

册亨百地金矿床方解石微量元素及 C-H-O 同位素地球化学特征

吴波¹, 吴治君¹, 赵明峰¹, 周克林^{1,2}, 彭慈刚¹, 潘有良¹, 斯恩智¹, 陆建宝¹

(1. 贵州省地质矿产勘查开发局 117 地质大队, 贵州 贵阳 550018;
2. 中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550081)

[摘要] 为了探讨成矿流体的来源及演化, 深化黔西南卡林型金矿成矿作用的认识, 笔者采集了百地金矿矿石主要脉石矿物之一, 形成于热液成矿后期的方解石, 开展微量(稀土)元素和 C、H、O 同位素地球化学研究。通过研究, 方解石中 Sb、As、Sr 含量高, 含有一定的 W、Ni、Mo、Cu、Pb 等中-高温元素, Li、Rb、Cs、Nb、Ta、Zr、Hf 等稀有元素的亏损, 说明成矿流体富 Sb、As 等元素, W 来源于深部岩浆; 稀土含量较低($9.038 \times 10^{-6} \sim 108.922 \times 10^{-6}$), $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 为 0.16 ~ 0.34, δEu 值 0.88 ~ 1.67; 呈现 LREE 亏损、MREE 显著富集, 正 Eu 异常, 配分模式为“帽型”等特征; 方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值 $-4.219\text{‰} \sim 0.863\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值 $12.8\text{‰} \sim 22.8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值 $11.8\text{‰} \sim 21.8\text{‰}$ 之间, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ 值 $-122\text{‰} \sim -77\text{‰}$ 之间; 表明了成矿流体呈中等还原、弱酸性, 具有壳源流体特征, 为岩浆水、地层水及变质水的混合。

[关键词] 方解石; 微量元素; C-H-O 同位素; 地球化学特征; 百地金矿床

[中图分类号] P597; P618.51; P578.6⁺1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1000-5943(2024)04-410-12

0 引言

方解石是热液金属矿床常见的脉石矿物, 特别在中低温热液矿床(潘兆橹等, 1994)中广泛分布, 如 MVT 矿床、卡林型金矿等(翟裕生等, 2011), 其微量(含稀土)元素及同位素地球化学特征, 记录了成矿流体地球化学信息, 广泛用于示踪金(唐文春, 2008; 谢卓君等, 2014; Liu et al., 2015; 孙国涛等, 2016; 郭林楠等, 2019)、铋(彭建堂等, 2004; 邓红等, 2014; 韩振春, 2019)、铅锌(周家喜等, 2012; 曹华文等, 2016a; 隗含涛等, 2017; 王雷等, 2023; 吴畏等, 2023)、汞(王加昇等, 2010; 韩振春等, 2017)及锡等金属热液矿床(李荣清, 1995; 邹明亮等, 2012; 曹华文等, 2016b)的成矿流

体来源与演化, 研究矿床成因(黄智龙等, 2001; Peng, 2003; 付浩等, 2024)。方解石在卡林型金矿床中伴随金矿化过程形成, 是卡林型金矿床成矿过程的重要产物, 可以作为金成矿流体及成矿过程的重要指示(Su et al., 2009, 夏勇等, 2009); 近年来, 多位学者通过研究滇黔桂卡林型金矿集区内各矿床热液方解石的微量元素和同位素地球化学特征(Su et al., 2009; 张瑜等, 2010; 王泽鹏等, 2012; 王加昇等, 2018; Tan et al., 2017; Zhuo et al., 2019; 戢兴忠等, 2020; 常晋阳, 2020; 杨成富等, 2021), 方解石形成于成矿晚期, 具有中稀土(MREE)富集、Eu 正异常的特征; 认为含铁锰白云石和铁锰物质吸附大量的 M-HREE, 可能是导致方解石富集 M-HREE 的原因(刘凡等, 2023)。

册亨百地金矿床是赋存于三叠系许满组细碎

[收稿日期] 2024-06-24 **[修回日期]** 2024-10-14

[基金项目] 中国地质调查局地质调查项目(DD20190159-30)、贵州省地矿局地质科研项目(黔地矿科合[2015]06号、黔地矿科合[2022]08号、黔地矿科合[2023]3号、黔地矿科合[2023]12号)联合资助。

[作者简介] 吴波(1978—), 男, 高级工程师, 工程硕士, 主要从事金矿找矿勘查及研究工作。E-mail: 763231192@qq.com。

[通讯作者] 吴治君(1978—), 男, 正高级工程师, 主要从事金矿找矿勘查及研究工作。E-mail: 16111585@QQ.com。

屑岩中的中型金锑共生矿床,金主要呈微细粒状,以包裹金形式赋存于毒砂、黄铁矿中;方解石是主要脉石矿物之一,其形成于热液成矿后期。前人对百地金矿的矿石、黄铁矿、辉锑矿等研究显示,其成矿流体具有中低温热液特征,成矿物质以深源为主(王小春,1998;朱光荣,2008,2009;方策等,2013;季国松,2014;季国松等,2018;吴治君等,2020)。本文在矿床地质研究基础上,以矿石方解石为对象,开展微量(稀土)元素含量和C、H、O同位素地球化学研究,探讨成矿流体的来源及演化,为深入认识百地金矿成因提供微量元素和同位素地球化学方面的证据。

1 地质背景及矿床地质特征

滇黔桂卡林型金矿矿集区位于特提斯构造域与濒太平洋构造域交接部位东侧,以红河断裂、弥勒-师宗断裂、紫云-都安断裂、凭祥断裂、那坡-富宁断裂为界,分别与相邻的思茅地块、扬子陆块、江南造山带、华夏地块、越北地块分开(见图1)。区域出露一套深水盆地相碳酸盐岩、陆源碎

屑浊积岩,孤立台地相碳酸盐岩及被动大陆边缘相碳酸盐岩夹碎屑岩;有海西-燕山期的超基性-基性岩脉和石英斑岩脉分布,南部、东部边缘有燕山期花岗岩体出露。构造主要为北西向、北东向、北东东向及近东西向,北西向断裂构造盆地骨干断裂,与北东向等方向的断裂相互切割交错;陆源碎屑岩盆地褶皱以紧闭线性复式为主,区域性板劈理发育,与褶皱相伴常发育逆冲断层,岩层具强烈的缩短应变;碳酸盐岩台地褶皱较为开阔平缓。分布烂泥沟、水银洞超大型金矿床及十数个大、中型矿床(白培荣,2023);控矿构造主要为背斜、穹隆、切层和顺层断裂,以背斜和穹隆核部附近的滑脱构造控矿为最典型特征(陈发恩等,2019;陶平等,2019;刘建中等,2023),常共生锑、砷、汞、铊等矿产。

百地金矿床出露三叠系中统许满组陆源碎屑浊积岩,由韵律性的砂岩与钙质泥岩、泥晶灰岩组成;砂岩主要为长石岩屑砂岩和岩屑石英砂岩,分选差,成熟度较低,具有鲍马序列构造,底模构造发育。许满组总厚1550m左右,据岩性组合分为四段;一段为薄至中厚层泥晶灰岩与钙质粘土岩

