

文章编号: 1000-4734(2010)02-0185-09

湘黔汞矿带脉石矿物方解石稀土元素、碳氧同位素特征及其指示意义

王加昇^{1,2}, 温汉捷^{1*}, 石少华^{1,2}

(1. 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, 贵州 贵阳 550002)

(2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 方解石是湘黔汞矿带的主要脉石矿物。湘黔汞矿带各矿床方解石的稀土配分模式均为轻稀土富集的右倾型, 中段的大碛喇、茶田方解石和围岩的稀土配分模式比较相似, 只是稀土总量有差别; 南段的万山方解石和围岩的稀土配分模式则不一致, 围岩的稀土总量反而要高于方解石。南段的万山方解石稀土具有弱的负 Eu 负 C 异常; 而中段的大碛喇、茶田方解石具有负 Eu 正 Ce 异常。其中, 作为示踪流体过程重要参数的 Y/Ho 比值在湘黔汞矿带南段与中段的方解石中也有着较大的差别。方解石的 C、O 同位素特征揭示南段万山汞矿的形成与古油藏的有机质有关, 而中段大碛喇、茶田汞矿的形成则与有机质无关。这都说明了南段与中段无论是成矿物理化学环境还是成矿热液流体的性质等都存在着较大差别。

关键词: 湘黔汞矿带; 方解石; 稀土元素; C、O 同位素; 流体性质

中图分类号: P578.6 P595 P597 P618.6801 **文献标识码:** A

作者简介: 王加昇, 男, 1985年生, 博士研究生, 地球化学专业, 研究方向矿床地球化学。E-mail: risq503124@tom.com

就全球而言, 汞矿主要沿深大断裂分布在 26 条汞矿带上^[1]。世界上产汞的国家都是世界闻名的地震国或温泉国家, 如地中海沿岸地区的意大利、土耳其以及环太平洋两岸地带的中国、美国、日本等。那些属于古生代以前稳定大陆块的北欧、大西洋沿岸的南北美大陆国家都不产出汞, 而且一般地层中的汞含量也很低^[2]。作为浅成低温热液矿床中最具特色的矿种之一, 汞矿在全球主要大面积低温成矿域中都有分布, 如美国西部有加利福尼亚海岸山脉和大盆地两个重要的汞矿带并分布着世界上第四、第五大的汞矿床^[3]。而作为全球另一很具特色的大面积低温成矿域, 中国西南大面积低温成矿域分布有我国 80% 以上的汞矿。区内驰名中外的湘黔汞矿带 (图 1), 其探明储量约占全国汞矿总储量的 50%, 南起湖南新晃酒店塘, 经贵州万山、铜仁大碛喇, 至湖南凤凰茶田、向北延至保靖水银厂, 全长约 150 km

宽 5~10 km。带内已发现汞矿床 (点) 72 处, 是我国重要的汞矿带, 也是我国最重要的汞矿资源基地, 其无论矿床的数量、质量、规模均居全国首位, 区域成矿规律性强, 控矿特征明显, 仍具有好的找矿前景^[4,6]。湘黔汞矿的成矿物质来源及成矿流体性质却是一个长期争论的问题, 众多文献^[5,7-10]都认为汞矿的形成与古油藏中含有机质的油气卤水有关。严均平等^[6]认为汞矿常与小构造有关, 因而油气卤水与汞矿实难共存。稀土元素 (REE) 与 C、O 同位素组成等方面的研究是示踪成矿流体来源及演化的重要手段, 其中方解石是湘黔汞矿带各矿床的主要脉石矿物。本文试图通过对该带各矿床方解石中稀土元素以及 C、O 同位素地球化学特征的研究, 揭示湘黔汞矿带成矿物理化学环境、热液流体性质以及古油藏中有机质与成矿的关系, 并探讨湘黔汞矿带南段与中段的成矿差异。

1 区域地质特征

在大地构造上, 湘黔汞矿带位于扬子准地台南侧、扬子褶皱带与江南地轴结合部的保靖—铜

收稿日期: 2009-10-22

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2007CB411401)

* 通讯作者, E-mail: wenhanjie@vip.syg.ac.cn

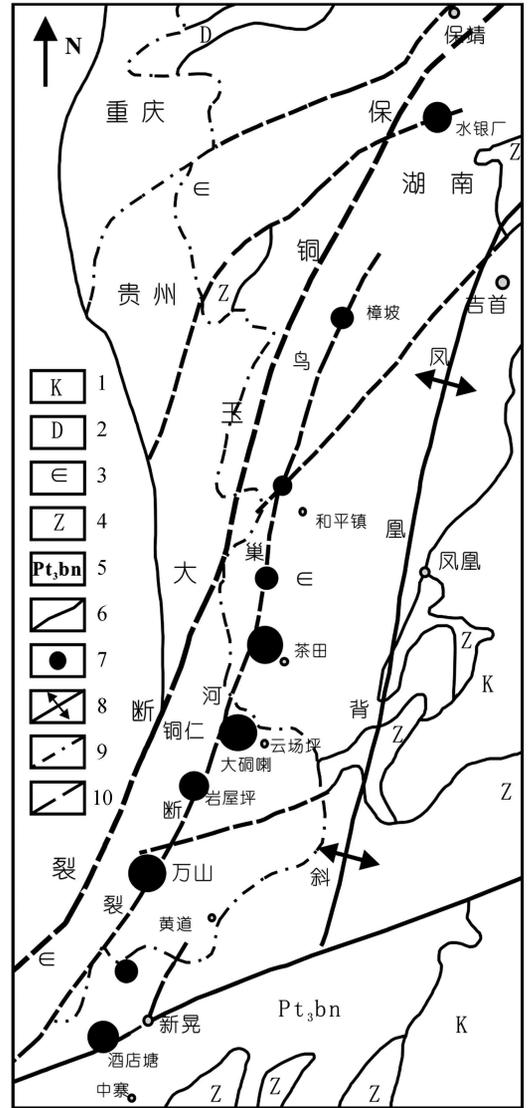
仁深大断裂的东侧。区域内未见岩浆岩出露, 出露地层主要有上前寒武系, 早古生界寒武系及奥陶系, 白垩系仅分布于湘黔汞矿东缘^[4]。汞矿床主要产于中寒武统敖溪组(ϵ_2^a)以及下寒武统清虚洞组(ϵ_1^q)中。湘黔汞矿带的“生、储、盖”地层岩石组合特征主要表现为: 上覆层为灰—深灰色纹层状薄层泥晶灰岩夹含有机质白云质灰岩及少量生物灰岩, 下部为深灰—灰黑色纹层状中厚层含有机质的泥—粉晶白云岩夹页岩; 容矿层为中寒武统敖溪组中上部, 灰—深灰色纹层状薄层粉—细晶白云岩夹厚层块状变晶白云岩组成; 下伏层为中寒武统敖溪组下部, 上部为厚层砾屑白云岩夹黑色水云母页岩, 下部为黑色水云母页岩, 其下与下寒武统清虚洞组碳酸盐岩连续沉积^[4]。其中, 大型—超大型矿床如酒店塘、万山、大硐喇、茶田等主要分布于湘黔汞矿带的南部和中部, 猴子坪、樟坡、水银厂等小型矿床及矿点则分布在矿带的北部^[5](图 1)。

