

文章编号: 1000-4734(2018) 01-0025-11

康家湾铅锌矿床方解石的稀土元素和碳-氧同位素地球化学特征

张帮禄^{1,2} 彭建堂^{1,3*} 阳杰华¹ 黄金川^{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;
3.中南大学 地球物理与信息物理学院 有色金属成矿预测教育部重点实验室 湖南 长沙 410083)

摘 要: 湖南康家湾铅锌矿床是水口山铅锌矿田的重要组成部分,是一个发现较晚、埋深较深的隐伏矿床。作者对该矿 2 种不同产状的方解石进行了稀土元素和碳-氧同位素研究。研究表明,该矿与黄铁矿、铅锌矿共生的团块状方解石的稀土元素含量较低($4.11 \times 10^{-6} \sim 38.09 \times 10^{-6}$),并表现出 LREE 富集型的配分模式。胶结方解石和闪锌矿的脉状方解石,其稀土元素含量更低($1.52 \times 10^{-6} \sim 5.57 \times 10^{-6}$),大体表现出 MREE 富集型的配分模式,轻稀土略微亏损。2 类方解石野外产状不同,稀土元素含量差别明显,REE 配分模式也不同,暗示其成矿流体性质不同,流体来源也可能不同。这 2 类方解石的 C、O 同位素组成亦存在明显差别,脉状方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 低于块状方解石,但其 $\delta^{18}\text{O}$ 明显大于后者。理论模拟结果表明,该矿方解石的形成是流体沸腾 CO_2 去气和温度降低造成的,此外大气降水的加入也起到一定的作用。团块状方解石成矿流体的可溶性碳以 HCO_3^- 为主,其 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -4‰ 和 5‰,是混入了 45% 左右大气降水的岩浆热液。脉状方解石的成矿流体是来源不同的岩浆热液且混入约 10% 的大气降水,其可溶性碳以 H_2CO_3 为主, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -6‰ 和 5‰。

关键词: 稀土元素; 碳-氧同位素; 成矿流体; CO_2 去气模拟; 康家湾铅锌矿床

中图分类号: P595; P597 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.003

作者简介: 张帮禄,男,1987 生,博士研究生,矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: zhangbanglu2008@126.com

Rare earth elements and C-O isotopic geochemistry of calcite in Kangjiawan Pb-Zn deposit, Hunan Province, China

ZHANG Bang-lu^{1,2}, PENG Jian-tang^{1,3*}, YANG Jie-hua¹, HUANG Jin-chuan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. China University of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Key Laboratory of Non-ferrous Metals Metallogenetic Prediction of the Ministry of Education, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Kangjiawan lead-zinc deposit as an important part of Shuikoushan Pb-Zn orefield, Southern Hunan Province, China, is a deeply-concealed deposit and had not been discovered until the end of 1970s'. The rare earth elements (REE) and C-O isotopic geochemistry of two different kinds of calcite from the deposit is discussed in this study. It is shown that, the lumpy calcite coexisting with pyrite, galena and sphalerite is characterized by low total REE concentrations ($4.11 \times 10^{-6} \sim 38.09 \times 10^{-6}$) and LREE-enriched REE patterns, but the vein calcite cementing galena and sphalerite share obvious signatures with lower total REE concentrations ($1.52 \times 10^{-6} \sim 5.57 \times 10^{-6}$) and MREE-enriched REE patterns. Significant differences of two kinds of calcite on total REE contents and REE-normalized distribution patterns indicate that their ore-forming fluids are probably different in origin. The carbon and oxygen isotopic compositions also display a distinct difference between lumpy calcite and vein calcite in the studied deposit. The carbon isotopic compositions in vein calcite are lower than those of lumpy calcite, but its oxygen isotopic compositions are obviously higher than the latter. The theoretical modeling reveals that calcite precipitation was caused

收稿日期: 2017-04-06

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(编号: 2012CB416705) 及面上基金项目(批准号: 41473043, 41073036)

*通讯作者 E-mail: jtpeng@126.com

by CO₂ degassing together with decreasing temperature. In addition, meteoric water also plays a certain role. For the lumpy calcite, its ore-forming fluid was probably magmatic water mixed with about 45% of meteoric water and characterized by HCO₃⁻ as dominate dissolved carbon species in hydrothermal solution, and its δ¹³C and δ¹⁸O values are deduced to be at -4‰ and +5‰, respectively. For the vein calcite, its ore-forming fluid was also magmatic water only mixed with about 10% meteoric water and characterized by H₂CO₃ as the dominate dissolved carbon species, and its δ¹³C and δ¹⁸O values are estimated as -6‰ and +5‰, respectively.

Keywords: rare earth element; carbon-oxygen-isotope; ore-forming fluid; CO₂ degassing modeling; Kangjiawan Pb-Zn deposit

水口山铅锌金多金属矿田位于湖南衡阳盆地南缘,其开采历史悠久(远至北宋)^[1],被誉为“世界之铅都”、“中国铅锌工业之摇篮”,为我国有色金属和贵金属的重要生产基地之一。康家湾铅锌矿床位于该矿田东北部,是上世纪70年代未发现的大型隐伏矿床^[1]。该矿铅锌资源储量 1.06×10⁹kg(平均质量分数 $w(\text{Pb}) = 3.48\%$, $w(\text{Zn}) = 3.91\%$),伴生有 Ag(1.017×10⁶kg)和 Au(2.9×10³kg)^①。在过去30多年中,前人对该矿的矿床地质^[2-4]、成矿规律^[4-6]、地球化学特征^[7-9]、矿床成因^[10-11]等方面进行了较多研究,但对其成矿流体的性质、来源与流体演化等方面的研究较为薄弱。关于其成矿流体来源,有学者认为成矿流体早期主要来自岩浆热液,后期混入有大气降水^[9],也有学者认为是岩浆期后热液与地下热水溶液的混合^[2,12]。

热液矿床的研究强调成矿流体的性质、来源与演化,地质流体活动而形成的热液方解石的稀土元素组成和同位素地球化学特征不但记录了地质流体的性质,而且对于确定地质流体的演化、揭示矿物的沉淀机制也具有重要意义。近些年来,很多学者利用热液脉石矿物的稀土元素地球化学来示踪成矿流体来源与演化^[13-17]。方解石的C、O同位素研究是示踪成矿流体来源和性质的传统优势手段,在热液矿床成因研究中应用广泛^[18-21]。方解石是康家湾铅锌矿床原生矿石中主要的脉石矿物。因此,研究该矿的热液方解石的C、O同位素及其稀土元素组成,能为揭示其成矿流体来源与演化提供重要信息,以期为进一步认识该矿的矿床成因与成矿机制等奠定基础。

