

滇西北白秧坪多金属矿集区东矿带 方解石 REE 地球化学特征及意义

冯彩霞¹, 毕献武¹, 武丽艳¹, 邹志超^{1,2}, 唐永永^{1,2}

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. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要:方解石是白秧坪多金属矿集区东矿带矿石中的主要脉石矿物。不同产状矿体中方解石的 REE 地球化学特征研究表明, 3 个矿段成矿期方解石具有 2 种稀土模式: LREE(轻稀土元素)富集型和相对平坦型; 前者表明成矿过程中没有 LREE 明显带出的迹象, 残余热液继承了前期成矿热液的特征, 而后者表明成矿过程中有 LREE 带出。不同类型矿体方解石中 REE 含量、有关参数和稀土配分模式等均变化较大, 但在地球化学特征上具有连续变化规律, 显示为同源不同阶段的产物。方解石为热液成因方解石, 结合其他同位素的资料和矿区的地质背景, 得出成矿流体以大气降水与围岩反应形成的热卤水为主、深部流体参与其成矿作用的观点。成矿过程中, 由早到晚, 成矿环境表现为还原向氧化环境变化。

关键词:REE; 地球化学; 方解石; 白秧坪东矿带; 滇西北

中图分类号: P595

文献标志码: A

文章编号: 1671-5888(2011)05-1397-10

Significance and Characteristics of REE Geochemistry in Calcite in the Eastern Ore Belt of the Baiyangping Poly-Metallic Metallogenic Province, Northwestern Yunnan Province, China

FENG Cai-xia¹, BI Xian-wu¹, WU Li-yan¹, ZOU Zhi-chao^{1,2}, TANG Yong-yong^{1,2}

1. The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry/Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Calcite is a dominant gangue mineral in the eastern ore belt of Baiyangping poly-metallic metallogenic province. Geochemical characteristics of rare earth element (REE) of calcite from different ore bodies reveal that there are two types of REE distribution patterns: light rare earth element (LREE)-enriched and flat REE. The former represents that the REE behavior of calcite is that of inherited from pre-hydrothermal ore-forming hydrothermal features and the LREE was not apparently carried out during the mineralization process. The latter indicates that LREE was apparently brought out during the mineralization process; the REE content, relevant parameters and REE distribution patterns of calcite from different types of ore bodies change significantly, but they show continuous change tendency; combined with other isotope data and geological background of the mine, it is considered that ore-forming fluids were mainly hot brines and some mantle fluid participated in the ore forming process; The ore-forming conditions change from the reducing to oxidizing ones during the

收稿日期: 2011-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(40972071); 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB421005)

作者简介: 冯彩霞(1976—), 女, 青海西宁人, 副研究员, 主要从事矿床地球化学的研究, E-mail: fengcaixia@vip.gyig.

ac.cn.

metallogenic process.

Key words: rare earth elements(REE); geochemistry; calcite; the eastern ore belt of Baiyangping poly-metallic metallogenic province; northwestern Yunnan

0 前言

兰坪盆地北起维西,南至巍山、南涧一带,长约 400 余 km,宽 25~70 km,是著名三江构造带的重要组成部分^[1-5]。大地构造位置上,该区地处欧亚板块与印度板块结合部位,特提斯构造域东段,濒临特提斯与太平洋构造交接部位。兰坪白秧坪铜银多金属矿集区位于兰坪盆地北部,东西两侧均受深大断裂挟持,致使区内具有构造-岩浆活动频繁、地质构造背景复杂、成矿作用期次多、成矿元素种类全的特点^[6-9]。该矿集区包括东矿带和西矿带,其中东矿带即三山—河西矿带,是白秧坪矿集区重要的以铜、银、铅、锌和铋为主的成矿带。近年来,研究者主要通过矿集区矿床地质地化特征^[6,10]、构造控矿作用^[2,11-12]、同位素地球化学^[7,13]、流体地球化学^[9-10,14-15]和矿石中 Ag、Co、Ni 和 Bi 的赋存状态^[16]等方面对东矿带进行了详细研究。但在成矿流体来源问题上仍存在着很大争议,先后提出了该矿带矿石中的碳酸盐胶结物的碳完全来自地壳深部热卤水中的无机碳^[7]、混合成矿流体主要具有大气降水和建造水的特征^[12]、成矿早晚阶段流体分别为含有深源 CO₂ 的盆地演化的热卤水和大气降水补给的地下水^[17]、成矿流体为纯地壳型和壳幔混合型^[15]、成矿流体为盆地热卤水且沉积有机物直接参与成矿作用^[9,13]、成矿流体以大气降水为主要补给源的盆地建造水^[18]及与推覆构造有关的中低温热卤水铜银多金属矿床^[10]等多种成矿流体来源和演化模式的观点。

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^[19]。方解石中含有丰富的原生流体包裹体和稀土元素,各稀土元素之间的协变关系还能有效地示踪成矿流体的来源和演化^[19-24]。而方解石是白秧坪东矿带除石英、天青石和白云石等多种脉石矿物的主要脉石矿物之一,广泛出现于热液成矿期和后生期,在不同类型的矿体之中可呈块状、粗脉状、细脉状及角砾状等分布,能为研究该矿床的成矿流体和成因提供重要的信息。鉴于以往研究中对于成矿流体的争论以及方解石研究的重要

性,本文通过系统分析东矿带不同产状方解石的稀土元素地球化学特征,以期对深入认识该矿床的成矿流体来源和成因提供约束。

1 矿床地质特征

云南白秧坪地区位于兰坪盆地北部,两侧受造山带控制,分别发育与澜沧江—昌宁—孟连造山带和金沙江—哀牢山造山带有关的 2 个前陆逆冲推覆构造系统。白秧坪多金属矿集区的东矿带与后者关系密切,该推覆构造的外来系统以主推覆断层——华昌山断裂为界,其下为原地系统^[11]。兰坪白秧坪铜银多金属矿集区东矿带沿华昌山断裂从南部的黑山到北部的东至岩和河西铅矿等地,南北延伸达 30 余 km,东西宽度达 15 km 以上,目前共划分出黑山、灰山、华昌山、燕子洞、下区五、东至岩、麦地坡和河西等 8 个矿段。在整个矿集区的范围内,矿床(点)多、矿化复杂,其产出明显受华昌山断裂构造控制,矿体赋存于断裂带中(图 1)。