本区寒武系的沉积盆地是由晚元古代裂谷盆地经地壳的拉张裂隙作用发育起来的断陷盆地, 这种拉张裂隙作用一直延续至早寒武世早期; 中期发展为被动大陆边缘, 并在陆屑型陆架上发育为碳酸盐缓坡; 晚期在花恒—铜仁以西地区逐渐发展为碳酸盐台地^[5]。其中早寒武世晚期和中寒武世晚期的岩相自北西向东南依次为局限台地、台地边缘、台前斜坡和深水陆棚。本区汞矿主要形成于台前斜坡的深水环境^[4]。

湘黔汞矿带无论是矿田、矿床、矿体等都受到各级别构造的控制。分布在湘黔边境北北东向的保靖—铜仁—玉屏大断裂, 与同方向延伸的鸟巢河断裂构成的断裂带(图 1)是控制汞矿带的一级构造, 而与其斜交的北东向断裂及其北西西向半背斜构造则控制着矿床的形成, 次级、更次级的北西西向褶曲、北北东向纵向挠曲, 以及北东东、北西西向断裂则相应地控制着成矿带、含矿地质体和矿体的分布和产出^[4]。这种逐级逐次构造对矿床形成的控制是湘黔汞矿带特有的、普遍的现象。

2 样品采集与分析

样品采自贵州万山、大硐喇、湖南茶田等汞矿区, 其中对万山汞矿区 1 个矿点(WSH06)、大硐喇汞矿区 2 个矿点(DDL-10、DDL-17)、茶田汞矿区 3 个矿点(CTH-19、CTH-20、CTH-25)成矿阶段



1 白垩系; 2 泥盆系; 3 寒武系; 4 震旦系; 5 板溪群; 6 地层界线; 7 矿床; 8 背斜; 9 省界; 10 断层

图 1 湘黔汞矿带地质略图(据谢文安, 1991 修改)

Fig. 1. The geological sketch map of the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China (modified after Xie Wen'an, 1991).

的热液方解石进行采样分析。方解石主要呈团块状、细脉状和脉状, 广泛分布在不同矿化类型的矿石中。采自万山山羊洞矿点的方解石结晶颗粒大, 呈团块状、板状分布, 浅肉红色白色, 与浸染状辰砂共生。大硐喇汞矿区矿石中的方解石结晶颗粒相对较小, 常呈片状、团块状、晶洞状分布, 白色、乳白色, 与粒状、浸染状辰砂共生。茶田汞矿区的方解石结晶颗粒较大, 呈板状、片状、团块状、晶洞状分布, 白色、乳白色, 与粒状辰砂共生。

将方解石样品碎至 20~40 目, 在双目镜下将杂质剔除, 使方解石的纯度达到 99% 以上, 最后将纯净的方解石用玛瑙研钵研磨至 200 目。方解石以及围岩的稀土元素分析采用 ELAN DRC-e ICP-MS 型电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定, 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 (ICP-MS) 分析室完成, 分析误差小于 10%。方解石的 C、O 同位素测试在中国地质科学院国土资源部同位素实验室完成, 分析采

用 100% 磷酸法, 使用的质谱计型号为 MAT253 EM, $\delta^{13}\text{C}$ 以 PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 分别以 HDB 和 SMOW 为标准, 分析精密为 $\pm 0.2\%$ 。

3 稀土元素地球化学特征

方解石稀土元素含量和特征参数见表 1, 围岩的稀土元素含量和特征见表 2, 稀土元素配分模式见图 2。REE 的球粒陨石标准化采用 Taylor and McLennan (1985) 数据。

表 1 湘黔汞矿带各大型汞矿床热液方解石的稀土元素含量及参数 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. REE contents ($\times 10^{-6}$) and statistics parameters of hydrothermal calcites in each supermercury deposit of the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China

