

文章编号: 1000-4734(2017)06-0666-09

黔西北纳雍枝铅锌矿床热液白云石 地球化学特征及其找矿指示

韦晨^{1,2}, 严再飞¹, 黄智龙^{1*}, 胡宇思^{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 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 黔西北纳雍枝铅锌矿床位于扬子板块西南缘, 是近年来贵州境内新发现大型的铅锌矿, 其铅锌资源量超过135万吨。铅锌矿体呈层状、似层状和脉状产于下寒武统清虚洞组白云岩地层中, 矿物主要为闪锌矿、方铅矿、白云石以及少量黄铁矿和方解石等。白云石是该矿床最为主要的脉石矿物, 其形成贯穿整个成矿过程, 对成矿期白云石的地球化学特征研究, 可以为揭示成矿流体来源和演化提供重要信息。本次分析结果显示, 成矿期白云石稀土元素含量介于 $61.79 \times 10^{-6} \sim 63.03 \times 10^{-6}$ 之间, 以富集轻稀土, 较明显Eu异常($\delta\text{Eu} = 0.63 \sim 0.66$)和不明显Ce异常($\delta\text{Ce} = 1.28 \sim 1.33$)为特征。成矿期热液白云石与赋矿围岩稀土含量虽不同, 但均呈现轻稀土富集型。阴极发光下成矿期白云石呈亮暗相间的同心环带状, 暗示在整个白云岩化过程中热液流体经历了至少8次的化学成分改变或脉动变化。结合成矿期白云石稀土元素分配模式、Y-REE和Y-Sm组成, 我们认为本矿床成矿流体具有多源性特征, 赋矿碳酸盐岩、下伏地层以及基底岩石均可能为成矿提供部分流体, 白云石生长环带与赋矿白云岩溶解与/或硫化物沉淀有关。此外, 成矿期白云石和期后热液白云石阴极发光图像和稀土元素地球化学特征明显不同, 可作为在区内寻找经济性铅锌矿化的重要地球化学标志。

关键词: 热液白云石; 阴极发光; 稀土元素; 找矿标志; 纳雍枝铅锌矿床; 黔西北地区

中图分类号: P579; P618.4

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.38.242

作者简介: 韦晨, 男, 1992生, 硕士研究生, 矿床地球化学专业. E-mail: weichen@mail.gyig.ac.cn

Geochemical Characteristics of the Hydrothermal Dolomite from the Nayongzhi deposit, Northwestern Guizhou, China and Their Prospecting Indication

WEI Chen^{1,2}, YAN Zai-fei¹, HUANG Zhi-long^{1*}, HU Yu-si^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The Nayongzhi deposit, located in the southwestern margin of the Yangtze Plate, is a newly discovered large lead-zinc deposit in Guizhou Province with an estimated lead-zinc metal resources over 1.35Mt. Its ore bodies occurred as stratiform, stratiform-like, and veins in dolomite of the Lower Cambrian Qingxudong Formation. The ore generally contains predominant minerals of sphalerite, galena, and dolomite, and minor minerals of pyrite and calcite. Dolomite is the most important gangue mineral in this deposit. It was formed in various stages throughout the ore-forming process. Therefore, geochemical characteristics of the ore-stage hydrothermal dolomite can provide very important information for revealing the origin and evolution process of the ore-forming fluid. The results show that the ore-stage hydrothermal dolomites (HD1) contain total REE contents ranging from 61.79×10^{-6} to 63.03×10^{-6} , with enriched LREE, relatively obvious negative Eu anomalies (δEu values ranging from 0.63 to 0.66), and weak positive Ce anomalies (δCe values

收稿日期: 2018-07-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41430315; 41173063)、国家重点基础研究发展计划项目 (编号: 2014CB440905); 贵州省科学技术基金重点项目 (编号: [2017]1421)

* 通讯作者, E-mail: huangzhi-long@vip.gyig.ac.cn

ranging from 1.28 to 1.33). The HD1 samples have different total REE contents comparing to the ore-bearing country rocks, but have relatively similar REE distribution patterns with enrichment of LREE. The concentric bands of light and dark in the cathodoluminescence (CL) images of the HD1 samples indicate that the chemical composition of the hydrothermal fluid could have been changed and/or pulsing changed at least eight times during the entire dolomitization process. Combining with REE distribution patterns and diagrams of Y vs. REE and Y vs. Sm of the HD1, we have suggested that the ore-forming fluid could be a mixture of multiple source fluids, derived from host carbonate rock, underlying strata, and basement rocks, respectively. The growth bands of the HD1 crystals could be closely related to the dissolution of host dolomite and/or the sulfide precipitation. In addition, the characteristics of CL images and REE distribution patterns of the HD1 are obviously different to those of the post-ore stage hydrothermal dolomite (HD2). These differences can be used as important geochemical parameters for prospecting Pb-Zn resources in the Wuzhishan area.

Keywords: hydrothermal dolomite; cathodoluminescence; REE; prospecting indicators; the Nayongzhi Pb-Zn deposit; Northwestern Guizhou