1 区域地质概况

水口山矿田在构造上处于华夏古板块与扬子古板块晚元古代碰撞拼接的钦(州)一杭(州)结合带中部(图1a),是一个大型铅锌金多金属矿田,分布有水口山铅锌金矿床、康家湾铅锌金矿床、龙王山金矿床、仙人岩金矿床和石坳岭铅锌矿床等^[2]。矿田内主要出露有泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系和白垩系地层(图1b)。该区沉积建造有晚泥盆世至早三叠世为浅海相碳酸盐岩建造、夹海陆交互相含铁、煤砂页岩建造和早侏罗世至晚白垩世为陆相碎屑岩类磨拉石建造^[8]。主要赋矿岩层为下二叠统栖霞组(P₁q)炭质条带状灰岩、含燧石灰岩以及当冲组(P₁d)含铁锰硅质岩和泥灰岩^[8]。区内褶皱、断裂构造发育,主要为一系列近SN向紧闭褶皱或倒转褶皱和倾角较缓的逆冲推覆断层(图1b),其次为NE向和NW向断层,以及沿构造和层间发育的角砾岩^③。

矿田内岩浆活动强烈,出露有以石英斑岩、花岗闪长岩、花岗闪长斑岩和花岗斑岩等为主的中酸性岩浆岩,形成时代集中于143~172 Ma^[23-27],但康家湾铅锌矿床地表及深部并未见到岩体(图1b)。此外,区内还出露有潜火山岩,岩性主要为英安岩、安山质凝灰岩、火山熔岩、流纹岩和火山角砾岩等,形成时代为127~129 Ma^③。

2 矿床地质特征

康家湾铅锌矿床位于水口山铅锌矿床北东约3 km,地表全部被白垩系和侏罗系砂、页岩覆盖。矿体主要产于康家湾隐伏倒转背斜与矿田F₂₂推覆断层相切割的二叠系当冲组硅质岩、泥灰岩和

① 湖南有色地质勘查局217队.湖南省常宁市水口山铅锌多金属矿产资源储量核实报告.2011.

② 湖南冶金地质勘探217队.湖南省常宁县水口山矿田康家湾铅锌金矿评价地质报告.1982.

③ 湖南有色地质勘查局217队.湖南省常宁市水口山铅锌矿资源储量核实报告.2005.

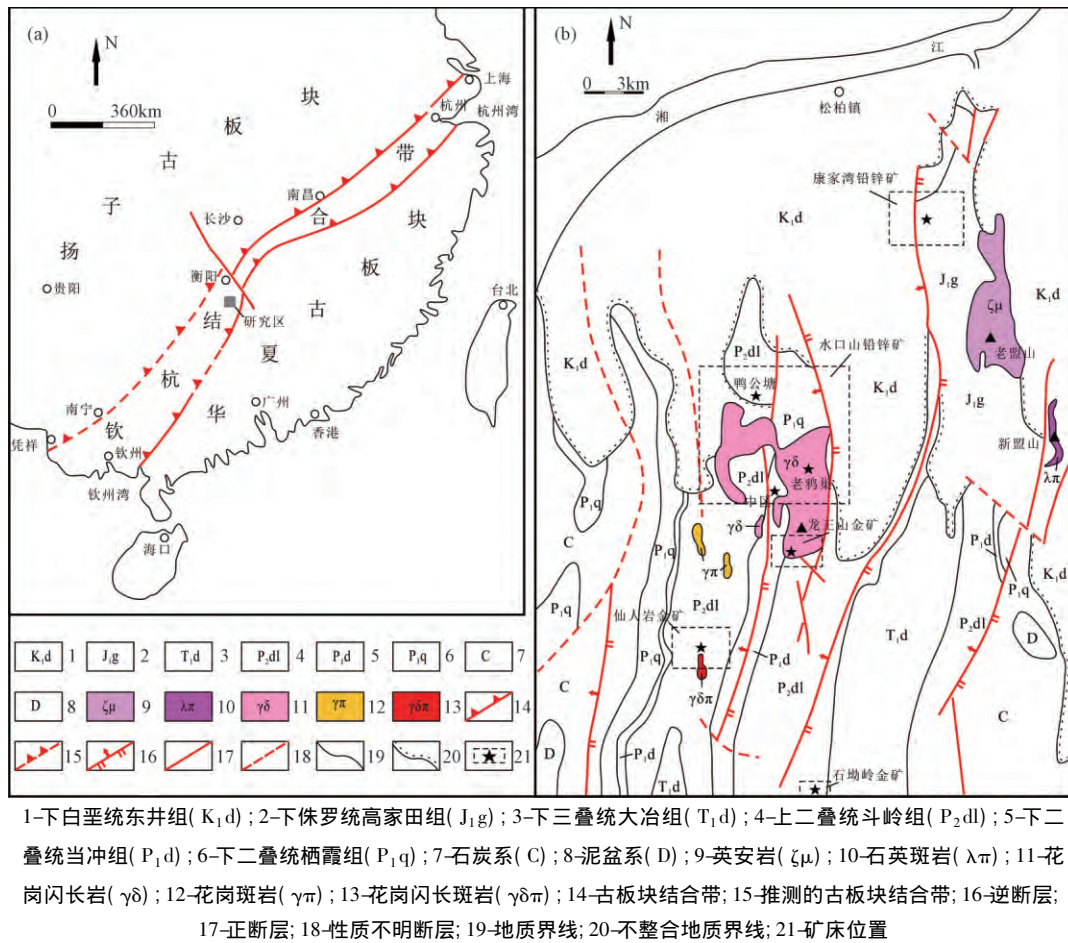
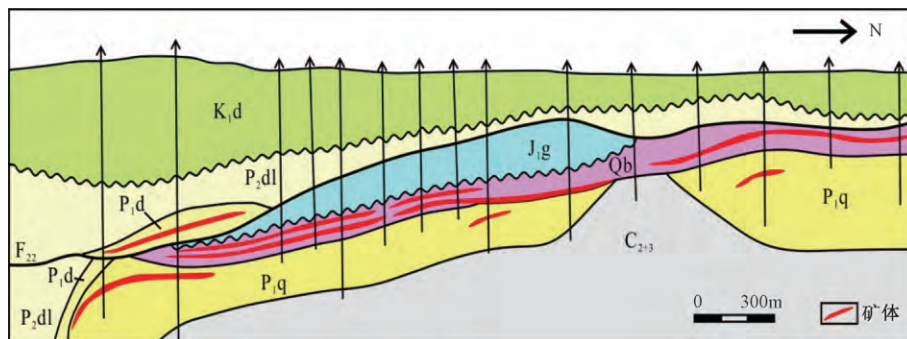


图 1 钦杭结合带构造简图及水口山矿田构造与地质略图(图 a, b 分别据文献 [22] 和 [11] 修改)

Fig.1. Geological position of Shuikoushan Pb-Zn-Au ore-field in Qin-Hang collisional suture (a) and geological map of Shuikoushan ore-field (b) (Fig.1a and 1b modified after references [22] and [11] , respectively) .