样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	DY	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
WSH06-1	2.89	6.35	0.87	3.54	0.59	0.15	0.45	0.08	0.42	0.08	0.20	0.02	0.11	0.01	3.25
WSH06-2	0.64	1.15	0.17	1.00	0.24	0.08	0.27	0.05	0.28	0.05	0.14	0.02	0.08	0.01	2.62
WSH06-3	1.47	3.52	0.56	3.05	0.84	0.20	0.89	0.16	0.86	0.19	0.52	0.06	0.34	0.04	7.13
WSH06-4	0.94	1.96	0.31	1.71	0.46	0.14	0.48	0.09	0.48	0.10	0.26	0.03	0.15	0.02	4.19
WSH06-5	1.32	2.46	0.38	1.80	0.45	0.14	0.47	0.08	0.39	0.09	0.20	0.02	0.08	0.01	3.46
DDL-10-1	5.44	22.60	2.64	10.10	2.05	0.40	1.49	0.30	1.52	0.33	0.85	0.10	0.61	0.09	6.68
DDL-10-2	3.66	16.70	2.01	7.99	1.67	0.30	1.28	0.26	1.36	0.30	0.80	0.10	0.61	0.09	6.16
DDL-10-3	5.85	24.60	2.64	10.40	1.89	0.39	1.53	0.28	1.44	0.29	0.77	0.09	0.56	0.07	6.34
DDL-10-4	7.68	28.80	3.04	11.80	2.10	0.42	1.53	0.28	1.45	0.30	0.80	0.09	0.53	0.07	6.93
DDL-10-5	4.76	22.80	2.76	11.00	2.23	0.47	1.69	0.34	1.72	0.37	0.96	0.12	0.69	0.09	7.97
DDL-10-6	5.61	24.10	2.66	10.40	1.98	0.39	1.48	0.28	1.41	0.31	0.79	0.10	0.59	0.08	6.62
DDL-17-1	7.38	17.50	1.58	5.97	1.12	0.26	0.88	0.17	0.86	0.18	0.49	0.06	0.39	0.05	4.27
DDL-17-2	6.21	15.90	1.54	5.76	1.08	0.25	0.82	0.14	0.72	0.15	0.40	0.04	0.26	0.03	3.77
CHT-19-2	8.39	22.10	1.97	7.19	1.35	0.29	1.15	0.21	1.20	0.25	0.62	0.08	0.48	0.06	5.57
CHT-19-3	5.93	16.20	1.49	5.52	1.08	0.24	0.89	0.18	0.95	0.22	0.55	0.07	0.40	0.05	4.86
CHT-19-4	8.26	20.10	1.78	6.33	1.17	0.25	0.96	0.18	0.84	0.18	0.46	0.05	0.31	0.04	4.64
CHT-19-5	8.26	21.50	1.93	6.97	1.35	0.29	1.14	0.20	1.13	0.24	0.64	0.08	0.47	0.06	5.65
CHT-19-6	6.67	19.30	1.81	6.79	1.43	0.28	1.12	0.21	1.21	0.27	0.69	0.09	0.52	0.07	5.87
CHT-19-7	6.96	17.40	1.52	5.55	1.04	0.22	0.83	0.15	0.81	0.18	0.46	0.06	0.35	0.05	4.25
CHT-20-1	7.37	19.40	2.17	8.11	1.58	0.32	1.11	0.22	1.14	0.24	0.62	0.08	0.43	0.06	6.32
CHT-20-3	5.39	16.10	1.97	7.94	1.68	0.23	1.09	0.23	1.26	0.26	0.63	0.08	0.49	0.07	6.34
CHT-20-4	6.05	17.60	2.15	8.39	1.68	0.28	1.20	0.24	1.20	0.26	0.68	0.08	0.45	0.07	6.67
CHT-20-5	5.28	14.70	1.75	6.78	1.31	0.25	1.15	0.21	1.10	0.23	0.62	0.07	0.43	0.06	6.60
CHT-20-6	5.38	16.20	1.84	6.79	1.20	0.28	0.85	0.16	0.79	0.15	0.41	0.04	0.24	0.03	4.82
CHT-20-7	5.93	15.50	1.93	7.66	1.63	0.30	1.20	0.24	1.41	0.31	0.74	0.09	0.54	0.07	6.33
CHT-20-8	6.66	18.70	2.20	8.57	1.61	0.33	1.17	0.23	1.17	0.24	0.58	0.07	0.44	0.06	5.72
CHT-25-1	11.70	31.50	2.84	10.40	1.82	0.32	1.48	0.28	1.40	0.33	0.83	0.10	0.61	0.08	6.99
CHT-25-3	6.33	16.70	1.55	5.35	0.98	0.23	0.80	0.16	0.86	0.19	0.51	0.06	0.35	0.05	4.37
CHT-25-4	6.82	19.70	1.89	7.06	1.20	0.30	0.99	0.18	1.02	0.20	0.54	0.07	0.41	0.05	5.21
CHT-25-5	6.01	18.10	1.74	6.54	1.14	0.27	0.95	0.18	1.01	0.23	0.59	0.07	0.45	0.06	5.16
CHT-25-6	5.31	15.10	1.41	5.13	0.92	0.24	0.74	0.15	0.79	0.18	0.48	0.05	0.37	0.05	3.98

续表 1

样号	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	La _N /Yb _N	δEu	δCe
WSH-06-1	15.77	14.39	1.38	10.41	17.92	0.85	0.93
WSH-06-2	4.19	3.29	0.90	3.65	5.52	0.98	0.80
WSH-06-3	12.70	9.64	3.05	3.16	2.97	0.70	0.91
WSH-06-4	7.12	5.51	1.61	3.43	4.14	0.88	0.86
WSH-06-5	7.89	6.56	1.34	4.90	10.63	0.95	0.81
DDL-10-1	48.51	43.23	5.29	8.18	6.04	0.67	1.39
DDL-10-2	37.12	32.33	4.79	6.75	4.05	0.60	1.42
DDL-10-3	50.80	45.77	5.02	9.11	7.05	0.69	1.46
DDL-10-4	58.90	53.84	5.06	10.65	9.79	0.69	1.40
DDL-10-5	50.00	44.02	5.97	7.37	4.70	0.72	1.44
DDL-10-6	50.16	45.14	5.03	8.98	6.38	0.67	1.45
DDL-17-1	36.88	33.81	3.07	11.02	12.82	0.77	1.16
DDL-17-2	33.31	30.74	2.57	11.95	15.96	0.77	1.18
CHT-19-2	45.34	41.29	4.05	10.21	11.89	0.70	1.24
CHT-19-3	33.75	30.46	3.29	9.25	10.14	0.71	1.25
CHT-19-4	40.90	37.89	3.02	12.56	17.95	0.69	1.18
CHT-19-5	44.27	40.30	3.97	10.16	11.83	0.70	1.23
CHT-19-6	40.45	36.28	4.17	8.71	8.67	0.66	1.29
CHT-19-7	35.57	32.69	2.88	11.37	13.51	0.70	1.21
CHT-20-1	42.84	38.95	3.89	10.01	11.61	0.70	1.13
CHT-20-3	37.43	33.31	4.11	8.10	7.42	0.50	1.16
CHT-20-4	40.32	36.15	4.18	8.65	9.01	0.56	1.14
CHT-20-5	33.94	30.07	3.86	7.78	8.26	0.62	1.13
CHT-20-6	34.36	31.69	2.67	11.85	15.28	0.81	1.21
CHT-20-7	37.54	32.95	4.59	7.18	7.38	0.63	1.07
CHT-20-8	42.04	38.07	3.97	9.60	10.16	0.71	1.14
CHT-25-1	63.68	58.58	5.10	11.48	12.92	0.58	1.25
CHT-25-3	34.12	31.14	2.99	10.42	12.29	0.77	1.22
CHT-25-4	40.43	36.97	3.46	10.68	11.21	0.81	1.27
CHT-25-5	37.34	33.80	3.54	9.55	9.07	0.78	1.30
CHT-25-6	30.93	28.12	2.81	9.99	9.80	0.87	1.27

注: WSH代表万山, DDL代表大碛喇, CHT代表茶田.

