



湘西花垣铅锌矿田方解石 REE 元素和 Sr 同位素地球化学

隗含涛^{1,2}, 邵拥军^{1,2}, 叶周³, 熊伊曲^{1,2}, 周皓迪^{1,2}, 谢友良^{1,2}

- (1. 中南大学 有色金属成矿预测与地质环境监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;
3. 湖南省地质博物馆, 长沙 410004)

摘 要: 湘西花垣铅锌矿田随着杨家寨、大脑坡及清水塘等一系列大型-超大型铅锌矿床的发现, 已经成为世界千万吨级铅锌矿田。通过矿脉切穿关系和不同的矿物共生组合, 将花垣矿田成矿过程分为 3 个阶段。对矿田内主成矿期方解石的 REE 及 Sr 同位素进行了研究, 并与含矿围岩及不同时代地层的 REE 和 Sr 同位素进行了对比。结果表明: 方解石稀土元素特征与地层具有相似性, 其中 I 阶段方解石 REE 含量较低, ΣREE 为 $1.73 \times 10^{-6} \sim 10.94 \times 10^{-6}$, 平均为 4.77×10^{-6} ; LREE/HREE 为 6.21~10.19, 平均为 7.96; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值 0.70935~0.71001, 平均为 0.709643。II 阶段方解石 REE 含量比 I 阶段高, ΣREE 为 $24.53 \times 10^{-6} \sim 67.88 \times 10^{-6}$, 平均为 46.71×10^{-6} ; LREE/HREE 为 6.21~10.19, 平均为 7.96; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.70923~0.70944, 平均为 0.709301, 比 I 阶段的低, 说明 I、II 阶段成矿流体存在差异。结合围岩及不同时代地层地球化学特征认为, I 阶段成矿流体主要为含矿层建造水, 混有深循环热卤水; II 阶段成矿流体主要为深循环热卤水, 混有大气降水, 从 I 阶段至 II 阶段成矿流体还原性增强。

关键词: 方解石; 稀土元素; 锶同位素; 成矿流体; 花垣铅锌矿田

文章编号: 1004-0609(2017)-11-2329-11

中图分类号: P597.2

文献标志码: A

湘西花垣铅锌矿田位于扬子陆块东南缘与雪峰(江南)造山带的过渡区, 湘西-鄂西成矿带的中部^[1], 具有规模大、品位低(Pb+Zn 约 3%)、易开采、易选冶等特征。矿田范围内已发现矿床(点)30 余处, 由北往南分布有杨家寨、大脑坡、芭茅寨、李梅、土地坪、老虎冲、长登坡、清水塘等矿床, 为千万吨级铅锌矿田, 得到了众多地质学者的广泛关注^[1-11]。虽然不同学者从矿田沉积相^[2]、成矿物质来源^[3-8]、矿床成因^[1, 3-5]、成矿规律^[5]及找矿标志^[9]等方面进行了诸多研究, 但对成矿流体来源的认识存在明显分歧。陈明辉等^[6]对比了解析石与灰岩的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ 值认为流体来自地层水; 刘文均等^[10]分析了矿石及脉石矿物的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 同位素, 投影点在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 同位素图解中与雨水线斜交, 反映成矿流体主要来源与建造水有关, 在后期有雨水渗入; 杨绍祥等^[11]将 8 件方解石样品的 δD 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值投影在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 图解中, 投影点主要落于变质水区, 小部分在原生岩浆水区, 认为成矿流体初始来

源主要是建造水, 有大气降水的加入, 并可能混入少量变质水。

已有研究表明, Sr 同位素对示踪流体来源及运移路径具有较好的指示意义^[12-13], 近年来热液方解石稀土元素也被广泛应用于成矿流体的研究^[14-17], 二者结合起来能够更加全面的示踪成矿流体来源, 探讨成矿流体性质及演化特征等。方解石是花垣矿田与成矿关系最为密切的脉石矿物, 其形成贯穿整个成矿过程。本文作者在对花垣铅锌矿田地质特征研究基础上, 通过研究方解石的 REE 及 Sr 同位素特征, 并与围岩及不同时代地层进行对比, 探讨了矿床成矿流体来源及演化过程, 有助于深入认识花垣铅锌矿田成矿机理。

1 成矿地质背景

花垣铅锌矿田位于上扬子地台东南缘的武陵山弱

基金项目: 中国地质调查局资助项目(12120114052201); 国家自然科学基金资助项目(41472302); 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室发展基金资助项目; 中南大学博士生自主探索创新资助项目(2015zzts069)

收稿日期: 2016-05-12; **修订日期:** 2017-08-10

通信作者: 邵拥军, 教授, 博士; 电话: 13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

变形带,地跨上扬子地块和江南地块。经历了武陵、雪峰-加里东、海西、印支-喜马拉雅4个构造运动,形成了一系列规模较大的褶皱和断裂^[9]。区域褶皱总体平缓,北部为燕山期桑植复向斜,南东部为加里东古丈复背斜,花垣铅锌矿田位于桑植复向斜与古丈复背斜之过渡带中的次级构造摩天岭背斜两翼。区域断裂以NEE向和NE向为主,有松桃-张家界深大断裂(花垣-张家界断裂带是其北段一部分)、保靖-铜仁-玉屏断裂带(又称为麻栗场断裂带)及松桃-水田断裂带等,控制了本区早寒武世清虚洞期以及整个下古生代的地层、岩相及矿床的产出^[4]。区内广泛分布元古界板溪群、震旦系、古生界寒武系、奥陶系、志留系、泥盆系地层,尤以下古生界最为发育,沉积厚度达4000余m,岩浆活动不发育。

花垣铅锌矿田主要位于茶洞-花垣-张家界深大断裂带与保靖-铜仁-玉屏(麻栗场)断裂带之间(图1),总体走向NNE。矿田内主要出露寒武系下统石牌组含钙质、粉砂质页岩,清虚洞组白云岩(上段)和灰岩(下段);寒武系中统高台组泥质白云岩;寒武系上统娄山关群砂屑白云岩及第四系。各地层除与第四系外,

均整合接触。其中清虚洞组灰岩可细分为4个亚段,由下至上泥质含量减少,钙质含量增加。第三亚段(C_2q^{1-3})为浅灰-灰色巨厚层状(或块状层)泥晶-细晶藻灰岩,为铅锌矿主要赋矿层位;第四亚段(C_2q^{1-4})为浅灰-灰色厚-巨厚层状亮晶、泥晶粒屑、鲕粒灰岩,为次要赋矿层位。矿田褶皱以NE向的摩天岭背斜为代表,核部出露板溪群与震旦系,两翼为寒武系各统(群)、组,岩层产状平缓,通常只有 $5^{\circ}\sim 12^{\circ}$ 。矿田断裂构造发育,以NE向断裂为主,次为NNE、NW、近SN向断裂,其中与成矿关系密切的断裂为NE向花垣-张家界断裂带(F_1)、两河-长乐断裂带(F_3)和NNE向麻栗场断裂带(F_2)(见图1)。

2 典型矿床地质特征

花垣铅锌矿田矿床(点)众多,矿体多为隐伏产出,主要呈层状,其次为脉状赋存于清虚洞组下段第三、第四亚段($C_2q^{1-(3+4)}$)厚层藻砂屑灰岩、鲕粒灰岩中。平面上,靠近花垣-张家界断裂的矿体中锌铅比值高,