栖霞组灰岩层间硅化破碎角砾岩中,以及栖霞组灰岩和石炭系炭质白云岩地层中。矿体主要呈似层状,次为透镜状和脉状(图 2) [9]。迄今共发现大小矿体 61 个,其中主矿体 7 个。单个矿体最

长大于 2900 m,宽约 800 m,具有西厚东薄的特征,西端最厚可达 121 m,东端变薄为 1~2 m,走向 NNE12°,倾向 SEE 和 NWW,倾角 55°~75° [9]。该矿的矿物组合简单,金属矿物主要是



K_{1d}-白垩系东井组; J_{1g}-侏罗系高家田组; P_{2dl}-二叠系斗岭组; P_{1d}-二叠系当冲组;

P_{1q}-二叠系栖霞组; C₂₊₃-石炭系中上统壶天群; Qb-硅化破碎带; F₂₂-推覆断层

图 2 康家湾铅锌矿床矿体纵剖面图(据文献 [9] 修改)

Fig.2. Longitudinal profile for lead-zinc ore bodies in Kajiawan deposit (modified after reference [9]) .

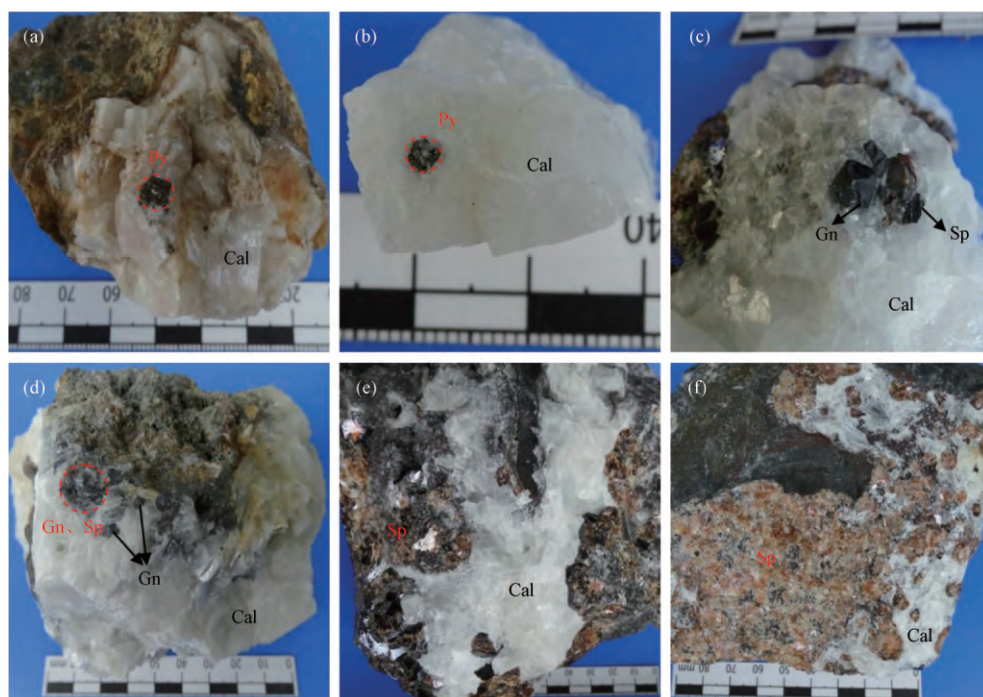
方铅矿、闪锌矿、黄铁矿以及少量的黄铜矿、毒砂、磁黄铁矿等, 偶见自然金、自然银。脉石矿物主要有方解石、石英、玉髓等, 次为白云石和少量绿泥石^[9]。矿石结构主要有自形-半自形粒状结构、碎裂结构、交代残余结构等。矿石构造主要为块状构造、浸染状构造、条带状构造角砾状构造, 其次为揉皱构造和充填脉状构造^[9]。围岩蚀变主要为硅化, 其次为碳酸盐化, 另见少量萤石化、绢云母化、绿泥石化, 局部可见角岩化和矽卡岩化^[2, 9]。

方解石是该矿除石英外最主要的脉石矿物, 野外主要有 2 种产状, 1 种为团块状且胶结黄铁矿或铅锌矿石(图 3 a, d), 局部结晶粗大者内部可见细粒黄铁矿集合体及方铅矿、闪锌矿颗粒(图 3b, c); 另 1 种呈脉状(沿溶洞壁结晶者多形成晶簇)并胶结红棕色闪锌矿, 或与其共生(图 3e, f)。团块状方解石一般呈白色或乳白色, 结晶粗大者为无色; 脉状方解石为白色, 晶簇状者多呈米黄色。据 Zeng 等^[3], 团块状方解石早于脉状方解石形成。

3 样品采集与分析

本次研究所用的方解石样品均采自康家湾铅锌矿床井下坑道, 具体采样位置见表 1。在充分野外和详细室内工作的基础上, 选择具代表性的方解石样品逐级破碎并过筛分选, 随后在双目镜下反复挑选 40~60 目粒径的样品, 使其纯度达到 99% 以上, 再用玛瑙研钵研磨, 使其可过 200 目筛。方解石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。分析采用加拿大 ELAN DRC-e 型 Q-ICP-MS 完成, 分析数据的相对误差小于 10%; 具体分析步骤和方法参见文献[28]。

C、O 同位素测试在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。分析采用 100% 磷酸法, 在 25 °C 时, 样品与磷酸发生反应, 将反应释放出来的 CO₂ 在 Isoprime-GC 连续流质谱仪上进行 C、O 同位素测定。分析结果 $\delta^{13}\text{C}$ 以 V-PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 以 V-SMOW 为标准, 分析精度为 $\pm 0.2\%$ (2σ)。



(a) -团块状方解石胶结黄铁矿, 黄铁矿呈细小粒状集合体; (b) -白色团块状方解石与黄铁矿共生; (c) -白色团块状方解石与方铅矿和闪锌矿共生; (d) -团块状方解石胶结铅锌矿石, 方铅矿和闪锌矿呈细小颗粒; (e) -白色脉状方解石胶结红棕色闪锌矿, 闪锌矿集合体呈葡萄状; (f) -白色脉状方解石胶结红棕色闪锌矿; Py-黄铁矿; Sp-闪锌矿; Gn-方铅矿; Cal-方解石

图 3 康家湾铅锌矿床不同产状方解石

Fig.3. Different kinds of calcites in Kangjiawan Zn-Pb deposit.