表 2 湘黔汞矿带围岩的稀土元素含量及参数 (w_B/10⁻⁶)

Table 2. REE contents and statistics Parameters of host rocks from the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China

样号	样品名	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
WSH-06-6	灰岩	3.09	5.51	0.62	2.47	0.52	0.11	0.48	0.08	0.46	0.11	0.32	0.04	0.27	0.03	3.63
WSH-06-8	灰岩	3.39	6.44	0.72	2.72	0.56	0.13	0.57	0.09	0.50	0.11	0.33	0.05	0.27	0.05	3.99
DDL-10-4	灰岩	6.07	10.70	1.04	4.06	0.78	0.16	0.79	0.12	0.69	0.15	0.39	0.06	0.35	0.05	4.80
DDL-10-8	灰岩	4.85	9.06	0.92	3.50	0.73	0.15	0.68	0.11	0.65	0.12	0.35	0.04	0.26	0.04	4.07
CHT-19-5	灰岩	2.21	5.03	0.50	2.14	0.41	0.10	0.43	0.06	0.35	0.08	0.23	0.03	0.20	0.02	2.71
CHT-19-8	灰岩	2.90	5.61	0.61	2.45	0.48	0.11	0.46	0.07	0.41	0.08	0.22	0.03	0.19	0.02	2.94
CHT-19-9	灰岩	3.27	6.55	0.64	2.61	0.50	0.12	0.52	0.09	0.51	0.10	0.28	0.03	0.22	0.02	3.34
CHT-20-1	灰岩	3.75	8.34	0.96	3.91	0.85	0.17	0.82	0.15	0.79	0.19	0.53	0.07	0.50	0.07	5.73
CHT-20-2	灰岩	3.00	6.48	0.69	2.84	0.63	0.13	0.62	0.10	0.59	0.12	0.38	0.05	0.31	0.04	3.91
样号	样品名	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	La _N /Yb _N	δEu	δCe								
WSH-06-6	灰岩	14.10	12.31	1.78	6.91	7.85	0.65	0.89								
WSH-06-8	灰岩	15.93	13.96	1.97	7.10	8.55	0.70	0.93								
DDL-10-4	灰岩	25.41	22.81	2.60	8.76	11.65	0.61	0.93								
DDL-10-8	灰岩	21.46	19.21	2.26	8.51	12.51	0.65	0.95								
CHT-19-5	灰岩	11.79	10.38	1.41	7.37	7.43	0.71	1.09								
CHT-19-8	灰岩	13.64	12.15	1.48	8.20	10.54	0.68	0.95								
CHT-19-9	灰岩	15.48	13.69	1.79	7.65	10.04	0.70	1.01								
CHT-20-1	灰岩	21.09	17.99	3.10	5.80	5.11	0.63	1.01								
CHT-20-2	灰岩	15.98	13.77	2.21	6.23	6.56	0.61	1.02								

注: WSH代表万山, DDL代表大碛喇, CHT代表茶田.

由表 1 和图 2 可知, 万山汞矿区 (WSH06) 方解石稀土总量较低 ($\sum REE=4.19 \times 10^6 \sim 15.8 \times 10^6$), 稀土配分模式为轻稀土 (LREE) 富集型 ($LREE/HREE=3.16 \sim 10.4$), (La/Yb)_N 为 2.97 ~ 17.9 微弱的 Eu 负异常 ($\delta Eu=0.70 \sim 0.98$), Ce 异常不明显 ($\delta Ce=0.80 \sim 0.93$), 其中万山 5 个样品的 Y/H₀ 均值为 41.1。

大碛喇汞矿区的 2 个矿点 (DDL10, DDL17) 方解石稀土总量高 ($\sum REE=33.3 \times 10^6 \sim 58.9 \times 10^6$), 稀土配分模式均为轻稀土 (LREE) 富集型 ($LREE/HREE=6.75 \sim 12.0$) 较万山汞矿区更为富集轻稀土, (La/Yb)_N 为 4.05 ~ 16.0 中等偏弱的 Eu 负异常 ($\delta Eu=0.60 \sim 0.77$), 中等 Ce 正异常 ($\delta Ce=1.16 \sim 1.46$) 明显区别于万山汞矿区, 大碛喇 8 个样品的 Y/H₀ 均值为 22.3。

茶田汞矿区的 3 个矿点 (CHT19, CHT20, CHT25) 方解石稀土总量与大碛喇汞矿区相似, 略低 ($\sum REE=30.9 \times 10^6 \sim 63.7 \times 10^6$), 稀土配分模式均为轻稀土 (LREE) 富集型 ($LREE/HREE=7.18 \sim 12.6$), 相对于万山、大碛喇汞矿区, 茶田汞矿区最为富集轻稀土 (La/Yb)_N 为 7.38 ~ 18.0 中等至弱的 Eu 负异常 ($\delta Eu=0.50 \sim 0.87$), 中等偏弱的 Ce 正异常 ($\delta Ce=1.07 \sim 1.30$), 茶田 18 个样品的 Y/H₀ 均值为 24.4。

围岩的稀土元素总量在各矿床中变化不大 ($\sum REE=11.8 \times 10^6 \sim 25.4 \times 10^6$), 稀土配分模式均为轻稀土富集的右倾型 ($LREE/HREE=5.80 \sim 8.76$), 其配分模式与北美页岩 (NASC) 一致, 并显示了中等负铕异常 ($\delta Eu=0.61 \sim 0.71$), 无明显铈异常 ($\delta Ce=0.89 \sim 1.09$)。围岩的 Y/H₀ 均值为 33.3 (Y/H₀=30.8 ~ 35.0)。