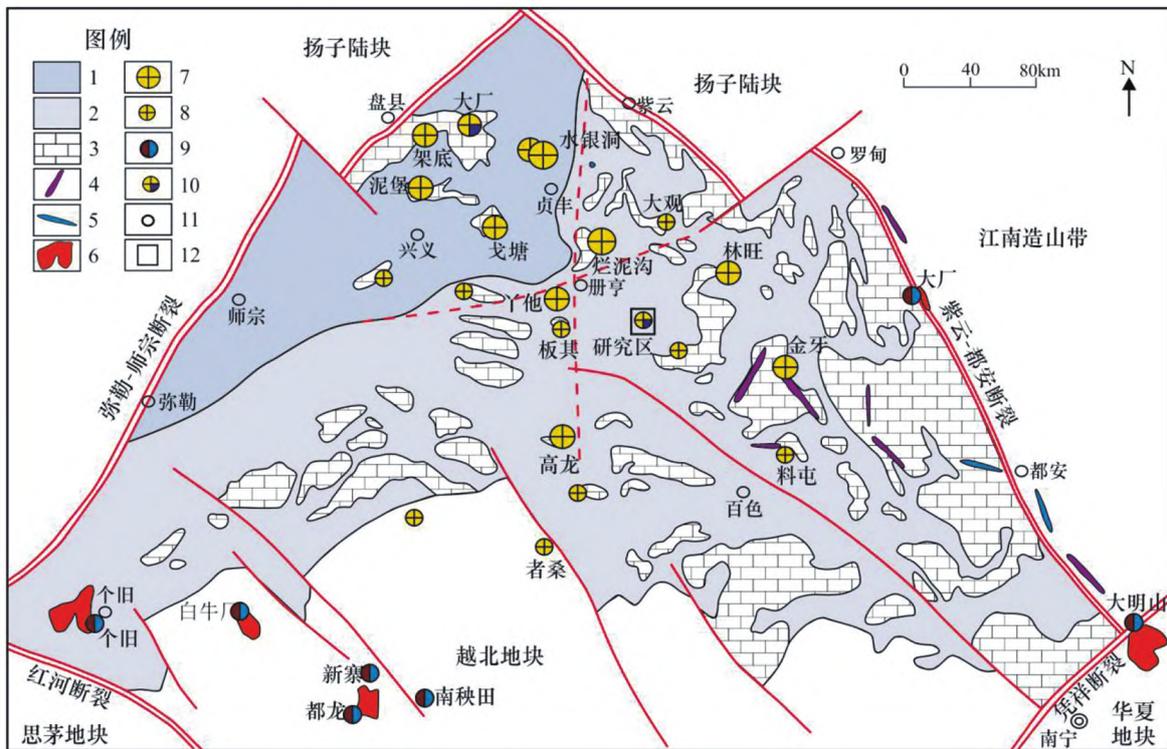


图1 滇黔桂卡林型金矿集区区域地质略图(据靳晓野,2017)

Fig. 1 Regional geological sketch map of Yunnan, Guizhou and Guangxi Micro-fine gold deposit concentration area(after Jin Xiao-ye, 2017)
 1—三叠系台地相碳酸盐岩;2—三叠系盆地相碎屑岩;3—古生代碳酸盐岩;4—燕山晚期石英斑岩脉;5—燕山晚期超基性-基性岩脉;6—燕山晚期花岗岩;7—大型、特大型金矿床;8—中小型金矿床;9—钨锡矿床;10—金锑矿床;11—地名;12—研究区

韵律互层,夹粉砂岩;二段为薄至中厚层细-粉砂岩与粘土岩不等厚互层;三段为薄至中厚层细-粉砂岩与粘土岩不等厚互层,夹少量泥晶灰岩、白云质粘土岩、含白云质细砂岩;四段为中厚层细-粉砂岩与薄至中厚层粘土岩不等厚互层。许满组第二、三段,为金矿赋存层位。

矿床构造总体呈 NW-SE 向展布,主要为褶皱构造,次为断裂构造(图 2)。断裂构造以 NW、EW 向褶皱轴向高角度压扭性和张扭性为主。紧

闭线状复式褶皱与断层构成的褶断构造系统控制矿体产出,各组向断层均具有金锑矿化。目前,矿床控制 8 个金矿体和 11 个锑矿体,矿体呈陡倾斜的透镜状产于断层破碎蚀变带及节理裂隙中,容矿岩石为钙质细砂岩、粉砂岩、含粉砂白云质水云母粘土岩等。矿石金属矿物以毒砂为主,其次为黄铁矿、辉锑矿等;非金属矿物有石英、方解石、白云石、炭质、白云母、高岭土。具自形、半自形、它形粒状、楔状结构,浸染状、角砾状、团块状和网脉

表 1 成矿期与成矿阶段

Table 1 Brief table of metallogenic stage and stage of Baidi gold deposit

矿化期	热液期				表生期
	成矿初期	成矿期	成矿晚期	成矿晚期	
矿化阶段	第一矿化阶段 石英-黄铁矿阶段	第二矿化阶段 石英-黄铁矿-毒砂阶段	第三矿化阶段 黄铁矿-毒砂-辉锑矿阶段	第四矿化阶段 白云石-方解石阶段	氧化阶段 褐铁矿阶段
矿物组合	金属矿物 非金属矿物	黄铁矿 石英、炭质	黄铁矿、毒砂 石英、白云母、炭质	黄铁矿、毒砂、辉锑矿 石英、水云母	褐铁矿、锑华 石英、白云石、方解石

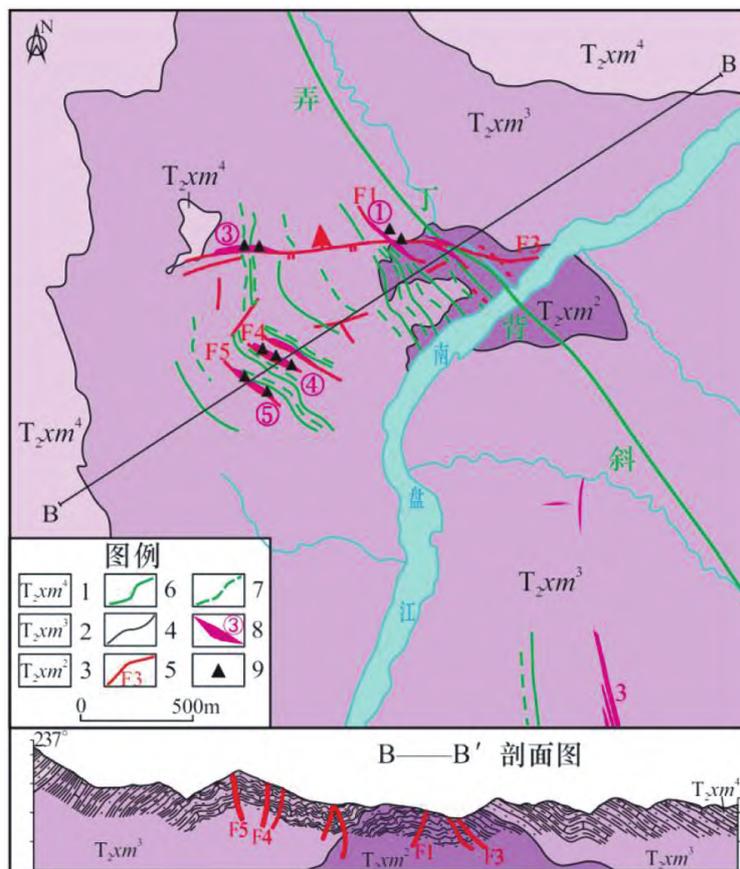


图 2 百地金矿地质图(据贵州省地矿局 117 地质大队,2018)

Fig. 2 Geological map of Baidi Gold deposit (after No.117 Geological Team, Guizhou Bureau of Geology and Mineral, 2018)

1—许满组第四段;2—许满组第三段;3—许满组第二段;4—地层界线;5—断层及编号;6—背斜轴线;7—向斜轴线;8—金矿体及编号;9—采样位置

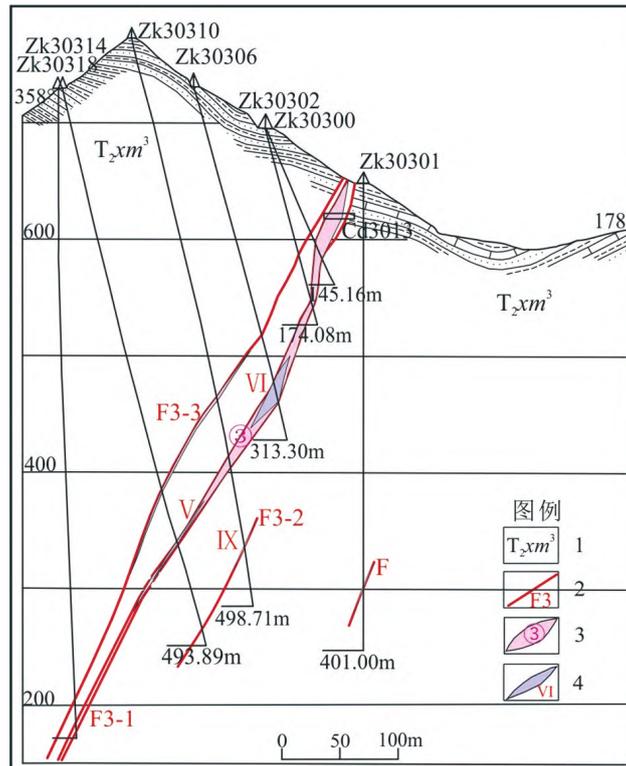


图 3 百地金矿 303 线剖面图(据贵州省地矿局 117 地质大队,2018)