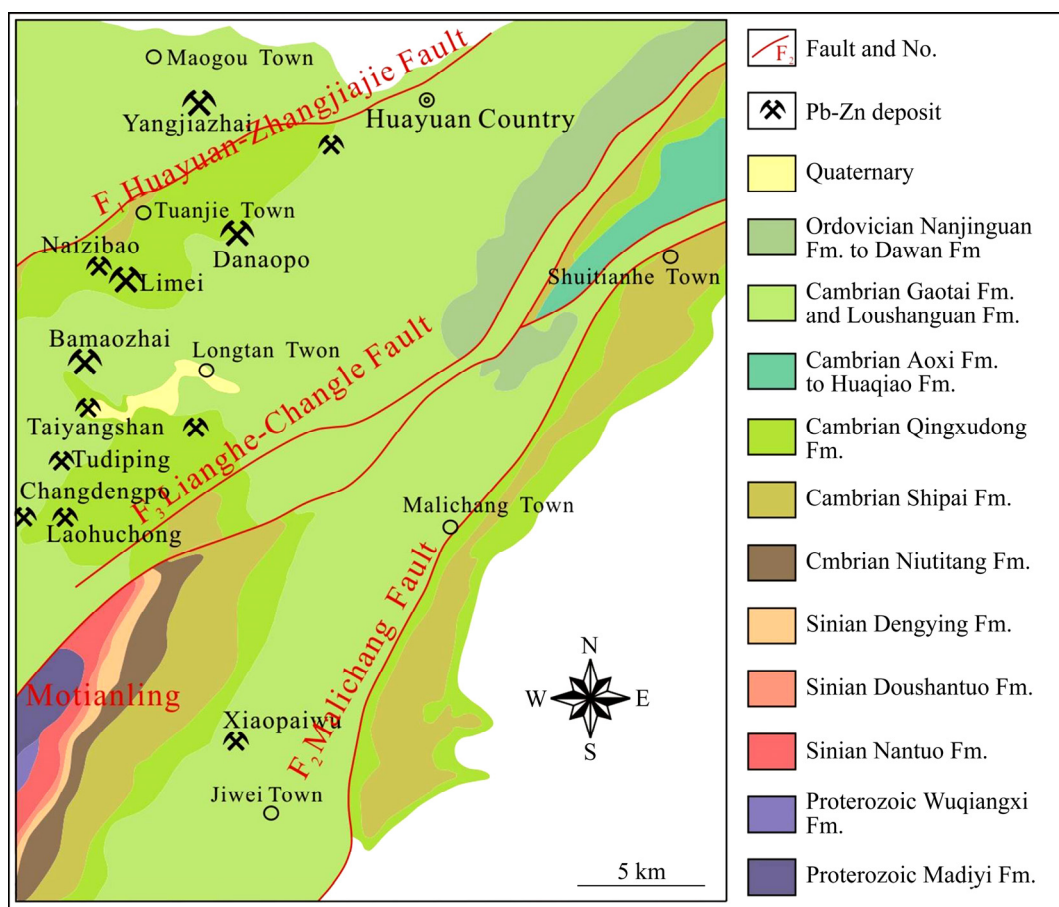


图1 花垣铅锌矿田地质简图

Fig. 1 Geological sketch map showing distribution of Pb-Zn ore deposits in Huayuan orefield, China

往南呈现降低趋势;垂向上,含矿层中上部铅含量高,下部铅含量较低。除铅、锌元素含量呈现一定变化趋势外,各矿床矿体、矿石及围岩蚀变等特征均具有明显相似性,现以土地坪矿床为例,介绍矿床的地质特征如下。土地坪矿床位于花垣铅锌矿田中部偏南,是目前矿田范围内开采规模最大的矿床。矿区出露地层主要为寒武系白云岩和灰岩,断裂不发育,褶皱有太阳山向斜及 NNE 向背斜,土地坪矿床位于二者复合部位。矿体按其形态和产状可分为两类:1) 层状矿体,与围岩产状近于一致,呈似层状、透镜状、囊状,倾角一般 $8^{\circ}\sim 15^{\circ}$,常具多层性,一般 4~7 层(见图 2),单层矿体厚度 1~5 m(见图 3(a)),长数十米,沿走向常有尖灭再现现象,此类矿体规模较大,但品位较低,Zn 品位(质量分数)平均为 3%,Pb 品位 0.1%~1.5%;2) 脉状矿体,既有形态规则的脉状(见图 3(b)),又有不规则的脉状和囊状,多沿规模相对较大的构造裂隙分布,走向 $30^{\circ}\sim 50^{\circ}$,近直立,宽 3~20 cm,局部膨大可达 50 cm,沿走向延伸长数米至数百米,常见膨大收缩或分枝复合现象,Pb+Zn 品位常大于 10%,最高可达 50%。矿区矿物组成简单,金属矿物主要为闪锌矿,其次为方铅矿,少量黄铁矿;非金属矿物以方解石为主,白云石次之,少量重晶石、萤石、炭质沥青等。矿石结构以自形-半自形粒状结构为主,次为交代、填隙、包含等结构(见图 3(g)~(i));矿石构造以花斑状(见图 3(c))、斑脉状构造为主(见图 3(e)),浸染状(见图 3(f))、细脉状、块状、角砾状、条带状等构造次

之,偶见有环带状、球粒状及晶洞状构造。矿区围岩蚀变简单,以方解石化、白云石化为主,少量重晶石化、萤石化、褪色化等低温蚀变。

根据野外矿脉穿插关系以及矿物共生组合、矿石组构等特征,将花垣铅锌矿田成矿过程分为 3 个阶段(见图 3(c)~(f)):方解石-黄铁矿-白云石-闪锌矿阶段(I),方解石-黄铁矿-重晶石-萤石-闪锌矿-方铅矿阶段(II)及方解石-方铅矿阶段(III),成矿以 II 阶段为主,次为 I 阶段,III 阶段矿化最弱。I 阶段闪锌矿以浅黄色-黄褐色为主,以浸染状形式分布于方解石与灰岩接触部位(即花斑状构造),或与脉石矿物沿缝合线充填呈细脉状(见图 3(c));此阶段方解石多呈团斑状(多小于 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$)及不规则细脉状,解理发育程度一般。II 阶段闪锌矿颜色从浅黄色-黄褐色-深棕色均有,主要呈细脉状分布于灰岩与脉石矿物接触部位(即斑脉状构造),脉宽小于 1 cm,其次呈浸染状分布于脉石矿物边部或其中(见图 3(e));此阶段方解石以粗脉状、不规则脉状或团块状产出,菱面体节理发育。III 阶段生成闪锌矿较少,方解石含量也较低,且粒径细小,解理差(见图 3(f))。