4 C、O 同位素特征

矿石中脉石矿物热液方解石的 C、O 同位素分析结果见表 3 及图 3 具体特征如下:

(1) 万山汞矿区 (WSH06) 4 个方解石样品的 $\delta^3 C_{V-PDB}$ 、 $\delta^{18} O_{V-SMOW}$ 值变化均较小, $\delta^3 C_{V-PDB}$ 均值为 3.1‰, 极差为 1.2‰, 而 $\delta^{18} O_{V-SMOW}$ 均值为 20.9‰, 极差为 0.4‰。

(2) 大碛喇汞矿区的 2 个矿点 (DDL10, DDL17) 共 9 个方解石样品的 $\delta^3 C_{V-PDB}$ 、 $\delta^{18} O_{V-SMOW}$ 值变化也较小, $\delta^3 C_{V-PDB}$ 均值为 -0.6‰,

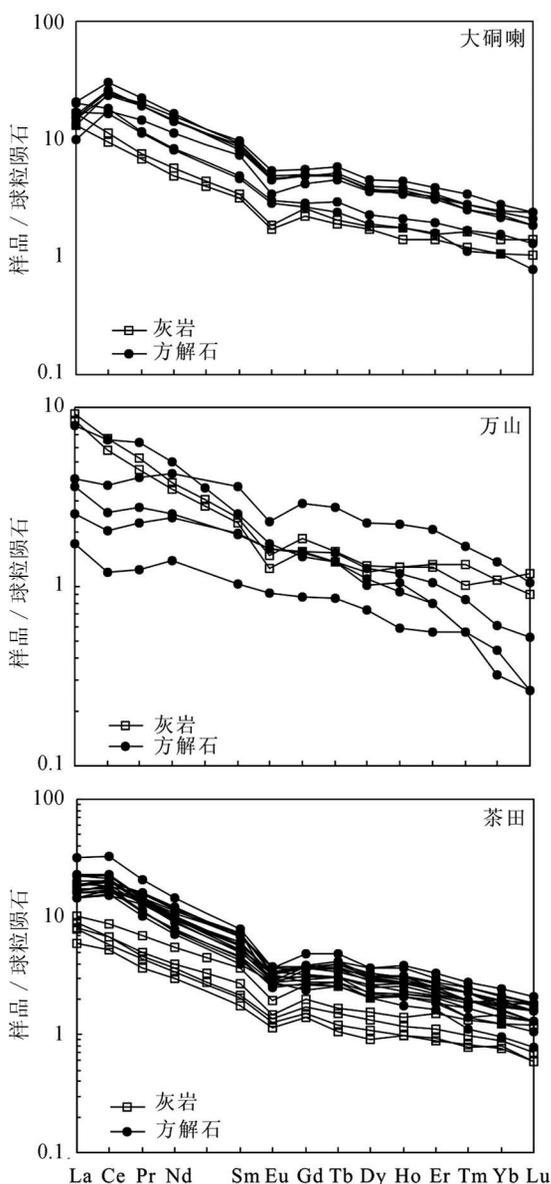


图 2 万山、大碛喇、茶田汞矿围岩、方解石稀土配分模式图

Fig. 2 Chondrite normalized REE distribution patterns of host rocks and calcite from Wanshan, Dadiqla and Chatian mercury deposits

极差为 1.0‰, 而 $\delta^{18} O_{V-SMOW}$ 均值为 18.9‰, 极差为 1.6‰。

(3) 茶田汞矿区的 3 个矿点 (CHT19, CHT20, CHT25) 共 14 个方解石样品除 2 个点较特殊外, 其余的 $\delta^3 C_{V-PDB}$ 、 $\delta^{18} O_{V-SMOW}$ 值变化也较小, $\delta^3 C_{V-PDB}$ 均值为 0.6‰, 极差为 0.9‰, 而 $\delta^{18} O_{V-SMOW}$ 均值为 18.3‰, 极差为 1.5‰。

表 3 湘黔汞矿带热液方解石 C、O同位素组成 (w_B/‰)

Table 3 Carbon and oxygen isotopic compositions(‰) of hydrothermal calcites from the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China

样品	δ ³ C _{V-PDB}	δ ¹⁸ O _{V-SMOW}	样品	δ ³ C _{V-PDB}	δ ¹⁸ O _{V-SMOW}	样品	δ ³ C _{V-PDB}	δ ¹⁸ O _{V-SMOW}
WSH-06-1	-2.3	20.8	DDL-17-2	-1.2	18.5	CHT-20-2	-0.6	17.8
WSH-06-2	-3.4	20.6	DDL-17-8	-0.6	18.6	CHT-20-6	-0.1	17.9
WSH-06-3	-3.0	21.0	DDL-17-10	-1.0	18.5	CHT-20-7	-1.0	17.7
WSH-06-4	-3.5	21.0	DDL-17-11	-0.8	18.3	CHT-20-8	-0.7	17.9
DDL-10-1	-0.4	18.3	CHT-19-3	-0.8	18.5	CHT-25-1	-0.4	18.1
DDL-10-2	-0.6	19.9	CHT-19-4	-0.6	18.5	CHT-25-2	-5.8	22.0
DDL-10-3	-0.2	19.4	CHT-19-5	-0.4	18.3	CHT-25-3	-5.3	21.5
DDL-10-4	-0.8	18.5	CHT-19-6	-0.6	18.5	CHT-25-4	-0.4	18.8
DDL-10-5	-0.2	19.8	CHT-20-1	-1.0	17.9	CHT-25-5	-0.9	19.2