Fig. 3 Profile of line 303 of Baidi gold deposit (after No.117 Geological Team, Guizhou Bureau of Geology and Mineral, 2018)

1—许满组第三段;2—断层及编号;3—金矿体及编号;4—锑矿体及编号

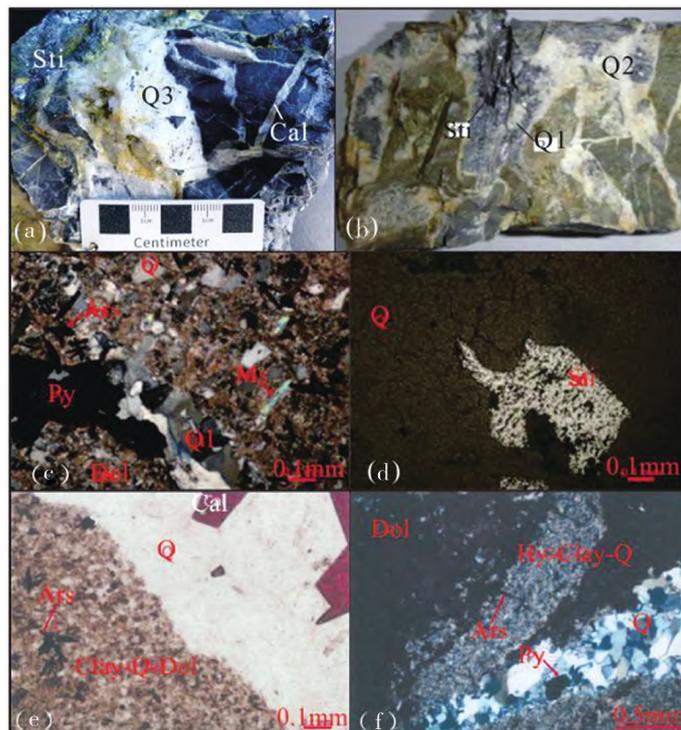


图 4 矿物组合及产出特征

Fig. 4 Mineral assemblage and output characteristics

1—团块状矿石;2—角砾状矿石;3—6—脉状矿石偏光显微镜下;3—透射光,10×10;4—反射光,10×10;5—透射光,10×10,染色薄片;6—透射光,10×5;Ars 为毒砂,Cal 为方解石,Clay-Q-Dol-为粘土、石英、白云石混杂分布;Hy-Clay-Q 为水云母、粘土、石英混杂分布;Py 为黄铁矿;Q 为石英;Sti 为辉锑矿

状构造。黄铁矿和毒砂为主要载金矿物,粘土矿物次之。金呈微细粒状,主要以包裹金的形式赋存于硫化物(毒砂、黄铁矿)和粘土矿物中。围岩蚀变主要有硅化、黄铁矿化、毒砂化、辉锑矿化、碳酸盐化及粘土化等,其中硅化、黄铁矿化、毒砂化与金矿化关系最为密切。据矿物共生组合和矿石结构构造,热液成矿期分为4个阶段,其中第二、三矿化阶段为金矿的主要成矿阶段,第三矿化阶段为锑矿的主要成矿阶段,方解石形成于第四矿化阶段。

2 样品采集及分析测试

样品采集于百地金矿钻孔中的①、③、④、⑤号矿体矿石。方解石以白色为主,呈脉状产于矿石裂隙中。样品均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加工和测试;经研磨成粉末,粉末粒度小于200目,挑选方解石矿物作为测试分析样本。

微量及稀土元素分析采用酸溶法;取粉末样

品50毫克置于特氟龙坩埚中,加入溶剂5毫升,密闭置于马弗炉中,恒温160℃,48小时后降温取出,蒸干后加入硝酸溶解,配成10ml 5%稀硝酸溶液待测。微量和稀土元素采用等离子质谱法(ICP-MS)分析,仪器为安捷伦7700等离子质谱仪;检出限为 10×10^{-9} ,分析误差优于5%。

碳、氧同位素采用磷酸法,分解获得CO₂气体,冷冻收集封装在玻璃管中,用MAT252气体同位素质谱仪分析,双路进样,获得碳、氧同位素数值;误差为 $\leq 0.05\%$ 。氢同位素采用加热爆裂法释放流体包裹体中的水,经过纯化后经过高温金属还原为氢气,冷冻收集在样品管中;采用MAT253气体同位素质谱仪分析;误差为 $\leq 5\%$ 。

3 分析测试结果

3.1 微量元素

方解石各微量元素含量见表2。方解石各微量元素含量变化大,可能是由于混入物的分布不

表2 方解石微量元素含量及特征($\times 10^{-6}$)

Table 2 Content and characteristics of trace elements in calcite($\times 10^{-6}$)

样号	B16	B21	B22	B10	B07	B09	B24	B27	B28	B35	均值	云南者桑金矿成矿期后方解石
V			0.372		1.32	0.871			1.21	0.573	0.869	1.8~4.4
Co	9.66	0.181	0.188	0.208	0.462	0.222	0.188	0.154	0.452	0.491	1.221	2.9~4.4
Ni	43.40	3.08	3.42	3.59	8.39	3.38	2.94	2.58	9.18	8.82	8.878	28~40
Cu	59.80	0.015		0.008	0.288	0.068		0.018	0.347	0.305	7.606	1.0~1.2
Pb	87.40	0.26	0.474	0.111	1.54	1.14	0.558	0.757	0.929	0.66	9.383	0.9~1.5
As	7.808	13.43	4.675	0.305	4.973	45.50	1.223	0.083	22.87	0.110	10.098	0.95~14
Sb	22.08	0.102	0.108	0.331	0.447	0.249	0.426	0.289	0.625	0.087	2.474	0.21~0.65
Sr	1 270	1 070	1 580	584	3 810	2 050	1 190	1 140	2 090	4 120	1 890	706~1 900
Ba	19.34	1.32	3.50	0.48	3.04	1.42	1.35	422	3.04	6.07	46.16	5.2~80
Ga		0.003		0.024	0.061				0.092	0.081	0.052	0.25~0.29
W	2.72	0.378	0.395	0.479	0.476	0.206	0.335	0.308	0.825	0.589	0.671	0.02~0.07
Mo	2.36	0.030	0.021	0.000 3	0.04	0.031	0.000 9	0.021	0.016	0.052	0.257	0.04~0.15
Bi	3.178	0.003	0.004	0.003	0.002	0.007	0.005	0.001	0.004	0.003	0.321	
Th	0.226	0.109	0.030	0.045	0.225	0.027	0.009	0.089	0.168	0.068	0.099	0.02~0.03
U	0.081	0.045	0.014	0.016	0.041	0.034	0.008	0.011	0.050	0.069	0.037	0.03~0.05
Li	4.84	0.004	0.036	0.019	0.087	0.033	0.025		0.059	0.154	0.526	0.94~1.9
Be		0.037	0.036	0.014	0.030	0.046	0.002	0.024	0.051	0.064	0.034	
Rb	3.68	0.045	0.163	0.095	0.054	0.016	0.023	0.003	0.265	0.114	0.446	0.23~0.55
Cs	1.275	0.033	0.134	0.095	0.004	0.004	0.007	0.005	0.118	0.011	0.168	0.02~0.05
Nb			0.001	0.002	0.000 4	0.002			0.002	0.002	0.001	0.01
Ta		0.001	0.000 3	0.003	0.008	0.000 4	0.000 4	0.003	0.005	0.002	0.002	
Zr	0.161	0.134	0.086	0.023	0.189	0.201	0.006	0.005	0.134	0.073	0.101	0.06~0.11
Hf	0.027	0.006	0.013	0.015	0.059	0.011		0.013	0.044	0.018		