黔西北铅锌成矿区是川滇黔多金属矿集区的重要组成部分^[1-4], 已发现铅锌矿床(点) 140 余个^[5], 是我国重要的 Pb、Zn、Ag、Ge 生产基地^[6]。纳雍枝铅锌矿床是区内最具代表性的矿床之一, 是贵州境内已发现规模最大、勘探程度最高的铅锌矿床, 铅锌资源量超过 135 万吨, 受到广泛关注^[5,7-13]。以往研究主要针对该矿床的矿床地质特征、控矿因素和找矿前景分析, 但矿床成矿物质来源、流体特征和成矿年代学等方面研究较为薄弱^[5], 矿床成因认识还存在分歧, 包括沉积改造型^[8,14]、海底热水喷流沉积成矿^[13]和 MVT^[6,7,11]等不同观点。热液脉石矿物是金属矿床成矿阶段的重要产物, 可以为金属矿床成因研究提供重要信息, 特别是在揭示成矿流体性质、示踪成矿流体来源、判别矿床成因类型和演化和指示找矿方向等方面^[15-19]。热液白云石作为纳雍枝铅锌矿床原生硫化物中最为主要的脉石矿物, 其形成贯穿整个成矿过程^[5,7], 因此研究成矿期白云石地球化学特征, 能为揭示成矿流体的来源和演化提供重要意义。本文应用阴极发光仪和 ICP-MS 研究成矿期白云岩地球化学特征, 并与赋矿围岩和期后热液白云石进行对比, 揭示成矿流体的来源和性质, 讨论热液白云石对找矿的指示作用。

1 区域地质

纳雍枝铅锌矿床位于扬子陆块西南缘川滇黔多金属矿集区的东南部(图 1a), 扬子陆块与右江造山带的接触带附近^[13-14], 水城—紫云、安顺—贵阳和纳雍—息烽三条古断裂交叉形成的三角形断块内。该区出露震旦系—白垩系地层, 尤以石炭系、二叠系和三叠系出露齐全, 分布广且沉积厚度大。全区经历了古太古代—新元古代基底形成、二叠纪—早三叠世陆内裂谷演化、三叠纪古特提斯洋闭合、晚三叠世—白垩纪陆相盆地演化以及古近纪—第四纪印度板块碰撞等多期次的构造活动, 尤以印支期、燕山期的构造活动最为强烈^[5,7], 致使区内构造较为发育, 形成一系列 NW 向和 NNE-NE 向压扭性断裂和紧密褶皱^[20]。区内铅锌矿床沿构造带成群成带展布, 矿体产出受地层、构造、岩性等因素联合控制, 石炭系大浦组、黄龙组和下寒武统清虚洞组是区内铅锌矿的主要赋矿地层^[21]。

2 矿床地质

五指山背斜位于黔西北成矿区东南部, 背斜内由北东向南西依次分布杜家桥、屯背后、纳雍枝、新麦、夏补冲、那润和喻家坝等铅锌矿床(点)。其中杜家桥和那润为中型, 纳雍枝和新麦为大型, 尤以纳雍枝规模大、研究程度高。该铅锌矿床位于五指山背斜南东翼(图 1b), 矿区出露地层依次为下寒武统金顶山组页岩、泥质粉砂岩和清虚洞组白云岩、泥质白云岩; 下石炭统祥摆组泥质粉砂岩、砂质泥岩及大浦组粗晶白云岩; 其上不整合覆盖上二叠统龙潭组粘土岩夹灰岩以及下三叠统大冶组灰岩。断裂极为发育, 主要有 NE 向 F₁ 断层、F₇ 断层和 NW 向 F₁₂ 断层, 其中 NW 向断裂控制纳雍枝铅锌矿体展布。矿体以层状、似层状、脉状产于下寒武统清虚洞组第一、二段层间裂隙和断层破碎带的白云岩地层中(图 2)。该矿床从西向东由砂岩、金坡、芦茅林和玉合四个矿段组成。原生金属矿物矿石矿物主要为闪锌矿(图 3a—c)、方铅矿(图 3a)及少量黄铁矿等; 脉石矿物以白云石(图 3a—d)为主, 次为方解石, 含少量重晶石等。