白秧坪矿集区东矿带主要出露的地层为古近统云龙组(E_{1y}:岩性以紫红和砖红色泥岩、粉砂岩、泥砾岩为主,局部含石膏),上三叠统麦初箐组(T_{3m}:岩性为石英砂岩、粉砂质泥岩夹黑色页岩、泥岩底部夹泥灰岩),挖鲁八组(T_{3w}:岩性为黑色页岩、粉砂岩夹薄层细砂岩),三合洞组(T_{3s}:岩性为块状粉晶泥晶灰岩、白云岩、灰质白云岩、含燧石团块及条带粉晶灰岩及细晶灰岩,该层位为主要赋矿层位)^[12]。

F₁ 断裂(华昌山断裂)是区内主要控矿构造。该断裂呈线状展布,两侧派生的近东西或平行于主干断裂的南北向小断裂,其裂隙和节理十分发育,沿华昌断裂形成长 30 余 km,宽 20 m 的硅化破碎带。断裂带中主要发育构造角砾岩,角砾成分主要为上盘的三合洞组灰岩,多为略具磨圆的次棱角状;下盘为古近系云龙组,发育有断层泥和构造透镜体。断裂带内方解石脉和石英脉发育,脉体宏观上变形迹象不明显,断裂带及其旁侧次级构造中褐铁矿化、铜矿化和铅锌矿化强烈。总体上,东矿带的围岩蚀变普遍且较强烈,主要有黄铁矿化、重晶石或天青石化、硅化、方解石化、白云石化等;在不同矿段,蚀变与矿化关系不尽相同^[8-12,15-16]。东矿带矿石组构比

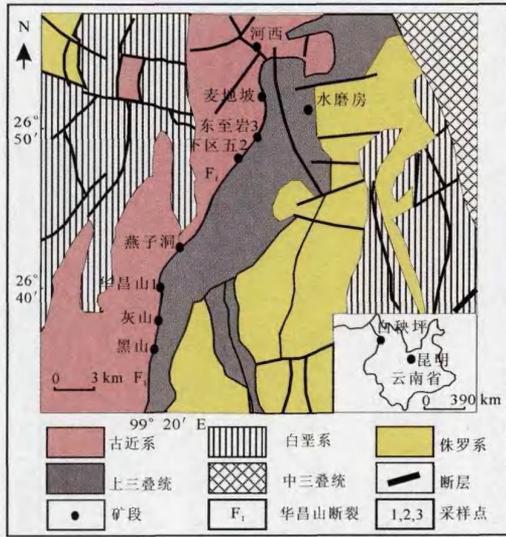


图 1 白秧坪东矿带地质构造简图(据文献[11]修编)
 Fig.1 Geological sketch map of the east ore zone in the Baiyangping area

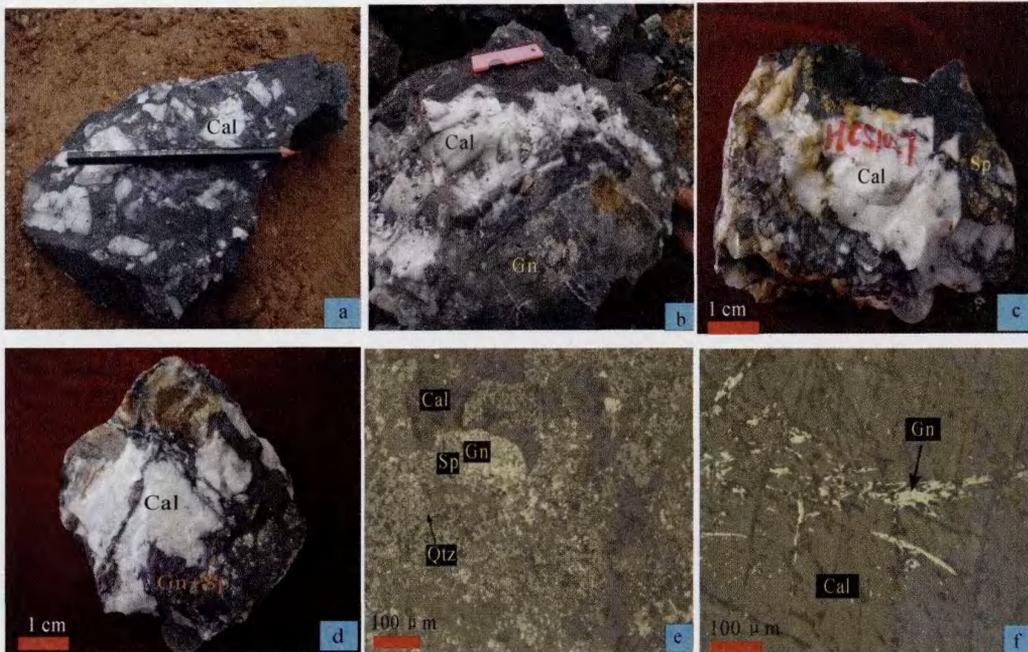
较复杂,以一套与构造热流体活动有关的结构构造为主要特点。其矿石成分为一套中低温热液成因的矿物组合:铜矿物(黝铜矿系列、辉铜矿、黑铜矿、黄

铜矿、斑铜矿、铜蓝、蓝辉铜矿等)、铅矿物(方铅矿及车轮矿等硫盐矿物)、锌矿物(闪锌矿和菱锌矿)及其他常见的金属硫化物黄铁矿和少量白铁矿;脉石矿物主要有方解石、天青石、菱铁矿、白云石、萤石、石英及黏土矿物^[10]。

