

# 遵义黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床成矿流体特征:来自方解石流体包裹体、REE 和 C、O 同位素证据\*

冯彩霞<sup>1</sup> 池国祥<sup>2</sup> 胡瑞忠<sup>1</sup> 刘燊<sup>1</sup> 刘家军<sup>3</sup> 罗泰义<sup>1</sup> 齐有强<sup>1</sup>

FENG CaiXia<sup>1</sup>, CHI GuoXiang<sup>2</sup>, HU RuiZhong<sup>1</sup>, LIU Shen<sup>1</sup>, LIU JiaJun<sup>3</sup>, LUO TaiYi<sup>1</sup> and QI YouQiang<sup>1</sup>

1. 矿床地球化学国家重点实验室,中国科学院地球化学研究所,贵阳 550002

2. Department of Geology, University of Regina, Saskatchewan S4S 0A2

3. 中国地质大学地球科学与资源学院,北京 100083

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Department of Geology, University of Regina, Saskatchewan, S4S 0A2, Canada

3. School of the Earth Science and Resource, China University of Geoscience, Beijing 100083, China

2010-12-02 收稿, 2011-11-15 改回.

Feng CX, Chi GX, Hu RZ, Liu S, Liu JJ, Luo TY and Qi YQ. 2011. Feature of ore-forming fluid: Evidence from fluid inclusion, REE and carbon-oxygen isotope geochemistry of calcite from Huangjiawan Mo-Ni polymetallic ore deposit, Zunyi, Guizhou Province. *Acta Petrologica Sinica*, 27(12):3763-3776

**Abstract** The Huangjiawan Ni-Mo polymetallic ore deposit occurred in the basal black shale sequence of the Cambrian strata in the Zunyi area, Guizhou Province, China. In order to investigate the sources of ore-forming fluids and the mechanism of mineralization, fluid inclusion, REE, carbon and oxygen isotopes studies have been performed on calcite of the main mineralization stage from the studied area. Three types of fluids inclusions, i. e., liquid-rich two-phase fluid inclusions, gas-rich two-phase inclusions, and pure liquid aqueous inclusions, have been recognized in this study. In addition, different types of inclusions with remarkably varied vapor-liquid ratios exist together, implying that boiling might have occurred during mineralization. Meanwhile, microthermometric measurement of the fluid inclusions show that the ice melting temperatures range from -11.6°C to -5.5°C and the corresponding salinities vary from 8.55% to 15.57% NaCl<sub>eq</sub>. The homogenization temperatures range from 109.0°C to 181.1°C, with densities from 0.97 g·cm<sup>-3</sup> to 1.44 g·cm<sup>-3</sup>. Rare earth element (REE) analyses show that the calcites are characterized by high ΣREE content (39.9 × 10<sup>-6</sup> ~ 275 × 10<sup>-6</sup>), enrichment in LREE, ((La/Yb)<sub>N</sub> = 29.6 ~ 63.3), right-inclining chondrite-normalized patterns, and positive Eu anomalies (Eu/Eu\* = 2.14 ~ 14.8), which are coincident with those of sea-floor exhalative-hydrothermal deposits. Carbon and oxygen isotopic results of the calcites are characterized by δ<sup>13</sup>C<sub>V-PDB</sub> = -6.3‰ ~ -5.7‰, δ<sup>18</sup>O<sub>V-SMOW</sub> = 15.6‰ ~ 16.0‰, and the calculated oxygen isotopic compositions (δ<sup>18</sup>O<sub>V-SMOW-H<sub>2</sub>O</sub>) of the hydrothermal fluids are from -0.97‰ to +5.16‰, which suggested that the carbon in ore-forming fluids was mainly derived from seawater-derived hydrothermal fluids. Based on the above discussion, we conclude that the ore-forming fluids of Huangjiawan Mo-Ni-polymetallic deposits are mainly composed of sea water and formation water (basin hot brine), and the seafloor hydrothermal fluid evolved from sea water participated ore-forming fluid process.

**Key words** Carbon and oxygen isotope; REE composition; Fluid inclusions; Calcite; Ore-forming fluid; Ni-Mo polymetallic deposit; Zunyi

**摘要** 黄家湾矿床是近几年在贵州遵义地区寒武系底部黑色页岩中新发现的以 Ni-Mo 为主的多元素矿床。本文首次对该矿床成矿阶段方解石的流体包裹体、REE 和 C、O 同位素组成特征进行了系统研究。研究结果显示:(1) 该矿床成矿阶段方解石中含有 3 种类型的流体包裹体:富液相气液两相水溶液包裹体;富气相气液两相水溶液包裹体;纯液相包裹体。它们的气相分数变化较大,显示成矿过程中可能发生过沸腾作用。流体包裹体的显微测温结果显示,成矿流体的冰点温度为 -11.6 ~

\* 本文受国家自然科学基金项目(40972071)及贵州省科学技术基金项目(黔科合J字[2008]号)联合资助。

第一作者简介:冯彩霞,女,1976年生,博士,副研究员,矿床地球化学专业,E-mail: fengcaixia@vip.gyig.ac.cn

-5.5°C, 流体盐度变化范围为 8.55% ~ 15.57% NaCl<sub>eqv</sub>, 均一温度为 109.0 ~ 181.8°C, 对应流体密度为 0.97 ~ 1.44 g · cm<sup>-3</sup>; (2) 遵义黄家湾钼-镍多金属矿床中与成矿期有关的方解石的稀土总量高且变化范围宽 (39.9 × 10<sup>-6</sup> ~ 275 × 10<sup>-6</sup>) 配分曲线为轻稀土富集 ((La/Yb)<sub>N</sub> = 29.6 ~ 63.3) 的右倾型, 且钕正异常明显 (Eu/Eu\* 为 2.14 ~ 14.8), 与现代海底热液矿床中方解石的稀土特征类似; (3) 同位素测定显示成矿流体的碳氧同位素组成分别为 δ<sup>13</sup>C<sub>V-PDB</sub> = -6.3‰ ~ -5.7‰, δ<sup>18</sup>O<sub>V-SMOW</sub> = 15.6‰ ~ 16.0‰, 计算得到流体水的 δ<sup>18</sup>O<sub>V-SMOW-H<sub>2</sub>O</sub> ‰ 平均值变化于 -0.97‰ ~ +5.16‰ 之间。上述综合研究表明: 黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床成矿流体主要为海水和地层中的建造水(盆地热卤水), 同时由海水演化来的海底热液也参与了成矿过程。成矿流体中的碳可能由深源碳与海相碳酸盐岩共同提供。

关键词 C-O 同位素; 稀土元素组成; 流体包裹体; 方解石; 成矿流体; 镍钼多金属矿床; 遵义中图法分类号 P618.63; P618.65

贵州遵义黄家湾矿床是近几年新发现的以镍钼为主的多元素 (Ni、Mo、V、Se、U、Ba、Ag、PGE) 矿床, 主要分布于扬子克拉通南缘寒武系底部呈 NE-SW 向延伸的狭长带状分布的黑色页岩层中 (范德廉等, 1973; 陈南生等, 1982; Coveney and Chen, 1991; 毛景文等, 2001)。该矿床规模上与湖南张家界地区大坪-大浒镍钼矿相当 (毛景文等, 2001), 其厚度 20 ~ 50cm (最厚可达 2m 左右), 连续性好, 初步估算钼和镍储量可达 10 × 10<sup>4</sup>t 以上 (曾明果, 1998)。长期以来, 遵义黄家湾镍钼多元素矿床受到了广泛关注, 许多学者先后从不同角度 (如地质地球化学特征、年代学和生物地球化学等) 对该矿床进行了研究 (毛景文等, 2001; 张光弟等, 2002; 罗泰义等, 2003, 2005; 杨瑞东等, 2005; 易发成等, 2005; 周明忠等, 2008; Chen YQ *et al.*, 2009; Jiang *et al.*, 2006, 2009); 同时, 对其成因也进行了深入探讨 (范德廉等, 1973; Alvarez *et al.*, 1980; 陈南生等, 1982; 张爱云等, 1987; Convey and Chen, 1991; 李胜荣和高振敏, 1996, 2000; 毛景文等, 2001; 张光弟等, 2002; Jiang *et al.*, 2003, 2007, 2008; Lehmann *et al.*, 2007; Orberger *et al.*, 2007; 蒋少涌等, 2008; Chen DZ *et al.*, 2009; Fu *et al.*, 2009; 龙汉生等, 2010; 冯彩霞等, 2010; 施春华等, 2011; Pi *et al.*, 2011)。

成矿流体作为迁移成矿元素的介质, 是研究矿床成因的关键 (池国祥和赖健清, 2009)。目前对黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床成矿流体的来源仍存在一定的争议: 一部分学者认为成矿流体为海水, Ni-Mo 多金属硫化物是从海水中正常沉积形成的 (Mao *et al.*, 2002; Lehmann *et al.*, 2007); 另一部分学者认为成矿流体来源于海底喷流热液或地层中热卤水 (李胜荣和高振敏, 1996; 孙晓明等, 2003; 杨瑞东等, 2005; 蒋少涌等, 2008; Jiang *et al.*, 2007, 2008; Pi *et al.*, 2011)。Lott *et al.* (1999) 在矿层中观察到富气相和富液相包体的共生, 认为其成矿过程中曾发生过沸腾作用, 其成矿流体可能是由热卤水和前寒武纪变质水加海水混合而形成; 孙晓明等 (2003) 通过对黄铁矿中惰性气体同位素示踪研究显示其成矿流体为盆地热卤水和大气饱和水 (海水) 混合而成, 而基本不含地幔流体或深源岩浆水; 孙晓明等 (2003) 和王敏等 (2004) 得出包裹体的均一最高温度为 170°C, 成矿流体为中高盐度的 CaCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O 体系成矿热液和 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系海水的混合; 另外, 通过包裹体、有机质 (碳沥青等)、黄铁矿特征的研究,