4 测试分析结果

4.1 稀土元素

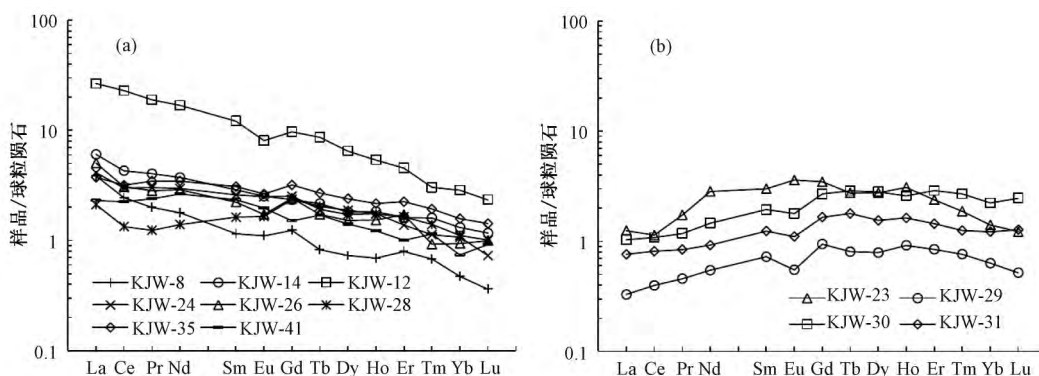
康家湾矿床方解石稀土元素含量分析结果见表 1。从中可知, 团块状方解石的总 REE 含量较低, 但变化范围较大, 为 $4.11 \times 10^{-6} \sim 38.09 \times 10^{-6}$, 平均 10.14×10^{-6} , LREE 变化范围为 $2.44 \times 10^{-6} \sim 32.44 \times 10^{-6}$, HREE 为 $0.75 \times 10^{-6} \sim 5.65 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 介于 1.47~5.74, 平均 3.56, 除 3 个样品 Eu 异常不明显外 ($\delta Eu = 0.97 \sim 1.05$, 平均 1.00), 其余样品具有中等至弱的负 Eu 异常 ($\delta Eu = 0.74 \sim 0.92$, 平均 0.82), 2 个样品 Ce 异常不明显 ($\delta Ce = 0.96 \sim 1.02$, 平均 0.99), 其余样品均为弱的负 Ce 异常 ($\delta Ce = 0.81 \sim 0.88$, 平均 0.85), 稀土配分模式显示为轻稀土富集型 (图 4 a); 而脉状方解石 REE 总含量更低, 且变化范围较窄, 为 $1.52 \times 10^{-6} \sim 5.57 \times 10^{-6}$, 平均 3.64×10^{-6} , LREE 变化范围为 $0.76 \times 10^{-6} \sim 3.16$

$\times 10^{-6}$, HREE 为 $0.76 \times 10^{-6} \sim 2.52 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 介于 0.84~1.31, 平均 1.05, 除 1 个样品表现为弱的正 Eu 异常外 ($\delta Eu = 1.11$), 其余样品均表现为明显的负 Eu 异常 ($\delta Eu = 0.67 \sim 0.78$, 平均 0.74), 除 1 个样品表现为明显负 Ce 异常外 ($\delta Ce = 0.77$), 其它样品 Ce 均无异常, 稀土配分曲线显示为 MREE 富集型 (图 4b)。此外, 团块状方解石的 LREE/HREE (1.47~5.74) 变化范围较大, 相对不稳定, 其 $(La/Yb)_N$ 变化范围为 1.90~9.31, $(La/Pr)_N$ 变化范围为 0.96~1.94, $(La/Sm)_N$ 变化范围为 0.98~3.35, $(Gd/Yb)_N$ 变化范围为 1.78~3.39, 表明 LREE 和 HREE 之间的分馏较大, 而 LREE 和 HREE 内部分异不显著; 相比之下, 脉状方解石 LREE/HREE (0.84~1.31) 变化范围小, 相对较稳定, 其 $(La/Yb)_N = 0.46 \sim 0.89$, $(La/Pr)_N = 0.72 \sim 0.91$, $(La/Sm)_N = 0.42 \sim 0.61$, $(Gd/Yb)_N = 1.21 \sim 2.47$, 暗示 LREE 和 HREE 之间的分馏较小, 且 LREE 和 HREE 内部分异亦不显著。

表 1 康家湾铅锌矿床热液方解石稀土元素组成 ($\times 10^{-6}$)

Table 1. Rare earth element concentrations (10^{-6}) of different kinds of calcite collected from Kangjiawan Zn-Pb deposit

样品号	KJW-8	KJW-12	KJW-14	KJW-24	KJW-26	KJW-28	KJW-35	KJW-41	KJW-23	KJW-29	KJW-30	KJW-31
样名	团块状方解石						脉状方解石					
La	0.919	6.32	1.44	0.982	1.20	0.503	0.892	0.548	0.297	0.078	0.245	0.181
Ce	1.50	14.1	2.64	1.84	1.89	0.821	1.95	1.38	0.697	0.244	0.663	0.498
Pr	0.190	1.80	0.385	0.288	0.270	0.118	0.330	0.228	0.165	0.044	0.112	0.080
Nd	0.838	7.89	1.75	1.39	1.35	0.653	1.62	1.24	1.33	0.256	0.685	0.433
Sm	0.177	1.86	0.443	0.399	0.343	0.250	0.474	0.360	0.460	0.111	0.298	0.190
Eu	0.064	0.468	0.147	0.146	0.100	0.096	0.154	0.114	0.209	0.032	0.104	0.064
Gd	0.255	1.995	0.483	0.520	0.498	0.486	0.658	0.310	0.715	0.195	0.555	0.341
Tb	0.031	0.325	0.081	0.072	0.065	0.077	0.101	0.064	0.103	0.030	0.108	0.067
Dy	0.186	1.65	0.462	0.439	0.387	0.479	0.610	0.360	0.701	0.201	0.716	0.394
Ho	0.039	0.306	0.104	0.100	0.087	0.099	0.123	0.070	0.175	0.052	0.147	0.092
Er	0.132	0.753	0.268	0.229	0.285	0.272	0.373	0.167	0.395	0.140	0.479	0.240
Tm	0.017	0.078	0.041	0.029	0.024	0.036	0.049	0.029	0.048	0.020	0.069	0.032
Yb	0.081	0.487	0.224	0.183	0.160	0.190	0.269	0.126	0.240	0.108	0.380	0.208
Lu	0.009	0.060	0.030	0.019	0.025	0.026	0.036	0.024	0.031	0.013	0.063	0.032
Σ REE	4.44	38.1	8.50	6.63	6.68	4.11	7.64	5.02	5.57	1.52	4.62	2.85
Σ LREE	3.69	32.4	6.80	5.04	5.15	2.44	5.42	3.87	3.16	0.76	2.11	1.45
Σ HREE	0.75	5.65	1.69	1.59	1.53	1.66	2.22	1.15	2.41	0.76	2.52	1.41
LREE/HREE	4.91	5.74	4.02	3.17	3.37	1.47	2.44	3.37	1.31	1.01	0.84	1.03
$(La/Yb)_N$	8.19	9.31	4.61	3.85	5.38	1.90	2.38	3.12	0.89	0.52	0.46	0.62
$(La/Sm)_N$	3.35	2.19	2.10	1.59	2.26	1.30	1.21	0.98	0.42	0.45	0.53	0.61
$(La/Pr)_N$	1.94	1.41	1.50	1.37	1.78	1.71	1.08	0.96	0.72	0.72	0.88	0.91
$(Gd/Yb)_N$	2.62	3.39	1.78	2.35	2.58	2.12	2.02	2.04	2.47	1.49	1.21	1.36
δEu	0.92	0.74	0.97	0.98	0.74	0.84	0.84	1.05	1.11	0.67	0.78	0.77
δCe	0.88	1.02	0.87	0.85	0.81	0.83	0.88	0.96	0.77	1.02	0.98	1.01