注: δ¹⁸O_{SMOW}/‰ = 1.03086° δ¹⁸O_{PDB}/‰ + 30.86

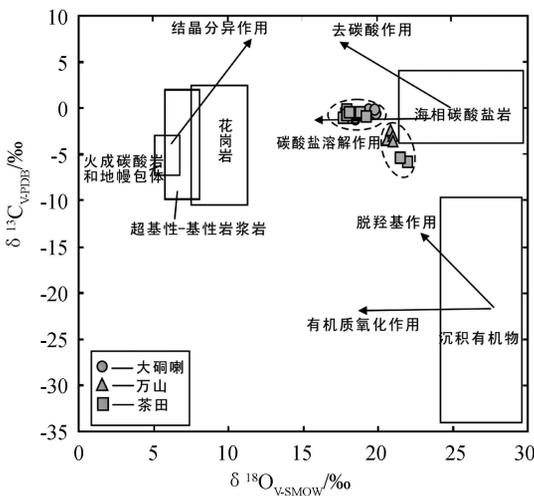


图 3 湘黔汞矿带热液方解石 δ³C_{V-PDB}-δ¹⁸O_{V-SMOW}图

Fig. 3. δ³C_{V-PDB}-δ¹⁸O_{V-SMOW} diagram of hydrothermal calcites from the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China

5 讨论

矿物和岩石的稀土元素含量和特征可以反映物质来源、形成环境和介质性质^[11]。方解石作为湘黔汞矿带主要的脉石矿物,其 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。在反映盆地物源区性质的指标中,稀土元素分布模式是最可靠的指标之一。李荣清等^[12]认为在许多热液矿床中,热液成因的方解石往往表现出 LREE相对富集、HREE相对亏损、REE配分曲线向右倾的特征。这其中的主要原因是稀土元素进入热液方解石主要是通过 Ca²⁺与 REE³⁺之间的

交换,而 LREE³⁺的离子半径比 HREE³⁺的离子半径更接近于 Ca²⁺,从而使 LREE比 HREE更容易置换晶格中的 Ca²⁺而进入方解石^[13]。研究区(万山、大碛喇、茶田)方解石样品经球粒陨石标准化后,全部显示与上地壳基本一致的分布模式,也与热液成因非常吻合。通过对图 2各矿床围岩及围岩和方解石稀土元素配分模式的对比可发现,无论是南段的万山还是中段的大碛喇、茶田,围岩的稀土配分曲线均较为一致,都呈轻稀土富集,重稀土相对亏损的特征,并且都有着明显的负 Eu异常。但是也存在明显区别,中段的大碛喇、茶田方解石和围岩的稀土配分模式比较相似,只是稀土总量有差别,方解石的稀土总量要高于围岩。而南段的万山方解石和围岩的稀土配分模式则不一致,围岩的稀土总量反而要高于方解石,特别是轻稀土含量围岩明显高于方解石。前已述及, LREE比 HREE更容易置换晶格中的 Ca²⁺而进入方解石,那什么原因会造成上述差异呢?本文对方解石 C、O同位素(图 3)的讨论认为南段万山汞矿的形成与有机质的作用有关,而中段大碛喇、茶田汞矿的形成则与有机质几乎无任何关系。结合这一观点,作者认为中段大碛喇、茶田方解石的稀土特征在一定程度上是继承围岩的一种表现,只是相比围岩方解石更加富集稀土元素从而使方解石稀土总量高于围岩,成矿流体只是溶解围岩而成,未受有机流体干扰。而成矿作用过程中,贫稀土元素,特别是贫轻稀土元素的富有机质流体的加入影响了南段万山方解石的稀土特征,使方解石的稀土配分与围岩不一致,甚至稀土总量要低于围岩,从而影响南段万山汞矿成矿流体特征。

万山、大碛喇、茶田 3 个汞矿区有着不同程度的负铈异常, 其中万山矿区相对较微弱。方解石的这种负铈异常不仅是继承围岩的一种表现, 可能也是热液流体在循环演化过程中对环境的一种反映。 Eu^{3+}/Eu^{2+} 的氧化还原电位主要受温度控制, pH 值只有轻微的作用, 几乎不受压力影响^[14]。Bau 等^[15]认为当温度超过 250 °C 时, 在矿物沉积中, Eu^{2+} 比起 Eu^{3+} 更具优势, 并且比其它三价 REE 更容易取代 Ca^{2+} , 而出现正的 Eu 异常。由于在方解石样品中没有出现任何的 Eu 正异常, 显示了流体在沉积方解石过程中从没有达到过这么高的温度。这也与中国科学院地球化学研究所 (1980) 的资料一致, 其所测流体包裹体温度证实: 万山汞矿床形成的均一温度为 90 ~ 150 °C, 而茶田汞矿均一温度集中在 130 ~ 170 °C 区间, 总体都属于低温过程。万山汞矿区稀土元素含量明显低于大碛喇、茶田, 出现负 Ce 异常也区别于大碛喇、茶田的 Ce 正异常。铈在还原条件下呈 Eu^{2+} 状态与其他三价稀土元素分离, 而铈在还原条件下呈 Ce^{3+} 状态, 只有在氧化条件下才呈 Ce^{4+} 状态与其他稀土元素分离。因此, 万山汞矿区方解石弱的负 Eu 异常和负 Ce 异常显示其弱还原沉积环境; 大碛喇、茶田汞矿区的方解石呈负 Eu 异常和正 Ce 异常可能暗示了成矿流体来源于具有较高氧逸度的环境, 在氧化条件下, 源岩的 Ce^{3+} 被氧化成 Ce^{4+} 而进入流体, 流体被运移到方解石沉淀的场所后, 在还原环境下, Ce^{4+} 被还原为 Ce^{3+} 而与其他 REE³⁺ 一同与方解石中的 Ca^{2+} 发生类质同像进入方解石晶格。 Eu^{3+} 在还原环境下被还原为 Eu^{2+} 继续留在流体中而与其它 REE 发生分馏。

除 Eu/Ce 异常之外, Y/Ho 比值也常作为示踪流体过程的重要参数。由于 Y 与 Ho 在自然界中一般以三价态存在, 且离子半径非常接近 (八面体配位时 Y^{3+} 离子半径为 0.0900 nm, Ho^{3+} 离子半径为 0.0901 nm), 在地球化学过程中具有相似的地球化学行为, 在地球化学过程中 Y/Ho 比值维持球粒陨石的比值 (28) 不变^[16]。由于 Y/Ho 比值不受环境的氧化—还原条件控制, 所以 Y/Ho 比值可以提供独立于 Eu/Ce 异常之外的有关流体的其他重要信息^[17]。流体的 Y/Ho 比值由于不直接与环境的氧化—还原条件有关, 它的变化与热液、岩石间不彻底的反应有关, 也可能与不同热液系统间络合介质差异有关。所以, 流体