3 样品采集及分析方法

本研究主要以 I、II 阶段方解石为研究对象。首先将矿石样品粉碎并过筛,粒度在 0.18~0.25 mm 之间,

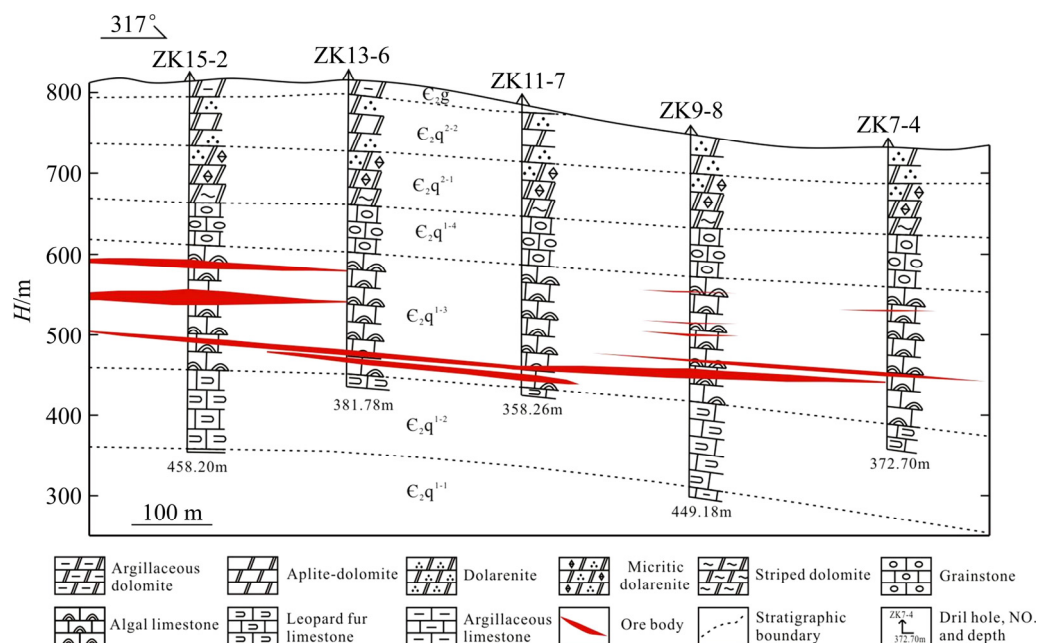


图 2 土地坪铅锌矿床 98 号线勘探线剖面图

Fig. 2 98th prospecting line profile map of Tudiping Pb-Zn deposit

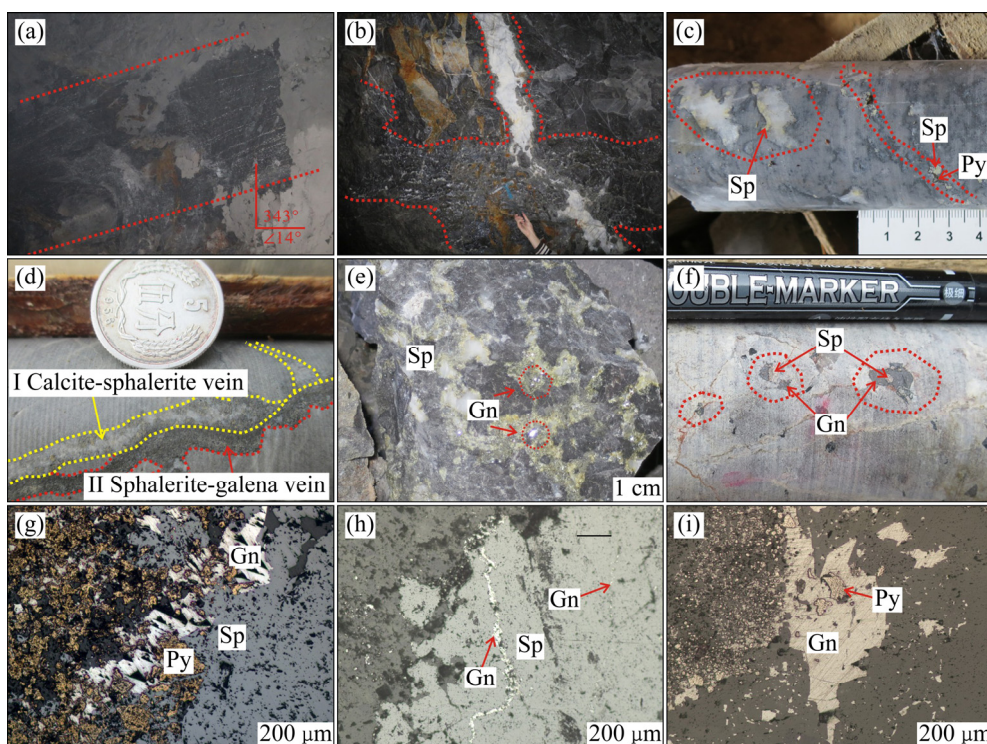


图3 花垣铅锌矿田矿体及矿石组构特征(Sp—闪锌矿, Gn—方铅矿, Py—黄铁矿): (a) 土地坪4采8-4工作面层状矿体; (b) 土地坪4采8-9工作面脉状矿体; (c) I阶段花斑状闪锌矿矿石; (d) II阶段闪锌矿-方铅矿脉切断I阶段方解石-闪锌矿脉; (e) II阶段斑脉状方铅矿闪锌矿矿石; (f) III阶段浸染状方铅矿矿石; (g) 方铅矿交代闪锌矿、黄铁矿(-); (h) 方铅矿细脉状充填于闪锌矿裂隙中(-); (i) 方铅矿包含黄铁矿(-)

Fig. 3 Characteristics of orebodies and ores from Huayuan Pb-Zn orefield (Sp—sphalerite, Gn—galena, Py—pyrite): (a) Stratiform orebodies from Stope 8-4 in Zone 4 of Tudiping; (b) Vein-type orebodies from Stope 8-9 in Zone 4 of Tudiping; (c) Sparry sphalerite ore(stage I); (d) Sphalerite-galena vein(stage II) crosscuts calcite-sphalerite vein(stage I); (e) Spar-vein galena-sphalerite ore; (f) Disseminated galena ore(stage III); (g) Sphalerite and pyrite replaced by galena (-); (h) Galena filling in cracks of sphalerite as veinlets (-); (i) Pyrite contained by galena (-)

清洗、干燥之后在双目镜下挑选方解石单矿物样品, 纯度达98%以上, 供REE及Sr同位素分析。REE分析在广州澳实矿物实验室完成, 采用硼酸锂熔融, 等离子质谱仪进行定量分析。Sr同位素分析在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。称取样品加入适量纯化的2.5 mol/L的HCl溶解, 将溶好的清液移入离心管, 放入离心机中离心, 再用石英交换柱进行Sr的分离和纯化。Sr同位素比值测定在MAT-261固体同位素质谱仪上完成, 国际标样NBS987的实测值为 0.710248 ± 0.000008 。

4 分析结果

4.1 稀土元素特征

方解石以及矿石和各时代地层的REE含量、相

关REE参数如表1和2所列, 球粒陨石标准化配分模式如图4所示。结果表明: I阶段方解石 Σ REE含量较低, 变化范围为 $1.73 \times 10^{-6} \sim 10.94 \times 10^{-6}$, 平均为 4.77×10^{-6} ; LREE/HREE介于6.21~10.19, 平均为7.96; Eu异常不明显(δ Eu为0.54~1.29), 弱的负Ce异常(δ Ce为0.61~1.05, 平均0.87)。II阶段方解石 Σ REE明显高于前者, 变化范围为 $24.53 \times 10^{-6} \sim 67.88 \times 10^{-6}$, 平均为 46.71×10^{-6} ; LREE/HREE介于11.19~19.85, 平均为16.62; Eu负异常明显(δ Eu为0.46~0.84, 平均为0.67), 弱的正Ce异常(δ Ce为1.05~1.09, 平均为1.07)。

不同成矿阶段方解石稀土配分模式均表现为轻稀土富集右倾型 $[(La/Yb)_N]$ 平均值分别为13.20和69.31(见图4(a)和(b)), 其中I阶段方解石稀土配分模式相对平坦, II阶段方解石稀土配分模式相对陡倾,

较前者更为富集轻稀土。两类方解石(La/Sm)_N 分别为 2.61~7.17(平均 4.29), 2.70~5.71(平均 4.22), 反映二者轻稀土分馏程度相当; (Gd/Yb)_N 分别为 1.65~2.90(平均 2.16), 4.39~14.97(平均 10.48), 说明 II 阶段方解石重稀土分馏程度相对较高。

方解石稀土含量和配分模式与矿石、容矿围岩及各时代地层均具有相似性(见表 1 和 2、图 4)。从稀土含量看, I 阶段方解石与矿石(不同阶段矿石稀土元素变化小, 未做区分)、容矿围岩(Є₂q¹⁻⁴、Є₂q¹⁻³)、含矿层顶底板地层(Є₂q²⁻¹、Є₂q¹⁻²)的 ΣREE、LREE、HREE 相当, 小于 II 阶段方解石, 明显小于清虚洞组下伏各时代地层(Pt₃m~Є₁₋₂s)。从稀土配分模式看, 各样品均表现为轻稀土富集型, 且 II 阶段方解石更为富集轻稀土; 矿石、容矿围岩及各时代地层整体均表现为 Eu 负异常, 与 II 阶段方解石特征一致。

4.2 Sr 同位素特征

方解石及地层 Sr 同位素分析结果如表 3 所示。为获得成矿时的 Sr 同位素组成, 将所测结果进行了校正, 采用的年龄为闪锌矿 Rb-Sr 年龄(410±12) Ma^[8], 得到成矿时的 Sr 同位素比值记为 *I*_{Sr-410}。