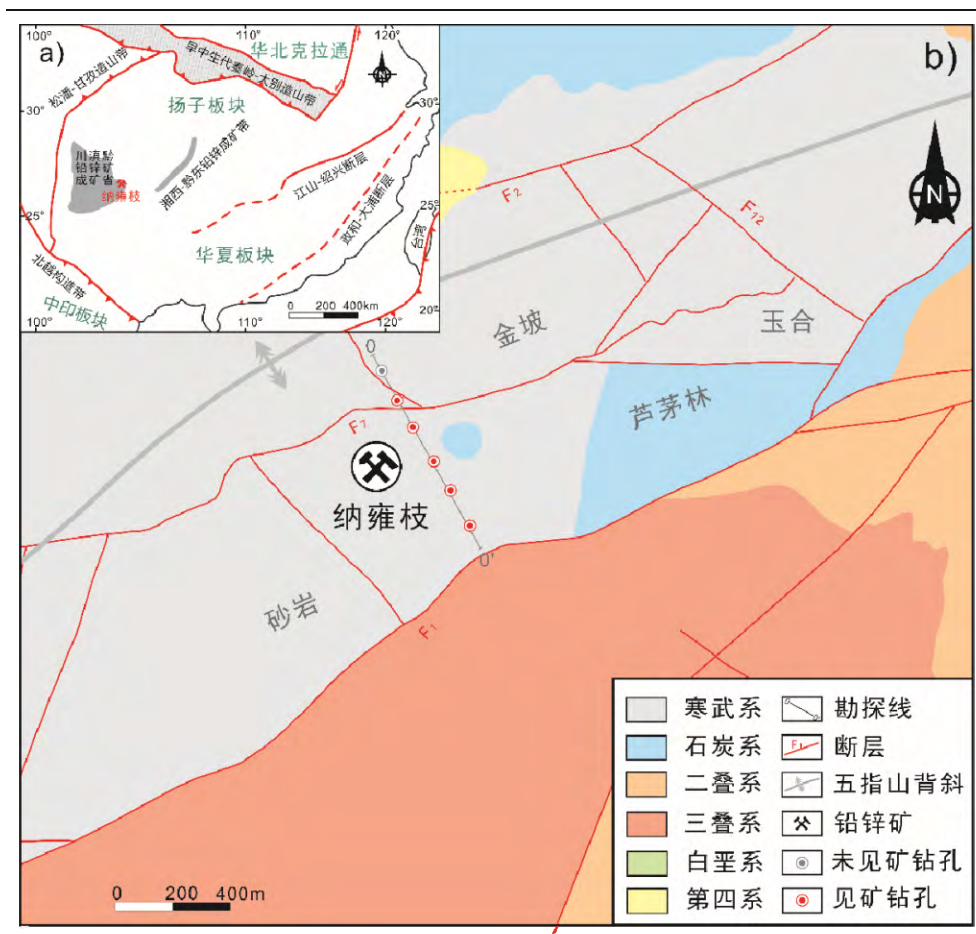


图1 中国南方大地构造纲要图(a)和黔西北纳雍枝铅锌矿地质简图(b)(底图据文献[4]修改)
 Fig. 1. Simplified tectonic map for the South China (a) and the geological sketch map for the Nayongzhi Pb-Zn deposit (b).

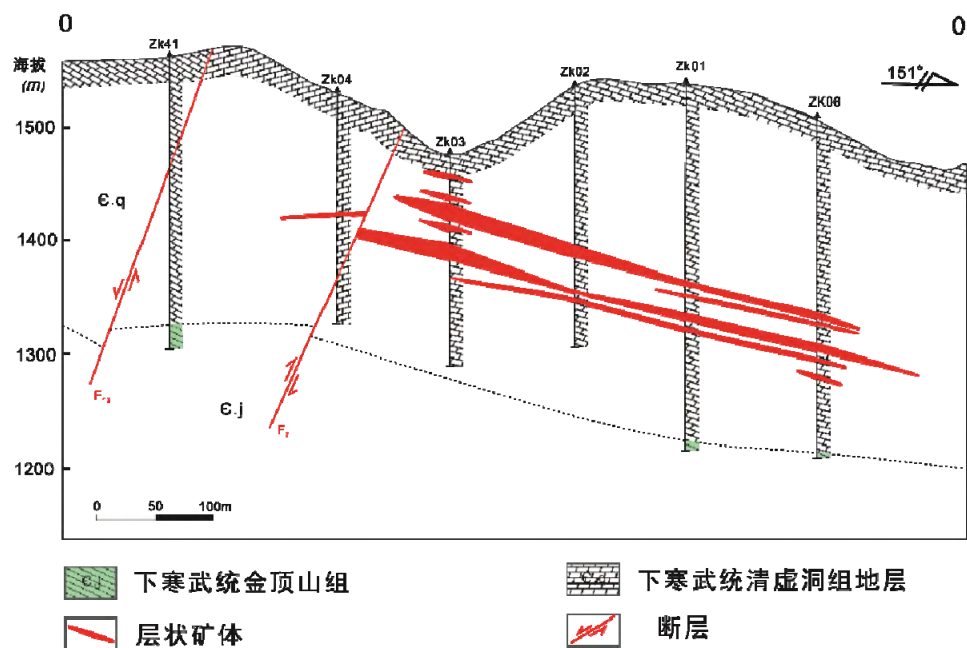
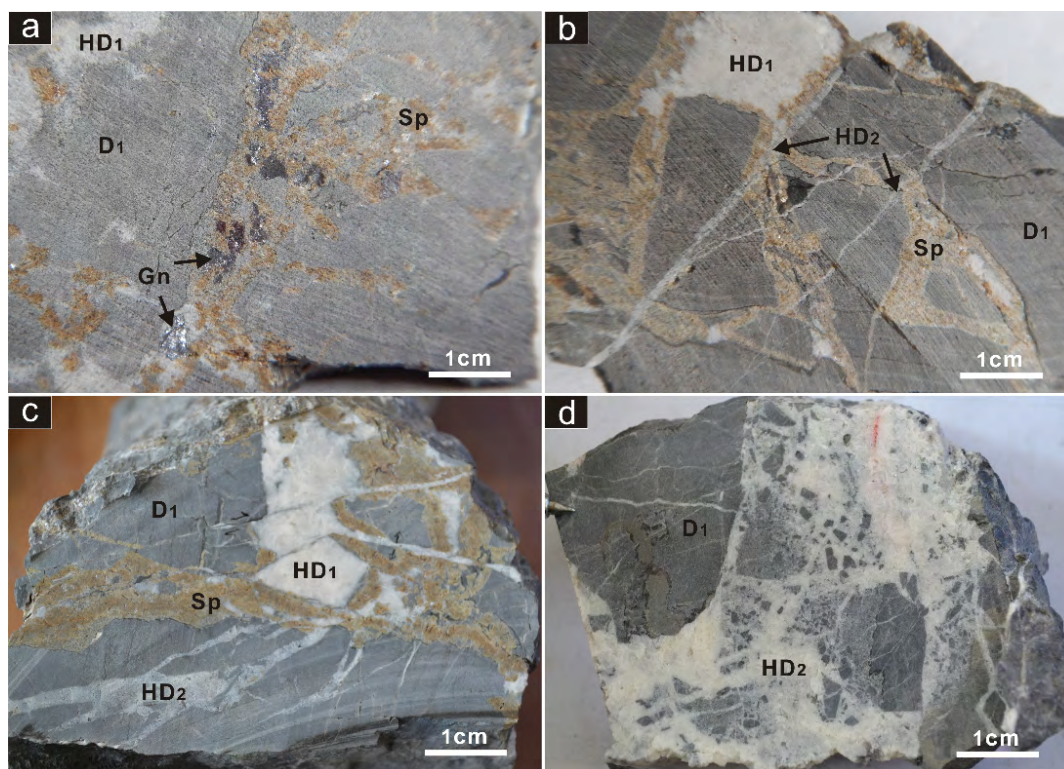