(a) 团块状方解石稀土元素分配模式图; (b) 脉状方解石稀土元素分配模式图

图 4 康家湾铅锌矿床热液方解石稀土元素配分曲线(标准化值据引自文献[29])

Fig.4. Chondrite-normalized REE patterns of variously occurring hydrothermal calcites in Kangjiawan Pb-Zn deposit (REE concentrations of normalized chondrite after reference [29])

4.2 C、O 同位素组成

康家湾矿床方解石 C、O 同位素组成见表 2 和图 5。从中可知,团块状方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-3.53\text{‰} \sim -2.01\text{‰}$, 平均为 -2.71‰ ; $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $9.90\text{‰} \sim 14.60\text{‰}$, 平均为 12.39‰ 。这与左昌虎等^[9]测得的结果基本一致($\delta^{13}\text{C}$ 为 $-2.10\text{‰} \sim -1.80\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}$ 为 $12.20\text{‰} \sim 13.80\text{‰}$)。这种碳、氧同位素组成明显不同于该矿二叠系灰岩围岩的同位素组成(当冲组灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-0.50\text{‰} \sim 0.30\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $14.10\text{‰} \sim 16.80\text{‰}$; 栖霞组灰岩 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $1.60\text{‰} \sim 3.00\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $18.49\text{‰} \sim 23.13\text{‰}$)^[30-31], 也有别于典型的海相碳酸盐岩($\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰} \pm 4\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O} = +20\text{‰} \sim 24\text{‰}$)^[32-33], 暗示其 C、O 不可能直接来源于海相碳酸盐岩。与团块状方解石相比,脉状方解石亏损 ^{13}C 而富集 ^{18}O , $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-5.22\text{‰} \sim -4.37\text{‰}$, 平均为 -4.72‰ ; 而 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $15.76\text{‰} \sim 18.26\text{‰}$, 平均为 17.27‰ , 且两者呈明显的正相关关系(图 5)。

5 讨论

5.1 REE 的意义

康家湾铅锌矿床主要是黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的简单组合,方解石是重要的脉石矿物,并贯穿整个成矿过程,故可认为方解石是稀土元素的主要载体矿物。因此,成矿期方解石的稀土元素地球化学特征直接反映了成矿流体的特征,其变化规律记录了成矿流体的来源与演化等重要信息^[34-35]。研究表明,热液矿物的稀土配分模式与热液体系稀土元素络合物稳定性密切相关,与晶

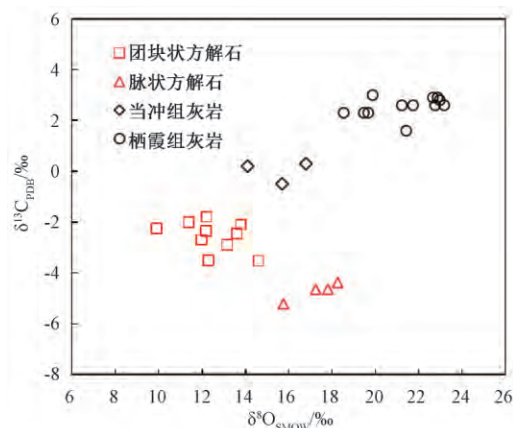


图 5 康家湾铅锌矿床方解石和赋矿围岩的碳、氧同位素组成

Fig.5. Carbon and oxygen isotope compositions of different calcites and host carbonates collected from Kangjiawan Pb-Zn deposit.

体化学因素无关或关系很小^[36-37]。稀土元素在溶液中主要以 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等的络合物形式存在,且其稳定性随稀土元素原子序数的增大而增大^[38]。由于 REE 主要是通过 REE^{3+} 置换矿物晶格中 Ca^{2+} 而进入方解石,且 LREE³⁺ 离子半径相对 HREE³⁺ 更接近 Ca^{2+} , 所以 LREE 更容易进入方解石,故从热液体系中沉淀出的方解石都是富 LREE 的^[39-40]。这符合团块状方解石的稀土配分模式,但无法解释脉状方解石略微亏损轻稀土的配分模式,可能的原因是成矿流体及其来源本身就亏损轻稀土。

由于 REE^{3+} 与 Eu^{2+} 具有不同的性质^[41-43], 在一些地球化学过程中会出现 Eu^{2+} 与 REE^{3+} 的分离,出现或正或负的 Eu 异常。根据 REE 地球化学演化的氧化-还原模式^[41-42] 在相对还原的条件

表 2 康家湾铅锌矿床方解石和围岩的 C、O 同位素组成

Table 1. Carbon and oxygen isotope compositions of calcites and hosted carbonates from Kangjiawan Pb-Zn deposit

样名	样号	采样位置	岩性	$\delta^{13}C_{PDB} / ‰$	$\delta^{18}O_{SMOW} / ‰$
团块状方解石	KJW-8	11 中段	无色团块状方解石	-2.71	11.97
	KJW-12	12 中段	乳白色团块状与黄铁矿共生方解石	-2.25	9.90
	KJW-14	13 中段	无色或白色胶结灰岩角砾方解石	-3.53	14.60
	KJW-24	4 中段	无色或白色与方铅矿、闪锌矿共生	-2.01	11.40
	KJW-26	4 中段	乳白色团块状与黄铁矿共生方解石	-3.50	12.30
	KJW-28	4 中段	乳白色团块状与黄铁矿共生方解石	-2.46	13.60
	KJW-35	9 中段	乳白色脉状胶结黄铁铅锌矿方解石	-2.90	13.16
	KJW-41	9 中段	乳白色脉状胶结黄铁铅锌矿方解石	-2.35	12.18
	B5-1 ^①		乳白色脉状胶结黄铁铅锌矿方解石	-1.80	12.20
	B10-3 ^①		乳白色脉状胶结黄铁铅锌矿方解石	-2.10	13.80
脉状方解石	KJW-23	4 中段	无色脉状胶结红棕色闪锌矿方解石	-4.64	17.81
	KJW-29	5 中段	白色斑团状与石英、闪锌矿共生方解石	-5.22	15.76
	KJW-30	5 中段	白色斑团状胶结红棕色闪锌矿方解石	-4.37	18.26
	KJW-31	5 中段	白色或乳白色脉状胶结闪锌矿方解石	-4.65	17.25
赋矿围岩	B8-1 ^②		二叠系当冲组灰岩	-0.50	15.70
	B10-4 ^②		二叠系当冲组灰岩	0.20	14.10
	B10-5 ^②		二叠系当冲组灰岩	0.30	16.80
	M-31 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.90	22.61
	M-32 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.90	22.82
	M-33 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.60	21.69
	M-34 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.30	19.42
	M-35 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.60	21.17
	M-36 ^③		二叠系栖霞组灰岩	3.00	19.83
	M-37 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.60	23.13
	M-38 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.60	22.72
	M-39 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.80	22.92
	M-40 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.30	19.62
	M-41 ^③		二叠系栖霞组灰岩	2.30	18.49
M-42 ^③		二叠系栖霞组灰岩	1.60	21.38	