方解石的 *I*_{Sr-410} 为 0.70923~0.71001, 极差为 0.00078, 平均为 0.70948, 高于幔源锶和寒武纪海水锶的同位素比值(分别为 0.7035^[18]和 0.709^[19]); 含矿层藻灰岩以及顶板白云岩和底板豹皮灰岩 *I*_{Sr-410} 值分别为 0.70886、0.70876 和 0.70850, 均小于成矿期方解石的值; 下伏石牌组、牛蹄塘组及马底驿组地层 *I*_{Sr-410} 分别为 0.72731、0.72401 和 0.72712, 均高于成矿期方解石的值。I 阶段方解石 *I*_{Sr-410} 为 0.70935~0.71001, 极差为 0.00066, 平均为 0.709643; II 阶段方解石 *I*_{Sr-410} 为 0.70923~0.70944, 极差为 0.00021, 平均为 0.709301。I 阶段方解石 Sr 同位素比值高于 II 阶段方解石。

表 1 花垣铅锌矿田方解石稀土元素组成

Table 1 REE compositions of calcites from Huyuan Pb-Zn orefield

Sample No.	Stage	Sampling position	Mass fraction/10 ⁻⁶										
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
YZK40	I	ZK8508 of Yangjiazhai	<0.5	0.5	0.08	0.3	0.08	<0.03	0.08	0.01	0.05	0.01	0.03
DZK118	I	ZK5349 of Danaopo	1.9	4.5	0.58	2.2	0.47	0.09	0.38	0.06	0.34	0.07	0.18
DZK158	I	ZK53033 of Danaopo	0.6	1	0.12	0.5	0.1	0.03	0.09	0.01	0.09	0.02	0.04
KM1-6	I	11th Mining Area of Limei	2.0	2.5	0.28	1.0	0.18	0.05	0.21	0.03	0.19	0.04	0.14
CD3	I	5th Mining Area of Changdengpo	0.8	1.2	0.11	0.5	0.10	0.04	0.09	0.01	0.06	0.01	0.04
CD11	I	5th Mining Area of Changdengpo	0.8	1.3	0.18	0.6	0.18	0.03	0.16	0.02	0.1	0.02	0.06
KCD17	II	1th Mining Area of Laohuchong	6.2	15.8	2.04	7.4	1.48	0.20	1.22	0.15	0.82	0.15	0.32
KCD21	II	2th Mining Area of Laohuchong	14.0	31.2	3.60	12.8	2.13	0.43	1.99	0.19	0.91	0.16	0.33
KCD25	II	2th Mining Area of Laohuchong	5.3	11.1	1.27	4.5	0.87	0.20	0.62	0.07	0.35	0.06	0.13
KCD10	II	2th Mining Area of Changdengpo	12.4	26.8	3.11	10.9	1.77	0.32	1.64	0.18	0.83	0.15	0.28
KCD7	II	2th Mining Area of Changdengpo	10.7	21.5	2.31	8.2	1.21	0.34	1.28	0.13	0.48	0.09	0.14

Sample No.	Stage	Sampling position	Mass fraction/10 ⁻⁶							LR/HR	La _N /Yb _N	δEu	δCe
			Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE				
YZK40	I	ZK8508 of Yangjiazhai	0.01	0.04	<0.01	<0.5	1.73	1.49	0.24	6.21	8.97	1.15	0.61
DZK118	I	ZK5349 of Danaopo	0.02	0.13	0.02	2.3	10.94	9.74	1.20	8.12	10.48	0.65	1.05
DZK158	I	ZK53033 of Danaopo	0.01	0.03	<0.01	0.5	2.65	2.35	0.30	7.83	14.35	0.97	0.91
KM1-6	I	11th Mining Area of Limei	0.01	0.06	0.01	2.8	6.70	6.01	0.69	8.71	23.91	0.79	0.82
CD3	I	5th Mining Area of Changdengpo	<0.01	0.04	<0.01	1.3	3.02	2.75	0.27	10.19	14.35	1.29	0.99
CD11	I	5th Mining Area of Changdengpo	0.01	0.08	0.01	0.8	3.55	3.09	0.46	6.72	7.17	0.54	0.84
KCD17	II	1th Mining Area of Laohuchong	0.04	0.23	0.03	5.5	36.08	33.12	2.96	11.19	19.34	0.46	1.09
KCD21	II	2th Mining Area of Laohuchong	0.02	0.11	<0.01	7.8	67.88	64.16	3.72	17.25	91.29	0.64	1.08
KCD25	II	2th Mining Area of Laohuchong	0.01	0.04	<0.01	3.5	24.53	23.24	1.29	18.02	95.04	0.83	1.05
KCD10	II	2th Mining Area of Changdengpo	0.03	0.16	0.02	6.7	58.59	55.30	3.29	16.81	55.59	0.57	1.06
KCD7	II	2th Mining Area of Changdengpo	0.01	0.09	0.01	4.2	46.26	44.26	2.23	19.85	85.28	0.84	1.06

表 2 花垣铅锌矿田矿石、地层稀土元素组成

Table 2 REE compositions of ores and strata from Huyuan Pb-Zn orefield

Lithology	Quantity	Strata	Mass fraction/10 ⁻⁶										
			La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
Dolomite	1	Qingxudong Fm.(C ₂ q ²⁻²)	2.70	5.90	0.67	2.50	0.51	0.09	0.58	0.08	0.51	0.10	0.28
Dolomite	5	Qingxudong Fm.(C ₂ q ²⁻¹)	2.12	3.46	0.38	1.42	0.27	0.04	0.24	0.04	0.22	0.05	0.14
Limestone	2	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻⁴)	1.65	3.10	0.37	1.40	0.24	0.05	0.24	0.04	0.20	0.05	0.14
Ore	17	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻⁽³⁺⁴⁾)	0.82	1.18	0.14	0.51	0.14	0.03	0.14	0.02	0.09	0.02	0.06
Limestone	6	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻³)	0.57	0.87	0.11	0.40	0.12	0.03	0.08	0.01	0.07	0.02	0.05
Baopi-limestone	3	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻²)	2.57	4.77	0.58	2.27	0.49	0.08	0.45	0.07	0.43	0.10	0.26
Silty Shale	2	Shipai Fm.(C ₁₋₂ s)	50.25	87.10	10.60	37.00	6.78	1.30	5.69	0.87	4.93	0.98	2.80
Shale	2	Niutitang Fm.(C ₁ n)	30.00	50.60	7.44	29.00	5.91	1.32	6.29	0.97	6.07	1.33	4.16
Silicalite	1	Dengying Fm.(Z ₂ dy)	13.30	26.10	3.04	11.50	1.94	0.44	1.94	0.28	1.49	0.34	0.96
Dolomite	1	Doushantuo Fm.(Z ₁ d)	14.50	28.40	3.12	11.70	1.92	0.46	1.80	0.27	1.54	0.34	1.01
Carbonaceous shale	1	Datangpo Fm.(Nh ₁ d)	52.20	105.00	12.05	42.30	5.84	1.07	4.56	0.82	5.77	1.34	3.89
Slate	2	Madiyi Fm.(Pt ₃ m)	35.25	71.50	8.11	29.50	5.64	1.24	4.99	0.81	4.55	0.92	2.81

Lithology	Quantity	Strata	Mass fraction/10 ⁻⁶							LR/HR	La _N /Yb _N	δEu	δCe
			Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE				
Dolomite	1	Qingxudong Fm.(C ₂ q ²⁻²)	0.04	0.30	0.04	2.60	14.30	12.37	1.93	6.41	6.46	0.51	1.08
Dolomite	5	Qingxudong Fm.(C ₂ q ²⁻¹)	0.03	0.13	0.02	1.56	8.56	7.70	0.87	8.57	12.11	0.47	0.93
Limestone	2	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻⁴)	0.02	0.14	0.02	1.35	7.64	6.81	0.83	7.29	7.79	0.74	0.97
Ore	17	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻⁽³⁺⁴⁾)	0.01	0.07	0.01	0.78	3.23	2.82	0.41	7.05	10.41	0.84	0.87
Limestone	6	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻³)	0.01	0.05	0.01	0.62	2.39	2.09	0.30	6.87	8.27	1.07	0.85
Baopi-limestone	3	Qingxudong Fm.(C ₂ q ¹⁻²)	0.04	0.24	0.03	3.13	12.37	10.76	1.61	6.70	8.34	0.54	0.94
Silty Shale	2	Shipai Fm.(C ₁₋₂ s)	0.43	2.84	0.43	28.90	211.97	193.03	18.94	10.42	12.94	0.64	0.93
Shale	2	Niutitang Fm.(C ₁ n)	0.60	4.13	0.64	44.75	148.44	124.27	24.17	6.14	6.40	0.65	0.77
Silicalite	1	Dengying Fm.(Z ₂ dy)	0.14	0.95	0.14	11.20	62.56	56.32	6.24	9.03	10.04	0.69	1.01
Dolomite	1	Doushantuo Fm.(Z ₁ d)	0.15	1.09	0.17	10.90	66.47	60.10	6.37	9.43	9.54	0.76	1.04
Carbonaceous shale	1	Datangpo Fm.(Nh ₁ d)	0.59	3.99	0.64	40.30	240.06	218.46	21.60	10.11	9.38	0.63	1.03
Slate	2	Madiyi Fm.(Pt _{3m})	0.42	2.98	0.45	26.25	169.13	151.23	17.90	8.44	8.48	0.72	1.04