图2 纳雍枝锌铅矿床横向剖面图(0号勘探线)
 Fig. 2. A transverse cross-section for the Nayongzhi Zn-Pb deposit (No.0 exploration line).



a. 成矿期白云石 (HD1)、方铅矿和闪锌矿呈脉状分布于白云岩中; b. 期后热液白云石 (HD2) 切穿成矿期白云石 (HD1) 和闪锌矿脉; c. 成矿期白云石 (HD1) 和闪锌矿脉充填白云岩裂隙中; d. 期后热液白云石 (HD2) 胶结白云岩角砾 (D1)

D1 赋矿白云岩; Sp. 闪锌矿; Gn. 方铅矿; HD1 成矿期白云石; HD2 期后热液白云石。

图3 纳雍枝铅锌矿矿物组成特征

Fig. 3. Mineral characteristics of ores from the Nayongzhi Pb-Zn deposit.

3 样品分析方法

本次以赋矿白云岩、成矿期白云石和期后热液白云石为研究对象。首先将样品破碎过筛, 然后在双目显微镜下挑选, 粒度一般在 60~80 目, 纯度优于 99%, 再将挑选的单矿物磨成 200 目粉末。

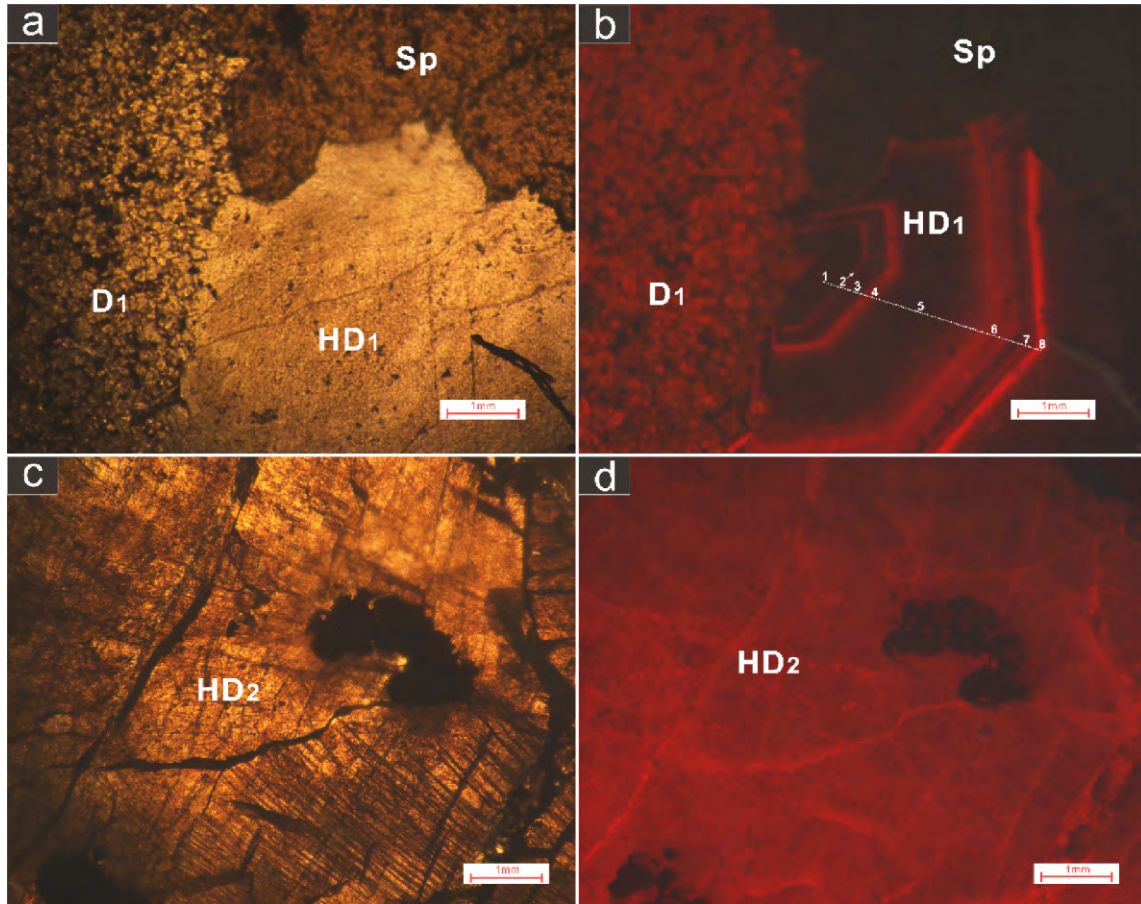
稀土元素分析测试工作在中国科学院地球化学研究所完成。所用仪器为 PerkinElmer 公司 ELAN DRC-e 型四级杆电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 分析精度优于 10%, 微量元素 (包括稀土) 分析误差为 $\pm 1 \times 10^{-6}$, 详细分析方法和流程见 Qi 等^[22]。