发现矿层的古温度显著高于正常海水沉积温度, 为热水作用的影响 (Grauch *et al.*, 1991; 李胜荣和高振敏, 1996; Lott *et al.*, 1999; 王敏等, 2004; 江永宏和李胜荣, 2010)。可见, 有关成矿流体来源的研究仍是该矿床研究的薄弱环节, 这在一定程度上制约了对其成因的正确认识。

流体包裹体是成矿流体遗留下来的唯一直接样品, 亦是解开成矿流体以及成矿作用机理的密码, 因而被广泛地应用于矿床学研究中 (池国祥等, 2003; Ni *et al.*, 2005; Fan *et al.*, 2006)。稀土元素在化学性质上是相似的, 经常作为一个整体出现在矿物和岩石中, 是探索地质地球化学过程的有效示踪剂, 因而广泛应用于矿床成矿流体来源与演化的示踪研究 (双燕等, 2006; 梁婷等, 2007)。方解石中含有丰富的原生流体包裹体, 且方解石是黄家湾镍钼矿床除石英外的主要脉石矿物之一, 在成岩期和后期都有方解石的出现, 能为研究该矿床的成矿流体和成因提供重要的信息。另外, 方解石中 C、O 同位素组成及它们之间的协变关系还能有效地示踪成矿流体的来源和演化 (Spangenberg *et al.*, 1996; Zheng, 1990; 彭建堂和胡瑞忠, 2001; 袁顺达等, 2008)。鉴于以往研究中存在的不足以及方解石研究的重要性, 本文将首次通过系统分析该矿床成矿阶段方解石的 REE、流体包裹体和 C、O 同位素组成特征, 进一步探讨成矿流体的性质及演化特征, 以期对深入认识该矿床的成矿流体来源和成因提供重要的流体地球化学证据。

## 1 矿床地质概况

遵义黄家湾镍钼多金属矿位于遵义西 10km 的松林穹窿南部, 与穹窿东部的新土沟矿床共同位于下寒武统牛蹄塘组内 (图 1)。从上至下, 按岩性及含矿性牛蹄塘组可划分为上下 2 部分 (曾明果, 1998): 上部为黄绿、灰黑色砂质页岩夹薄层粉砂岩及条带状炭质黏土岩; 下部以黑色、黑灰色薄-中厚层状含炭质黏土岩为主, 在高炭质黏土岩底部见厚 210 ~ 230cm 的磷矿层、钒矿层和镍钼多金属矿层, 与下伏地层震旦系灯影组块状白云岩呈假整合接触。

黄家湾镍钼矿经历了 4 期矿化阶段 (李胜荣和高振敏, 1996): (1) 沉积期: 包括早期的粗粒硫化物阶段和晚期的细粒硫化物阶段; (2) 成岩期: 包括结核形成阶段和显微脉状硫



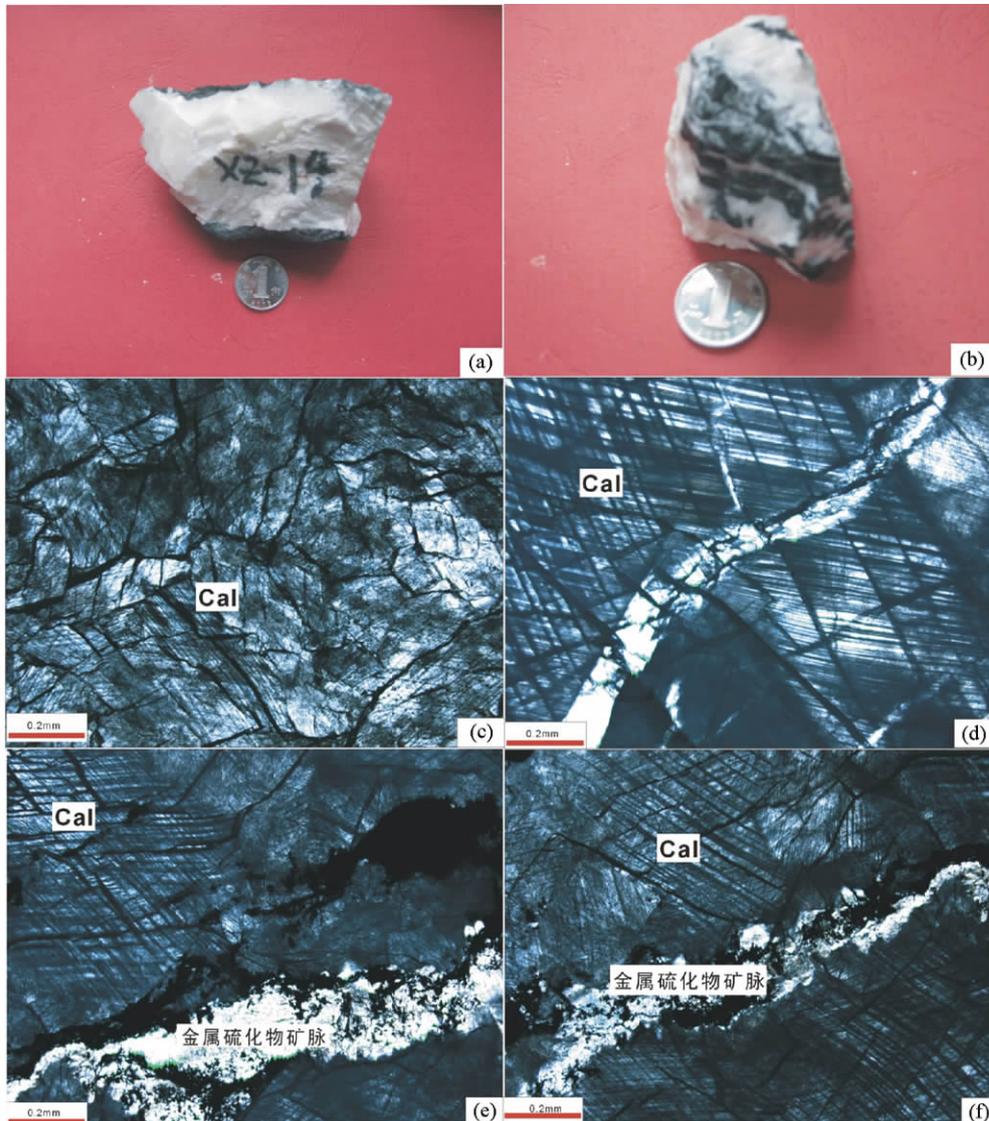


图2 研究区不同产状方解石显微镜下照片

(a,b)-成岩期方解石为白色,呈宽脉状(1.5~6.0cm)分布于含矿黑色页岩中;(c)-明显的方解石重结晶现象,可看到块状结构(以重结晶方解石充填为特征);(d)-有部分石英呈细脉状穿过方解石矿物;(e,f)-方解石与微晶金属硫化物矿脉共生,但由于矿物粒径过小以及碳质含量较高,无法测定矿物种类。Cal-方解石;Qz-石英

Fig.2 The microscope photos of variously occurring calcites in study area

(a,b)-width vein calcite(1.5~6.0cm) in ore-forming black shale;(c)-recrystallized calcite (massive texture);(d)-calcite mineral, inserted by veinlet quartz;(e,f)-the paragenesis of calcite and metal sulphide (because of the small size of metal minerals and high carbonaceous contents, we didn't distinguish the mineral type). Cal-calcite; Qz-quartz

现气泡,反复升降温度和反复观察,最终测定出精确的  $T_h$  数据。测定冰点温度时,接近最后一块冰晶消失温度的回温速率为  $0.2 \sim 0.3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

稀土元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成(ELAN 6000 ICP-MS),用国际标准参考物质 OU-6(板岩)和 GBPG-1(石榴石黑云母斜长片麻岩)进行数据质量监控(其推荐值和测试值见后文),分析精度优于 5%,具体分析流程见 Qi *et al.* (2000)。方解石的 C、O 同位素分析测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成,分析采用 100% 磷酸法(McCrea, 1950):在

$25^\circ\text{C}$ 时,样品与磷酸发生反应,将反应释放出的  $\text{CO}_2$  在 Finnigan MAT-251 EM 型质谱仪上进行 C、O 同位素组成测定,分析精度为  $\pm 0.2\%$  ( $2\sigma$ )。 $\delta^{13}\text{C}$  分析结果以 V-PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$  以 V-SMOW 为标准。