表 3 花垣铅锌矿田锶同位素分析结果

Table 3 Sr isotopic analytical results from Huayuan Pb-Zn orefield

Sample No.	Lithology	Sample Position	Mass fraction/ 10^{-6}		$^{87}Sr/^{86}Sr$	I_{Sr-410}
			Rb	Sr		
DZK113	Dolomite	ZK5349 of Danaopo(C_2q^{2-1})	1.1	87.1	0.70897	0.70876
CD16	Algal Limestone	5th Mining Area of Changdengpo($C_2q^{1-(3+4)}$)	—	—	0.70886	—
YZK40	Calcite(I)	ZK8508 of Yangjiazhai	0.6	561	0.70959	0.70957
DZK118	Calcite(I)	ZK5349 of Danaopo	0.4	383	0.71003	0.71001
CD3	Calcite(I)	5th Mining Area of Changdengpo	0.2	172	0.70937	0.70935
KCD10	Calcite(II)	2th Mining Area of Changdengpo	<0.2	232	0.70926	0.70923
KCD25	Calcite(II)	2th Mining Area of Laohuchong	0.3	158.5	0.70927	0.70925
KCD17	Calcite(II)	1th Mining Area of Laohuchong	<0.2	234	0.70945	0.70944
DZK134	Baopi-limestone	ZK5349 of Danaopo(C_2q^{1-2})	3.9	273	0.70874	0.70850
MT2	Silty Shale	Shipai Fm. in Motianling($C_{1-2}s$)	167	32.8	0.81422	0.72731
MT4	Silty Shale	Niutitang Fm. in Motianling(C_{1n})	175.5	37.2	0.80447	0.72401
MT1	Slate	Madiyi Fm. in Motianling(Pt_3m)	155	90.5	0.75619	0.72712

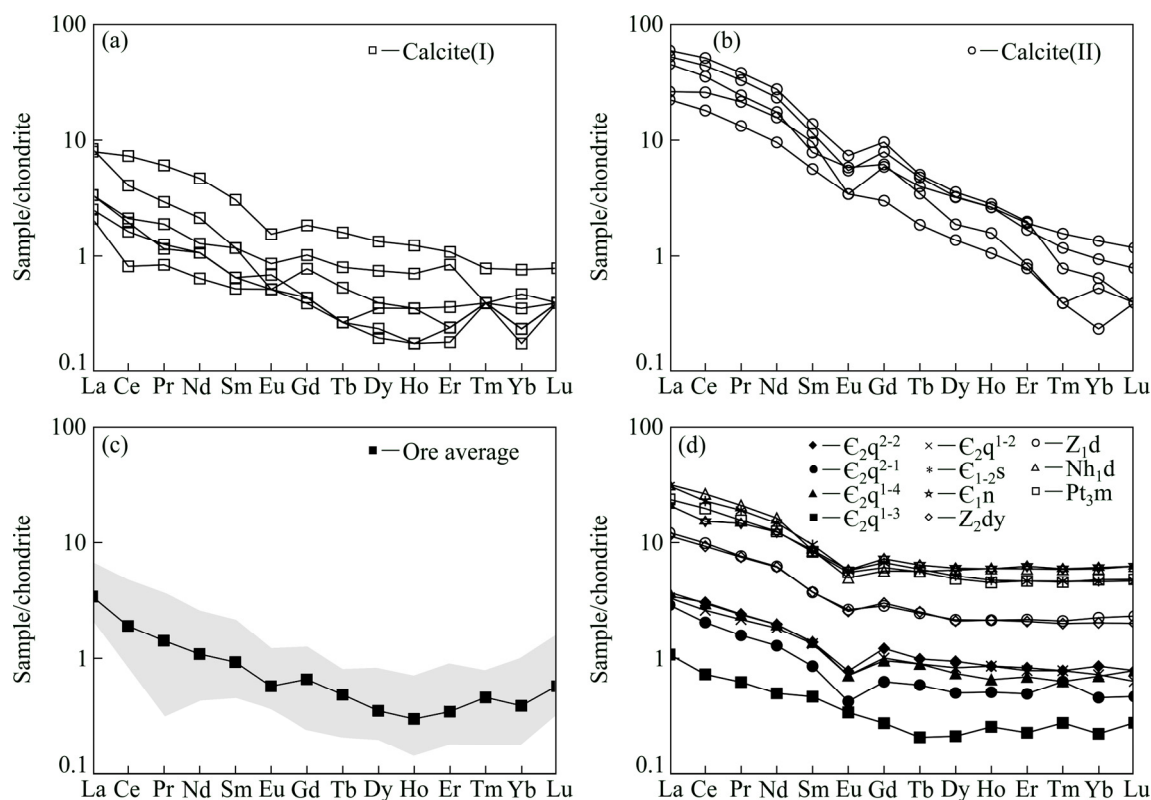


图 4 花垣铅锌矿田方解石、矿石及地层稀土元素配分模式图: (a) I 阶段方解石 REE 配分模式; (b) II 阶段方解石 REE 配分模式; (c) 矿石 REE 配分模式(阴影为矿石稀土元素范围); (d) 地层 REE 配分模式

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of calcites, ores and strata from Huayuan Pb-Zn orefield: (a) REE patterns of calcites(I); (b) REE patterns of calcites(II); (c) REE patterns of ores (shadows indicating REE variation); (d) REE patterns of strata

5 讨论

5.1 方解石的成因联系

Tb/Ca-Tb/La 图是判断方解石形成与演化的有效工具^[20], 将两个阶段方解石的 REE 组成投图如图 5 所示, 本区方解石在 Tb/Ca-Tb/La 图解上主要投影在热液成因区内(由于 Ca 与稀土含量相差 5~6 个数量级, 在计算 Yb/Ca 比值时直接采用 Ca 的理论值), 仅 I 阶段方解石两个样品落入靠近热液区的沉积成因区内, 这可能是由于围岩提供了部分物质来源(如 Ca)^[16], 说明花垣铅锌矿田成矿期方解石属热液成因, 与地质特征相符。

矿石及脉石矿物的 REE 地球化学特征可以代表成矿流体的 REE 特征, 其变化规律记录了成矿流体的来源及演化等方面的重要信息^[14-17]。对比方解石、矿石及容矿围岩的 Σ REE, II 阶段方解石>I 阶段方解石 $\approx$ 容矿围岩>矿石, 说明成矿流体中的稀土元素主要分布在方解石中, 闪锌矿、方铅矿等硫化物中稀土

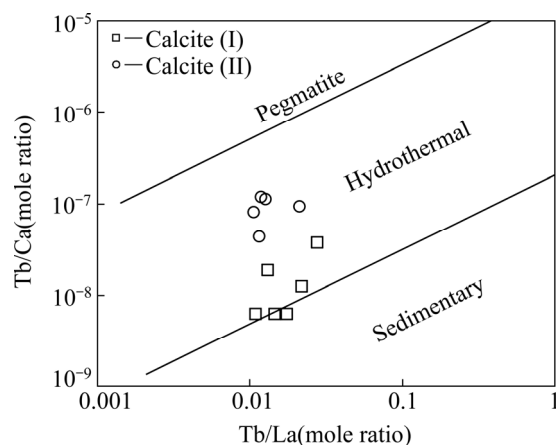


图 5 方解石 Tb/Ca-Tb/La 图(底图据[20])