阴极发光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, 所用仪器为 BLM-3BX 型阴极发光仪。

4 分析结果

4.1 阴极发光 (CL) 图像

根据野外观察及室内薄片观察和阴极发光分析发现: ①赋矿白云岩 (D1) 结晶颗粒细小 (0.20~0.50 mm), 孔隙度高, 常见镶嵌结构 (图 4a); 阴极发光 (CL) 照射下呈暗红色 (图 4b), 或总体较均匀、少量边缘发亮红光; ②成矿期白云石 (HD1) 结晶颗粒较为粗大 (10~20 mm), 常见叶片状、刃状、鞍状, 与方铅矿、闪锌矿等硫化物伴生 (图 4a), 在阴极发光 (CL) 下, 单个白云石颗粒出现多个暗红色与亮红色相间的同心环带 (图 4b), 根据发光特征和生长环带, HD1 白云石晶体生长至少经历 8 个世代; ③期后热液白云石 (HD2), 粗—巨晶, 裂隙发育 (图 4c), 阴极发光照射下整体呈玫瑰红色, 沿晶体边缘、解理面及微裂隙发亮红色 (图 4d), HD2 白云石切穿闪锌矿脉 (图 3b), 应为成矿期后热液作用的产物, 与铅锌成矿无成因联系。



a.赋矿白云岩(D1)结晶颗粒细小,孔隙度高,成矿期白云石(HD1)呈叶片状、鞍状,单偏(-); b.赋矿白云岩(D1)显示为暗红色,成矿期单个白云石(HD1)颗粒为同心环带状,呈现暗红与亮红色交替出现,CL; c.期后热液白云石(HD2),自形晶,结晶颗粒粗大,单偏(-); d.期后热液白云石(HD2)呈玫瑰红色,沿晶体边缘、解理面及微裂隙发亮红色,CL

图4 纳雍枝铅锌矿碳酸盐岩透射光和阴极发光图像

Fig. 4. Transmitted light micrographs and CL images for dolomites from the Nayongzhi Pb-Zn deposit.

4.2 稀土元素特征

表1为纳雍枝铅锌矿赋矿白云岩、成矿期白云石、期后热液白云石稀土元素含量分析结果。3件赋矿白云岩样品 Σ REE变化较为均一,为 $33.51 \times 10^{-6} \sim 37.68 \times 10^{-6}$, Σ LREE变化范围为 $30.15 \times 10^{-6} \sim 34.06 \times 10^{-6}$, Σ HREE变化范围为 $3.21 \times 10^{-6} \sim 3.61 \times 10^{-6}$, Σ LREE/HREE变化范围为8.97~10.54,轻、重稀土分馏明显,相对富集LREE。其中 $(La/Sm)_N$ 为4.05~5.08, $(Gd/Yb)_N$ 为1.82~2.10, $(La/Yb)_N$ 为10.96~13.10。Eu负异常明显, δEu 变化范围为0.63~0.66;无Ce异常, δCe 变化范围为1.04~1.08。

与赋矿白云岩相比,成矿期白云岩样品REE含量较高,轻、重稀土分馏程度具有明显差异。成矿期白云岩样品 Σ REE、LREE和HREE变化范围分别为 $61.79 \times 10^{-6} \sim 63.03 \times 10^{-6}$ 、 $56.55 \times 10^{-6} \sim 57.09 \times 10^{-6}$ 和 $5.24 \times 10^{-6} \sim 5.94 \times 10^{-6}$, Σ LREE/HREE变化范围为9.61~10.78。 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 分别介于0.83~1.19、5.09~5.57、7.63~10.35,总体上呈现轻稀土富集。Eu负异常明显, δEu 变化范围为0.48~0.63;Ce有微弱的正异常, δCe 变化范围为1.28~1.33。

期后热液白云石与成矿期白云岩有明显的区别,前者的REE含量极低(表1),为 $5.64 \times 10^{-6} \sim 7.68 \times 10^{-6}$, Σ LREE变化范围为 $5.15 \times 10^{-6} \sim 6.89 \times 10^{-6}$, Σ HREE变化范围为 $0.49 \times 10^{-6} \sim 0.79 \times 10^{-6}$, Σ LREE/HREE变化范围为8.71~10.52,显示轻稀土富集。 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 、 $(La/Yb)_N$ 变化范围分别为3.28~4.10、3.19~5.40、13.16~28.65,LREE、HREE均有明显的分馏。Eu呈负异常, δEu 变化范围为0.60~0.77;无Ce异常, δCe 变化范围为0.98~1.04。

表1 纳雍枝铅锌矿白云岩(石)稀土元素含量统计 ($w_B/10^{-6}$)
Table 1. REE contents of dolomites from the NayongzhiPb-Zn deposit

岩性	赋矿白云岩			成矿期白云石			期后热液白云石	
样品号	SY-36	LML-2	SY-21	SY-28	LML-9	SY-2	SY-12	SY-16
La	6.75	8.31	8.14	5.20	4.80	5.76	1.31	1.50
Ce	14.9	16.70	16.40	25.10	25.20	26.00	2.36	3.10
Pr	1.55	1.63	1.68	3.93	4.09	3.92	0.24	0.32
Nd	5.67	6.16	6.37	18.50	18.70	17.60	1.00	1.60
Sm	1.05	1.03	1.03	3.37	3.66	3.05	0.20	0.29
Eu	0.23	0.23	0.22	0.45	0.64	0.48	0.04	0.07
Gd	1.08	1.13	1.05	2.45	2.68	2.58	0.21	0.30
Tb	0.14	0.17	0.16	0.30	0.34	0.32	0.03	0.04
Dy	0.89	0.88	0.80	1.21	1.48	1.35	0.12	0.22
Ho	0.19	0.21	0.18	0.22	0.25	0.24	0.03	0.04
Er	0.52	0.56	0.48	0.57	0.63	0.57	0.07	0.09
Tm	0.07	0.07	0.07	0.06	0.08	0.07	0.01	0.01
Yb	0.42	0.50	0.42	0.39	0.43	0.38	0.03	0.08
Lu	0.07	0.09	0.05	0.05	0.06	0.05	0.01	0.01
Y	6.26	7.14	6.69	7.95	9.10	8.38	1.5	2.14
LREE	30.15	34.06	33.84	56.55	57.09	56.81	5.15	6.89
HREE	3.36	3.61	3.21	5.24	5.94	5.55	0.49	0.79
REE	33.51	37.68	37.05	61.79	63.03	62.37	5.64	7.68
LREE/HREE	8.97	9.43	10.54	10.78	9.61	10.23	10.52	8.71
δEu	0.66	0.66	0.63	0.48	0.63	0.53	0.60	0.77
δCe	1.08	1.06	1.04	1.30	1.33	1.28	0.98	1.04
(La/Sm) _N	4.05	5.08	4.97	0.97	0.83	1.19	4.10	3.28
(Gd/Yb) _N	2.10	1.82	2.02	5.09	5.11	5.57	5.40	3.19
(La/Yb) _N	10.96	11.14	13.1	9.01	7.63	10.35	28.65	13.16

注: 数据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, 球粒陨石标准化据文献[36].