注: ①引自文献[9]; ②引自文献[30]; ③其 $\delta^{18}O_{SMOW} (‰)$ 值根据文献[31] $\delta^{18}O_{PDB} (‰)$ 换算而得。

下,出现正 Eu 异常,而相对氧化条件则为负 Eu 异常^[41-43]。简单的硫化物组合说明成矿流体中存在大量活动性的 S²⁻,反映成矿流体的还原环境。据此,康家湾铅锌矿床方解石的 Eu 不应该亏损,其可能的原因是成矿流体及其来源自身就亏损 Eu。由于花岗岩演化过程中常有斜长石的结晶分离作用,故花岗岩往往显示出负 Eu 异常,由花岗质岩浆分泌出的热液也显示出负 Eu 异常。已有的研究也普遍认为^[5-6,11],康家湾铅锌矿床的形成跟矿田南部水口山花岗闪长岩有关,其不但提供成矿物质,还是成矿动力热源。2 种产状方解石的不同稀土配分模式,暗示它们的成矿流体性质有所差异。团块状方解石轻稀土富集型配分模式,与该矿硅化角砾岩^[7]及围岩灰岩^[44]的稀土配分模式一致,但后文 C、O 同位素的模拟结果表明,水-岩反应不是控制方解石沉淀的主要因素,因此可以忽略围岩对稀土元素的影响,成矿热

液很可能与花岗闪长岩岩浆活动有关。不同于团块状方解石,脉状方解石略微亏损轻稀土,属 MREE 富集型配分模式,可能原因是沉淀出脉状方解石的热液本身就亏损轻稀土。已知起源于深部的岩浆,如正常的橄榄岩等,其轻稀土相对重稀土亏损。水口山花岗闪长岩微量元素(Nb/Ta 和 Zr/Hf)的比值反映有幔源物质参与成岩作用。野外勘查也发现老盟山岩体中有橄榄岩包体,表明该区可能存在来自更深部的岩浆活动,而本课题组最新的 SIMS 年代学数据表明,距矿区更近的老盟山和新盟山岩体的形成年龄,与花岗闪长岩形成时间相同,皆为 158 Ma 左右,因此很有可能参与康家湾铅锌矿床的成矿,形成脉状方解石特有的 MREE 富集型配分模式。

5.2 方解石的形成机制

理论上,成矿流体物理化学条件的改变,最终

导致矿物沉淀。而这些改变成矿流体性质的过程包括:流体的混合作用、流体与围岩之间的水-岩反应和 CO_2 去气作用^[20,45-47]。前已述及 2 种不同产状方解石 C、O 同位素组成不同于该矿二叠系灰岩围岩的同位素组成,暗示该方解石不可能是围岩中碳酸盐矿物溶解和重结晶的产物。前人研究表明,方解石在碱性溶液中的溶解度随温度和 Ca^{2+} 浓度的增加而增大,当 CaCO_3 饱和且富集氯化物的流体与贫氯化物的流体混合时,方解石将由于稀释而沉淀^[46-47]。因此,流体混合是热液方解石沉淀的有效机制。如果该矿床 C、O 同位素组成为流体混合作用所致,则需存在温度和 C、O 同位素组成截然不同的 2 种流体,这符合包裹体测温的结果^[5,12]。前人研究也认为,成矿晚期流体中不同程度混入大气降水^[9]。若存在大气降水(可溶性碳以 HCO_3^- 为主且温度较低)和岩浆流体(可溶性碳以 H_2CO_3 为主且温度较高)的混合,则根据郑永飞^[65-67]提供的流体混合作用方程,计算模拟得到这 2 种流体混合所形成的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 9.64‰~15.77‰。显然这只能解释少数方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和低 $\delta^{18}\text{O}$ 值,无法解释方解石中高 $\delta^{18}\text{O}$ 值。所以流体混合作用可能导致部分方解石的形成,但不是康家湾铅锌矿床方解石沉淀的主控因素。

众所周知,在任意给定的压力下,热液流体中方解石的溶解度随温度的降低而升高^[48-49],封闭体系下单纯的冷却作用不能使方解石发生沉淀。但当流体流经开放的岩石裂隙时,在高温热液流体与冷的围岩之间会发生相互作用, H^+ 的丢失和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的获得使热液流体逐渐成为碳酸盐饱和流体,从而导致方解石的沉淀^[46-47]。假如该矿 2 种不同产状方解石的沉淀是流体与围岩之间水-岩反应所致,则其 C、O 同位素组成主要取决于流体与岩石之间的同位素比值差异^[20,46-47]。为进一步研究流体与围岩之间的水-岩反应,笔者利用彭建堂等^[20]及郑永飞等^[46-47]提供的水-岩反应方程,对不同来源的流体(岩浆水、大气降水)与围岩(碳酸盐岩)之间的水-岩反应进行模拟。假设含碳组分($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$) 在流体中占 10%(质量比,下同), H_2O 占 90%,则水-岩反应导致方解石沉淀过程中方解石的 C、O 同位素组成如图 6 所示。当含碳组分以 H_2CO_3 为主(即 CO_2 占含碳组分的 90%)且成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -6‰和 6.5‰时,脉状方解石的

碳、氧同位素组成符合水-岩反应模拟的结果(图 6a),仅部分方解石所反映的成矿温度稍高于包裹体所获得的均一温度;但当含碳组分以 H_2CO_3 为主(即 CO_2 占含碳组分的 90%)且成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -6.5‰和 6.5‰时,只有少数团块状方解石的碳、氧同位素组成符合水-岩反应模拟的结果(图 6b)。因此该矿方解石的形成可能受到水-岩反应的影响,但水-岩反应不是控制其沉淀的主要因素。

热液沸腾作用可改变含矿流体的物理化学条件,从而引起矿物沉淀。沸腾作用使 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 以及 H_2S 等挥发分从热液中遗失,这些丢失的气体与流体之间存在一定的同位素分馏,从而导致热液的同位素组成发生改变,结果使沉淀矿物的同位素组成不同于封闭体系下的纯温度效应^[45,47]。已知在封闭体系中单纯的冷却不能使方解石发生沉淀,而 CO_2 去气则是方解石沉淀的有效途径。可用批式和瑞利分馏模式来描述 CO_2 去气-方解石沉淀过程中方解石碳、氧同位素组成的变化^[45,47]。根据 Zhang 等^[45,47]提供的批式和瑞利分馏模式的方程,应用方解石- CO_2 、方解石- HCO_3^- 和 CO_2 - HCO_3^- 之间的碳同位素分馏系数^[49],以及方解石- H_2O 体系和 CO_2 - H_2O 体系的