Fig. 5 Tb/Ca-Tb/La diagram of calcites from Huayuan Pb-Zn orefield (Base maps derived from Ref. [20])

元素含量较低。方解石是花垣铅锌矿田最为常见的脉石矿物, 其稀土元素地球化学特征可代表成矿流体的稀土元素特征。

MÖLLER 等^[20]和 DAVIES 等^[21]系统研究了热液成矿过程中含钙矿物(方解石和萤石)的稀土元素分布

特征, 结果表明同一流体体系中早阶段形成的矿物 ΣREE 相对较高, 且更为富集 LREE; 而晚阶段形成的矿物 ΣREE 相对较低, 更为富集 HREE。CHESLEY 等^[22]也发现早阶段形成的含钙矿物 LREE 含量高、Sm/Nd 低, 而晚阶段形成的矿物 LREE 含量低、Sm/Nd 高。研究区 I 阶段方解石 ΣREE 、LREE 及 LREE/HREE(平均值分别为 4.77、4.24 及 7.96)均低于晚期形成的 II 阶段方解石(平均值分别为 46.71、44.02 及 16.62), 而 Sm/Nd 却表现为 I 阶段高于 II 阶段(平均值分别为 0.23 和 0.17), 说明二者流体来源可能存在差异。

5.2 方解石 REE 示踪

对比方解石、矿石、围岩及各时代地层稀土元素球粒陨石标准化配分模式图可知(见图 4), 四者均表现为右倾的轻稀土富集型, 具有明显相似性, 表明成矿流体中的稀土继承了地层的稀土元素特征^[14, 23]。已有的研究表明, 碳酸盐地层不可能淋滤出相对富含稀土元素的流体^[24]。I 阶段方解石 ΣREE 与容矿围岩接近, 而 II 阶段方解石 ΣREE 高于容矿围岩却低于含矿层下伏地层, 说明与 II 阶段方解石有关的流体可能流过了富含 REE 的马底驿组(Pt₃m)至石牌组(C₁₋₂s)地层。由于 Y 与 REE 离子半径接近, 通常认为二者具有相似的地球化学性质^[25-27], 利用 Y 与 REE 之间的变化趋势可区分不同来源的流体^[23, 27]。在 Y- ΣREE 图中(见图 6), 热液方解石与沉积地层数据点线性关系明显, 表明二者在成因上具有密切联系。I 阶段方解石数据投点较为分散, 与容矿围岩(C₂q¹⁻⁴、C₂q¹⁻³)重叠, 表明其主要来源于含矿地层的溶解, 流体可能主要为含矿层中的建造水; II 阶段方解石分布较为集中, 位于围岩与清虚洞组下伏地层之间, 说明流体可能主要为流

经下伏地层向上运移的富含 REE 的流体, 可能是地层水渗滤循环形成的热卤水。

铈异常主要与温度关系密切, 其次为 f_{O_2} ^[28-29]。高温(>250 °C)、强还原条件下, Eu²⁺较为稳定; 低温和相对氧化条件下, 则以 Eu³⁺为主; 在大约 100~200 °C 的中等温度和中等还原条件下, Eu²⁺ 和 Eu³⁺二者含量相当^[28-29]。方解石中 Eu 主要取代 Ca²⁺的位置, 而 Eu³⁺(离子半径为 0.095 nm)相比 Eu²⁺(离子半径为 0.117 nm)更容易置换 Ca²⁺(离子半径为 0.100 nm)^[30-31]。I 阶段方解石 Eu 异常特征不明显, 说明成矿流体中 Eu²⁺ 和 Eu³⁺含量相当, 反映成矿环境为中等还原环境; II 阶段方解石 δEu 值为 0.46~0.84, 表现明显的负异常特征, 说明成矿时流体中 Eu 主要以 Eu²⁺形式存在, 反映成矿环境为温度较高的强还原环境。

铈异常取决于矿物沉淀时的氧化还原环境。还原条件下 Ce 以 Ce³⁺形式随流体迁移, 只有在氧逸度较高条件下, Ce³⁺被氧化成 Ce⁴⁺, 而 Ce⁴⁺溶解度较小, 易被氢氧化物吸附而脱离溶液体系, 致使整个溶液体系呈现 Ce 的亏损, 从该溶液中沉淀出的矿物也表现为 Ce 负异常^[23]。研究区 I 阶段方解石 δCe 值为 0.61~1.05, 平均为 0.87, 表现为弱负异常; II 阶段方解石 δCe 值为 1.05~1.09, 平均为 1.07, 表现为弱正异常。说明从 I 阶段到 II 阶段成矿流体还原性增强, 这与 II 阶段生成大量硫化物的地质事实相符。

5.3 Sr 同位素示踪

Sr 同位素在化学与生物化学过程中, 均不会产生明显的分馏^[13], 因此可用方解石的 $I_{\text{Sr-410}}$ 代表成矿时流体的 Sr 同位素组成。由于海水中 Sr 的残留时间远远大于海水混合时间, 故海水中的 Sr 同位素分布在任何时代都相当均一, 海相碳酸盐的 Sr 同位素组成具有全球对比意义。黄思静等^[32]测得中寒武纪海相碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.708571~0.709852, 平均为 0.709174, 略高于本次测得的清虚洞组灰岩、白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值, 但仍小于方解石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(平均为 0.70948)。这说明围岩及顶、底板地层不足以提供成矿流体高的锶同位素比值, 暗示流体应来自或流过了基底至石牌组的地层, 并与其具有高锶同位素比值的碎屑岩、页岩和泥岩等进行了水岩反应及同位素交换, 从而导致沉淀出的热液矿物具有比围岩地层高的锶同位素组成。

前文已论述, 稀土元素显示 I 阶段成矿流体可能主要为含矿层建造水, II 阶段成矿流体可能主要为深循环热卤水。建造水 Sr 同位素比值应与寒武纪海水相当或略大, 而热卤水来自或流过了富含放射性 Sr 的基底至石牌组地层, 其 Sr 同位素比值应更大。TAN 等^[33]

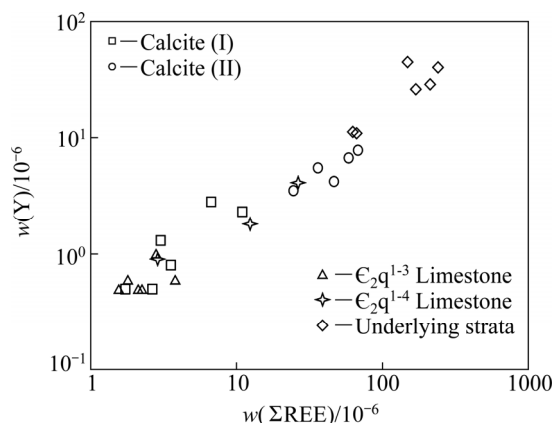


图 6 花垣铅锌矿田 $w(\text{Y})$ - $w(\Sigma\text{REE})$ 变化图解

Fig. 6 Y content versus total REE content from Huayuan Pb-Zn orefield

测得柴达木盆地卤水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.711811~0.712396, 平均值为 0.711660, 与地壳平均 Sr 同位素组成相近(0.711900^[18]), 解释为盆地热卤水与所接触的地壳岩石发生了水-岩反应而富含放射性成因 Sr。