总体来说, 虽赋矿白云岩、成矿期白云石和期后热液白云石稀土含量、LREE、HREE的分馏程度有较明显的差别, 但三者均富集轻稀土亏损重稀土, 且Eu异常明显。

5 讨论

5.1 成矿流体中REE的来源

稀土元素在地质作用过程中, 通常作为一个整体进行迁移, 其地球化学行为具有一定的可预见性。成矿流体中的稀土元素主要以络合物形式存在, 因 REE^{3+} 离子半径与 Ca^{2+} 离子半径相似, 所以 REE^{3+} 易于置换 Ca^{2+} 进入含钙矿物^[15, 24-25], 矿石硫化物稀土总量较低, $<26.5 \times 10^{-6}$ ^[13], 矿石中的稀土元素重要集中在白云石中。因而, 热液白云石稀土元素地球化学特征可代表成矿流体的稀土元素地球化学特征, 其变化规律记录了矿床成矿流体来源及演化等方面信息^[17, 19]。

对比表1、图5可见, 成矿期白云石的REE含量明显高于矿区赋矿围岩(清虚洞组白云岩), 但配分模式大致相似, 均为轻稀土富集型。据Michard等^[26]研究发现碳酸盐岩地层不可能淋滤出相对富REE的流体, 本次工作分析的期后热液白云石REE含量很低(表1)也证实了这一点, 同时Y-REE和Y-Sm图解(图6)中, 成矿期白云石投影点范围相对独立, 明显不同于清虚洞组白云岩、期后热液白云石, 其Y和Sm含量明显高于清虚洞组白云岩, 因而成矿流体不可能完全由赋矿地层提供, 应有REE相对富集的流体加入。金中国等^[5]、陈伟等^[7]和金灿海等^[14]根据区域和矿床地质特征及S、Pb、C、O等同位素组成, 认为成矿流体是多源性的, 赋矿碳酸盐岩、下伏地层以及基底岩石均为成矿提供部分流体, 或成矿流体流经或交代赋矿碳酸盐岩、富REE的基底岩石及古生代沉积碎屑岩系。本次研究进一步证实纳雍枝铅锌矿成矿流体确实具有多来源混合特征。

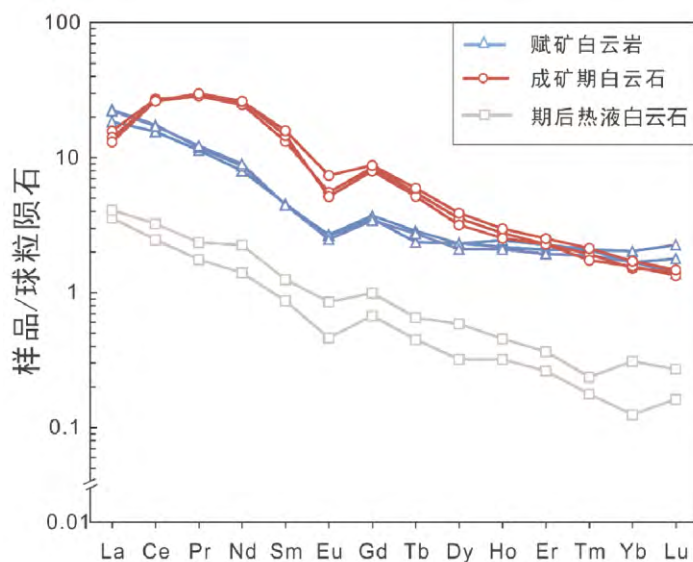


图5 纳雍枝铅锌矿碳酸盐岩稀土元素配分模式图(球粒陨石标准化据文献[23])

Fig. 5. Chondrite-normalized REE distribution patterns of carbonates from the Nayongzhi Pb-Zn deposit.

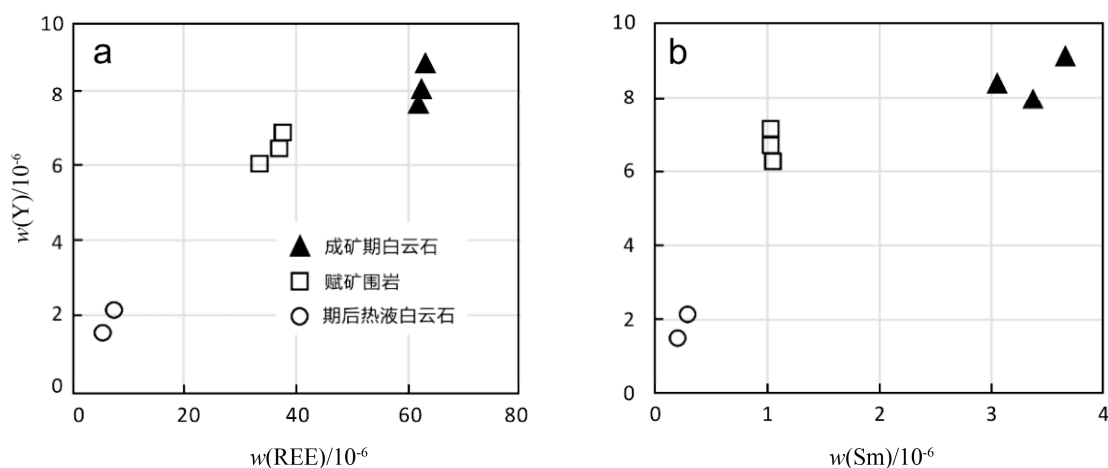


图6 纳雍枝铅锌矿床白云岩 Y-REE (a)和 Y-Sm (b)变化图解

Fig. 6. Plots of Y vs. REE (a) and Y vs. Sm (b) for samples of various kinds of dolomites from the Nayongzhi Pb-Zn deposit.