### 3 方解石的岩相学特征

黄家湾铅镍多金属矿层厚、规模大,矿石由胶体、结晶金属矿物和脉石矿物组成。本文所研究的方解石样品均采自遵义黄家湾多金属矿层及矿层上部的黑色页岩中。方解石

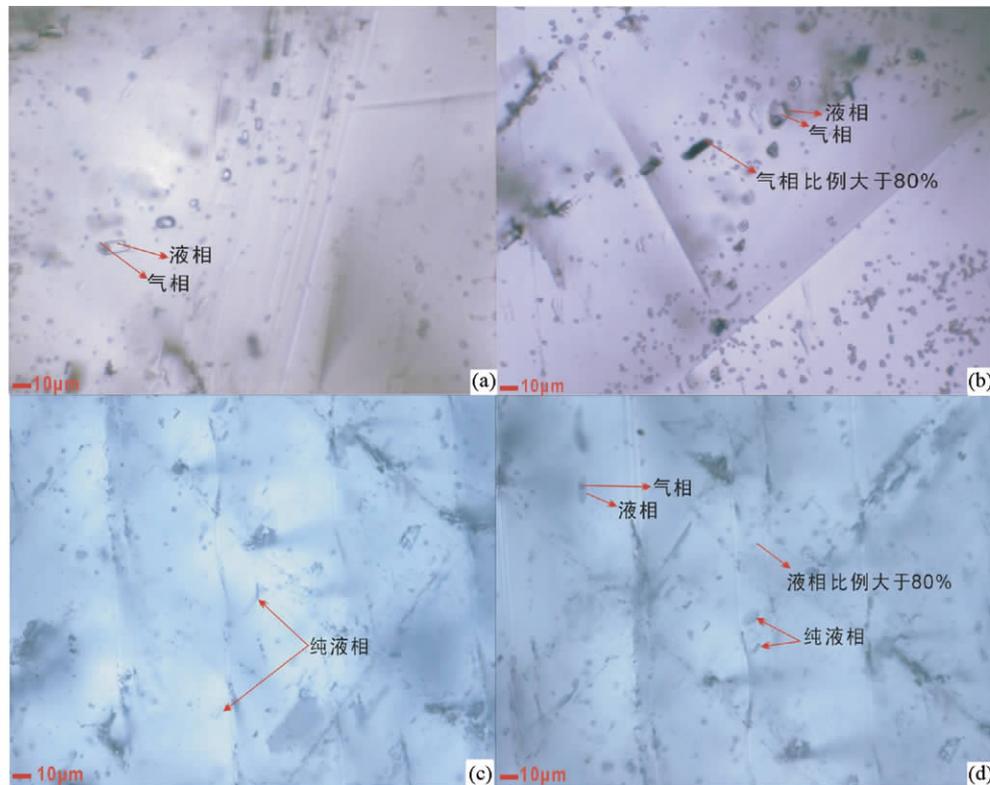


图3 研究区方解石包裹体类型

(a) -富液相气液两相水溶液包裹体; (b) -富气相气液两相水溶液包裹体; (c) -纯液相包裹体(室温下只有液相水溶液); (d) -富气相气液两相水溶液包裹体、富液相气液两相水溶液包裹体及纯液相包裹体共生的现象,且包裹体的气液比例变化非常大(5%~80%)

Fig.3 Fluid inclusion types of calcites in study area

(a) -liquid-rich-vapor + liquid fluid inclusions; (b) -vapor-rich-vapor + liquid fluid inclusions; (c) -pure vapor fluid inclusions; (d) -the paragenesis phenomenon of type (a) + (b) + (c) fluid inclusions, and the V/L is about 5%~80%

脉呈乳白色以斜交和垂直地层形式赋存于含矿黑色页岩中:包括成岩成矿期显微脉状硫化物-方解石和后生期含碳沥青-石英-方解石。成岩期方解石为白色,呈宽脉状(1.5~6.0cm)分布于含矿黑色页岩中(图2a,b),多与金属硫化物(如,黄铁矿、含镍黄铁矿、白铁矿、二硫镍矿、针镍矿、方硫镍矿、黄铜矿和闪锌矿等)共生(毛景文等2001);后生期方解石呈白色宽脉状(0.5~2.0cm)分布于碳酸盐岩裂隙内,在镜下可观察到明显的方解石重结晶现象,并可见块状结构样式(以他形方解石充填为特征)(图2c),有部分石英呈细脉状(0.3~0.6cm)穿过方解石矿物(图2d),表明其形成时期明显晚于方解石。本文的主要研究对象是与Ni-Mo矿化关系密切的成岩成矿期方解石-硫化物共生阶段的方解石脉型矿石,镜下特征显示,方解石与微晶含碳质的金属硫化物矿脉共生(2e,f)。

## 4 分析结果

### 4.1 流体包裹体地球化学

通过对方解石中流体包裹体显微岩相学分析,该区的流

体包裹体呈群状或孤立状分布于方解石颗粒中,少量沿方解石颗粒的晶内裂隙分布。流体包裹体形态各异,有近圆状、椭圆状、长柱状、三角形状和不规则状等,大小一般介于6~12 $\mu\text{m}$ ,有的可达20 $\mu\text{m}$ ,多为原生或假次生包裹体。根据流体包裹体中气液相比例分为以下3类:(1)富液相气液两相水溶液包裹体:室温下有液相水溶液(L)和气相(V),气相所占比例小于30,一般为5~30,此类包裹体均一时为液相(图3a,b);(2)富气相气液两相水溶液包裹体:室温下有液相水溶液(L)和气相(V)两相,但气相所占比例大于60%,此类包裹体均一时为气相(图3b);(3)纯液相包裹体:室温下只有水溶液(L)相(图3c,d)。上述3类流体包裹体中以第一类为主,第二类和第三类包裹体相对较少。

对于富液相气液两相水溶液包裹体,初熔温度为-19.0~-22.0 $^{\circ}\text{C}$ ,为近似的NaCl-H<sub>2</sub>O体系;冰点峰值温度变化范围为-11.6~-5.5 $^{\circ}\text{C}$ (样品数120),相应的盐度范围为8.55%~15.57% NaCl<sub>1eqv</sub>(表1、图4a),其中盐度根据H<sub>2</sub>O-NaCl体系(Chi and Ni,2007)计算得出;另外,此类包裹体气液相比例变化范围大(5%~40%),测得的包裹体均一温度变化范围也较大(109.0~181.8 $^{\circ}\text{C}$ )(表1);均一温度峰

表1 方解石中富气液两相水溶液包裹体显微测温数据

Table 1 Microthermometric results of the two phase's aqueous inclusions from calcites

序号	包裹体类型	大小 ( $\mu\text{m}$ )	气液比 (%)	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{ht}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW-V-H}_2\text{O}}$ ( $\text{‰}$ )	盐度 (wt% NaCl <sub>eqv</sub> )	密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
xz-4-0	气液两相	4~6	20	-8.5	113	-0.63	12.28	1.03
				-8.7	116.3	-0.28	12.51	1.03
				-8.9	110	-0.96	12.73	1.04
xz-4-1	气液两相	4	30	-11.35	134.7	1.51	15.32	1.04
xz-4-2	气液两相	4	10	-5.5	130	1.08	8.55	1.00
				-6.6	131	1.17	9.98	1.00
xz-5-3	气液两相	4	20	-6.5	115	-0.32	9.86	1.02
xz-5-5	气液两相	8	20	-6.1	110	-0.86	9.34	1.02
xz-5-6	气液两相	6	20	-6.2	121.1	0.31	9.47	1.01
xz-5-6-1	气液两相	6	20	-6.3	119.8	0.18	9.6	1.01
xz-5-6-3	气液两相	6~8	10~20	-7.7	113.2	-0.51	11.34	1.03
				-7.9	125.6	0.76	11.58	1.02
				-5.5	113.7	-0.46	8.55	1.01
				-9.3	113.8	-0.45	13.18	1.04
				-7.9	125.9	0.79	11.58	1.02
				-7.1	119.9	0.19	10.61	1.02
				-8.6	110.8	-0.77	12.39	1.04
xz-5-6-4	气液两相	4	20	-8.6	109	-0.97	12.39	1.04
				-10.1	118	0	14.04	1.04
xz-14-1	气液两相	6~8	20	-9.0	151.3	3.01	12.85	1.01
				-8.9	165.6	4.08	12.73	0.99
				-7.8	150.2	2.92	11.46	1.00
xz-14-2	气液两相	10	5~15	-9.8	145	2.5	13.72	1.02
				-9.9	143	2.33	13.83	1.02
				-6.6	143	2.33	9.98	0.99
				-6.1	145	2.5	9.34	1.13
xz-14-3	气液两相	4~6	5~15	-10.1	145	2.5	14.04	1.35
				-10.2	146	2.58	14.15	1.35
				-9.3	147	2.67	13.18	1.30
				-11.2	155.6	3.35	15.17	1.43
xz-14-4	气液两相	6~10	5~10	-10.5	151.5	3.03	14.46	1.38
				-10.4	159.8	3.66	14.36	1.39
				-11.3	158.9	3.59	15.27	1.44
xz-14-5	气液两相	12	20	-10.1	174.9	4.72	14.04	1.39
xz-14-6	气液两相	6~12	5~10	-9.5	181.4	5.13	13.4	1.36
				-8.0	181.8	5.16	11.7	1.26
				-10.4	181.3	5.13	14.36	1.42
				-10.1	181	5.11	14.04	1.40
				-10.4	178	4.92	14.36	1.41
				-10.4	173	4.59	14.36	1.41
xz-14-7	气液两相	4~6	10~15	-9.7	135	1.64	13.62	1.31
				-9.9	145	2.5	13.83	1.34
				-10.1	153.9	3.21	14.04	1.36
				-9.8	150	2.91	13.72	1.34
				-10.1	154	3.22	14.04	1.36
				-9.8	145	2.5	13.72	1.33
xz-14-8	气液两相	6~8	20	-9.9	155.6	3.35	13.83	1.35
				-9.9	157.1	3.46	13.83	1.35
xz-14-9	气液两相	8~10	10~15	-9.4	163.9	3.96	13.29	1.33
				-9.3	164.1	3.97	13.18	1.32
				-10	163.8	3.95	13.94	1.37