2 样品特征与分析方法

方解石作为白秧坪多金属富集区东矿带的主要脉石矿物,以块状、粗脉状、细脉状及角砾状等分布于不同类型的矿体和矿石中(图 2)。本次工作对东矿带华昌山、下区五和东至岩 3 个矿段矿石样品中的方解石进行研究。样品编号和采样地点见表 1。

样品处理流程:磨制 0.1~0.3 mm 厚的双面抛光片,进行流体包裹体的镜下观察,挑选包裹体比较多的样品进行稀土元素含量测试。在野外和室内工作基础上,样品经过分选,用蒸馏水清洗干净并在烘箱中烘干,将样品粉碎至 40~60 目,在双目镜下挑选方解石,使纯度达 99% 以上,然后磨至 200 目供稀土元素测试分析。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),用标准参考物质 OU-6



a. 角砾状 Cal; b. 宽脉+细脉 Cal 与 Gn 共生; c. 宽脉 Cal 与 Sp 共生; d. 宽脉 Cal 与 Sp+Gn 共生; e. 与 Sp+Gn 共生的宽脉 Cal 镜下照片; f. 与 Gn 共生的宽脉 Cal 镜下照片。Cal 为方解石; Sp 为闪锌矿; Gn 为方铅矿。

图 2 东矿带不同产状矿体中的方解石

Fig.2 Calcite in the different polymetallic ore bodies in the eastern ore-area of Baiyangping

表 1 东矿带方解石样品的采样点、稀土元素含量及相关参数
Table 1 The sampling localities, REE content and parameter of calcite in the eastern ore-area of Baiyangping epsoit

样品号	样品描述	采样点	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	∑REE	(La/Yb) _N	δEu	δCe	w _B /10 ⁻⁶
HCS10-1-2	与矿石共生的粗脉状 Cal	华昌山 1 号矿坑	0.45	0.95	0.18	0.94	0.42	0.14	0.75	0.15	0.90	0.22	0.57	0.07	0.37	0.05	7.69	6.17	0.83	0.81	0.81	0.81
HCS10-4	矿石中的 Cal 脉	华昌山 1 号矿坑	0.94	1.93	0.33	1.77	0.60	0.21	1.25	0.20	1.24	0.27	0.66	0.07	0.36	0.05	11.90	9.88	1.79	0.79	0.82	0.82
HCS10-5	与矿石共生的粗脉状 Cal	华昌山 1 号矿坑	0.62	1.38	0.25	1.19	0.54	0.15	0.95	0.17	1.07	0.23	0.58	0.07	0.37	0.05	9.85	7.61	1.14	0.68	0.84	0.84
HCS10-6	含 Gn+Sp 的 Cal 脉	华昌山 1 号矿坑	0.57	1.26	0.24	1.17	0.45	0.16	0.85	0.17	1.01	0.22	0.60	0.07	0.43	0.06	8.42	7.25	0.90	0.82	0.82	0.82
HCS10-7	含 Gn+Sp 的 Cal 脉	华昌山 1 号矿坑	1.23	2.40	0.43	2.19	0.72	0.26	1.43	0.26	1.71	0.40	1.06	0.14	0.84	0.13	13.10	13.19	1.00	0.84	0.78	0.78
HCS10-10	含 Gn+Sp 的 Cal 脉	华昌山 1 号矿坑	0.39	0.77	0.14	0.66	0.26	0.11	0.61	0.11	0.68	0.15	0.37	0.04	0.23	0.03	5.82	4.53	1.16	0.90	0.79	0.79
HCS10-13	含闪锌矿的 Cal 脉	华昌山 1 号矿坑	0.49	1.09	0.22	1.22	0.67	0.29	1.66	0.33	2.13	0.46	1.07	0.12	0.68	0.09	16.20	10.51	0.49	0.90	0.79	0.79
HCS10-14	含闪锌矿的 Cal 脉	华昌山 1 号矿坑	0.50	1.14	0.20	1.01	0.40	0.14	0.82	0.15	0.99	0.21	0.54	0.07	0.40	0.06	8.23	6.64	0.84	0.79	0.85	0.85
HCS10-15	围岩+Cal 矿石	华昌山 1 号矿坑	1.79	3.86	0.68	3.42	1.23	0.41	2.17	0.43	2.77	0.61	1.67	0.22	1.40	0.19	21.10	20.85	0.87	0.82	0.83	0.83
HCS10-19	灰岩中的 Cal 脉(白云石化)	华昌山 1 号矿坑上方	2.21	2.77	0.44	1.69	0.38	0.15	0.53	0.08	0.44	0.09	0.26	0.03	0.17	0.02	4.40	9.26	8.96	1.12	0.67	0.67
HCS10-22	与矿石共生的粗脉状 Cal(白云石化)	华昌山 1 号矿坑	0.23	0.44	0.09	0.47	0.18	0.18	0.38	0.08	0.47	0.10	0.25	0.03	0.18	0.02	3.40	3.10	0.87	2.20	0.74	0.74
HCS10-23	与矿石共生的粗脉状 Cal	华昌山 1 号矿坑	0.33	0.63	0.12	0.58	0.30	0.11	0.78	0.15	0.93	0.21	0.52	0.06	0.31	0.04	8.30	5.07	0.72	0.77	0.75	0.75
XQW10-7	含 Cal 细脉铜矿石	下区吾氧 化矿	2.21	4.95	0.63	2.59	0.85	0.18	1.00	0.17	1.09	0.23	0.66	0.08	0.55	0.07	7.81	15.27	2.70	0.65	1.00	1.00
XQW10-07-1	含 Cal 细脉铜矿石	下区吾氧 化矿	3.00	6.39	0.78	3.19	0.74	0.18	0.92	0.18	1.02	0.24	0.66	0.09	0.53	0.08	6.98	18.01	3.86	0.71	0.99	0.99
XQW10-33	近矿含 Cal+Dol 灰岩	下区吾氧 化矿	6.17	10.90	1.97	8.64	2.24	0.54	2.42	0.43	2.28	0.49	1.28	0.17	1.21	0.19	13.90	38.93	3.45	0.76	0.74	0.74
DZY10-48	含 Cal 脉的灰岩	东至岩铜 矿	1.98	2.26	0.29	1.06	0.22	0.07	0.30	0.06	0.28	0.07	0.19	0.02	0.13	0.02	3.09	6.93	10.73	0.86	0.72	0.72