注:云南者桑金矿成矿期后方解石数据引自常晋阳(2020)。

均造成的。铁族元素:Co 含量 $0.154 \times 10^{-6} \sim 9.66 \times 10^{-6}$, Ni 含量 $2.58 \times 10^{-6} \sim 43.4 \times 10^{-6}$; 亲铜元素: Cu 含量 $0.008 \times 10^{-6} \sim 59.8 \times 10^{-6}$, Pb 含量 $0.111 \times 10^{-6} \sim 87.4 \times 10^{-6}$, Sb 含量 $0.087 \times 10^{-6} \sim 22.08 \times 10^{-6}$, As 含量 $0.083 \times 10^{-6} \sim 45.50 \times 10^{-6}$; 分散元素: Sr 含量 $584 \times 10^{-6} \sim 4120 \times 10^{-6}$, Ba 含量 $0.48 \times 10^{-6} \sim 422 \times 10^{-6}$; 钨钼族元素: W 含量 $0.206 \times 10^{-6} \sim 2.72 \times 10^{-6}$, Mo 含量 $0.0003 \times 10^{-6} \sim 2.36 \times 10^{-6}$, Bi 含量 $0.001 \times 10^{-6} \sim 3.178 \times 10^{-6}$; 含有微量的 Ga、Th、U、Li、Be、Nb、Ta、Zr、Hf。值得注意的是取自 ZK10703 钻孔的 1 号矿体硅化、黄铁矿化砂岩的 B16 样, Co、Ni、W、Cu、Pb、Sb、Mo 等中-高温元素明显高于其它样品, B16 样品可能是经运移、降温过程后的残留热液的方解石, 其微量元素组成

代表原始成矿流体微量元素特征, 表明原始成矿流体可能存在 W、Ni、Mo、Cu、Pb 等元素。

3.2 稀土元素

稀土元素含量分析测试结果和计算出的特征参数见表 3, 图 5 是球粒陨石标准化的稀土元素配分模式, 呈典型的中稀土富集的“帽型”特征; 球粒陨石稀土元素含量据 Sun and McDonough (1989)。

矿石方解石稀土元素含量较低, 但变化范围较宽, 分布在 $9.038 \times 10^{-6} \sim 108.922 \times 10^{-6}$ 之间, 平均值 34.187×10^{-6} 。ΣLREE 变化范围 $1.966 \times 10^{-6} \sim 17.423 \times 10^{-6}$, 平均值 5.957×10^{-6} ; ΣHREE 变化范围 $6.740 \times 10^{-6} \sim 91.499 \times 10^{-6}$, 平均值 28.230×10^{-6} ; ΣLREE/ΣHREE 为 $0.16 \sim 0.34$, 平均 0.24 ;

表 3 方解石稀土元素含量及特征值 ($\times 10^{-6}$)

Table 3 Rare earth element content and characteristic values of calcite ore ($\times 10^{-6}$)

样号	B16	B21	B22	B10	B07	B09	B24	B27	B28	B35	球粒陨石
La	0.135	0.448	0.111	0.398	1.03	0.173	0.27	0.226	0.647	1.13	0.237
Ce	0.448	1.25	0.292	1.06	3.5	0.464	0.618	0.755	1.75	2.36	0.612
Pr	0.077	0.214	0.056	0.198	0.672	0.086	0.096	0.155	0.292	0.32	0.095
Nd	0.746	1.4	0.478	1.41	5.05	0.689	0.576	1.06	2.06	1.91	0.467
Sm	1.732	0.977	0.576	1.94	5.06	0.547	0.435	0.965	2.42	1.16	0.153
Eu	1.657	0.439	0.453	1.003	2.111	0.339	0.376	0.486	1.727	0.555	0.058
Gd	6.357	1.932	1.144	5.493	9.289	0.848	1.048	2.365	5.498	2.383	0.205 5
Tb	0.696	0.295	0.172	0.766	1.45	0.128	0.152	0.357	0.827	0.332	0.037 4
Dy	3.06	1.87	1.06	3.94	9.15	0.712	0.956	2.26	4.61	1.99	0.254
Ho	0.43	0.332	0.179	0.679	1.63	0.119	0.17	0.407	0.851	0.349	0.056 6
Er	0.852	0.861	0.461	1.66	4.22	0.282	0.407	1.03	2.18	0.902	0.165 5
Tm	0.107	0.104	0.056	0.19	0.525	0.032	0.041	0.124	0.283	0.105	0.025 5
Yb	0.534	0.612	0.298	0.998	3.01	0.153	0.205	0.686	1.63	0.605	0.17
Lu	0.066	0.070	0.036	0.12	0.395	0.017	0.023	0.085	0.214	0.071	0.025 4
Y	10.18	10.64	6.43	23.10	61.83	4.45	5.98	13.04	31.22	14.90	
ΣREE	27.077	21.444	11.801	42.955	108.922	9.038	11.353	24.000	56.208	29.072	
ΣLREE	4.795	4.728	1.966	6.009	17.423	2.298	2.371	3.647	8.896	7.435	
ΣHREE	22.282	16.716	9.836	36.946	91.499	6.740	8.982	20.354	47.313	21.637	
ΣLREE/ΣHREE	0.22	0.28	0.20	0.16	0.19	0.34	0.26	0.18	0.19	0.34	
δEu	1.35	0.96	1.67	0.88	0.93	1.52	1.63	0.94	1.40	1.00	
δCe	1.06	0.99	0.90	0.92	1.00	0.93	0.94	0.95	0.99	0.95	
(La/Yb) _N	0.18	0.53	0.27	0.29	0.25	0.81	0.94	0.24	0.28	1.34	
(La/Sm) _N	0.05	0.30	0.12	0.13	0.13	0.20	0.40	0.15	0.17	0.63	
(Gd/Yb) _N	9.85	2.61	3.17	4.55	2.55	4.58	4.23	2.85	2.79	3.26	
Yb/Ca ($\times 10^{-7}$)	3.09	3.54	1.73	5.78	17.43	0.89	1.19	3.97	9.44	3.50	
Yb/La	3.18	1.10	2.16	2.01	2.35	0.71	0.61	2.44	2.02	0.43	
Y/Ho	23.67	32.05	35.92	34.02	37.93	37.39	35.18	32.04	36.69	42.69	
La/Ho	0.313	1.349	0.620	0.586	0.632	1.454	1.588	0.555	0.760	3.238	

注:球粒陨石数据据 Sun and McDonough, 1989.