续表 1

Continued Table 1

序号	包裹体类型	大小 ( $\mu\text{m}$ )	气液比 (%)	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{ht}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$^{18}\text{O}_{\text{SMOW-V-H}_2\text{O}}$ (‰)	盐度 (wt% NaCl <sub>eqv</sub> )	密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
xz-14-10	气液两相	6~8	5~10	-10.3	133.3	1.48	14.25	1.34
				-10.1	135.5	1.68	14.04	1.33
xz-14-11	气液两相	5	40	-8.9	133.2	1.47	12.73	1.02
xz-14-12	气液两相	8	30	-9.3	136.7	1.79	13.18	1.02
xz-23-1	气液两相	8	10~17	-7.9	127.5	0.54	11.58	1.21
				-8.5	127.4	0.53	12.28	1.24
xz-23-2	气液两相	22	15	-10.3	149.5	2.47	14.25	1.37
				-11.3	146.5	2.22	15.27	1.42
xz-23-3	气液两相	6	20	-11.3	140.5	1.72	15.27	1.41
xz-23-4	气液两相	8	10	-11.6	143.5	1.98	15.57	1.43
xz-23-5	气液两相	4	10	-10.2	144.5	2.06	14.15	1.35
xz-23-7	气液两相	6	10	-10.2	132.4	1	14.15	1.25
xz-23-8	气液两相	8	10~15	-8.6	130.1	0.79	12.39	1.27
				-8.9	132.5	1.01	12.73	1.32
xz-25-2	气液两相	8~10	10~15	-5.5	137.5	1.56	8.55	1.27
				-8.9	135.5	1.38	12.73	1.20
				-7.5	136.8	1.5	11.1	1.20
				-7.5	137.5	1.56	11.1	1.22
xz-25-3	气液两相	6~8	10~15	-7.9	134.9	1.33	11.58	1.20
				-7.5	141.6	1.91	11.1	1.26
				-8.4	149.6	2.58	12.16	1.26
xz-25-4	气液两相	8~10	10~15	-8.6	145.6	2.25	12.39	1.28
				-8.9	141.3	1.89	12.73	0.97

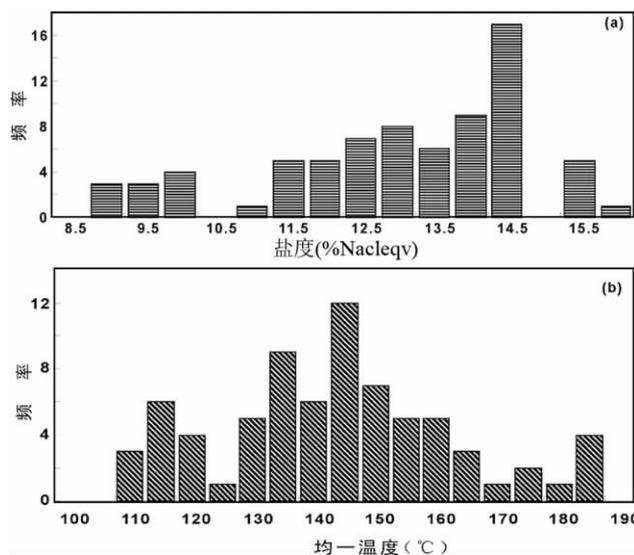


图 4 方解石流体包裹体盐度 (a) 与均一温度 (b) 直方图

Fig. 4 Histogram showing fluid inclusion salinities (a) and homogenization temperatures (b) of calcite

值范围为 120~150 $^{\circ}\text{C}$  (图 4b); 相应的密度值 (0.97~1.44 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) (表 1) 用 FLINCOR 软件 (Brown and Lamb, 1989) 计

算得出。对于富气相气液两相水溶液包裹体, 由于气相比比例大于 60, 此类包裹体大多数在室温下较难观察到液相。另外, 此类包裹体分布较少且很不规则, 包裹体均一时为气相, 气相充满整个包裹体腔, 难以准确判定其均一温度, 因此本次测试未获得较准确的测温数据。纯液相包裹体由于数量极少, 不具有代表性, 本次研究未作测试。

#### 4.2 稀土元素组成

从研究区方解石的稀土元素分析结果 (表 2) 可以看出, 方解石的稀土元素总量 ( $\Sigma\text{REE}$ ) 变化幅度较大 ( $39.9 \times 10^{-6} \sim 275 \times 10^{-6}$ ), 且各组样品中轻重稀土分异较明显 ( $(\text{La}/\text{Yb})_N = 29.6 \sim 63.3$ )。在球粒陨石标准化 (Sun and McDonough, 1989) 稀土元素配分模式图中, 所有样品都显示出右倾型的配分特征, 且都具有弱的负 Ce 异常和明显的正 Eu 异常 (图 5)。

#### 4.3 C、O 同位素组成

对遵义黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床 5 件代表性方解石样品完成了碳、氧同位素分析 (表 3)。方解石的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$  变化范围为  $-6.3\text{‰} \sim -5.7\text{‰}$  (平均为  $-6.1\text{‰}$ );  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$  为  $15.6\text{‰} \sim 16.0\text{‰}$  (平均为  $15.8\text{‰}$ )。

表2 遵义黄家湾 Ni-Mo 矿方解石稀土元素含量 ( $\times 10^{-6}$ ) 及相关参数Table 2 REE contents ( $\times 10^{-6}$ ) and relative parameters of calcite from Huangjiawan Ni-Mo polymetallic ore deposit in Zunyi, Guizhou Province

样品号	XZ-25	XZ-24	XZ-10	XZ-5	XZ-4	XZ-14	XZ-23	OU-6(RV*)	OU-6(MV*)	GBPG-1(RV*)	GBPG-1(MV*)
La	24.5	17.1	11.2	73.7	50.1	37.7	28.1	33.0	33	53.0	51
Ce	33.9	22.3	15.8	113	61.6	55.4	43.0	74.4	78	103	105
Pr	3.32	2.14	1.6	12.1	5.77	5.69	4.18	7.80	8.1	11.5	11.6
Nd	12.1	7.89	5.95	45.3	20.0	21.6	15.4	29.0	30.6	43.3	42.4
Sm	1.82	1.26	0.91	7.15	2.77	3.43	2.38	5.92	5.99	6.79	6.63
Eu	5.69	5.73	1.89	4.92	4.12	5.05	3.43	1.36	1.35	1.79	1.69
Gd	1.57	1.12	0.90	6.93	3.07	3.30	2.27	5.27	5.50	4.74	4.47
Tb	0.25	0.19	0.16	1.11	0.44	0.51	0.36	0.85	0.83	0.60	0.59
Dy	1.15	0.92	0.73	5.36	1.87	2.56	1.58	4.99	5.06	3.26	3.17
Ho	0.24	0.19	0.15	1.13	0.38	0.55	0.33	1.01	1.02	0.69	0.66
Er	0.62	0.53	0.39	2.94	0.98	1.56	0.88	2.98	3.07	2.01	2.02
Tm	0.07	0.05	0.04	0.32	0.10	0.15	0.10	0.44	0.45	0.30	0.29
Yb	0.34	0.28	0.20	1.68	0.54	0.85	0.49	3.00	3.09	2.03	2.03
Lu	0.04	0.02	0.02	0.22	0.05	0.10	0.05	0.45	0.47	0.31	0.31
$\Sigma$ REE	85.6	59.7	39.9	275	151	138	102				
LREE/HREE	19.0	17.1	14.4	13.0	19.5	13.4	15.9				
(La/Yb) <sub>N</sub>	48.6	41.3	38.0	29.6	63.2	30.0	38.8				
(La/Sm) <sub>N</sub>	12.5	12.6	11.5	9.60	16.9	10.2	11.0				
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	3.74	3.24	3.67	3.34	4.64	3.15	3.77				
$\delta$ Eu	10.3	14.8	6.37	2.14	4.33	4.59	4.51				
$\delta$ Ce	0.18	0.22	0.26	0.09	0.13	0.14	0.17				

注: 球粒陨石标准化 REE 数据据 Sun and McDonough (1989);  $\delta$ Ce<sub>N</sub> 和  $\delta$ Eu<sub>N</sub> 指球粒陨石标准化后计算的值;  $Ce^* = (La_N, Pr_N)^{1/2}$ ,  $\delta Ce = Ce_N / Ce^*$ ,  $Eu^* = (Sm_N, Gd_N)^{1/2}$ ,  $\delta Eu = Eu_N / Eu^*$ ; RV\*: 推荐值 (Govindaraju, 1994); MV\*: 本次仪器测试值

表3 遵义黄家湾 Ni-Mo 矿方解石 C 和 O 同位素组成 (‰)

Table 3 C and O isotopic compositions (‰) of the representative calcites from Huangjiawan Ni-Mo polymetallic ore deposit in Zunyi, Guizhou Province

样品号	$\delta^{13}C_{V-PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V-PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (‰)	$\delta^{18}O_{V-SMOW-H_2O}$ (‰)	*
XZ-4	-5.8	-14.5	15.9	(-0.63 ~ +1.17) (n=6)	0.31
XZ-5	-6.2	-14.4	16	(-0.97 ~ +0.31) (n=13)	-0.16
XZ-14	-6.3	-14.4	16	(+1.46 ~ +5.16) (n=36)	3.18
XZ-23	-6.3	-14.8	15.6	(+0.53 ~ +2.47) (n=10)	1.43
XZ-25	-5.7	-14.7	15.7	(+1.33 ~ +2.58) (n=9)	1.77

注: \* 为  $\delta^{18}O_{V-SMOW-H_2O}$  ‰ 平均值; n 为测样点个数

## 5 讨论

### 5.1 成矿模式和成矿流体特征

南方寒武纪黑色页岩分布范围较广, 不仅出现于扬子克拉通南缘, 在西缘和北缘也有产出 (毛景文等, 2001)。黄家湾 Ni-Mo 多金属矿是扬子克拉通南缘黑色页岩多金属成矿带中的一部分, 关于该矿层的成矿模式, 目前主要有以下 3 种观点: 正常海底沉积成矿 (范德廉等, 1973; 陈南生等, 1982; Mao *et al.*, 2002; Lehmann *et al.*, 2007); PGE、Ni、Co 等可能为地外来源, 其它元素可能与海底热泉活动有关 (Fan *et al.*, 1984); 以及海底热液喷流沉积成矿 (Coveney and

Chen, 1991; Murowchick *et al.*, 1994; Lott *et al.*, 1999; 李胜荣和高振敏, 2000; Jiang *et al.*, 2003, 2007, 2008; 江永宏和李胜荣, 2010; Pi *et al.*, 2011)。