I 阶段成矿流体($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.709643)相比建造水明显富含放射性成因 Sr, 说明其并非单一来源, 可能有少量热卤水的加入。II 阶段成矿流体($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均为 0.709301)相比热卤水又明显贫放射性成因 Sr, 说明应有低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的流体加入。HAN 等报道了碳酸盐地区贵州贵阳雨水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值介于 0.707934~0.709080 之间, 平均值为 0.708219^[34]; 贵州茂兰雨水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值介于 0.707463~0.712852 之间, 平均值为 0.709058^[35]。由雨水淋滤白云岩、灰岩生成的演化水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值虽然有所增加(分别为 0.7080~0.7100, 0.7075~0.7080)^[36], 但仍明显低于 II 阶段成矿流体 Sr 比值。湘西花垣地区出露地层主要为碳酸盐岩, 与贵州类似, 两地的雨水及经地层演化的大气降水应具有相似的 Sr 同位素组成, 这就使得 II 阶段热卤水成矿过程中, 大气降水的加入致使成矿流体 Sr 比值降低成为了可能。刘文均等^[10]测定了闪锌矿、方解石、重晶石、萤石、白云石中的 H、O 同位素组成, 结果也表明成矿过程中有大气降水的参与。综上所述, 研究区成矿流体并非单一来源, I 阶段成矿流体中混有少量热卤水, II 阶段成矿流体中有大气降水参与成矿。

6 结论

1) 热液矿物方解石稀土配分曲线呈轻稀土富集的右倾型, 与矿田基底及沉积地层具有相似性, 在方解石 Y-ΣREE 图解中投点呈线性分布, 表明成矿流体主要继承了流经的沉积地层的稀土元素特征。

2) I 阶段方解石 ΣREE 低, 与围岩相近, 稀土配分曲线呈相对平坦的右倾型, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较高(高于围岩及建造水), 表明成矿流体主要为含矿层建造水, 有深循环形成的热卤水的混入。

3) II 阶段方解石 ΣREE 高, 高于围岩而低于含矿层下伏地层, 稀土配分曲线呈相对陡倾的右倾型, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值较低(高于围岩、建造水, 低于热卤水), 表明成矿流体主要为深循环形成的热卤水, 有大气降水的混入。

4) I 阶段方解石 Eu 异常不明显, Ce 呈弱负异常; II 阶段方解石 Eu 呈负异常, Ce 呈弱正异常, 说明成矿环境从 I 阶段到 II 阶段还原性增强。

致谢:

野外工作中得到湖南省地矿局 405 地质队刘伟副队长、余沛然总工程师、曾健康副总工程师以及隋志恒、余冰、杨兵、张劲松等工程师的热情帮助; 审稿人和编辑部提出了宝贵的建设性意见, 谨致谢忱!

REFERENCES

- [1] 段其发. 湘西-鄂西地区震旦系-寒武系层控铅锌矿成矿规律研究[D]. 中国地质大学(武汉), 2014: 106-137.
DUAN Qi-fa. The research of metallogenic regularity of stratabound zinc-lead deposits from Sinian-Cambrian in western Hunan and western Hubei[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2014: 106-137.
- [2] 郑荣才, 曾允孚. 湘西鱼塘早寒武世生物礁沉积相特征[J]. 沉积学报, 1988, 6(2): 61-67.
ZHENG Rong-cai, ZENG Yun-fu. Sedimentary characteristics of early Cambrian Yutang organic reefs in western Hunan[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 1988, 6(2): 61-67.
- [3] 舒见闻. 鱼塘铅锌矿床成因初步探讨[J]. 大地构造与成矿学, 1983, 7(4): 309-320.
SHU Jian-wen. Application of metallogeny of Diwa (geodepression) theory to prospecting for rich ore in the Yutang lead-zinc sulfide deposit[J]. Geotectonica et Metallogenia, 1983, 7(4): 309-320.
- [4] 彭国忠. 湖南花垣鱼塘地区层控型铅锌矿床成因初探[J]. 地质科学, 1986(2): 179-186.
PENG Guo-zhong. A preliminary discussion on the origin of stratabound lead-zinc ore deposits in the Yutang region of Huayuan country, Hunan Province[J]. Scientia Geologica Sinica, 1986(2): 179-186.
- [5] 刘亚新, 李时谦, 徐惠长, 邓松华. 湖南省热(卤)水矿床成矿控制及成矿规律[J]. 华南地质与矿产, 2004(3): 31-37.
LIU Ya-xin, LI Shi-qian, XU Hui-chang, DENG Song-hua. Metallogenic regularity and ore-controlling factors of hot-brine type ore deposits in Hunan Province[J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2004(3): 31-37.
- [6] 陈明辉, 胡祥昭, 鲍振襄, 包觉敏. 湖南鱼塘铅锌矿集中区地质特征及成矿问题讨论[J]. 地质与勘探, 2011, 47(2): 251-260.
CHEN Ming-hui, HU Xiang-zhao, BAO Zheng-xiang, BAO Jue-ming. Geological features and metallogenesis of the Yutang Pb-Zn ore concentration belt in Hunan Province[J]. Geology and Exploration, 2011, 47(2): 251-260.
- [7] 雷义均, 戴平云, 段其发, 刘阿睢, 陶明. 鄂西-湘西北地区铅锌矿床对铅锌矿床产出定位的制约[J]. 桂林理工大学学报, 2013, 33(1): 1-6.
LEI Yi-jun, DAI Ping-yun, DUAN Qi-fa, LIU A-sui, TAO Ming. Constraints of lead-zinc source bed to lead-zinc Deposits in western Hubei to northwestern Hunan[J]. Journal of Guilin University of Technology, 2013, 33(1): 1-6.
- [8] 段其发, 曹亮, 曾健康, 周云, 汤朝阳, 李堃. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义[J].