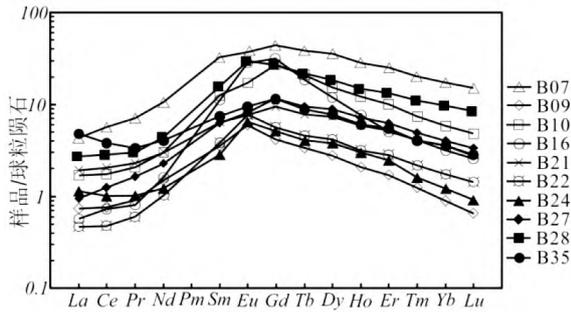


图5 方解石稀土元素球粒陨石标准化配分曲线图

Fig. 5 Chondrite normalized rare earth element patterns of calcite samples

显示 HREE 较 LREE 富集。δCe 变化范围 0.90 ~ 1.06, 平均 0.96, 表明矿石方解石的铈异常不明显; δEu 值变化范围为 0.88 ~ 1.67, 平均 1.23, 说明具有明显的铕正异常。Y 含量较高, 变化范围为 $4.45 \times 10^{-6} \sim 61.83 \times 10^{-6}$, 平均 18.18×10^{-6} 。

百地金矿矿石方解石 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 较为集中, 均小于 1; $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 变化范围为 0.18 ~ 1.34, 仅 B35 样品大于 1, 其它均小于 1; 表明 REE、LHREE 分馏明显; $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 变化范围 0.05 ~

0.63, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 变化范围 2.55 ~ 9.85, 指示 LREE 和 HREE 内部分馏较大。

从方解石的稀土元素球粒陨石标准化配分曲线来看, LREE、HREE 分馏明显, MREE 富集, 轻元素 (La-Gd) 与球粒陨石比值从左到右逐渐增大, 重稀土 (Tb-Lu) 与球粒陨石比值从左到右逐渐减小。

3.3 C-H-O 同位素

百地金矿方解石 C、H、O 同位素分析结果见表 4。成矿流体的 O 同位素组成依据矿物与 H₂O 的氧同平衡分馏方程和流体包裹体均一温度 (方解石计算温度取另文报道的方解石流体包裹体均一温度峰值 190 °C) 计算而得。方解石 δ¹⁸O_{H₂O} 根据 O'Neil et al. (1969) 提出的公式 $(1000 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6/T^2 - 2.89)$ 获得。方解石的 δ¹³C_{PDB} 值 -4.219‰ ~ 0.863‰, 平均 2.386‰; δ¹⁸O_{SMOW} 值 12.8‰ ~ 22.8‰, 平均 18.7‰; δ¹⁸O_{H₂O} 值在 11.8‰ ~ 21.8‰ 之间, 平均 17.7‰; δD_{SMOW} 值在 -122‰ ~ -77‰ 之间, 平均 -103‰。

表 4 方解石碳-氧-氢同位素分析结果表

Table 4 Carbon, oxygen and hydrogen isotope analysis results of calcite ore

矿体号	样号	δ ¹³ C _{PDB} , ‰	δ ¹⁸ O _{SMOW} , ‰	δ ¹⁸ O _{H₂O} , ‰	δD _{SMOW} , ‰
①	B11	-4.219	22.8	21.8	-97
	B16	-3.718	12.8	11.8	
③	B20	-3.927	19.1	18.1	
	B28	-1.738	19.5	18.5	-77
④	B01	-3.766	21.9	20.9	
	B02	-3.289	22.0	21.0	
⑤	B06	-1.375	13.1	12.1	-107
	B07	0.863	18.0	17.0	-113
	B33	-0.294	18.9	17.9	-122
平均		-2.386	18.7	17.7	-103

4 讨论

百地金矿方解石中, 与 Au 关系密切的 Sb ($0.087 \times 10^{-6} \sim 22.08 \times 10^{-6}$)、As ($0.083 \times 10^{-6} \sim 45.50 \times 10^{-6}$) 高于云南者桑金矿成矿期后方解石 ($0.21 \times 10^{-6} \sim 0.65 \times 10^{-6}$, $0.95 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$) (常晋阳, 2020), 表明成矿流体富 Sb、As 等中低温元素。Sr 含量 ($584 \times 10^{-6} \sim 4120 \times 10^{-6}$, 平均 1890×10^{-6}) 与黔西南碎屑岩区背景值相当 (76.28×10^{-6}) (胡从亮等, 2019), 由于 Sr²⁺ (118Å) 和 Ca²⁺ (100Å) 具有接近的离子半径, 在方解石的配位晶

格中, Sr²⁺ 较为容易代替 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 配位 (赵振华, 2018), 造成方解石中 Sr 含量高, 这也暗示流体中 Sr 可能来自于地壳。方解石中的 Cu、Pb、W、Mo 等中高温元素明显高于云南者桑金矿成矿期后方解石 (常晋阳, 2020), 说明成矿流体中含有一定的 Cu、Pb、W、Mo 等中-高温元素。通常认为 W 等元素的富集是岩浆热液参与的典型标志 (杨瑞东等, 2009; 刘寅, 2015), 因此低温矿床中 W 的富集暗示其成矿流体应受过岩浆活动影响, W 主要来源于深部花岗岩浆 (胡瑞忠等, 2024); 百地金矿方解石中富含 W 元素 ($0.206 \times 10^{-6} \sim 2.72 \times 10^{-6}$), 暗示其成矿流体可能受岩浆作用的影响,

W可能来自深部岩浆。

地球不同圈层中,稀土元素含量差别较大;稀土元素具有相似的地球化学性质,在地质作用过程中往往作为一个整体迁移(王中刚等,1989;王国芝等,2003;赵振华,2018)。因此,稀土元素地球化学特征反映了成矿流体的来源及演化等多方面的成矿信息。稀土元素在溶液中通常以络合物的形式存在,REE与 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等形成的络合物稳定性随原子序数的增大而增加(Wood, 1990),REE主要是以 REE^{3+} 置换 Ca^{2+} 的方式进入方解石中。 Ca 、 Mg 碳酸盐的REE标准化配分模式可以用沉淀过程中流体成分、矿物组成及其物理-化学条件来解释(Bau, 1992)。

百地金矿方解石稀土元素含量较低,但变化范围较宽($9.038 \times 10^{-6} \sim 108.922 \times 10^{-6}$); ΣLREE 变化范围 $1.966 \times 10^{-6} \sim 17.423 \times 10^{-6}$, ΣHREE 变化范围 $6.740 \times 10^{-6} \sim 91.499 \times 10^{-6}$, $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 较为集中(0.16~0.34),均小于1; δCe 变化范围0.90~1.06, δEu 值变化范围为0.88~1.67; $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 变化范围为0.18~1.34, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 变化范围0.05~0.63, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 变化范围2.55~9.85。表现百地金矿矿石方解石具有总稀土含量低,正Eu异常,LREE亏损,MREE显著富集,配分模式为“帽型”等特征,这与前人对水银洞金矿(Su et al., 2009)、簸箕田金矿床(张瑜等,2010)、太平洞-紫木函金矿区(王泽鹏等,2012)、板其金矿床(王加昇等,2018)等研究结果较为一致,说明具有相同的成矿热液来源。

流体在酸性、低氧逸度和较高温($>200^\circ\text{C}$)条件下与变质沉积物相互作用的热液活化过程中,来自深部源岩的REE因化学络合作用导致LREE亏损,而HREE被低溶解度矿物吸附而亏损。 $(\text{Gd}/\text{Yb})_N > 1$ 是受REE迁移过程中吸附作用控制的结果,而LREE亏损, $(\text{La}/\text{Sm})_N < 1$,则反映化学络合作用控制的因素(Bau, 1992)。热液Eu正异常的形成,与长石蚀变过程中 Eu^{2+} 从矿物中迁出而进入溶液,使溶液中 Eu^{2+} 浓度相对增加(SVERJENSKYDA, 1984; Bau, 1991)。流体富Eu可能是从蚀变岩中活化或在深部蚀变富Eu岩石所致(XIONG et al., 2017)。图4所示,方解石具有明显的MREE富集、正Eu异常及“帽型”的配分模式,暗示了成矿流体具有壳源流体的特征(杨成富等,2020),在热液活化过程中受吸附作用和化学

