,属于两个不同的稀土地球化学作用系统,硫化物成矿富集作用是在中偏碱性弱还原环境中完成的。

3) 铅锌成矿金属物质具有多种来源,且每个来源提供的物质比例不同,赋矿的碳酸盐岩含水层、燕山

早期岩浆岩提供了部分成矿物质,但主要的成矿物质应来自深部基底碎屑岩含水层,中基性脉岩只是在燕山中晚期对铅锌主矿体进行了局部轻微改造,故与燕山四期花岗岩体一样,未对铅锌主成矿期提供成矿物质。

4) 由来自盆地深部的基底碎屑岩含水层流体和壳源重熔型花岗质岩浆组成的混合铅锌含矿热液,沿先期北东向和北西向断裂构造通道能够向上运移直到碳酸盐岩赋矿层的黄铁矿赋矿层、层间滑动构造带才开始卸载、富集成矿物质并最终完成铅锌成矿。

REFERENCES

- [1] 吴健民,张声炎.论广东凡口铅锌矿床成矿作用及双源卤水成矿模式讨论[J].矿产与地质,1987,1(1):46-55.
WU Jian-min, ZHANG Sheng-yan. Discussion on mineralization and double-source brine metallogenic model of Fangkou Pb-Zn deposit, Guangdong [J]. Mineral Resources and Geology, 1987, 1(4): 46-55.
- [2] 陈学明,邓军,沈崇辉,兰景志.凡口超大型铅锌矿床成矿流体的物理特征和地球化学特征[J].地球科学-中国地质大学学报,2000,25(4):438-442.
CHEN Xue-ming, DENG Jun, CHEN Cong-hui, LAN Jing-zhi. Geophysical and geochemical features of ore-forming fluid in Fankou super-large lead-zinc deposit[J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 2000, 25(4): 438-442.
- [3] 陈学明,邓军,翟裕生.凡口铅锌矿床海底热泉喷溢成矿的物理化学环境[J].矿床地质,1998,17(3):240-246.
CHEN Xue-ming, DENG Jun, ZHAI Yu-sheng. The physical and chemical environment of the Fankou lead-zinc deposit formed by submarine hot-springs[J]. Mineral Deposits, 1998, 17(3): 240-246.
- [4] 陈学明,邓军,翟裕生.凡口铅锌矿床地球化学特征及成矿作用分析[J].地质地球化学,1999,27(1):6-14.
CHEN Xue-ming, DENG Jun, ZHAI Yu-sheng. Geological and geochemical characteristics of Fankou Pb-Zn deposits and its metallogenic analysis[J]. Geology Geochemistry, 1999, 27(1): 6-14.
- [5] 赖应箴.沉积物演化与某些层控矿床的形成[J].矿床地质,1988,7(1):42-53.
LAN Ying-jian. The evolution of sedimentary materials and the formation of certain sorts of stratabound deposits[J]. Mineral Deposits, 1988, 7(1): 42-53.
- [6] 王力,彭省临,龙永珍,舒广龙.广东凡口铅锌矿多成因成矿作用[J].桂林工学院学报,2003,23(2):149-152.
WANG Li, PENG Shen-lin, LONG Yong-zhen, SHU Guang-long. Polygenetic compound mineralization of Fankou Pb-Zn ore deposit, Guangdong[J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2003, 23(2): 149-152.