稀土 (包括 Y) 的组成及配分模式特征对流体岩石反应或流体的地球化学过程具有重要的示踪意义。从万山、大碛喇、茶田矿区方解石的 Y/Ho 比值 (图 4) 分析可知, 万山矿区的 Y/Ho 比值 (41.1) 明显大于球粒陨石值, 而大碛喇、茶田的方解石 Y/Ho 比值 (22.3, 24.4) 却小于球粒陨石值, 中段大碛喇、茶田两者之间较为近似。这也可能也指示湘黔汞矿南段与中段在流体性质及其演化方面存在着较大的差异。此外, Bau 等^[16]认为同源矿物在 $Y/Ho-La/Ho$ 图上大体呈水平分布, 从图 4 可看出, 湘黔汞矿带南段万山 (WSH) 样品大体呈水平分布, 而中段大碛喇 (DDL)、茶田 (CHT) 样品又呈一个独立的水平分布区。硫同位素^[6, 18-19]的结果反映汞矿中辰砂的硫来自海水沉积与蒸发岩的硫酸盐。严均平等^[6]认为贵州东部汞矿的母源为某些含汞建造, 即某些岩性含汞较高, 这些“亲汞”岩性就是汞矿床中汞的主要来源, 但它不是一个具体的层位。所以作者推断湘黔汞矿带南段与中段汞的来源分属两个不同的含汞建造。

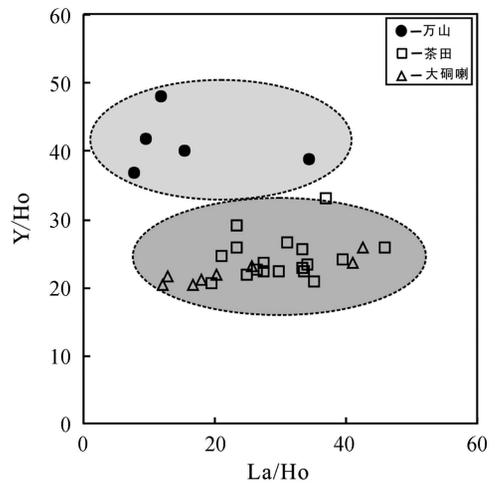


图 4 湘黔汞矿带热液方解石 La/Ho - Y/Ho 图
Fig. 4 La/Ho - Y/Ho diagram of hydrothermal calcites from the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China

作者将湘黔汞矿带方解石的 C、O 同位素数据投到刘建明等^[20, 21]所拟定的 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ - $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 图解上, 所有样品全部落入两个区域, 分别是碳酸盐岩溶解作用形成的区域和沉积有机质脱羟基作用与碳酸盐溶解作用交汇形成的区域, 而南段万山的样品全部落入沉积有机物脱羟基作用与碳酸盐溶解作用交汇形成的区域, 中段大碛喇

茶田的样品除两个样品以外其它全部落入碳酸盐溶解作用形成的区域。施继锡等^[8,9]对湘黔汞矿有机质与成矿作用的研究认为古油藏、沥青及沥青包裹体与某些金属矿床(如黔东的 Hg矿)共生不是偶然的,它们之间有着内在的联系;包觉敏等^[4]认为湘黔汞矿与有机质有着成因联系;李朝阳^[7]认为万山、铜仁等汞矿位于万山—铜仁古油藏中,并在万山汞矿的辰砂矿物中常发现有有机碳,且在包裹体中发现甲烷等有机质;鲍钰敏等^[5]认为有机质气体混在了成矿溶液中并参与了成矿作用。而严均平等^[6]则认为汞矿常与小构造有关,油气卤水与汞矿很难共存。作者认为长达 150 km 的湘黔汞矿带,其成矿作用并不能一概而论,图 3 所反映的就是湘黔汞矿带南段万山汞矿的形成与沉积有机质脱羟基作用有关,可是中段大硐喇、茶田汞矿的形成却与有机质几乎无任何关系。这也说明汞矿的形成可以有有机质的参与(如万山),小构造的存在也并未影响有机质对南段万山汞矿成矿作用的贡献,但没有有机质的作用同样可以形成大型汞矿(如大硐喇、茶田)。前已述及,湘黔汞矿带南段与中段在流体性质及其演化方面存在着较大的差异,这也可能导致南段与中段的汞矿形成存在差异。

在有机质的成熟演化过程中,引起有机质发生成熟的最重要的地质因素是“热”事件。Pyse^[11]提出“液态烃窗口”的概念,即在温度为 65.6 ~ 148.9 °C 时,是液态烃生成的最佳温度范围,当环境温度低于这个范围时,有机质处于未成熟状态;位于这个温度范围,有机质处于高级成熟状态;高于这个温度范围,有机质处于裂解生气状态^[22]。可以看出,有机质的成熟度演化这个温度范围与低温热液矿床形成的温度范围一致,因而有机质的成熟度可以揭示低温成矿过程中地质热事件的性质。前已提及的中国科学院地球化学研究所(1980)关于流体包裹体测温资料可知,湘黔汞矿的形成总体属于低温热液范畴,其热源中心可能在大硐喇与茶田一带,由矿带中段向南汞的成矿温度有递减的趋势。南段的成矿温度(90 ~ 150

°C)与有机质的高级成熟状态恰好一致,而在中段的成矿温度(130 ~ 170 °C)下,有机质可能处于裂解生气状态。借此可能也说明,由于热源和温度对有机质状态的影响以及流体性质与演化方面存在的差异,最终导致了湘黔汞矿南段与中段在成矿作用方面的差异。

6 小 结

(1)湘黔汞矿带中段大硐喇、茶田方解石的稀土特征在一定程度上是继承围岩的一种表现,只是相比围岩方解石更加富集稀土元素,成矿流体并未受有机流体干扰。而南段万山汞矿的成矿流体则明显受到贫稀土元素,特别是贫轻稀土元素有机流体的影响。