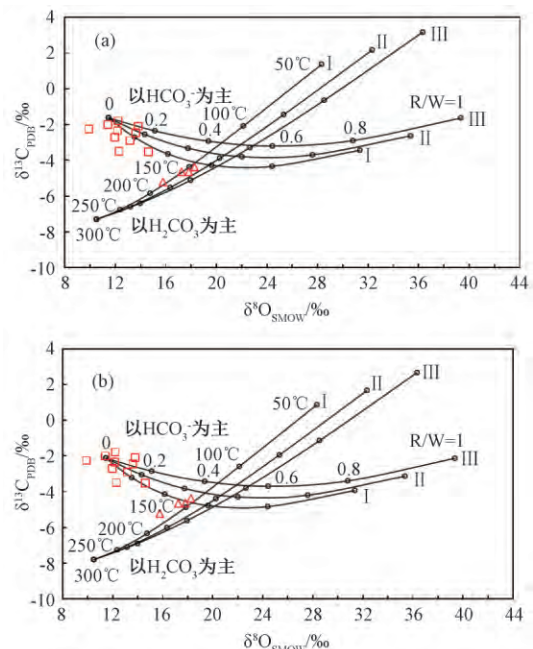


图 6 康家湾铅锌矿床热液方解石形成的水-岩反应模式

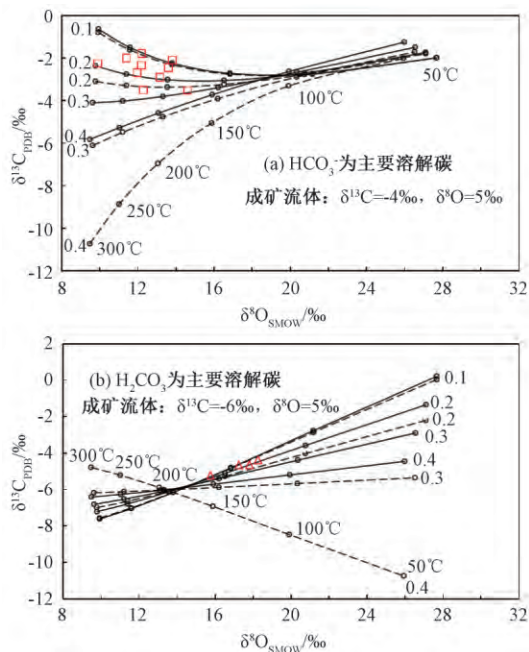
Fig. 6. Water-rock interaction modeling of calcite precipitation from ore-forming fluid in Kangjiawan Pb-Zn deposit.

氧同位素分馏系数^[50-51], 取去气 CO₂ 占热液全碳和全氧的不同摩尔分数, 可计算热液方解石碳氧同位素组成随温度的变化关系。

CO₂ 去气理论模拟的结果如图 7 所示, 显示形成 2 种不同产状方解石的流体的性质不同。团块状方解石的成矿流体可溶性碳应以 HCO₃⁻ 为主, 成矿流体的 δ¹³C、δ¹⁸O 值分别为 -4‰ 和 5‰, x_{CO₂} 值为 0.1 ~ 0.2, 方解石的形成温度集中在 250 °C 左右, 这与流体包裹体测温结果一致^[5, 12]; 跟团块状方解石不同, 脉状方解石的成矿流体可溶性碳以 H₂CO₃ 为主, 成矿流体的 δ¹³C、δ¹⁸O 值分别为 -6‰ 和 5‰, x_{CO₂} 值为 0.1 ~ 0.2, 方解石的形成温度为 140 ~ 150 °C, 与包裹体测温结果完全吻合。因此, 康家湾铅锌矿床方解石的形成是成矿流体沸腾和温度降低耦合作用的结果。

5.3 成矿流体来源及演化

康家湾铅锌矿床在空间上位于水口山花岗闪长岩东北部, 更靠近东南部的老盟山英安岩及新盟



实线代表批式模型, 虚线代表瑞利模型; 曲线旁的数字代表去气 CO₂ 所占的碳摩尔分数; 假设含碳组分 (CO₂+HCO₃⁻) 在流体中占 10% (物质质量比), H₂O 占 90%; (a) -团块状方解石 CO₂ 去气模式; (b) -脉状方解石 CO₂ 去气模式

图 7 CO₂ 去气引起的方解石沉淀过程中方解石的 C、O 同位素组成

Fig.7. Carbon and oxygen isotope compositions of calcite precipitated from CO₂ degassing.

山石英斑岩, 前人分别从同位素地球化学等方面^[5-6, 9, 11-12] 探讨了其成因与水口山花岗闪长岩的联系, 表明其成矿流体主要来自水口山花岗闪长岩岩浆。本文稀土元素地球化学研究表明, 矿区东南部老盟山及新盟山的岩浆活动很可能参与成矿。

CO₂ 去气理论模拟结果显示, 2 种产状方解石的形成很可能主要是 2 种不同性质的成矿流体(可溶性碳分别为 HCO₃⁻ 和 H₂CO₃) 沸腾和温度降低耦合作用的结果。团块状方解石成矿流体的 δ¹³C 值 (-4‰) 及脉状方解石成矿流体的 δ¹³C 值 (-6‰) 与 Taylor 等^[53] 界定的原生碳酸盐 C 同位素值接近 (-8‰ ~ -5‰), 而低于海相碳酸盐的值 (0 ± 4‰)^[32-33]; 二者的 δ¹⁸O 值 (皆为 +5‰) 却远高于海水的平均值 (0‰)^[54] 和该地区中生代大气降水的 δ¹⁸O 值 (-10‰)^[52]。前人的研究认为, 成矿后期有大气降水的加入^[9], C、O 同位素模拟的结果也表明流体混合可能形成部分方解石。假设该区岩浆水的 δ¹⁸O 值为 +11‰, 利用流体混合作用方程^[46-47] 可计算得到其与大气降水混合所形成的方解石的氧同位素比值, 结果如表 3 所示。由表 3 的计算结果可知, 在发生沸腾作用之前, 流体中已经混入了约 5% 的大气降水, 随着成矿热液向浅部运移, 大气降水不断加入, 流体的温度和压力也不断下降, 在 250 °C 左右时, 沸腾作用达到顶点, 团块状方解石大量沉淀, 此时的成矿流体可能为混入了 45% 左右大气降水的岩浆热液。脉状方解石的形成基本上也遵循这个过程, 只是岩浆热液的来源可能不同, 且只混入约 10% 的大气降水, 因此并未从本质上改变岩浆热液, 其溶解碳物种依然以 H₂CO₃ 为主。