- [7] 张术根, 姚翠霞, 杨汉壮, 袁桂强. 粤北凡口式铅锌硫化物矿床关键成矿控制系统及成矿预测研究[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2013: 56-72.
ZHANG Shu-gen, YAO Cui-xia, YANG Han-zhuang, YUAN Gui-qiang. Key metallogenic control system and metallogenic prediction research on Fankou type lead-zinc sulfide ore deposits in northern Guangdong district[M]. Changsha: Central South University Press, 2013: 56-72.
- [8] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 98-111.
WANG Zhong-gang, YU Xur-yuan, ZHAO Zhen-hua. Rare earth element geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1989: 98-111.
- [9] 曹纪虎, 向世红, 薛春纪, 张旭, 李永峰, 李丙奇, 程文厚. 豫西南周庄铅锌银矿床地质和成矿流体地球化学[J]. 地学前缘, 2011, 18(5): 159-171.
CAO Ji-hu, XIANG Shi-hong, XUE Chun-ji, ZHANG Xu, LI Yong-feng, LI Bing-qi, CHENG Wen-hou. Ore geology and ore-forming fluid geochemistry of Zhouzhuang Ag-Pb-Zn deposit, southwestern Henan Province[J]. Earth Science Frontiers, 2011, 18(5): 159-171.
- [10] 汪礼明. 广东凡口超大型铅锌矿田成矿学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006: 65-72.
WANG Li-ming. Metallogeny of Fankou superlarge Pb-Zn ore field, Guangdong Province[D]. Changsha: Central South University, 2006: 65-72.
- [11] 李水林. 粤北曲江构造盆地北缘铅锌矿集中区成矿控制因素及找矿靶区选择[J]. 大众科技, 2007(1): 96-104.
LIN Shui-lin. Metallogenic controlling factors and prospecting target selection of lead-zinc ore concentration area in the northern margin of Qujiang Tectonic basin, northern Guangdong District[J]. Popular Science and Technology, 2007(1): 96-104.
- [12] 王增润, 陈子龙. 广东乐昌杨柳塘铅锌矿床成矿作用分析[J]. 中南矿冶学院学报, 1986, 17(6): 6-12.
WANG Zeng-run, CHEN Zi-long. Analysis of the mineralization of the lead-zinc ore deposits in Yangliutang, Lechang, Guangdong[J]. Journal of Central South Institute of Mining and Metallurgy, 1986, 17(6): 6-12.
- [13] 祝新友, 王京彬, 刘慎波. 广东凡口 MVT 铅锌矿床成矿年代—来自辉绿岩锆石 SHRIMP 定年证据[J]. 地质学报, 2013, 87(2): 167-177.
ZHU Xin-you, WANG Jing-bin, LIU Shen-bo. Metallogenic age of Mississippi Valley type Pb-Zn deposit in Fankou, Guangdong: Evidence from SHRIMP U-Pb zircon dating of diabase[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(2): 167-177.
- [14] 张术根, 周建普, 黄满湘, 樊钟衡. 广东凡口铅锌(银)矿床成矿流体来源研究[J]. 矿产与地质, 2002, 16(4): 199-202.
ZHANG Shu-gen, ZHOU Jian-pu, HUANG Man-xiang, FAN Zhong-heng. The origin of ore-forming fluid of Fankou Pb, Zn(Ag) deposit, Guangdong[J]. Mineral resources and geology, 2002, 16(4): 199-202.
- [15] 张术根, 丁存根, 李明高, 刘慎波. 凡口铅锌矿区闪锌矿的成因矿物学特征研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(4): 364-374.
ZHANG Shu-gen, DING Cun-gen, LI Ming-gao, LI Shen-bo. A study on some genetic mineralogical properties of sphalerite in the Fankou Pb-Zn ore district[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2009, 28(4): 364-374.
- [16] 张术根, 张木毅, 刘慎波. 凡口铅锌矿深、边部及外围成矿预测与找矿研究[R]. 长沙: 中南大学, 2009: 45-51.
ZHANG Shu-gen, ZHANG Mu-yi, LIU Shen-bo. The deep, peripheral edge metallogenic prediction and prospecting of Fankou Pb-Zn ore deposit[R]. Changsha: Central South University, 2009: 45-51.
- [17] BAU M, DULSKI P. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviors in fluorite-rich hydrothermal fluids[J]. Contrib Mineral Petrol, 1995, 119: 213-223.
- [18] HAAS J R, SHOCK E L, SASSAM D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59: 4329-4350.
- [19] MARK P, JEFF P R, SHEMIN G, GRANT G. Basin-scale hydrogeologic modeling[J]. Reviews of Geophysics, 1996, 34: 61-87.
- [20] CHI G X, XUE C J, LAI J Q. Sand injection and liquefaction structures in the Jingding Zn-Pb deposit, Yunnan, China: Indicators of an overpressured fluid system and implications for mineralization[J]. Economic Geology, 2007, 102: 739-753.
- [21] CHI G X, XUE C J, QING H R. Hydrodynamic analysis of clastic injection and hydraulic fracturing structures in the Jingding Zn-Pb deposit, Yunnan, China[J]. Geoscience Frontiers, 2012, 3(1): 73-84.

(编辑 何学锋)