注:球粒陨石标准化 REE 数据据 W. V. Boynton, 1984^[26], δCe 和 δEu 指球粒陨石标准化后计算的值; Ce* = (La · Pr)^{1/2}, δCe = Ce/Ce*; Eu* = (Sm · Gd)^{1/2}, δEu = Eu/Eu*。

和 GBPG-1 进行数据质量监控,分析精度优于 5%,具体分析流程见文献[25]。

3 方解石的 REE 特征

方解石稀土元素含量和特征参数见表 1。利用球粒陨石进行标准化^[26],得到不同产状矿体中方解石的稀土元素配分模式(图 3)。由表 1 和图 3 可以看出:

东至岩铜矿灰岩中(DZY10-48)的方解石脉样品(表 1,图 3a),稀土元素总质量分数为 6.93×10^{-6} ,轻稀土富集明显((La/Yb)_N 为 10.73),Ce 负异常明显,为轻稀土富集右倾稀土配分模式。

产于下区五氧化矿与铜矿石共生和近矿灰岩的方解石细脉样品(XQW10-7、XQW10-07-1 和 XQW10-33)(表 1,图 3b),稀土元素总质量分数较高,分别为 15.27×10^{-6} 、 18.01×10^{-6} 和 38.93×10^{-6} ,轻稀土富集稍明显((La/Yb)_N 分别为 2.70、3.86 和 3.45),Ce 无异常或弱负异常,为轻稀土富集右倾稀土配分模式。

产于华昌山 1 号矿坑中与矿共生的白云石化方解石粗脉样品(HCS10-22)和有弱白云石化的产于灰岩中的方解石脉样品(HCS10-19)(表 1,图 3c),稀土元素总质量分数分别为 3.10×10^{-6} 和 $9.26 \times$

10^{-6} , (La/Yb)_N 分别为 0.87 和 8.96, Eu 正异常和弱正 Eu 异常,但 Ce 均亏损,并分别为重稀土稍显富集的近水平稀土配分模式和轻稀土富集右倾稀土配分模式。

产于华昌山 1 号矿坑与矿石共生的方解石细脉+粗脉样品(HCS10-13、HCS10-23、HCS10-7、HCS10-15、HCS10-6、HCS10-14 和 HCS10-1-2)(表 1,图 3d、e),稀土元素总质量分数分别为 10.51×10^{-6} 、 5.07×10^{-6} 、 13.19×10^{-6} 、 20.85×10^{-6} 、 7.25×10^{-6} 、 6.64×10^{-6} 和 6.17×10^{-6} , (La/Yb)_N 为 0.49~1.00, Ce 亏损较明显,为重稀土稍显富集的近水平稀土配分模式。

产于华昌山 1 号矿坑与矿石共生的方解石脉样品(HCS10-4、HCS10-5 和 HCS10-10)(表 1,图 3f),稀土元素总质量分数分别为 9.88×10^{-6} 、 7.61×10^{-6} 和 4.53×10^{-6} ,轻重稀土无明显分异((La/Yb)_N 为 1.14~1.79),中等 Ce 负异常,为轻重稀土无明显分异的近水平稀土配分模式。

4 讨论

4.1 方解石的成矿流体来源

稀土元素在地质作用过程中,通常作为一个整体进行运移,其地球化学行为具有一定的可预见性,

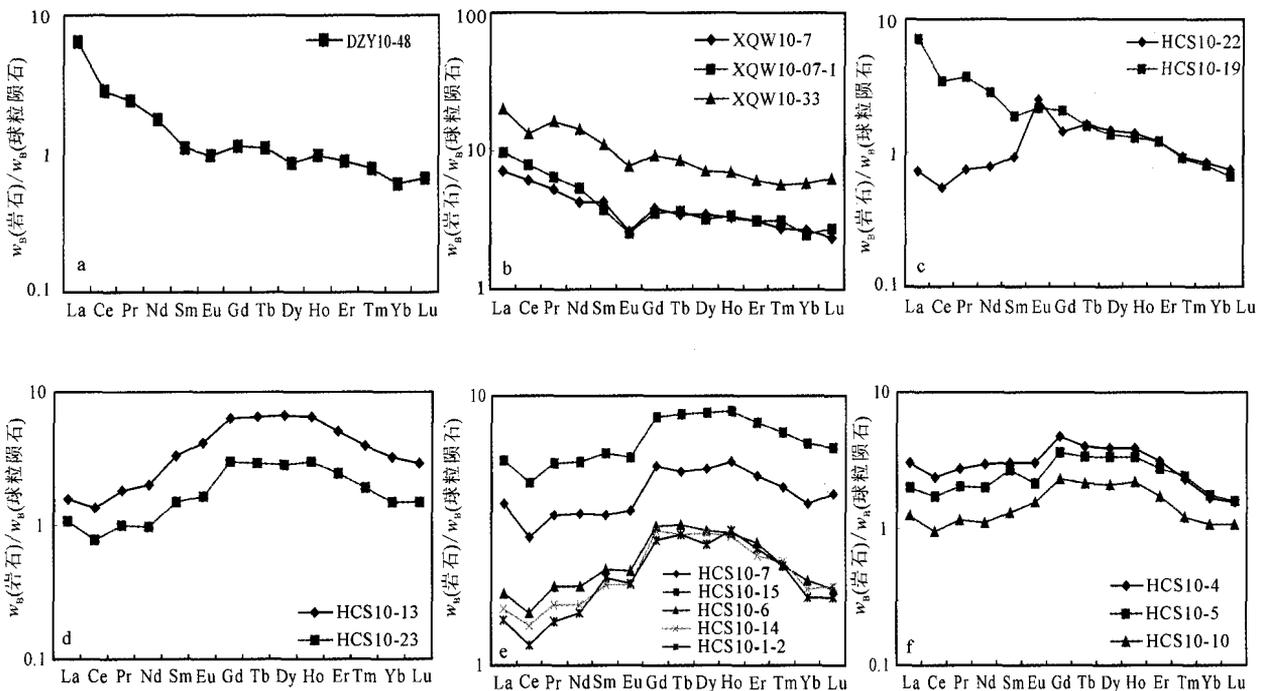


图 3 东矿带不同类型方解石的 REE 配分模式图

Fig. 3 REE distribution patterns of calcite from different type in the eastern ore-area of Baiyangping deposit