本区的成矿流体研究则起步较晚: Grauch *et al.* (1991) 研究认为矿层和围岩中所含流体包裹体均一温度为 109 ~ 172°C, 盐度为 12% ~ 14% NaCleqv; 李胜荣和高振敏 (1996) 认为湘黔地区下寒武统含矿黑色岩系的形成和演化是在小于 240°C 且主要是在 200°C 以下的低温条件下进行; Lott *et al.* (1999) 对含铂多金属矿的硫化物层及其围岩中所含流体包裹体进行显微测温, 得出均一温度最高达到 266°C, 盐度达到 21.6% NaCleqv, 且在矿层中观察到富气相和液相包体的共生, 认为其成矿过程中曾发生过沸腾作用; 王敏等

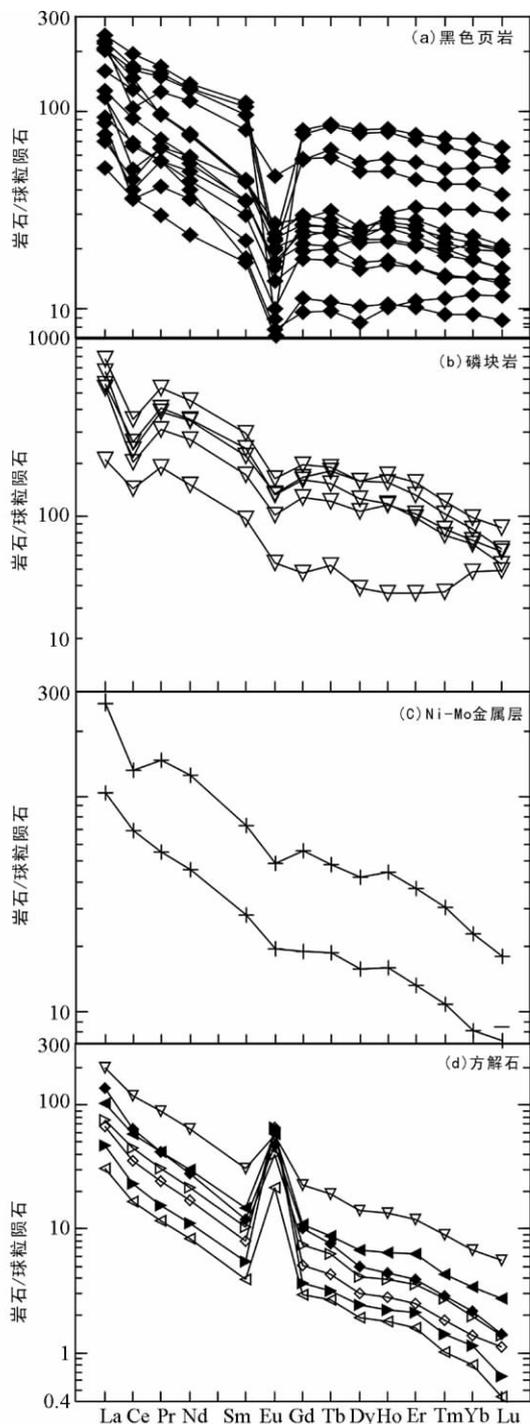


图5 遵义黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床赋矿岩石、矿石和方解石稀土元素配分模式图

(a) -黑色页岩; (b) -磷块岩; (c) -Ni-Mo 金属层; (d) -方解石. 图中赋矿岩石和矿石的 REE 数据据冯彩霞等, 2010

Fig. 5 Chondrite-normalized REE pattern of host rocks, ore and calcite from Huangjiawan Ni-Mo polymetallic ore deposit in Zunyi, Guizhou Province

(a) -black shale; (b) -phosphorite; (c) -Ni-Mo metal layer; (d) -calcite. The REE data in ore and wall rock after Feng *et al.*, 2010

(2004) 通过研究发现, 该区主成矿期流体均一温度值为 170°C 左右, 其盐度具有双峰式特征, 峰值分别为 27% ~ 31% NaCleqv 和 4% ~ 6% NaCleqv. 晚期成矿流体均一温度为 130 ~ 170°C. 总结以往研究发现, 该矿床成矿流体的性质(温度和盐度) 仍存在较大的争议. 因此, 很有必要进一步选择合适的研究对象, 进行该方面的研究.

流体包裹体显微测温结果显示, 成矿流体包裹体均一温度变化范围为 109.0 ~ 181.8°C (表 1), 这一温度范围可与很多古代典型沉积喷流矿床及正在活动的海底热液成矿作用成矿流体温度相类比 (Peter et al. and Scott, 1988). 另外, 其盐度的变化范围较大 (8.55% ~ 15.57% NaCleqv), 但也与典型沉积喷流矿床的流体包裹体盐度值一致 (Gardner and Hutchinson, 1985; Samson and Russel, 1987). 以上特征综合表明, 黄家湾钼镍多金属矿床在成矿模式上应属于沉积喷流成矿.

另外, 通过镜下观察, 作者发现方解石中存在富气相和液相包裹体共生的现象, 且包裹体的气液比例非常大 (5% ~ 80%) (图 3c, d), 但未发现高盐度的  $\text{CaCl}_2$ - $\text{NaCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系. 以上现象表明成矿过程中流体确实发生过沸腾和混合作用, 而沸腾作用可能是矿质发生沉淀富集成矿的重要因素之一.

## 5.2 成矿流体来源

稀土元素 (REE) 在地质作用过程中, 通常作为 1 个整体进行运移, 其地球化学行为具有一定的可预见性. 由于溶液中的稀土元素主要是以络合物的形式存在 (Wood, 1990; Haas *et al.*, 1995; Zhong and Mucci, 1995), 稀土元素进入热液方解石主要是通过  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{REE}^{3+}$  之间的置换; 由于 LREE<sup>3+</sup> 的离子半径比 HREE<sup>3+</sup> 的离子半径更接近于  $\text{Ca}^{2+}$ , 从而使 LREE 比 HREE 更容易置换晶格中的  $\text{Ca}^{2+}$  而进入方解石, 故从热液体系中沉淀出的方解石应该富集 LREE (Wood, 1990; Zhong and Mucci, 1995; Rimstidt *et al.*, 1998). 而且, 在许多热液矿床中, 热液成因的方解石往往也表现出 LREE 相对富集、HREE 相对亏损以及 REE 分配曲线右倾的特征 (李荣清, 1995; 双燕等, 2006).

研究表明, 活动于各种构造背景 (如扩张的洋中脊、洋壳或陆壳基底上的弧后盆地、板内海底火山、陆内裂谷、洋岛及陆缘岛弧等) 的现代海底热液, 以稀土总量较低 (一般为  $10^{-9}$  级)、轻稀土富集和明显的正铕异常 ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  可高达 30) 为典型特征 (Michard *et al.*, 1989; Klinkhammer *et al.*, 1994; Douville *et al.*, 1999). 本次测定结果表明, 遵义黄家湾钼镍多金属矿床中与成矿期有关的方解石内的流体包裹体所代表的成矿流体的稀土总量高且变化范围较大 ( $39.9 \times 10^{-6} \sim 275 \times 10^{-6}$ ), 轻稀土富集, 正铕异常明显 ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  为 2.14 ~ 14.8) (表 2), 且 REE 配分曲线右倾. 与现代海底热液矿床中方解石的稀土特征类似, 但明显区别于地下水和大陆地热田的热液流体 (McLennan, 1989; Douville *et al.*,

1999)。

稳定同位素地球化学特征对确定成矿流体、成矿物质的来源和成矿机制有极其重要的意义。目前,方解石的 C-O 同位素体系已经被广泛用于示踪各类热液矿床成矿流体的来源及演化 (Spangenberg *et al.*, 1996; 彭建堂和胡瑞忠, 2001; 毛景文等, 2005)。通常情况下,成矿热液中的碳主要有三种可能来源:岩浆或地幔碳、沉积碳酸盐岩以及各类岩石中的有机碳 (沈渭洲, 1997; 郑永飞和陈江峰, 2000)。本次研究的黄家湾 Ni-Mo 多金属矿热液方解石 C 同位素测定结果表明,方解石的  $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}\text{‰}$  值变化范围较小 ( $-6.3\text{‰} \sim -5.7\text{‰}$ ) (表 3), 靠近幔源碳 (或岩浆碳) 值 ( $-5\text{‰} \pm 2\text{‰}$ )。因此,我们认为黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床成矿流体中的碳不可能来自有机碳源,而可能由深源碳与海相碳酸盐岩共同提供。

另外,当矿物从水中沉淀出来并达到同位素平衡时,矿物的氧同位素是温度和流体性质的函数 (黄思静等, 2009)。热液方解石矿物的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}\text{‰}$  值变化范围为  $+15.6\text{‰} \sim +16\text{‰}$  (表 3)。根据所测样品的均一温度值,按照 Zheng (1999) 提出的方解石-水体系氧同位素平衡经验公式:

$$10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = A \times 10^6 / T^2 + B \times 10^3 / T + C \quad (\text{其中 } A = 4.010; B = -4.66; C = 1.71);$$