络合共同作用的结果(王泽鹏等,2012;杨成富等,2020)。

δEu 是讨论成岩成矿的重要参数之一。 δEu 主要与温度关系密切,其次为 $f\text{O}_2$ (SVERJENSKYDA, 1984; Bau, 1991)。高温($>250^\circ\text{C}$)、强还原条件下, Eu^{2+} 较为稳定;低温和相对氧化条件下,则以 Eu^{3+} 为主;在大约 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的中等温度和中等还原条件下, Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 二者含量相当(SVERJENSKYDA, 1984, Bau, 1991)。方解石中Eu主要取代 Ca^{2+} 的位置,而 Eu^{3+} (离子半径为0.095 nm)相比 Eu^{2+} (离子半径为0.117 nm)更容易置换 Ca^{2+} (离子半径为0.100 nm)(XIONG et al., 2017)。方解石 δEu 值变化范围为0.88~1.67,平均1.23,方解石气液包裹体均一温度峰值范围在 $190^\circ\text{C} \sim 210^\circ\text{C}$ 之间(另文报道);说明成矿流体呈中等还原、弱酸性。卡林型金矿形成过程中深部含Au热液呈弱酸性(Su et al., 2008),热液的弱酸性环境更有利于沉积地层中碳酸盐岩的溶解释放 Ca^{2+} ,由于温度、氧化还原条件等的改变,形成方解石脉。同时热液在运移过程中, Eu^{2+} 氧化成 Eu^{3+} 与方解石中 Ca^{2+} 发生类质同象替代导致方解石中Eu的正异常。

Y和Ho通常在地质环境中表现出一致的地球化学行为(Bau, 1995);在热液系统中,Y和Ho的分离很可能与含氟或碳酸盐溶液有关(Bau, 1995)。含氟的络合物通常会导致Y/Ho比值 > 28 ,而碳酸氢根络合物会使Y/Ho比值 < 28 。从表3中可知,除B16(23.67),其余样品的Y/Ho比值均大于28,暗示百地金矿成矿流体可能以富含氟络合物为主,原始流体以碳酸盐络合物为主。

在方解石中La和Yb的分异最明显(赵振华,2018), $\text{Yb}/\text{Ca}-\text{Yb}/\text{La}$ 图是判断方解石形成与演化。从图6所示,方解石在 $\text{Yb}/\text{Ca}-\text{Yb}/\text{La}$ 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B09样品落入靠近热液成因区的沉积成因区内,这可能是由于深部沉积碳酸盐岩提供了部分物质来源(如Ca)(王加昇等,2018),说明百地金矿矿石方解石属热液成因,深部沉积碳酸盐岩提供部分物质。同源矿物在Y/Ho-La/Ho图上大体呈水平分布(Bau, 1992),从图7所示,方解石基本在同一水平线上,说明方解石物质来源是一致。

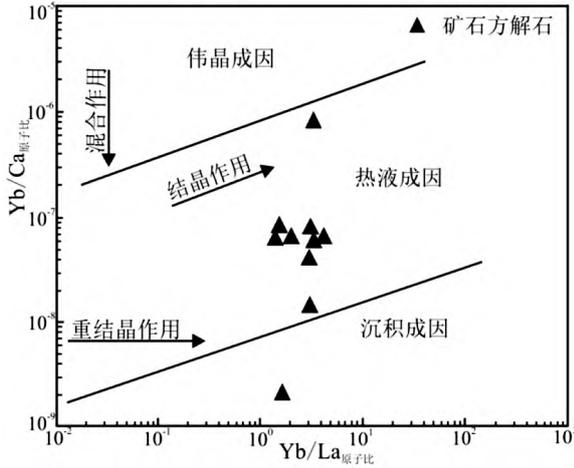


图6 方解石 Yb/La-Yb/Ca 图解图的来源
(据王加昇等,2018)

Fig. 6 Yb/La vs. Yb/Ca plot for calcites
(after Wang Jia-sheng et al., 2018)

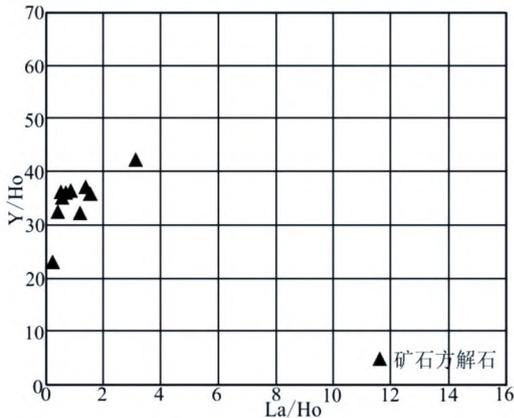


图7 方解石 La/Ho-Y/Ho 图解图的来源
(据王加昇等,2018)

Fig. 7 La/Ho vs. Y/Ho plot for calcites
(after Wang jia-sheng et al., 2018)

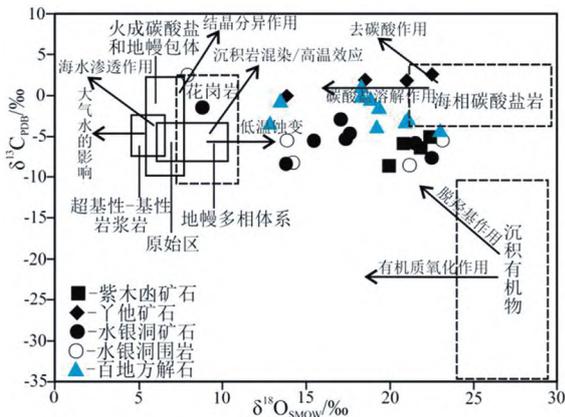


图8 方解石 $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$ 同位素图解图的来源
(据何丽佳等,2023;区域矿床数据来源于吴松洋,2019)

Fig. 8 $\delta^{18}\text{O}-\delta^{13}\text{C}$ isotope diagram of ore calcite
(after He Jia-li et al., 2023; Wu Song-yang, 2019)

碳酸盐矿物的碳、氧同位素组成可以示踪成

矿流体 CO_2 来源(周家喜等,2012; Zhou et al., 2019)。百地金矿方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值 $-4.219\text{‰}\sim 0.863\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值 $12.8\text{‰}\sim 22.8\text{‰}$ 。在碳-氧同位素 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 源区及演化过程判别图解上(图8),方解石碳-氧同位素组成呈现出3种变化趋势:1)位于海相碳酸盐岩向左, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值显著降低,指示 CO_2 来源于矿床深部的二叠系海相碳酸盐岩溶解过程;2)位于海相碳酸盐岩左向下, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值出现显著降低, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值降低,指示 CO_2 来源于矿床深部的二叠系地层的海相碳酸盐岩溶解与有机物质脱羟的混合过程;3)位于花岗岩向右, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值出现显著增大, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值增大,指示 CO_2 来源于花岗岩在低温蚀变作用。说明百地金矿成矿流体的 CO_2 源于海相碳酸盐、沉积有机物和深部岩浆的混合。方解石 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值在 $11.8\text{‰}\sim 21.8\text{‰}$ 之间, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ 值在 $-122\text{‰}\sim -77\text{‰}$ 之间。矿物中 H-O 同位素特征可以准确反映出成矿流体的来源,根据 H-O 同位素组成的变化可以指示成矿流体的来源及其演化过程(薛建玲等,2018;王璇等,2018;卫清等,2015)。在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解中(图9),方解石的数据点分布地层水和地层水与变质水之间的区域内,反映成矿流体以地层水为主,有变质水的加入。

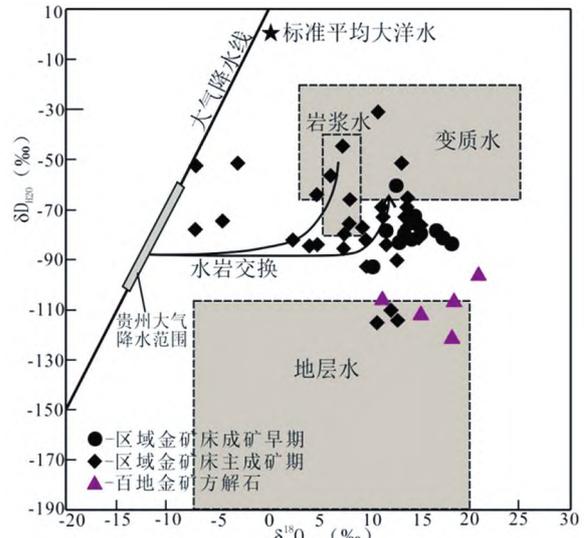


图9 方解石 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解
(据刘寅,2015;大气降水线、贵州大气降水范围、水岩交换趋势线及区域矿床数据来源于吴松洋,2019)