5.2 成矿流体演化

Vanghan 等^[27]研究发现碳酸盐岩矿物中 Fe 和 Mn 的化学特征是决定碳酸盐岩在阴极发光照射下的发光亮暗的主因, Mn^{2+} 会激发阴极发光而 Fe^{2+} 抑制阴极发光。一般而言, 当 Mn 含量高于 20×10^{-6} 会出现阴极发光, Mn 含量高于 225×10^{-6} 发亮光, Mn 含量介于 $20 \times 10^{-6} \sim 225 \times 10^{-6}$ 发暗光^[28]。纳雍枝铅锌矿赋矿围岩和期后热液白云石在阴极发光照射下亮暗程度明显不同, 赋矿围岩发暗光, 期后热液白云石发亮光, Mn 含量是导致发光区别的主要因素。相比于赋矿围岩, 期后热液白云石的 Mn 含量更高。

阴极发光照射下成矿期白云石呈亮暗相间的同心环带状, 指示不同环带中的 Mn、Fe 含量随环带亮暗程度的变化而变化。已有研究表明白云石晶体生长环带能够记录晶体生长历史和热液流体成分脉动改变^[29-34]。成矿期白云石生长环带发生 8 次明暗交替(图 4b), 很可能指示在整个白云岩化过程中热液流体经历了至少 8 次的化学成分改变或脉动变化。通常来说碱性环境下 Fe 和 Mn 进入碳酸盐岩中, 致使碳酸盐岩在阴极发光下呈亮红色, 而在酸性环境下 Fe 和 Mn 被释放到流体中, 碳酸盐岩在阴极发

光照射下呈暗红色或不发光^[35]。如图 3b 所示, 白云石环带从内到外经历多次的亮暗变化, 指示成矿流体发生多期次的酸性-弱碱性交替演化, 致使成矿流体发生明显变化, 结合原位微量元素和 C-O 同位素, 我们认为白云石核部生长环带与赋矿白云岩溶解有关, 边部亮暗相间的生长环带为硫化物不连续沉淀所致(未发表数据), 这与毛坪铅锌矿床研究认识^[34]一致, 更多成矿过程细节另文讨论。

5.3 找矿勘探

白云岩化与赋存在碳酸盐岩地层中 MVT 铅锌矿存在密切的成因联系, 然而并不是所有的白云岩化、角砾岩化和断裂充填碳酸盐岩均有经济性矿床产出。何种热液白云石能够被用于作为 MVT 铅锌矿找矿勘探的主要标志尚无统一的认识。Michael 和 Otto^[36]应用阴极发光仪对美国田纳西州东部 Kingsport 地层中与硫化物共生的热液白云石进行了初步研究, 提出热液白云石生长环带与矿石品位存在密切联系。Wei 等^[34]研究云南昭通毛坪铅锌矿不同成矿期次中热液白云石, 进一步证实了白云石生长环带与硫化物成矿密切相关。本次分析发现成矿期白云石和期后热液白云石在透射光下并无明显的区别, 而在阴极发光照射下呈现明显不同的特征(赋矿白云岩呈暗红色、成矿期白云石为明暗相间的同心环带和期后热液白云石为亮玫瑰红); 同时成矿期白云石稀土含量、配分模式与期后热液白云石也存在一定区别, 能够区分成矿期白云石和期后热液白云石。因此, 纳雍枝铅锌矿成矿期白云石阴极发光(CL)图像和稀土元素特征可作为在区内寻找经济性矿体的重要地球化学标志, 能否用于其他矿床找矿勘探还需要进一步的研究。

6 结论

贵州纳雍枝铅锌矿床成矿期白云石稀土含量较高, 呈轻稀土富集型, 具有明显的 Eu 负异常, 与赋矿下寒武统清虚洞组白云岩含量明显不同, 但稀土配分模式相似, 暗示成矿流体不可能完全由赋矿地层提供, 应有 REE 相对富集的流体加入。阴极发光图像显示成矿期白云石具有亮暗相间的同心环带状, 指示在整个白云岩化过程中热液流体经历了至少 8 次的化学成分改变或脉动变化。上述研究表明成矿期白云石阴极发光和稀土元素特征明显不同于期后热液白云石, 因此, 成矿期白云石阴极发光(CL)图像和稀土元素配分模式可作为在区内寻找经济性铅锌矿体的重要地球化学标志。

致谢: 野外工作得到向荣集团泛华矿业有限责任公司地质人员的大力支持与帮助, 审稿专家对本文提出了宝贵的修改意见和建议, 在此一并致谢!