计算得出流体水的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW-H}_2\text{O}}\text{‰}$  平均值变化于  $-0.97\text{‰} \sim +5.16\text{‰}$  之间 (表 1、表 3), 从表 1 和表 3 可看出, 本区流体水氧同位素值不同于 Ohmoto (1986) 和 Sheppard (1986) 界定的岩浆水范围 ( $+5.5\text{‰} \sim +9\text{‰}$ )。如果假设黄家湾成矿流体全部由大气降水组成, 则相应的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW-H}_2\text{O}}\text{‰}$  值必然为负值, 但数据显示该值有从负值向正值升高的趋势, 数据升高的主要原因可能为: (1) 部分值与岩浆水的下限值接近, 说明深部有岩浆水的参与; (2) 大气降水与围岩进行水岩交换, 导致氧同位素向岩浆水区域发生漂移; (3) 海水的化学成分阳离子按其浓度的次序依次为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{K}^+$ , 阴离子按其浓度的次序为  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Br}^-$ , 而最丰富的是  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 且其  $\delta^{18}\text{O} = -1.0\text{‰} \sim +0.5\text{‰}$  (卢焕章等, 2004); 从本文流体包裹体类型和计算出的流体水的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW-H}_2\text{O}}\text{‰}$  平均值 ( $-0.97\text{‰} \sim +5.16\text{‰}$ ) 来看, 流体来源更趋近于海水的范围。从图 4 (a) 的流体包裹体盐度分布图可以看出, 部分流体包裹体具有较高的盐度 (高于  $10.5\%$  NaCleqv), 同时 Ni, Mo, V, PGE 等多金属元素需要与较多的  $\text{Cl}^-$  形成络合物而进行运移和富集, 单纯的大气降水显然无法提供较多的  $\text{Cl}^-$ , 故考虑建造水 (盆地热卤水) 也参与了矿质沉淀富集的过程。结合矿床地质特征、流体水的  $\delta^{18}\text{O}$  值、方解石矿物中, 我们认为, 黄家湾 Ni-Mo 矿床主要成矿流体来源是海水和地层中的建造水 (盆地热卤水), 而方解石中富集 LREE 特征和铕的正异常说明部分成矿流体性质与世界海底热液稀土特征相类似 (Cocherie *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995), 故认为部分由海水演化而来的海底热液也应参与了成矿过程。

### 5.3 成矿环境

研究表明, 华南早古生代至少存在 4 次大的大洋缺氧事件, 而在华南各省 (贵州, 云南及四川等) 大量分布早寒武世的黑色页岩沉积则是其中之一 (李任伟等, 1999; 杨兢红等, 2005)。这些黑色页岩沉积层位稳定, 厚度几十米至数百米, 个别地区近千米, 有机碳含量为  $1\% \sim 13\%$ 。研究区位于扬子陆棚海与江南边缘海的过渡地带 (李胜荣和高振敏, 1996; Zhu *et al.*, 2004), 这套黑色岩系中富含 Ni-Mo-Se、Re、As、Hg、Sb、Au、Ag、PGE 和 P 等数十种金属和非金属成矿元素。通过大量研究, 普遍认为该套黑色岩系是 1 种低能滞留、缺氧还原环境下的沉积产物 (Fan *et al.*, 1984; 李胜荣和高振敏, 2000; Mao *et al.*, 2002; 杨瑞东等, 2005; Jiang *et al.*, 2006, 2007; Pi *et al.*, 2011)。

$\text{Eu}/\text{Eu}^*$  在稀土元素地球化学研究中占有重要的地位, 常常作为讨论成岩成矿条件的重要参数之一 (Cocherie *et al.*, 1994; Mills and Elderfield, 1995)。由于 Eu 异常主要与发生水-岩相互作用时的氧化-还原作用有关, 所以可以反映环境信息。在成矿流体中  $\text{Eu}^{3+}$  形成于相对还原的环境, 溶液中 Eu 部分变成  $\text{Eu}^{2+}$  而与其它稀土元素分离。因此, 在相对还原条件下形成的方解石, 稀土元素含量相对较高, 其  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  比较大, 并出现正 Eu 异常, 而海底热液中正铕异常反映的是较高温和较还原的环境 (丁振举等, 2000)。遵义黄家湾矿区的主要赋矿层为黑色页岩、磷块岩和硅质岩等黑色岩系, 从图 5 可以看出, 从赋矿岩层-矿石-方解石成矿流体的 REE 配分模式都大致相同, 只有成矿流体出现了正 Eu 异常, 而赋矿岩层和矿石均未出现明显正 Eu 异常。可能的解释为成矿流体与相关岩石有相同的来源, 成矿流体在上升运移的过程中存在其它流体的加入, 并和围岩进行物质交换而导致流体的轻稀土进一步富集。图解和参数对比分析表明它们的 REE 配分模式属同一类型, 成矿流体和相关岩石的 REE 有继承演化的特点, 反映了矿区成矿流体环境可能存在 1 个由相对氧化向相对还原的变化过程。

## 6 结论

通过对黄家湾 Mo-Ni 多金属矿床成矿阶段主要脉石矿物方解石的流体包裹体、REE 和 C、O 同位素研究, 得出以下结论性认识:

(1) 流体包裹体研究表明: 黄家湾 Ni-Mo 矿床中方解石显示出的成矿流体均一温度 ( $101 \sim 181^\circ\text{C}$ ) 和盐度 ( $8.55\% \sim 15.57\%$  NaCleqv) 与沉积喷流矿床一致, 且成矿过程中流体发生过沸腾和混合作用; 该矿床的成矿模式最可能为喷流成矿。

(2) 稀土元素特征及配分模式表明: 黄家湾 Ni-Mo 多金属矿床为热液沉积型矿床, 成矿流体由海水和地层中的建造水 (盆地卤水) 组成, 部分由海水演化而来的海底热液也共同

作用参与了成矿过程; 成矿流体中的碳不可能来自有机碳源, 而可能由深源碳与海相碳酸盐岩围岩共同提供。

(3) 矿区成矿流体环境可能存在 1 个由相对氧化向相对还原的变化过程。

致谢 感谢肖唐付研究员、朱丹研究员和钱志宽博士在野外工作中给予的帮助; 审稿人的修改建议对作者深有启发, 表示感谢!

## References

- Alvarez LW, Alvarez W, Asaro F and Michel HV. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous Tertiary extinction. *Science*, 208: 1095 - 1108
- Brown PE and Lamb WM. 1989. *P-V-T* properties of fluids in the system  $\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{NaCl}$ : New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1209 - 1221
- Chen DZ, Wang JG, Qing HR, Yan DT and Li RW. 2009. Hydrothermal venting activities in the Early Cambrian, South China: Petrological, geochronological and stable isotopic constraints. *Chemical Geology*, 258: 168 - 181
- Chen NS, Yang XZ, Liu DQ, Xiao XJ, Fan DL and Wan DF. 1982. The series of black shale and sandstone and their paragenesis bedded deposits. *Sedimentary Deposit*, 1(2): 39 - 51 (in Chinese with English abstract)
- Chen YQ, Jiang SY, Ling HF and Yang JH. 2009. Pb-Pb dating of black shales from the Lower Cambrian and Neoproterozoic strata, South China. *Chemie der Erde Geochemistry*, 69: 183 - 189
- Chi GX, Zhou YM and Lu HZ. 2003. An overview on current fluid inclusion research and applications. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2): 201 - 212 (in Chinese with English abstract)
- Chi GX and Ni P. 2007. Equations for calculations of  $\text{NaCl}/(\text{NaCl} + \text{CaCl}_2)$  ratios and salinities from hydrohalite-melting and ice-melting temperatures in the  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$  system. *Acta Petrologica Sinica*, 23(1): 33 - 37
- Chi GX and Lai JQ. 2009. Roles of fluid inclusions in study of mineral deposits. *Mineral Deposits*, 28(6): 850 - 855 (in Chinese with English abstract)
- Cocherie A, Calvez JY and Oudin-Dunlop E. 1994. Hydrothermal activity as recorded by Red Sea sediments Sr-Nd isotopes and REE signatures. *Marine Geology*, 118: 291 - 302
- Coveney RM and Chen NS. 1991. Ni-Mo-PGE-Au-rich ores in Chinese black shales and speculations on possible analogues in the United States. *Mineralium Deposita*, 26: 83 - 88
- Ding ZJ, Liu CQ, Yao SZ and Zhou ZG. 2000. REE composition and implication of hydrothermal sedimentation of sea-floor. *Geological Science and Technology Information*, 19(1): 27 - 35 (in Chinese with English abstract)
- Douville E, Bienvenu P and Charlou JL. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63: 627 - 643
- Fan DL, Yang XZ, Wang LF and Chen NS. 1973. Petrological and geochemical characteristics of a nickel-molybdenum multi-element-bearing Lower Cambrian black shale from a certain district in South China. *Geochimica*, 3: 143 - 160 (in Chinese with English abstract)
- Fan DL, Yang RY and Huang ZX. 1984. The Lower Cambrian black shale series and iridium anomaly in south China. In: Academic Sinica (eds.). *Developments in Geosciences, Contribution to 27<sup>th</sup> IGC, Moscow*. Beijing: Science Press, 215 - 224
- Fan HR, Hu FF, Yang KF and Wang KY. 2006. Fluid unmixing/immiscibility as an ore-forming process in the giant REE-Nb-Fe deposit, Inner Mongolian, China: Evidence from fluid inclusion. *Journal of Geochemical Exploration*, 89: 104 - 107
- Feng CX, Liu S, Hu RZ, Liu JJ, Luo TY, Chi GX and Qi YQ. 2010. Geochemistry of Lower Cambrian Se-rich black rock series in Zunyi, Guizhou Province, southwest China: The petrogenesis and enrichment mechanism of selenium. *Earth Science*, 35(6): 947 - 958 (in Chinese with English abstract)
- Fu Y, Wu CD, Guan P, Qu WJ and Chen JF. 2009. Geochemistry of Platinum group and rare earth elements of the polymetallic layer in the Lower Cambrian, Weng'an, Guizhou Province. *Acta Geologica Sinica*, 83(3): 618 - 627
- Gardner HD and Hutchinson I. 1985. Geochemistry, mineralogy and geology of the Janson Pb-Zn deposits, Macmillan Pass, Yukon, Canada. *Economic Geology*, 80: 1257 - 1276
- Grauch RI, Murovchick JB, Coveney RM JR and Chen NS. 1991. Extreme concentration of Mo, Ni, PGE, and Au in anoxic marine basins, China and Canada. In: Pagal M and Leroy J (eds.). *Source, Transport, and Deposition of Metals*. Rotterdam A Balkema, 531 - 534
- Govindaraju G. 1994. Compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandard Newsletter*, 18: 1 - 158
- Haas JR, Shock EL and Sassani DC. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molar thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 4329 - 4350
- Huang SJ, Tong HP, Liu LH, Hu ZW, Zhang XH, Yu JL and Huang KK. 2009. Petrography, geochemistry and dolomitization mechanisms of Feixianguan dolomites in Triassic, NE Sichuan, China. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2363 - 2372 (in Chinese with English abstract)
- Jiang SY, Yang JH, Ling HF, Feng HZ, Chen YQ and Chen JH. 2003. Re-Os isotopes and PGE geochemistry of black shales and intercalated Ni-Mo polymetallic sulfide bed from the Lower Cambrian Niutitang Formation, South China. *Progress in Natural Sciences*, 13(10): 788 - 794
- Jiang SY, Chen YQ, Ling HF, Yang JH, Feng HZ and Ni P. 2006. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze Platform, South China. *Mineralium Deposita*, 41: 453 - 467
- Jiang SY, Yang JH, Ling HF, Chen YQ, Feng HZ, Zhao KD and Ni P. 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au in Lower Cambrian black shales of South China: An Os isotope and PGE geochemical investigation. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology*, 254: 217 - 228
- Jiang SY, Zhao KD, Li L, Ling HF and Zhu M. 2008. Highly metalliferous Carbonaceous shale and Early Cambrian seawater: Comment. *Geology*, 158 - 159
- Jiang SY, Ling HF, Zhao KD, Zhu MY, Yang JH and Chen YQ. 2008. A discussion on Mo isotopic compositions of black shale and Ni-Mo sulfide bed in the Early Cambrian Niutitang Formation in South China. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 341 - 345 (in Chinese with English abstract)
- Jiang SY, Pi DH, Heubeck C, Frimmel H, Liu YP, Deng HL, Ling HF and Yang JH. 2009. Early Cambrian ocean anoxia in South China. *Nature*, 459: 5 - 6
- Jiang YH and Li SR. 2010. The genesis of pyrite from Ni-Mo deposit in the Lower Cambrian black rock series of Hunan and Guizhou