- 地球科学—中国地质大学学报, 2014, 39(8): 977–986.
- DUAN Qi-fa, CAO Liang, ZENG Jian-kang, ZHOU Yun, TANG Chao-yang, LI Kun. Rb-Sr dating of sphalerites from Shizishan Pb-Zn deposit in Huayuan ore concentration area, Western Hunan, and its geological significance[J]. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 2014, 39(8): 977–986.
- [9] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志[J]. *地质通报*, 2007, 26(7): 899–908.
- YANG Shao-xiang, LAO Ke-tong. Geological characteristics and ore indicators of lead-zinc deposits in northwestern Hunan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(7): 899–908.
- [10] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. *矿床地质*, 2000, 19(2): 173–181.
- LIU Wen-jun, ZHENG Rong-cai. Characteristics and movement of ore-forming fluids in the Huayuan lead-zinc deposit[J]. *Mineral Deposit*, 2000, 19(2): 173–181.
- [11] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. *矿床地质*, 2007, 26(3): 330–340.
- YANG Shao-xiang, LAO Ke-tong. A tentative discussion on genesis of lead-zinc deposits in northwest Hunan[J]. *Mineral Deposit*, 2007, 26(3): 330–340.
- [12] 沈能平, 彭建堂, 袁顺达, 张东亮, 符亚洲, 胡瑞忠. 湖北徐家山锑矿床方解石 C、O、Sr 同位素地球化学[J]. *地球化学*, 2007, 36(5): 479–485.
- SHENG Neng-ping, PENG Jian-tang, YUAN Shun-da, ZHANG Dong-liang, FU Ya-zhou, HU Rui-zhong. Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of calcites from Xujiashan antimony deposit, Hubei Province[J]. *Geochimica*, 2007, 36(5): 479–485.
- [13] 刘昊年, 黄思静, 胡作维, 吴萌, 王庆东. 锶同位素在沉积学中的研究与进展[J]. *岩性油气藏*, 2007, 19(3): 59–65.
- LIU Hao-nian, HUANG Si-jing, HU Zuo-wei, WU Meng, WANG Qing-dong. Advances of strontium isotope in sedimentology[J]. *Lithologic Reservoirs*, 2007, 19(3): 59–65.
- [14] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 曾桥松. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. *大地构造与成矿学*, 2012, 36(1): 93–101.
- ZHOU Jia-xi, HUANG Zhi-long, ZHOU Guo-fu, ZENG Qiao-song. C, O isotope and REE geochemistry of the hydrothermal calcites from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit in NW Guizhou Province, China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2012, 36(1): 93–101.
- [15] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 赵军红, 符亚洲. 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素[J]. *地质论评*, 2004, 50(1): 25–32.
- PENG Jian-tang, HU Rui-zhong, QI Liang, ZHAO Jun-hong, FU Ya-zhou. REE distribution pattern for the hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit and its constraining factors[J]. *Geological Review*, 2004, 50(1): 25–32.
- [16] 曹华文, 裴秋明, 张寿庭, 向辉, 张林奎, 唐利. 河南栾川三道沟铅锌银矿床方解石地球化学特征及 Sm-Nd 年龄研究[J]. *地球化学*, 2016, 45(2): 144–154.
- CAO Hua-wen, PEI Qiu-ming, ZHANG Shou-ting, XIANG Hui, ZHANG Lin-kui, TANG Li. Geochemistry and Sm-Nd age of calcites from the Sandaogou Pb-Zn-Ag deposit in Luanchuan, western Henan Province[J]. *Geochimica*, 2016, 45(2): 144–154.
- [17] 邓红, 黄智龙, 肖宪国, 丁伟. 贵州半坡锑矿床方解石稀土元素地球化学研究[J]. *矿物学报*, 2014, 34(2): 208–216.
- DENG Hong, HUANG Zhi-long, Xiao Xianguo, Ding Wei. REE geochemistry of gangue calcite from Banpo Deposit in Dushan antimony ore field, Guizhou Province, China[J]. *Acta mineralogical sinica*. 2014, 34(2): 208–216.
- [18] PALMER M R, ELDERFIELD H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. *Nature*, 1985, 314(6011): 526–528.
- [19] BURKE W H, DENISON R E, HETHERINGTON E A, KOEPNICK R B, NELSON H F, OTTO J B. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time[J]. *Geology*, 1982, 10(10): 516–519.
- [20] MÖLLER P, PAREKH P P, SCHNEIDER H J. The application of Tb/Ca-Tb/La abundance ratios to problems of fluorite genesis[J]. *Mineral Deposita*, 1976, 11(1): 111–116.
- [21] DAVIES J F, PREVEC S A, WHITEHEAD R E, JACKSON S E. Variations in REE and Sr-isotope chemistry of carbonate gangue, Castellanos Zn-Pb deposit, Cuba[J]. *Chemical Geology*, 1998, 144(1/2): 99–199.
- [22] CHESLEY J T, HALLIDAY A N, SCRIVENER R C. Samarium-neodymium direct dating of fluorite mineralization [J]. *Science*, 1991, 252: 949–951.
- [23] 刘淑文, 石顺, 李荣西, 高云宝, 刘玲芳, 段立志, 陈宝赞, 张少妮. 扬子板块北缘马元铅锌矿床稀土元素地球化学研究[J]. *矿床地质*, 2013, 32(5): 979–988.
- LIU Shu-wen, SHI Shun, LI Rong-xi, GAO Yun-bao, LIU Ling-fang, DUAN Li-zhi, CHEN Bao-yun, ZHANG Shao-ni. REE geochemistry of Mayuan Pb-Zn deposit on northern margin of Yangtze Plate[J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(5): 979–988.
- [24] MICHARD A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1989, 53(3): 745–750.
- [25] BAU M, MÖLLER P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behavior in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1995, 119(2): 213–223.
- [26] CHERNIAK D J, ZHANG X Y, WAYNE N K, WATSON E B. Sr, Y and REE diffusion in fluorite[J]. *Chemical Geology*, 2001, 181(1): 99–111.
- [27] SCHÖNENBERGER J, KÖHLER J, MARKL G. REE systematics of fluorides, calcite and siderite in peralkaline plutonic rocks from the Gardar Province, South Greenland[J]. *Chemical Geology*, 2008, 247(1/2): 16–35.
- [28] SVERJENSKY D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 1984, 67(1): 70–78.
- [29] BAU M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock in traction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 1991, 93(3/4): 219–230.
- [30] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic

- studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallography*, 1976, 32(5): 751–767.
- [31] XIONG Yi-qu, SHAO Yong-jun, ZHOU Hao-di, WU Qian-hong, LIU Jian-ping, WEI Han-tao, ZHAO Rui-cheng, CAO Jing-ya. Ore-forming mechanism of quartz-vein-type W-Sn deposits of the Xitian district in SE China: Implications from the trace element analysis of wolframite and investigation of fluid inclusions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 83: 152–173.
- [32] 黄思静, 石 和, 毛晓冬, 张 萌, 沈立成, 武文慧. 重庆秀山寒武系锑同位素演化曲线及全球对比[J]. *地质论评*, 2002, 48(5): 509–516.
- HUANG Si-jing, SHI He, MAO Xiao-dong, ZHANG Meng, SHEN Li-cheng, WU Wen-hui. Evolution of Sr Isotopes of the Cambrian Sections in Xiushan, Chongqing, and Related Global Correlation[J]. *Geological Review*, 2002, 48(5): 509–516.
- [33] TAN Hong-bing, RAO Wen-bo, MA Hai-zhou, CHEN Jian-sheng, LI Ting-wei. Hydrogen, oxygen, helium and strontium isotopic constraints on the formation of oilfield waters in the western Qaidam Basin, China[J]. *Asian Earth Sci*, 2011, 40(2): 651–660.
- [34] HAN Gui-lin, LIU Cong-Qiang. Strontium isotope and major ion chemistry of the rainwaters from Guiyang, Guizhou Province, China[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 364(1/3): 165–174.
- [35] HAN Gui-lin, TANG Yang, WU Qi-xin, TAN Qiu. Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in karst virgin forest, Southwest China[J]. *Atmos Environ*, 2010, 44(2): 174–181.
- [36] HAN Gui-lin, LIU Cong-Qiang. Water geochemistry controlled by carbonate dissolution: a study of the river waters draining karst-dominated terrain, Guizhou Province, China[J]. *Chemical Geology*, 2004, 204(1/2): 1–21.

REE and Sr isotope geochemistry of gangue calcites from Huayuan Pb-Zn orefield in western Hunan, China

WEI Han-tao^{1,2}, SHAO Yong-jun^{1,2}, YE Zhou³, XIONG Yi-qu^{1,2}, ZHOU Hao-di^{1,2}, XIE You-liang^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Ministry of Education, Changsha 410083, China;
2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;
3. The Geological Museum of Hunan, Changsha 410004, China)

Abstract: With the discovery of the large to super large Yangjiazhai, Danaopo and Qingshuitang Pb-Zn deposits, the Huayuan orefield becomes a world-class super large Pb-Zn orefield. According to the crosscutting relationship of ore veins and coexisting mineral assemblage, the mineralization process was subdivided into three stages. REE and strontium isotope of calcites were analyzed and compared with those of ore-hosting limestone and strata of different geological times. The results show that the REE patterns of calcites are similar to those of strata. Stage I calcites display low total contents of REE ($\Sigma\text{REE}=1.73\times10^{-6}$ – 10.94×10^{-6} , average 4.77×10^{-6}), $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from 0.70935 to 0.71001 (average 0.709643) and LREE/HREE ratios range from 6.21 to 10.19 (average 7.96). Stage II calcites display higher contents of REE ($\Sigma\text{REE}=24.53\times10^{-6}$ – 67.88×10^{-6} , average 46.71×10^{-6}) and lower $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios ranging from 0.70923 to 0.70944 (average 0.709301) than those of stage I calcite, and similar LREE/HREE ratios range from 6.21 to 10.19 (average 7.96). These indicate that the ore-forming fluids of stages I and II are derived from different origins. According to geochemical characteristics of wall rock and strata of different geological times, it is concluded that the ore-forming fluids of stage I are mainly connate water in ore-hosting strata, mixed by deep-source circular brine; the ore-forming fluids of stage II are mainly deep-source circular brine, mixed by meteoric water, and the reducibility increases from stage I to II.

Key words: calcite; REE; Sr isotope; ore-forming fluids; Huayuan Pb-Zn orefield

Foundation item: Project(12120114052201) supported by the Chinese Geological Survey; Project(41472302) supported by the National Natural Sciences Foundation of China; Project supported by the Development Foundation of Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitor, Ministry of Education, China; Project(2015zzts069) supported by the Independent Innovation Program for Doctoral Candidates of Central South University, China

Received date: 2016-05-12; **Accepted date:** 2017-08-10

Corresponding author: SHAO Yong-jun; Tel: +86-13973149482; E-mail: shaoyongjun@126.com

(编辑 龙怀中)