参考文献:

- [1] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S、Pb 同位素和 REE 制约[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 513-524.
- [2] 黄智龙, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 西南大面积低温成矿域: 研究意义、历史及新进展[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 309-314.
- [3] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 471-480.
- [4] Hu R Z, Fu S L, Huang Y, et al. The giant south china mesozoic low-temperature metallogenic domain: reviews and a new geodynamic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2016, 137: 9-34.
- [5] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3441-3455
- [6] Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, et al. The giant upper yangtze pb-zn province in sw china: reviews, new advances and a new genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 154: 280-315.
- [7] 陈伟, 孔志岗, 刘凤祥, 等. 贵州纳雍枝铅锌矿床地质、地球化学及矿床成因[J]. 地质学报, 2017, 91(6): 1269-1284.
- [8] 邹建波, 肖凯, 李坤. 贵州五指山地区铅锌矿床地质特征及其控矿因素[J]. 贵州地质, 2009, 26(2): 101-105+121.
- [9] 谭华. 贵州五指山地区铅锌矿地质特征及找矿远景[J]. 贵州地质, 2007(4): 253-257+252.
- [10] 吴先彪, 朱尤清, 廖树衡, 等. 五指山背斜纳雍枝铅锌矿地质特征及找矿前景分析[J]. 矿产与地质, 2013, 27(1): 26-31+44.
- [11] Zhou J X, Wang X C, Simon A. Wilde, et al. New insights into the metallogeny of MVT Zn-Pb deposits: a case study from the Nayongzhi in south China, using field data, fluid compositions, and in situ S-Pb isotopes[J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(1): 91-108.
- [12] 黄林, 赵征, 刘金海, 等. 黔西北五指山背斜矿集区铅锌矿成矿远景浅析[J]. 贵州地质, 2006, 23(3): 203-205+210.
- [13] 陈国勇, 王亮, 范玉梅, 等. 贵州五指山铅锌矿田深部找矿远景分析[J]. 地质与勘探, 2015, 51(5): 859-869.

- [14] 金灿海, 李坤, 黄林, 等. 黔西北纳雍枝铅锌矿硫铅同位素组成特征及成矿物质来源[J]. 矿物岩石, 2015, 35(3):81-88.
- [15] 唐永永, 毕献武, 和利平, 等. 兰坪金顶铅锌矿方解石微量元素、流体包裹体和碳-氧同位素地球化学特征研究[J]. 岩石学报, 2011, 27(9): 2635-2645.
- [16] Bau M and Dulski P. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviors in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contrib Mineral Petrol.*, 1995, 119: 213- 223.
- [17] 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.
- [18] Huang Z L, Li X B, Zhou M F, et al. REE and C-O isotopic geochemistry of calcites from the world-class Huize Pb-Zn deposits, Yunnan, China: implications for the ore genesis[J]. *Acta Geologica Sinica*, 2010, 84(3): 597-613.
- [19] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 93-101.
- [20] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [21] Zhou J X, Huang Z L, Bao G P, et al. Sources and thermo-chemical sulfate reduction for reduced sulfur in the hydrothermal fluids, southeastern SYG Pb-Zn metallogenic province, SW China[J]. *Journal of Earth Science*, 2013, 24(5): 759-771.
- [22] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [23] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution, An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks [M]// The continental crust : its composition and evolution : an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Blackwell Scientific Pub. 1985.
- [24] Wood S A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. I. Review of available low temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural-water [J]. *Chemical Geology*, 1990, 82(1-2): 159-186
- [25] 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.
- [26] Michard A. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53(3): 745-750.
- [27] Vaughan J R, Hickey K A and Barker S L L. Isotopic, chemical, and textural evidence for pervasive calcite dissolution and precipitation accompanying hydrothermal fluid flow in low-temperature, carbonated Gold system [J]. *Economic geology*, 2016, 100(1):63-86.
- [28] Savard M M, Veizer J and Hinton R. Cathodoluminescence at low temperature Fe and Mn concentrations: a SIM study of zones in nature calcite [J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1995, 65A(1):208-213
- [29] Gregg J M. Regional epigenetic dolomitization in the Bonnetterre Dolomite (Cambrian), southeastern Missouri [J]. *Geology*, 1985, 13: 503-506.
- [30] Frank M C, Lohmann K C. Textural and chemical alteration of dolomite interaction of mineralizing fluids and host rock in a Mississippi Valley-type deposit, Bonnetterre Formation, Viburnum Trend[M]. In: Hagni, R.D. (Ed.), Process Mineralogy VI: Applications to Precious Metals Deposits, Industrial Minerals, Coal, Liberation, Mineral Processing, Agglomeration, Metallurgical Products, and Refractories, With Special Emphasis on Cathodoluminescence Microscopy. The Metallurgical Society, Warrendale, Pennsylvania, 1986: 103-116
- [31] Leach D L, Rowan E L. Genetic link between Ouachita fold belt tectonism and the Mississippi Valley-type deposits of the Ozarks [J]. *Geology*, 1986, 14: 931-934
- [32] Voss R L, Hagni R D, Gregg J M. Sequential deposition of zoned dolomite and its relationship to sulfide mineral paragenetic sequence in the Viburnum Trend, Southeast Missouri[J]. *Carbonates Evaporites*, 1989, 4:195-209
- [33] Gregg J M, Shelton K L. Minor and trace element distributions in the Bonnetterre Dolomite (Cambrian), southeast Missouri – evidence for possible multiple basin fluid sources and pathways during lead zinc mineralization[J]. *Geol. Soc Am Bull*, 1989, 101: 221-230
- [34] Wei A, Xue C, Xiang K, et al. The ore-forming process of the Maoping Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan, China: Constraints from Cathodoluminescence (CL) petrography of hydrothermal dolomite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 70: 562-577.
- [35] 梁峰, 毕献武, 冯彩霞, 等. 云南富乐铅锌矿床碳酸盐矿物化学特征及其对成矿作用的指示[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3418-3430.
- [36] Michael L E, Otto C K. Cathodoluminescent microstratigraphy in Gangue dolomite, the Mascot-Jefferson City district, Tennessee[J]. *Economic Geology*, 1979, 74: 908-918.