在探讨矿床成矿流体来源与演化过程中已得到广泛应用^[27]。由于溶液中的稀土元素主要是以络合物的形式存在^[28-30],稀土元素进入热液方解石主要是通过 Ca^{2+} 与 REE^{3+} 之间的置换。由于 LREE³⁺ 的离子半径比 HREE³⁺ 的离子半径更接近于 Ca^{2+} ,从而使 LREE 比 HREE 更容易置换晶格中的 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^[28, 30-31]。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^[19, 21-22]。

研究区不同产状方解石的稀土元素特征表明,3 个矿段成矿期方解石具有 2 种稀土模式:LREE 富集型和相对平坦型。其中,不同矿区不同围岩类型的方解石稀土特征和配分模式有以下规律:东至岩含矿灰岩和下区五氧化矿矿石或近矿围岩及围岩中的方解石配分为明显的右倾型,华昌山矿段中与矿石共生的方解石脉为右倾型、重稀土稍显富集和轻重稀土无明显分异的近水平型 2 种,具有热液成因方解石的特征。配分模式为右倾型表明成矿过程中没有 LREE 明显带出的迹象,残余热液继承了前期成矿热液的特征,而近水平型表明成矿过程中有 LREE 带出后残余热液的稀土模式特征。结合何明勤等^[15]总结的东矿带含矿围岩及矿石的 REE 特征即蚀变过程中稀土元素从岩石中有明显迁出,矿石的配分曲线与围岩(蚀变与未蚀变)的配分曲线非常接近得出:尽管研究区脉石矿物方解石与矿石、围岩和近矿围岩稀土元素不尽相同,但它们的稀土模式和特征参数与本区围岩具明显的相似性,继承了各矿段围岩的稀土元素特征,表明东矿带不同矿区 LREE 富集型方解石的 REE 配分模式受围岩地层的控制。

地幔流体(包括地幔去气作用形成的流体和岩浆去气作用形成的流体)相对富集 REE(尤其是 LREE)已被众多实际资料和实验所证实^[32-33]。研究区不同矿段不同产状的方解石其 LREE 均有不同程度的富集,其配分模式(LREE 富集型和相对水平型)同有岩浆热液参与成矿作用的芙蓉锡矿方解石类似^[21]。结合兰坪盆地内新生代 25~30 Ma 幔源或壳幔源碱性岩体的存在^[34]、其下可能存在软流圈隆起和地幔上涌,具有较大规模有效沟通地幔的盆地动力学机制^[35]及本区 C、O 同位素研究(矿石中碳酸盐矿物的碳则是深部热卤水中所携带的无机碳,而这些无机碳可能主要来自地壳深部地幔去气

作用释放出来的地幔碳^[7],该区成矿早阶段和晚阶段成矿流体分别为具有深源 CO_2 的热卤水和大气降水^[17])等观点,说明东矿带成矿流体应有深部流体参与其成矿作用。总体上,岩浆成因方解石的 ΣREE 质量分数通常大于 100×10^{-6} ,热液成因方解石的 ΣREE 质量分数变化较大,但一般也不超过 100×10^{-6} , $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值也常小于 100^[34, 36]。与白秧坪多金属矿集区矿床类型非常相似的 MVT 型铅锌矿中无论是碳酸盐岩还是晶洞方解石,其 ΣREE 质量分数也不超过 50×10^{-6} ^[35, 37]。东矿带不同矿段不同产状的方解石其 ΣREE 质量分数和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值分别为 $(3.10 \sim 38.93) \times 10^{-6}$ 和 $0.49 \sim 10.73$,该值明显不同于岩浆成因方解石,而与热液成因方解石值相近;这说明成矿流体应以热卤水为主,与本区流体包裹体的氢、氧同位素组成得出的观点一致^[38],即成矿流体主要来源于大气降水与围岩反应所形成的热卤水。结合以上讨论认为白秧坪东矿带多金属矿床成矿流体以大气降水与围岩反应形成的热卤水为主,深部流体参与其成矿作用。

4.2 成矿流体演化

Bau 等^[39]在对德国 Tannenboden 矿床和 Beihilfe 矿床中萤石和方解石的 REE 地球化学过程进行研究后指出,同源脉石矿物的 $\text{Y}/\text{Ho} - \text{La}/\text{Ho}$ 大体呈水平分布。研究区不同矿区不同产状方解石的稀土元素分布不均匀,显示不同的 REE 含量、相关参数和稀土模式,但在 $\text{La}/\text{Ho} - \text{Y}/\text{Ho}$ 相关图上(图 4),总体上呈现水平分布,表明其方解石具有同源性,且 La/Ho 比值随着矿区不同,即由华昌山矿段→下区吾矿段→东至岩矿段具有一定连续变化趋势。在方解石 REE 变异图(图 5)上,也显示不同矿段不同产状方解石的 REE 地球化学具有一定的连续变化趋势,暗示它们可能为同源不同阶段的产物。

Eu 、 Ce 异常主要与水-岩反应中的氧化-还原条件有关,可以反映地质环境信息^[29, 40]。东矿带不同矿段和不同产状方解石中的 Ce 异常变化不明显,均显示弱的负异常,而 Eu 值有明显负异常—弱异常或无异常—正异常的演化,暗示成矿过程中氧化-还原条件的变化。在成矿流体中 Eu^{3+} 形成于相对还原的环境,溶液中 Eu 部分变成 Eu^{2+} 而与其他稀土元素分离。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 δEu 比较小,并出现负 Eu 异常;而随着大气降水参与成矿,在相对氧化的环境下,稀土元素大量流失, δEu 相对较大,导致