(2)方解石稀土特征一方面继承了围岩的特征,另一方面则反映了不同的沉积环境,万山汞矿区方解石具有弱的负 Eu 负 Ce 异常,显示其弱还原的沉积环境。大硐喇、茶田矿区的方解石具有负 Eu 正 Ce 异常,暗示其成矿流体来自于有着高氧逸度的环境,并在还原环境下进行沉积。

(3)Y/Ho 比值证明万山汞矿区的热液流体明显不同于大硐喇、茶田,在 La₂O₃-Y₂O₃ 图解上也显示湘黔汞矿南段与中段汞的来源可能分属不同的含汞建造。

(4)方解石 C、O 同位素反映,湘黔汞矿带南段万山汞矿的形成与有机质有关,而中段大硐喇、茶田汞矿的形成却与有机质无关。

总之,从方解石的稀土特征以及 C、O 同位素特征来看,湘黔汞矿带南段的万山矿区与中段的大硐喇、茶田矿区有着明显的区别,而大硐喇与茶田之间却保持着高度的一致,这揭示了湘黔汞矿带南段与中段在成矿流体的性质及成矿物理化学环境等方面都有着显著区别。

致谢:野外工作中得到万山国土局的大力支持,室内测试分析由地球化学研究所矿床国家重点实验室胡静、黄艳老师帮助完成。在此表示衷心地感谢!

参 考 文 献:

- [1] Ryuba J J. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact [J]. *Environmental Geology*, 2003, 43: 326-338.
- [2] 喜田村正次. 汞[M]. 北京:原子能出版社, 1988.
- [3] Smith C N, Kesler S E, Blum J D, et al. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 269(3-4): 399-407.

- [4] 包觉敏, 万溶江, 鲍肖. 湘黔汞矿带相关成矿问题探讨[J]. 云南地质科技情报, 2000 (1): 12-21.
- [5] 鲍钰敏, 万溶江, 鲍振襄. 湘黔汞矿带相关成矿问题的讨论[J]. 北京地质, 1999 (2): 5-12.
- [6] 严均平等. 贵州汞矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1989.
- [7] 李朝阳. 中国低温热液矿床集中分布区的一些地质特点[J]. 地学前缘, 1999 6(1): 163-170.
- [8] 施继锡. 黔东汞矿有机成矿作用的有机包裹体研究[J]. 矿物学报, 1991 11(4): 341-346.
- [9] 施继锡, 余孝颖, 王华云. 古油藏、沥青及沥青包裹体在金属成矿研究中的应用[J]. 矿物学报, 1995 15(2): 117-122.
- [10] 谢文安, 谢琳玲. 湘西汞矿床的地质特征与成因[J]. 矿产与地质, 1991, 5(24): 338-343.
- [11] 张生, 李统锦. 广东长坑金银矿床石英和方解石的地球化学特征[J]. 矿产与地质, 1997 11(6): 397-402.
- [12] 李荣清. 湖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): 72-77.
- [13] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 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.
- [14] Baum R. Rare earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. Chemical Geology 1991, 93 219-230.
- [15] Baum M, Jler P. Rare Earth Element Fractionation in Metamorphic and Hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite[J]. Mineralogy and Petrology 1992 45 231-246.
- [16] Baum D, ulski P. Comparative study of yttrium and rare earth element behaviours in fluorine rich hydrothermal fluids[J]. Contrib Mineral Petrology 1995 119 213-223.
- [17] 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 等. 海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素[J]. 地球科学进展, 2000 15(3): 307-312.
- [18] 刘平. 我国主要汞矿床的辰砂硫同位素组成[J]. 矿床地质 1992 11(3): 213-220.
- [19] 潘家永, 张乾, 邵树勋, 等. 万山汞矿卤素元素地球化学特征及其地质意义[J]. 矿物学报, 1999 19(1): 90-97.
- [20] 刘建明, 刘家军. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式[J]. 矿物学报, 1997 17(4): 448-456.
- [21] 刘建明, 刘家军, 郑明华, 等. 微细浸染型金矿床的稳定同位素特征与成因探讨[J]. 地球化学, 1998 27(6): 585-591.
- [22] 胡明安. 低温成矿系列中生物有机质的矿床学意义[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2000 25(4): 375-379.

Characteristics and Implications of REE, Carbon and Oxygen Isotopes of Hydrothermal Calcite from the Mercury Metallogenic Belt in Hunan and Guizhou Provinces, China

WANG Jia-sheng¹, WEN Han-jie², SHI Shao-hua²

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

2. Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100039, China)

Abstract Hydrothermal Calcites are of main gangue minerals in the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou Provinces, China. REE geochemical studies on hydrothermal calcites from the main mercury ore fields (Wanshan, Chatian and Dadongla) showed similar chondrite-normalized REE distribution patterns with LREE-enriched and right-inclined type. However, in comparison with host rocks, the total REE patterns are different with each other. In the middle section of mercury metallogenic belt, similar REE distribution patterns were observed between calcites and host rock from Chatian and Dadongla ore fields, although with the slightly difference in the total REE abundances. In the south section of the metallogenic belt, it showed not only distinct REE patterns between calcites and host rocks from Wanshan ore field, but also higher REE abundances in host rocks compared with calcites. In addition, in the Wanshan ore field, calcites showed weak negative Eu and Ce anomalies, while in Dadongla and Chatian ore fields, calcites showed negative Eu anomalies and positive Ce anomalies. The Y/Ho ratio of calcites from three ore fields, as the important parameter to trace ore fluid, also presented similar trend. Carbon and Oxygen isotopes of calcites revealed that the mineralization of the Wanshan ore field was closely related with organic matter of the ancient oil reservoirs, while it was decoupled between Mercury mineralization and organic matter of Dadongla and Chatian ore fields. Therefore, both physical-chemical environment of mineralization and the nature of the ore-forming hydrothermal fluids are quite different in the whole Mercury ore belt as suggested in this paper.

Key words: mercury metallogenic belt, Hunan and Guizhou Provinces, calcite, REE, Y/Ho, C isotope, O isotope