Fig. 9 calcite $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ diagram
(after Liu Yin et al., 2023; Wu Song-yang, 2019)

5 结论

本文通过对百地金矿床矿石方解石的微量

(含稀土)元素和C-H-O同位素地球化学特征分析和探讨,取得以下认识:

(1)百地金矿床矿石方解石微量元素含量变化大,Sb、As、Sr、Bi含量高,含有一定的W、Ni、Mo、Cu、Pb等中-高温元素,Li、Rb、Cs、Nb、Ta、Zr、Hf等稀有元素的亏损,表明成矿流体中富含与Au关系密切的Sb、As,原始成矿流体可能存在W、Ni、Mo、Cu、Pb等元素;富含W元素暗示成矿流体有深部岩浆热液的参与。

(2)百地金矿床矿石方解石稀土元素含量较低($9.038 \times 10^{-6} \sim 108.922 \times 10^{-6}$),但变化范围较宽; Σ LREE变化范围 $1.966 \times 10^{-6} \sim 17.423 \times 10^{-6}$, Σ HREE变化范围 $6.740 \times 10^{-6} \sim 91.499 \times 10^{-6}$, Σ LREE/ Σ HREE为0.16~0.34, δ Ce变化范围0.90~1.06, δ Eu值变化范围为0.88~1.67; $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 变化范围为0.18~1.34, $(\text{La}/\text{Sm})_N$ 变化范围0.05~0.63, $(\text{Gd}/\text{Yb})_N$ 变化范围2.55~9.85。呈现总稀土含量低,正Eu异常,LREE亏损,MREE显著富集,配分模式为“帽型”等特征;暗示了成矿流体具有壳源流体的特征,在热液活化过程中受吸附作用和化学络合共同作用的结果。 δ Eu值表明成矿流体呈中等还原、弱酸性;Y/Ho比值暗示成矿流体可能以富含氟络合物为主。在Tb/Ca-Tb/La图解上主要投影在热液成因区内,Y/Ho-La/Ho图基本在同一水平线上,说明方解石属热液成因,物质来源是一致。

(3)百地金矿床矿石方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值-4.219‰~0.863‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值12.8‰~22.8‰, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值在11.8‰~21.8‰之间, $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ 值在-122‰~-77‰之间,表明成矿流体为岩浆水、地层水及变质水的混合。

致谢:成文过程中得到贵州省地质矿产勘查开发局117地质大队曾昭光研究员的精心指导和大力帮助,审稿人提出宝贵的意见和建议,特此致谢。

[参考文献]

- 白培荣,陶平.2023.贵州内生矿产矿床类型及成矿作用[J].贵州地质,40(4):362-370.
- 曹华文,裴秋明,张寿庭,等.2016a.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,45(2):144-154.
- 曹华文,张伟,裴秋明,等.2016b.滇西小龙河锡矿床、来利山锡矿床萤石、方解石微量元素地球化学特征[J].矿物岩石地球化学通报,35(5):925-935.
- 常晋阳.2020.滇东南者桑类卡林型金矿床方解石与成矿作用过程关系及找矿意义[D].昆明:昆明理工大学,1-68.
- 陈发恩,刘建中,杨成富,等.2019.贵州省贞丰县水银洞超大型金矿床地质特征及构造控矿分析[J].贵州地质,36(1):18-27.
- 邓红,黄智龙,肖宪国,等.2014.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,34(2):208-216.
- 方策,季国松,吴道远,等.2013.贵州册亨县百地金矿地质特征及找矿方向探讨[J].矿物学报,33(3):308-314.
- 付浩,王加昇,常晋阳,等.2024.西南低温成矿域Au-Sb-Hg-Pb-Zn矿床方解石REE地球化学特征及找矿指示[J].矿物学报,44(1):43-57.
- 贵州省地质矿产勘查开发局117地质大队.2018.贵州省册亨县百地金矿详查报告[R].贵阳:12-59.
- 郭林楠,侯林,刘书生,等.2019.老挝帕奔金矿床成矿流体来源与矿床成因:稀土元素和C、O、S同位素证据[J].矿床地质,38(2):233-250.
- 韩振春,王加昇,高振华,等.2017.贵州拉峨汞矿床方解石REE、C、O同位素地球化学特征及意义[J].昆明理工大学学报(自然科学版),42(3):28-37.
- 韩振春.2019.滇东南木利锑矿床稀土元素地球化学特征及指示意义[D].昆明:昆明理工大学,1-72.
- 何丽佳,阮青锋,邱志惠,等.2023.桂西巴平石英矿床成因:来自流体包裹体、C-H-O同位素及稀土元素证据[J/OL].矿物岩石地球化学通报,doi:10.3724/j.issn.1007-2802.20240024.
- 胡从亮,龙超林,袁义生,等.2019.贵州省矿产资源潜力评价化探资料应用研究[M].武汉:中国地质大学出版社,17-61.
- 胡瑞忠,高伟,付山岭,等.2024.华南中生代陆内成矿作用[J].地学前缘,2024,31(1):226-238.
- 黄智龙,陈进,韩润生,等.2001.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,21(4):659-666.
- 戴兴忠,陈强,刘旭,等.2020.贵州泥堡金矿床热液方解石地球化学特征及地质意义[J].矿床地质,39(5):785-804.
- 季国松.2014.贵州册亨县百地金矿地球化学特征及成因浅析[J].贵州地质,31(1):21-26.
- 季国松,吴治君,彭慈刚,等.2018.黔西南册亨百地金矿找矿模式初探[J].矿产与地质,32(3):465-473.
- 靳晓野.2017.黔西南泥堡、水银洞和丫他金矿床的成矿作用特征与矿床成因研究[D].武汉:中国地质大学(武汉),1-207.
- 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.
- 刘寅.2015.右江盆地卡林型金矿成矿流体性质与成矿模式研究[D].南京:南京大学,1-129.
- 刘凡,王加昇,于文修,等.2023.滇东南木利锑矿床M-HREE富集型方解石显微分析与成因初探[J].地球化学,52(3):383-395.
- 刘建中,徐良易,宋威方,等.2023.贵州卡林型金矿成矿系列及找矿方向[J].地球学报,44(5):797-814.
- 潘兆橹,赵爱醒,潘铁虹.1994.结晶学及矿物学(第三版,下册)