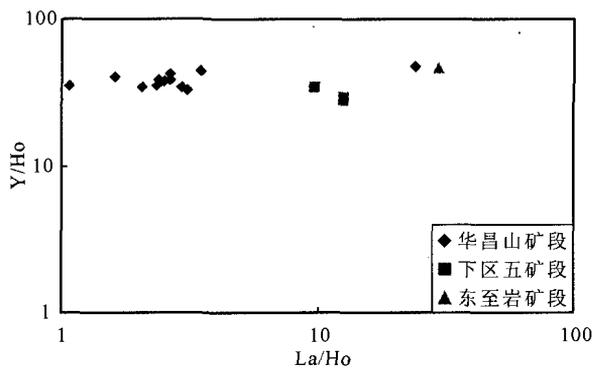


图 4 东矿带方解石 La/Ho - Y/Ho 相关图

Fig. 4 La/Ho version Y/Ho diagram of calcite in the eastern ore-area of Baiyangping deposit

正 Eu 异常^[40]。研究区出现 Eu 弱正异常到正异常的样品为有白云石化的 2 个样品 (HCS10 - 19 和 HCS10 - 22) (图 3c), 其 δEu 分别为 1.12 和 2.20 (表 1)。其中样品 HCS10 - 22 稀土总质量分数仅为 3.10×10^{-6} , 可能因为在相对氧化的环境下, 成矿流体在上升运移的过程中存在其他流体 (如大气降水) 的加入, 并和围岩进行物质交换而导致稀土元素大量流失, 反映了矿区成矿环境可能存在一个由相对还原向相对氧化的变化过程。与此同时, 成矿流体则存在从水岩相互作用的成矿元素汇集阶段, 即大气降水渗入作用形成的热卤水与围岩中成矿元素进行交换、溶滤等, 形成富含矿物质的流体; 在开放体系下 (相对氧化的环境), 含矿流体快速流动循环, 最后在有利部位沉淀成矿。

5 结论

1) 云南白秧坪多金属矿集区东矿带方解石的稀土配分模式和特征参数与本区围岩具明显的相似性, 继承了各矿段围岩的稀土元素特征, 表明东矿带不同矿区 LREE 富集型方解石的 REE 配分模式受围岩地层的控制。

2) 东矿带不同产状方解石具有 LREE 富集型和相对水平型 2 种稀土模式。白秧坪东矿带多金属矿床成矿流体以大气降水与围岩反应形成的热卤水为主, 深部流体参与其成矿作用。

3) 东矿带不同矿段方解石具有同源性, 且随着矿区不同, 即由华昌山矿段 → 下区吾矿段 → 东至岩矿段具有一定连续变化趋势, 暗示它们可能为同源不同阶段的产物。

4) 矿区成矿环境可能存在一个由相对还原向相

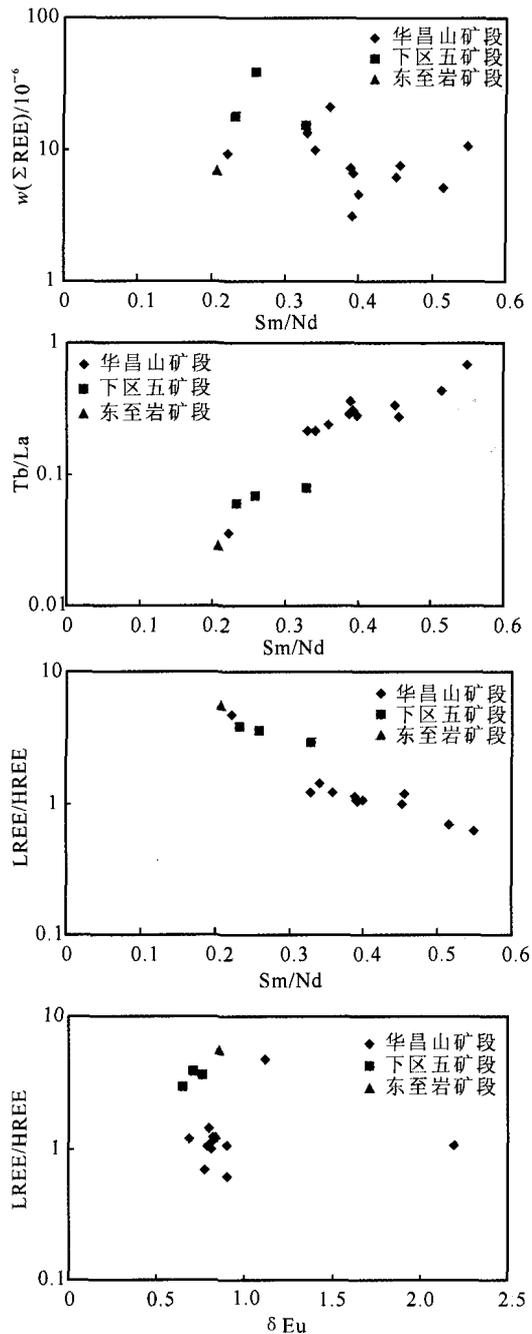


图 5 东矿带方解石 REE 变异图

Fig. 5 Variation diagram of REE in calcite in the eastern ore-area of Baiyangping deposit

对氧化的变化过程。

参考文献 (References):

[1] 陶晓凤, 朱利东, 刘登忠, 等. 滇西兰坪盆地的形成及演化[J]. 成都理工大学学报, 2002, 29(5): 521 - 525.
TAO Xiao-feng, ZHU Li-dong, LIU Deng-zhong, et al. The formation and evolution of the Lanping basin