- provinces, China. Geological Bulletin of China, 29(2-3): 427-435 (in Chinese with English abstract)
- Klinkhammer GP, Elderfield H and Edmond JM. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 5105-5113
- Lehmann B, Nagler TF, Holland HD, Wille M, Mao JW, Pan JY, Ma DS and Dulski P. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. Geology, 35: 403-406
- Li RQ. 2005. Rare earth elements distribution and its genetic significance of calcite in southern Hunan polymetallic matallogenetic province. Journal Mineral Petrology, 15(4): 72-78 (in Chinese with English abstract)
- Li RW, Lu JL, Zhang SK and Lei JJ. 1999. Organic carbon isotope composition of black shales from Sinian and Early Cambrian. Science in China (Series D), 29(4): 351-357 (in Chinese)
- Li SR and Gao ZM. 1996. The heat evolution condition of black rock series in the Lower Cambrian of Hunan-Guizhou provinces. Geology and Geochemistry, 4: 30-34 (in Chinese)
- Li SR and Gao ZM. 2000. Trace on the original sources of precious metal elements of black rock series of Lower Cambrian in Hunan-Guizhou provinces, China. Science in China (Series D), 30(2): 169-174 (in Chinese)
- Liang T, Wang DH, Qu WJ, Cai MH, Wei KL, Huang HM and Wu DC. 2007. REE geochemistry of calcites in the Dachang tin-polymetallic deposit, Guangxi. Acta Petrologica Sinica, 23(10): 2493-2503 (in Chinese with English abstract)
- Long HS, Jin ZG, Zhang LW, Chen D and Liu KK. 2010. Advancement of research on polymetallic deposit in Lower Cambrian black rock series in Guizhou Province. Mineral Resources and Geology, 24(5): 385-390 (in Chinese with English abstract)
- Lott DA, Coveney RM JR, Murochick JB and Grauch RI. 1999. Sedimentary exhalative nickel-molybdenum ores in South China. Economic Geology, 94: 1051-1066
- Lu HZ, Fan HR, Ni P, Ou XG, Shen K and Zhang WH. 2004. Fluid Inclusion. Beijing: Science Press, 13-21 (in Chinese)
- Luo TY, Zhang H, Li XB and Zhu D. 2003. Mineralization characteristics of the multi-element-rich strata in the Niutitang Formation black shale series, Zunyi, Guizhou Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 23(4): 296-302 (in Chinese with English abstract)
- Luo TY, Ning XX, Luo YL, Li XB, Lin RX and Yao LB. 2005. Super-enrichment of Se in the bottom black shales Lower Cambrian at Zunyi, Guizhou Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 25(3): 275-282 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Zhang GD, Du AD, Wang YT and Zeng MG. 2001. Geology, geochemistry and Re-Os isotopic dating of the Huangjiawan Ni-Mo-PGE deposit, Zunyi, Guizhou Province. Acta Geologica Sinica, 75(2): 234-243 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Lehmann B, Du A, Zhang GD, Ma DS, Wang YT and Zeng MG. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance. Economic Geology, 97: 1051-1061
- Mao JW, Li HM, Wang YT, Zhang CQ and Wang RY. 2005. The Relationship between mantle-derived fluid and gold ore-formation in the Eastern Shandong Peninsula: Evidences from D-O-C-S isotopes. Acta Geologica Sinica, 79(6): 839-857 (in Chinese with English abstract)
- McCrea JM. 1950. The isotopic chemistry of carbonates and a paleo-temperature scale. Journal of Chemistry and Physics, 18: 849-857
- McLennan SM. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes. In: Lipin BR and McKay GA (eds.). Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements-Reviews in Mineralogy (Volume 21). Washington: The Mineralogical Society of America, 169-200
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53: 745-750
- Mills RA and Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26° N Mid-Atlantic-Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59: 3511-3524
- Murochick JB, Convey RMJR and Grauch R. 1994. Cyclic variations of sulfur isotopes in Cambrian stratabound Ni-Mo-(PGE-Au) ores of southern China. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 1813-1823
- Ni P, Wang RC, Ling HF, Jiang SY, Qiu JS, Zhu X and Xu Q. 2005. Fluid inclusion study on the ore-forming fluid of rutile occurring in eclogite from CCSD main hole. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69(Suppl.): A662
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. Reviews in Mineralogy, 16: 491-559
- Orberger B, Vymazalova A, Wagner C, Fialin M, Gallien JP, Wirth R, Pasava J and Montagnac G. 2007. Biogenic origin of intergrown Mo-sulphide- and Carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (Zunyi Formation, southern China). Chemical Geology, 238: 213-231
- Peng JT and Hu RZ. 2001. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, Central Hunan. Geological Reviews, 47(1): 34-41 (in Chinese with English abstract)
- Peter JM and Scott SD. 1988. Mineralogy, composition and fluid inclusion microthermometry of seafloor hydrothermal deposits in the southern trough of Guaymas basin, Gulf of California. The Canadian Mineralogist, 26: 567-587
- Pi DH, Liu CQ, Shields-Zhou GA and Jiang SY. 2011. Trace and rare earth element geochemistry of black shale and kerogen in the Early Cambrian Niutitang Formation in Guizhou Province, South China: Constraints for redox environments and origin of metal enrichments. Precambrian Research, in press
- Qi L, Hu J and Gregoire DC. 2000. Determination of trace elements in granite by inductively coupled plasma mass spectrometry. Talanta, 51: 507-513
- Rimstidt JD, Balog A and Webb J. 1998. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62: 1851-1863
- Samson IR and Russell MJ. 1987. Genesis of the silver mines zinc lead barite deposit, Ireland: Fluid inclusion and stable isotope evidence. Economic Geology, 82: 371-394
- Shen WZ. 1997. Isotopic Geology Tutorial. Beijing: Atomic Energy Press, 183-255 (in Chinese)
- Sheppard SMF. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters. Reviews Mineralogy, 16: 165-183
- Shi CH, Cao J, Hu K, Han SC, Bian LZ and Yao SP. 2011. A review on origin of Ni-Mo polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series in South China. Geological Review, 57(5): 718-730 (in Chinese with English abstract)
- Shuang Y, Bi XW, Hu RZ, Peng JT, Li ZL, Li XM, Yuan SD and Qi YQ. 2006. REE geochemistry of hydrothermal calcite from tin-polymetallic deposit and its indication of source of hydrothermal ore-forming fluid. J. Mineral. Petrol., 26(2): 57-65 (in Chinese with English abstract)
- Spangenberg J, Fontbote L, Sharp ZD and Hunziker J. 1996. Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc-lead deposits of the San Vicente district, central Peru: A quantitative modeling on mixing processes and CO<sub>2</sub> degassing. Chemical Geology, 133: 289-315
- Sun SS and McDonough WF. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes. In: Saunders AD and Norry MJ (eds.). Magmatism in the Ocean Basins. Special Publication Geological Society, London, 42: 313-345