- [M]. 北京:地质出版社,245-252.
- 彭建堂,胡瑞忠,漆亮,等. 2004. 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,50(1):25-32.
- 孙国涛,沈能平,苏文超,等. 2016. 贵州苗龙金锑矿床方解石微量元素、Sr-Nd 同位素地球化学特征及其意义[J]. 矿物学报,36(3):404-412.
- 唐文春,朱汇派. 2008. 新康猫金矿床热液矿物微量元素地球化学特征及成因探讨[J]. 矿物岩石,28(4):64-70.
- 陶平,陈启飞,祁连素. 2019. 黔西南金矿区域成矿规律及成矿模式[J]. 贵州地质,36(2):110-119.
- 王中刚,于学元,赵振华. 1989. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,76-93.
- 王小春. 1998. 中国微细浸染型金矿质迁移沉淀机制[J]. 地质找矿论丛,13(2):47-55.
- 王国芝,胡瑞忠,刘颖,等. 2003. 黔西南晴隆锑矿区萤石的稀土元素地球化学特征[J]. 矿物岩石,23(2):62-65.
- 王加昇,温汉捷,石少华,等. 2010. 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[J]. 矿物学报,30(2):185-193.
- 王泽鹏,夏勇,宋谢炎,等. 2012. 太平洞-紫木函金矿区同位素和稀土元素特征及成矿物质来源探讨[J]. 矿物学报,32(1):93-100.
- 王加昇,韩振春,李超,等. 2018. 黔西南板其卡林型金矿床方解石 REE、Fe、Mn 元素特征及其对找矿的指示意义[J]. 大地构造与成矿学,42(3):494-504.
- 王璇,杨林,邓军,等. 2018. 北衙金矿多期热液成矿作用识别:来自地质、岩相学、流体包裹体和 H-O-S 同位素证据[J]. 岩石学报,34(5):1299-1311.
- 王雷,许嘉劲,任雯琪,等. 2023. 湘南长城岭锑铅锌矿床方解石 Sm-Nd 同位素年代学、地球化学特征及地质意义[J]. 大地构造与成矿学,47(5):933-952.
- 魏含涛,邵拥军,叶周,等. 2017. 湘西花垣铅锌矿田方解石 REE 元素和 Sr 同位素地球化学[J]. 中国有色金属学报,27(11):2329-2339.
- 卫清,范宏瑞,蓝廷广,等. 2015. 胶东寺庄金矿床成因:流体包裹体与石英溶解度证据[J]. 岩石学报,31(4):1049-1062.
- 吴松洋. 2019. 黔西南卡林型金矿构造-岩浆-热液成矿模式研究[D]. 北京:中国地质大学(北京),1-219.
- 吴治君,季国松,张钟华,等. 2020. 贵州省册亨县百地金矿微量元素地球化学特征[J]. 现代矿业,616(8):30-33.
- 吴畏,宋玉财,庄亮亮,等. 2023. MVT 矿床中与成矿有关热液方解石的地球化学判据-以青海多才玛超大型铅锌矿床为例[J]. 岩石矿物学杂志,42(1):47-70.
- 夏勇,张瑜,苏文超,等. 2009. 黔西南水银洞层控超大型卡林型金矿床成矿模式及成矿预测研究[J]. 地质学报,83(10):1473-1482.
- 谢卓君,夏勇,闫宝文,等. 2014. 贵州省三都-丹寨成矿带中卡林型金矿地球化学特征及成矿物质来源初探[J]. 矿物岩石地球化学通报,33(3):326-333.
- 薛建玲,李胜荣,庞振山,等. 2018. 胶东邓格庄金矿成矿流体、成矿物质来源与矿床成因. 岩石学报,34(5):1453-1468.
- 杨瑞东,张晓东,刘玲,等. 2009. 贵州锦屏新元古界青白口系下江群稀土、微量元素分布特征-探讨金的来源问题[J]. 地质学报,83(4):505-514.
- 杨成富,刘建中,顾雪祥,等. 2020. 南盘江-右江盆地构造演化与金锑成矿作用[J]. 地球学报,41(2):280-292.
- 翟裕生,姚书振,蔡克勤. 2011. 矿床学(第三版)[M]. 北京:地质出版社,123-191.
- 张瑜,夏勇,王泽鹏,等. 2010. 贵州簸箕田金矿单矿物稀土元素和同位素地球化学特征[J]. 地学前缘,17(2):385-395.
- 赵振华. 2018. 微量元素地球化学原理(第二版)[M]. 北京:科学出版社,74-204.
- 周家喜,黄智龙,周国富,等. 2012. 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,36(1):93-101.
- 朱光荣,毛应江,季国松. 2008. 贵州册亨县百地金矿地质特征及找矿前景[J]. 贵州地质,25(3):177-180.
- 朱光荣. 2009. 浅析贵州册亨县百地金矿构造特征及形成机制[J]. 贵州地质,26(3):177-179,184.
- 邹明亮,王琦,李剑,等. 2012. 多金属矿床中方解石的地球化学特征反映的成矿流体性质[J]. 地质找矿论丛,27(4):391-398.
- Bau M. 1991. Rare - earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock in traction and the significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 93 (3/4): 219-230.
- Bau M and Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite [J]. *Mineralogy and Petrology*, 45 (3-4): 231-246.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare - earth element behaviours in fluorine - rich hydrothermal fluids [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119 (2-3): 213-223.
- Hofstra A H and Cline J S. 2000. Characteristics and models for Carlin -type gold deposits [J]. *Reviews in Economic Geology*, 13: 163-220.
- Liu J J, Dai H Z, Zhai D G, et al. 2015. Geological and geochemical characteristics and formation mechanisms of the Zhaishang Carlin -like type gold deposit, western Qinling Mountains, China [J]. *Ore Geology Review*, 64: 273-298.
- Peng J T, Hu R Z and Burnard P G. 2003. Samarium-neodymium isotope systematics of hydrothermal calcites from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): The potential of calcite as a geochronometer [J]. *Chemical Geology*, 200(1): 129-136.
- Su W C, Xia B, Zhang H T, et al. 2008. Visible gold in arsenian pyrite at the Shuiyindong Carlin -type gold deposit, Guizhou, China; Implications for the environment and processes of ore formation [J]. *Ore Geology Review*, 33: 667-679.
- Su W C, Hu R Z, Xia B, et al. 2009. Calcite Sm-Nd isochron age of the Shuiyindong Carlin - type gold deposit, Guizhou, China [J]. *Chemical Geology*, 258 (3-4): 269-274.
- Sun S S, Mc Donough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implication for the mantle composition and process, Magmatism in the Ocean Basins [J]. *Geological Society of*

- London Special Publication, 42:313-345.
- SVERJENSKY D A. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. *Earth & Planetary Science Letters*, 67(1):70-78.
- Tan Q P, Xia Y, Wang X Q, et al. 2017. Carbon-oxygen isotopes and rare earth elements as an exploration vector for Carlin-type gold deposits: A case study of the Shuiyindong gold deposit, Guizhou Province, SW China[J]. *Journal of Asian Earth Science*, 148: 1-12.
- Wood S A. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1: Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters[J]. *Chemical Geology*, 82: 159-186.
- Xiong Y Q, Shao Y J, Zhou H D, et al. 2017. 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*, 83: 152-173.
- Zhuo Y Z, Hu R Z, Xiao J F, et al. 2019. Trace elements and C-O isotopes of calcite from Carlin-type gold deposits in the Youjiang Basin, SW China: Constraints on ore-forming fluid compositions and sources[J]. *Ore Geology Reviews*, 113: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103067>.

Geochemical Characteristics of Trace Elements and C-H-O Isotopes of Calcite in Baidi Gold Deposit of Ceheng

WU Bo¹, WU Zhi-Jun¹, ZHAO Ming-Feng¹, ZHOU Ke-lin^{1,2}, PENG Ci-Gang¹,
PAN You-Liang¹, SI En-Zhi¹, LU Jian-bao¹

(1. No. 117 Geological Team, Guizhou Bureau of Geology and

Mineral Exploration and Development, Guiyang 550018, Guizhou, China;

2. Institute of Geochemistry, Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China)

[**Abstract**] In order to explore the source and evolution of ore-forming fluids and deepen the understanding of the mineralization of Carlin-type gold deposits in southwest Guizhou, calcite, one of the main gangue minerals in the Baidi gold deposit, was collected. This calcite was formed in the late stage of hydrothermal mineralization. Subsequently, trace (rare earth) elements and C, H, and O isotope geochemical studies were carried out. The study shows that calcite contains high concentrations of Sb, As, Sr, and Bi, as well as moderate to high-temperature elements such as W, Ni, Mo, Cu, and Pb while being depleted in rare elements such as Li, Rb, Cs, Nb, Ta, Zr, and Hf. This indicates that the ore-forming fluids are rich in elements such as Sb and As, with W originating from deep magma. The rare earth element (REE) content is relatively low (9.038×10^{-6} to 108.922×10^{-6}), with $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ ratios ranging from 0.16 to 0.34, and δEu values from 0.88 to 1.67. The calcite exhibits characteristics such as LREE depletion and significant MREE enrichment, a positive Eu anomaly, and an upward convex distribution pattern. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of calcite range from -4.219% to 0.863% , the $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values range from 12.8% to 22.8% , the $\delta^{18}\text{OH}_2\text{O}$ values range from 11.8% to 21.8% , and the $\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$ values range from -122% to -77% . These findings suggest that the ore-forming fluids are moderately reducing and weakly acidic, with characteristics of crustal fluids, indicating a mixture of magmatic water, formation water and metamorphic water.

[**Key Words**] Calcite; Trace elements; C-H-O isotope; Geochemical characteristics; Baidi gold deposit