- in western Yunnan[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 2002, 29(5): 521 - 525.
- [2] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 滇西兰坪盆地构造体制和成矿背景分析[J]. *矿床地质*, 2002, 21(1): 38 - 43.
XUE Chun-ji, CHEN Yu-chuan, YANG Jian-min, et al. Analysis of ore forming background and tectonic system of Lanping basin, western Yunnan Province [J]. *Mineral Deposits*, 2002, 21(1): 38 - 43.
- [3] 王义昭, 李兴林, 段丽兰, 等. 三江地区南段大地构造与成矿[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
WANG Yi-zhao, LI Xing-lin, DUAN Li-lan, et al. Geotectonic and mineralization in the south of Sanjiang region [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2000.
- [4] Hou Z Q, Khin Z, Pan G T, et al. Sanjiang Tethyan metallogenesis in S. W. China: tectonic setting, metallogenic epochs and deposit types[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 31: 48 - 87.
- [5] 邓军, 侯增谦, 莫宣学, 等. 三江特提斯复合造山与成矿作用[J]. *矿床地质*, 2010, 29(1): 37 - 42.
DENG Jun, HOU Zeng-qian, MO Xuan-xue, et al. Superimposed orogenesis and metallogenesis in Sanjiang Tethys [J]. *Mineral Deposits*, 2010, 29(1): 37 - 42.
- [6] 田洪亮. 兰坪三山多金属矿床地质特征[J]. *云南地质*, 1998, 17(2): 199 - 206.
TIAN Hong-liang. The geological features of Sanshan polymetallic deposit, Lanping [J]. *Yunnan Geology*, 1998, 17(2): 199 - 206.
- [7] 陈开旭, 何龙清, 杨振强, 等. 云南兰坪三山一白秧坪铜银多金属成矿富集区的碳氧同位素地球化学[J]. *华南地质与矿产*, 2000, 16(4): 1 - 8.
CHEN Kai-xu, HE Long-qing, YANG Zhen-qiang, et al. Oxygen and carbon isotope geochemistry in Sanshan - Baiyangping copper-silver polymetallogenic enrichment district, Lanping, Yunnan [J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2000, 16(4): 1 - 8.
- [8] Xue C J, Zeng R, Liu S W, et al. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn - Pb deposit, western Yunnan, South China: a review [J]. *Ore Geology Review*, 2007, 31: 337 - 359.
- [9] He L Q, Song Y C, Chen K X, et al. Trust-controlled, sediment-hosted, Himalayan Zn - Pb - Cu - Ag deposits in the Lanping foreland belt, eastern margin of Tibetan plateau [J]. *Ore Geology Review*, 2009, 36: 106 - 132.
- [10] 何龙清, 陈开旭, 魏君奇, 等. 云南白秧坪地区东矿带矿床地质地球化学特征及成因分析[J]. *矿床地质*, 2005, 24(1): 61 - 70.
HE Long-qing, CHEN Kai-xu, WEI Jun-qi, et al. Geological and geochemical characteristics and genesis of ore deposits in eastern ore belt of Baiyangping area, Yunnan Province [J]. *Mineral Deposits*, 2005, 24(1): 61 - 70.
- [11] 何龙清, 季玮, 陈开旭, 等. 滇西兰坪盆地白秧坪地区东矿带推覆构造的控矿作用[J]. *地质力学学报*, 2007, 13(2): 110 - 118.
HE Long-qing, JI Wei, CHEN Kai-xu, et al. Ore controlling effect of nappe structures in the eastern ore zone of the Baiyangping area, Lanping basin, Yunnan [J]. *Journal of Geomechanics*, 2007, 13(2): 110 - 118.
- [12] 邵兆刚, 孟宪刚, 冯向阳, 等. 云南白秧坪矿化集中区成矿构造动力学分析[J]. *地球学报*, 2002, 23(3): 201 - 206.
SHAO Zhao-gang, MENG Xian-gang, FENG Xiang-yang, et al. Analysis on the oreforming geodynamics of the Baiyangping ore-concentrated field, Yunnan Province [J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 2002, 23(3): 201 - 206.
- [13] 李志明, 刘家军, 秦建中, 等. 滇西兰坪盆地多金属矿床碳、氧、氢同位素组成及其地质意义[J]. *吉林大学学报: 地球科学版*, 2004, 34(3): 360 - 366.
LI Zhi-ming, LIU Jia-jun, QIN Jian-zhong, et al. C, O and H isotopic compositions of polymetallic deposits in Lanping basin, western Yunnan Province and their geological significance [J]. *Journal of Jilin University: Earth Science Edition*, 2004, 34(3): 360 - 366.
- [14] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 滇西北兰坪铅锌银铜矿田含烃富 CO₂ 成矿流体及其地质意义[J]. *地质学报*, 2002, 76(2): 244 - 253.
XUE Chun-ji, CHEN Yu-chuan, YANG Jian-min, et al. The CO₂-rich and hydrocarbon bearing ore-forming fluids and their metallogenic role in the Lanping Pb - Zn - Ag - Cu ore field, northwestern Yunnan [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2002, 76(2): 244 - 253.
- [15] 何明勤, 刘家军, 李朝阳, 等. 兰坪盆地铅锌铜大型矿集区的流体成矿作用机制: 以白秧坪铜钴多金属地区为例[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1 - 108.
HE Ming-qin, LIU Jia-jun, LI Chao-yang, et al. Fluid mechanism of mineralization of lead, zinc and copper large ore-concentrated area in Lanping basin,