- Sun XM, Wang M, Xue T, Ma MY and Li YH. 2003. He-Ar isotopic systematic of fluid inclusions in pyrites from PGE-polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, southern China. *Geological Journal of China Universities*, 9(4): 661 - 666 (in Chinese with English abstract)
- Wang M, Sun XM and Ma MY. 2004. Geochemistry of ore-forming fluid and its metallogenetic significances of PGE-polymetallic deposits in Lower Cambrian black rock series, southern China. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 43(5): 98 - 102 (in Chinese with English abstract)
- Wood SA. 1990. The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium. 2: Theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation vapor pressure. *Chemical Geology*, 88: 99 - 125
- Yang JH, Jiang SY, Ling HF and Chen YQ. 2005. Re-Os isotope tracing and dating of black shale and oceanic anoxic events. *Earth Science Frontiers*, 12(2): 143 - 150 (in Chinese with English abstract)
- Yang RD, Zhu LJ, Gao H, Zhang WH, Jiang LJ, Wang Q and Bao M. 2005. A study on characteristics of the hydrothermal vent and relating biota at the Cambrian bottom in Songlin, Zunyi County, Guizhou Province. *Geological Review*, 51(5): 481 - 492 (in Chinese with English abstract)
- Yi FC, Yang J, Chen CX and Liu SH. 2005. Organic geochemical characteristics of Lower Cambrian black shale in Jindingshan, Guizhou Province. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(4): 294 - 300 (in Chinese with English abstract)
- Yuan SD, Peng JT, Li XQ, Peng QL, Fu YZ, Shen NP and Zhang DL. 2008. Carbon, oxygen and strontium isotope geochemistry of calcites from the Xianghualing tin-polymetallic deposit, Hunan Province. *Acta Geologica Sinica*, 82(11): 1522 - 1530 (in Chinese with English abstract)
- Zeng MG. 1998. Geological characteristics of the Huangjiawan Mo-Ni deposit and its development in the future. *Guizhou Geology*, 15: 305 - 310 (in Chinese)
- Zhang AY, Wu DM, Guo LN and Wang YL. 1987. *Geochemistry of Marine Black Shale Formation and Its Metallogenic Sense*. Beijing: Science Press, 240 (in Chinese)
- Zhang GD, Li JL, Xiong QY, Qi F and Zeng MG. 2002. Enrichment features and patterns of PGE metals in black shale from Zunyi area, Guizhou Province. *Mineral Deposit*, 21(4): 377 - 385 (in Chinese with English abstract)
- Zheng YF. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO<sub>2</sub>: A quantitative evaluation and application to Kushikino gold mining area in Japan. *Mineralium Deposita*, 25: 246 - 250
- Zheng YF. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33: 109 - 126
- Zheng YF and Chen JF. 2000. *Stable Isotopic Geochemistry*. Beijing: Science Press, 260 - 265 (in Chinese)
- Zhong S and Mucci A. 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1atm, and high dissolved REE concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 443 - 453
- Zhou MZ, Luo TY, Li ZX, Zhao H, Long HS and Yang Y. 2008. The age of zircon SHRIMP U-Pb and geological significance in the Lower Cambrian of Niutitang Formation in Zunyi, Guizhou Province. *Chinese Science Bulletin*, 53(1): 104 - 110 (in Chinese)
- Zhu M, Zhang J, Steiner M, Yang A, Li G and Erdtmann BD. 2004. Sinian-Cambrian stratigraphic framework for shallow- to deep-water environments of the Yangtze platform: An integrated approach. *Progress in Natural Science (Special issue)*, 75 - 84
- 黑色页岩和砂质岩系及其共生的层状矿床. *沉积矿床*, 1(2): 39 - 51
- 池国祥, 周义明, 卢焕章. 2003. 当前流体包裹体研究和应用概况. *岩石学报*, 19(2): 201 - 212
- 池国祥, 赖健清. 2009. 流体包裹体在矿床研究中的作用. *矿床地质*, 28(6): 850 - 855
- 丁振举, 刘从强, 姚书振, 周宗桂. 2000. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义. *地质科技情报*, 19(1): 27 - 35
- 范德廉, 杨秀珍, 王连芳, 陈南生. 1973. 某地下寒武纪含镍钼多元素黑色页岩的岩石学及地球化学特点. *地球化学*, 3: 43 - 164
- 冯彩霞, 刘燊, 胡瑞忠, 刘家军, 罗泰义, 池国祥, 齐有强. 2010. 遵义下寒武统富硒黑色岩系地球化学: 成因和硒富集机理. *地球科学*, 35(6): 947 - 958
- 黄思静, 佟宏鹏, 刘丽红, 胡作维, 张雪花, 郁金来, 黄可可. 2009. 川东北飞仙关组白云岩的主要类型、地球化学特征和白云化机制. *岩石学报*, 25(10): 2363 - 2372
- 蒋少涌, 凌洪飞, 赵葵东, 朱茂炎, 杨兢红, 陈永权. 2008. 华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的 Mo 同位素组成讨论. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 341 - 345
- 江永宏, 李胜荣. 2010. 湘黔地区下寒武统黑色岩系中镍-钼矿床黄铁矿的成因. *地质通报*, 29(2-3): 427 - 435
- 李任伟, 卢家烂, 张淑坤, 雷加锦. 1999. 震旦纪和早寒武世黑色页岩有机碳同位素组成. *中国科学(D 辑)*, 29(4): 351 - 357
- 李荣清. 1995. 湘南多金属成矿区方解石的稀土元素分布特征及其成因意义. *矿物岩石*, 15(4): 72 - 78
- 李胜荣, 高振敏. 1996. 湘黔地区下寒武统黑色岩系热演化条件. *地质地球化学*, 4: 30 - 34
- 李胜荣, 高振敏. 2000. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪. *中国科学(D 辑)*, 30(2): 169 - 174
- 梁婷, 王登红, 屈文俊, 蔡明海, 韦可利, 黄惠民, 吴德成. 2007. 广西大厂锡多金属矿床方解石的 REE 地球化学特征. *岩石学报*, 23(10): 2493 - 2503
- 龙汉生, 金中国, 张伦尉, 陈大, 刘开坤. 2010. 贵州省下寒武统黑色岩系型多金属矿床研究进展. *矿产与地质*, 24(5): 385 - 390
- 卢焕章, 范宏瑞, 倪培, 欧习光, 沈昆, 张文淮. 2004. *流体包裹体*. 北京: 科学出版社, 13 - 21
- 罗泰义, 张欢, 李晓彪, 朱丹. 2003. 遵义牛蹄塘组黑色岩系中多元素富集层的主要矿化特征. *矿物学报*, 23(4): 296 - 302
- 罗泰义, 宁贤贤, 罗远良, 李晓彪, 林荣祥, 姚林波. 2005. 贵州遵义早寒武世黑色岩系底部 Se 的超常富集. *矿物学报*, 25(3): 275 - 282
- 毛景文, 张光第, 杜安道, 王义天, 曾明果. 2001. 遵义黄家湾镍钼铂族元素矿床地质、地球化学和 Re-Os 同位素年龄测定: 兼论华南寒武系底部黑色岩系多金属成矿作用. *地质学报*, 75(2): 234 - 243
- 毛景文, 李厚民, 王义天, 张长青, 王瑞延. 2005. 地幔流体参与胶东金矿成矿作用的氢氧碳硫同位素证据. *地质学报*, 79(6): 839 - 857
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锡矿床的碳、氧同位素体系. *地质论评*, 47(1): 34 - 41
- 沈渭洲. 1997. *同位素地质学教程*. 北京: 原子能出版社, 183 - 255
- 施春华, 曹剑, 胡凯, 韩善楚, 边立曾, 姚素平. 2011. 华南早寒武世黑色岩系 Ni-Mo 多金属矿床成因研究进展. *地质论评*, 57(5): 718

## 附中文参考文献

陈南生, 杨学增, 刘德权, 范德廉, 万德芳. 1982. 中国南方下寒武纪

- 730

- 双燕, 毕献武, 胡瑞忠, 彭建堂, 李兆丽, 李晓敏, 袁顺达, 齐有强. 2006. 芙蓉锡矿方解石稀土元素地球化学特征及其对成矿流体来源的指示. 矿物岩石, 26(2): 57-65
- 孙晓明, 王敏, 薛婷, 马名扬, 李延河. 2003. 华南下寒武统黑色岩系铂多金属矿中黄铁矿流体包裹体 He-Ar 同位素体系及其矿床成因意义. 高校地质学报, 9(4): 661-666
- 王敏, 孙晓明, 马名扬. 2004. 华南黑色岩系铂多金属矿成矿流体地球化学及其矿床成因意义. 中山大学学报(自然科学版), 43(5): 98-102
- 杨兢红, 蒋少涌, 凌洪飞, 陈永权. 2005. 黑色页岩与大洋缺氧事件的 Re-Os 同位素示踪与定年研究. 地学前缘, 12(2): 143-150
- 杨瑞东, 朱立军, 高慧, 张位华, 姜立君, 王强, 鲍淼. 2005. 贵州遵义松林寒武系底部热液喷口及与喷口相关生物群特征. 地质论评, 51(5): 481-492
- 易发成, 杨剑, 陈兴长, 刘岁海. 2005. 贵州金鼎山下寒武统黑色岩系的有机地球化学特征. 岩石矿物学杂志, 24(4): 294-300
- 袁顺达, 彭建堂, 李向前, 彭麒麟, 符亚洲, 沈能平, 张东亮. 2008. 湖南香花岭锡多金属矿床 C、O、Sr 同位素地球化学. 地质学报, 82(11): 1522-1530
- 曾明果. 1998. 遵义黄家湾镍钼矿地质特征及开发前景. 贵州地质, 15: 305-310
- 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 王云龙. 1987. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义. 北京: 科学出版社, 240
- 张光弟, 李九玲, 熊群尧, 元锋, 曾明果. 2002. 贵州遵义黑色页岩铂族金属富集特点及富集模式. 矿床地质, 21(4): 377-385
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 193-265
- 周明忠, 罗泰义, 李正祥, 赵辉, 龙汉生, 杨勇. 2008. 遵义牛蹄塘组底部凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地质意义. 科学通报, 53(1): 104-110