- Yunnan: a case study of the Baiyangping copper and cobalt polymetallic region [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004:1-108.
- [16] 刘家军,翟德高,李志明,等. 兰坪盆地白秧坪银铜多金属矿集区中银、钴、铋、镍的赋存状态与成因意义[J]. 岩石学报, 2010, 26(6):1646-1660.
LIU Jia-jun, ZHAI De-gao, LI Zhi-ming, et al. Occurrence of Ag, Co, Bi and Ni elements and its genetic significance in the Baiyangping silver-copper polymetallic metallogenic concentration area, Lanping basin, Southwestern China[J]. Acta Petrologica Sinica, 2010, 26(6):1646-1660.
- [17] 刘家军,何明勤,李志明,等. 兰坪白秧坪银铜大型多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. 矿床地质, 2004, 23(1):1-10.
LIU Jia-jun, HE Ming-qin, LI Zhi-ming, et al. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping basin of Yunnan Province and its significance [J]. Mineral Deposits, 2004, 23(1):1-10.
- [18] 徐仕海,顾雪祥,唐菊兴,等. 兰坪盆地三类主要铜银多金属矿床的稳定同位素地球化学[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(4):309-316.
XU Shi-hai, GU Xue-xiang, Tang Ju-xing, et al. Stable isotopic geochemistry of three major types of Cu-Ag polymetallic deposits in the Lanping basin, Yunnan[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2005, 24(4):309-316.
- [19] 梁婷,王登红,屈文俊,等. 广西大厂锡多金属矿床方解石的 REE 地球化学特征[J]. 岩石学报, 2007, 23(10):2493-2503.
LIANG Ting, WANG Deng-hong, QU Wen-jun, et al. REE geochemistry of calcites in the Dachang tin-polymetallic deposit, Guangxi[J]. Acta Petrologica Sinica, 2007, 23(10):2493-2503.
- [20] Spangenberg J, Fontbote L, Sharp Z D, et al. 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 CO₂ degassing[J]. Chemical Geology, 1996, 133:289-315.
- [21] 双燕,毕献武,胡瑞忠,等. 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[J]. 矿物岩石, 2006, 26(2):57-65.
SHUANG Yan, BI Xian-wu, HU Rui-zhong, et al. REE geochemistry of hydrothermal calcite from tin-polymetallic deposit and its indication of source of hydrothermal ore-forming fluid[J]. Journal of Mineral Petrology, 2006, 26(2):57-65.
- [22] 李荣清. 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[J]. 矿物岩石, 1995, 15(4):72-78.
LI Rong-qing. Rare earth elements distribution and its genetic significance of calcite in southern Hunan polymetallic metallogenic province [J]. Journal of Mineral Petrology, 1995, 15(4):72-78.
- [23] 王登红,李华芹,陈毓川,等. 桂西北南丹地区大厂超大型锡多金属矿床中发现高稀土元素方解石[J]. 地质通报, 2005, 24(2):176-180.
WANG Deng-hong, LI Hua-qin, CHEN Yu-chuan, et al. Discovery of high REE calcites in the Dachang super large tin-polymetallic ore deposits, Nandan, northwestern Guangxi [J]. Geologica Bulletin of China, 2005, 24(2):176-180.
- [24] 黄智龙,李文博,陈进,等. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. 矿床地质, 2003, 22(2):199-207.
HUANG Zhi-long, LI Wen-bo, Chen Jin, et al. REE geochemistry of calcites from fault zone of Huize super large Pb-Zn deposits in Yunnan [J]. Mineral Deposit, 2003, 22(2):199-207.
- [25] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granite by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Talanta, 2000, 51:507-513.
- [26] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth element: meteorite studies[J]. Dev Geochem, 1984, 2:63-114.
- [27] Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation process[J]. Ore Geology Review, 1992, 7:25-41.
- [28] Wood S A. The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium; 2; theoretical prediction of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation vapor pressure[J]. Chem Geol, 1990, 88:99-125.
- [29] Haas J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems; estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59:4329-4350.
- [30] Zhong S, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25 °C and 1 atm, and high dissolved REE concentration[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59:443-

- 453.
- [31] Rimstidt J D, Balog A, Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1851 - 1863.
- [32] 刘从强, 黄智龙, 李和平, 等. 地幔流体及其成矿作用[J]. *地学前缘*, 2001, 8(4): 231 - 243.
LIU Cong-qiang, HUANG Zhi-long, LI He-ping, et al. The geofluid in the mantle and its role in the ore-forming processes [J]. *Earth Science Frontiers*, 2001, 8(4): 231 - 243.
- [33] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽铅锌矿床脉石矿物方解石 REE 地球化学[J]. *矿物学报*, 2001, 21(4): 659 - 666.
HUANG Zhi-long, CHEN Jin, HAN Run-sheng, et al. REE geochemistry of vein mineral calcites in the Huize Pb - Zn deposit, Yunnan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2001, 21(4): 659 - 666.
- [34] 吕伯西, 钱祥贵. 滇西新生代碱性火山岩-富碱斑岩深源包体岩石学研究[J]. *云南地质*, 1999, 18(2): 127 - 143.
LÜ Bo-xi, QIAN Xiang-gui. A petrographic study on the hypogenic enclave in Cenozoic alkalic volcanics and rich alkali porphyry of western Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 1999, 18(2): 127 - 143.
- [35] 薛春纪, 陈毓川, 王登红, 等. 滇西北金顶和白秧坪矿床地质和 He, Ne, Xe 同位素组成及成矿时代[J]. *中国科学: D 辑*, 2003, 33(4): 315 - 322.
XUE Chun-ji, CHEN Yu-chuan, WANG Deng-hong, et al. Geology and isotopic composition of helium, neon, xenon and metallogenic age of the Jinding and Baiyangping ore deposits, northwest Yunnan, China[J]. *Science in China: Series D*, 2003, 33(4): 315 - 322.
- [36] Graf J L. Effects of Mississippi valley-type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum Trend, Southeast Missouri [J]. *J Geology*, 1984, 92(3): 307 - 324.
- [37] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119: 213 - 223.
- [38] 陈开旭, 姚书振, 何龙清, 等. 云南兰坪白秧坪银多金属矿集区成矿流体研究[J]. *地质科技情报*, 2004, 23(2): 45 - 50.
CHEN Kai-xu, YAO Shu-zhen, HE Long-qing, et al. Ore-forming fluid in Baiyangping silver-polymetallic mineralization concentration field in Lanping, Yunnan Province[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2004, 23(2): 45 - 50.
- [39] Bau M, Dulski P. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contrib Mineral Petrol*, 1995, 119: 213 - 223.
- [40] 丁振举, 刘从强, 姚书振, 等. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义[J]. *地质科技情报*, 2000, 19(1): 27 - 35.
DING Zhen-ju, LIU Cong-qiang, YAO Shu-zhen, et al. REE composition and implication of hydrothermal sedimentation of sea-floor[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2000, 19(1): 27 - 35.