6 结论

(1) 康家湾铅锌矿床方解石有 2 种产状, 1 种为团块状且与黄铁矿共生, 另 1 种呈脉状并胶结方铅矿和闪锌矿。团块状方解石 REE 含量相对较高, 为轻稀土富集型配分模式, 脉状方解石 REE 很低, 为 MREE 富集型, 沉淀 2 种不同产状方解石的成矿流体性质不同, 流体来源也可能不同。

(2) 团块状方解石的 δ¹³C 值为 -3.53‰ ~ -2.01‰, δ¹⁸O 值为 9.90‰ ~ 14.60‰, 与团块状方解石相比, 脉状方解石亏损 ¹³C 而富集 ¹⁸O, 具有相对更低的 δ¹³C (-5.22‰ ~ -4.37‰), 而 δ¹⁸O 值相对较高 (15.76‰ ~ 18.26‰)。

(3) 理论模拟表明, 热液沸腾作用导致 CO₂ 去气是该区方解石沉淀的主要因素。

表 3 岩浆水与大气降水混合作用形成的方解石 O 同位素组成($\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$)

Table 3. Oxygen isotope variation of calcite caused by mixing of magmatic water and meteoric water

温度/℃	$x_A/\%$										
	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50
320	15.51	14.46	13.41	12.36	11.31	10.26	9.21	8.16	7.11	6.06	5.01
300	16.07	15.02	13.97	12.92	11.87	10.82	9.77	8.72	7.67	6.62	5.57
280	16.70	15.65	14.60	13.55	12.50	11.45	10.40	9.35	8.30	7.25	6.20
260	17.39	16.34	15.29	14.24	13.19	12.14	11.09	10.04	8.99	7.94	6.89
240	18.17	17.12	16.07	15.02	13.97	12.92	11.87	10.82	9.77	8.72	7.67
220	19.04	17.99	16.94	15.89	14.84	13.79	12.74	11.69	10.64	9.59	8.54
200	20.03	18.98	17.93	16.88	15.83	14.78	13.73	12.68	11.63	10.58	9.53
180	21.15	20.10	19.05	18.00	16.95	15.90	14.85	13.80	12.75	11.70	10.65
160	22.43	21.38	20.33	19.28	18.23	17.18	16.13	15.08	14.03	12.98	11.93
140	23.90	22.85	21.80	20.75	19.70	18.65	17.60	16.55	15.50	14.45	13.40
120	25.60	24.55	23.50	22.45	21.40	20.35	19.30	18.25	17.20	16.15	15.10

注: 混合形成的方解石 O 同位素比值计算公式为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} = \delta^{18}\text{O}_B + 1000 \ln \alpha_{\text{方解石}/\text{H}_2\text{O}} + x_A (\delta^{18}\text{O}_A - \delta^{18}\text{O}_B)$ [65-67] 其中 x_A 为混合流体中流体 A (大气降水) 的摩尔分数; $1000 \ln \alpha_{\text{方解石}/\text{H}_2\text{O}}$ 为方解石和水之间的平衡分馏系数 [50]; $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}$ 为流体 A 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值取 -10‰ (华南中生代大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值 [52])、流体 B (岩浆水) 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值取 $+11\text{‰}$ (假设的水口山、老盟山和新盟山岩体岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值) 时流体混合所得到的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

(4) 团块状方解石成矿流体的可溶性碳以 CHO_3^- 为主, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -4‰ 和 5‰ , 是混入了 45% 左右大气降水的岩浆热液。脉状方解石的成矿流体是来源不同的岩浆热液并混入约 10% 的大气降水, 其可溶性碳以 H_2CO_3 为主, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -6‰ 和 5‰ 。

致谢: 野外工作得到屈金宝、左昌虎等同志的大力支持, 实验过程中得到中科院地球化学研究所胡静、包广萍、安宁和耿龙年老师的热情帮助, 在此一并表示感谢!

参 考 文 献:

- [1] 《中国矿床发现史·湖南卷》编委会. 中国矿床发现史·湖南卷 [M]. 北京: 地质出版社, 1996: 1-281.
- [2] 李能强, 彭超. 湖南水口山铅锌金银矿床 [M]. 北京: 地震出版社, 1996: 77-90.
- [3] Zeng N S, Izawa E, Motomura Y, et al. Silver minerals and paragenesis in Kangjiawan Pb-Zn-Ag-Au deposit of the Shuikoushan mineral district, Hunan Province, China [J]. *The Canadian Mineralogist*, 2000, 38(1): 11-22.
- [4] 刘省三. 湖南水口山铅-锌多金属矿田硅化角砾岩体(带)地质特征与成矿关系 [J]. 矿产与地质, 2007, 21(2): 186-191.
- [5] 王卿铎, 廖凤先, 杨焕杰. 湖南康家湾金铅锌矿床成矿物化条件的研究 [J]. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(8): 254-259.
- [6] Zhang Y H, Lin G, Roberts P, et al. Numerical modelling of deformation and fluid flow in the Shuikoushan district, Hunan Province, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 31(1-4): 261-278.
- [7] 许德如, 刘静, 陈广浩. 湖南常宁县康家湾铅锌金矿硅化角砾岩岩石地球化学特征 [J]. 地质科学, 2002, 37(3): 356-364, 342.
- [8] 谭建湘, 宛克勇. 湖南水口山铅锌金银矿床地球化学特征 [J]. 矿产与地质, 2008, 22(2): 125-130.
- [9] 左昌虎, 缪柏虎, 赵增霞, 等. 湖南常宁康家湾铅锌矿床同位素地球化学研究 [J]. 矿物学报, 2014, 34(3): 351-359.
- [10] 李仕能. 水口山矿田成因机制新探——介绍水口山浅成低温热液金矿成矿模式 [J]. 矿产与地质, 1988, 2(2): 16-19.
- [11] 杨传益. 康家湾铅锌矿床的发现及成因 [J]. 地质与勘探, 1985, 21(5): 1-7.
- [12] 刘伟. 水口山 Pb-Zn-Au 矿田含矿流体的性质、来源及其环流历程 [J]. 大地构造与成矿学, 1994, 18(3): 209-218.
- [13] Barrat J A, Boulègue J, Tiercelin J J, et al. Strontium isotopes and rare-earth element geochemistry of hydrothermal carbonate deposits from Lake Tanganyika, East Africa [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(2): 287-298.
- [14] Uysal I T, Zhao J X, Golding S D, et al. Sm-Nd dating and rare-earth element tracing of calcite: implications for fluid-flow events in the Bowen Basin, Australia [J]. *Chemical Geology*, 2007, 238(1-2): 63-71.
- [15] 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.
- [16] 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 等. 晴隆锑矿床中萤石的稀土元素特征及其指示意义 [J]. 地质科学, 2002, 37(3): 277-287.
- [17] 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.
- [18] Kontak D J, Kerrich R. An isotope (C, O, Sr) study of vein gold deposits in the Meguma Terrane, Nova Scotia; implication for source reservoirs [J]. *Economic Geology*, 1997, 92(2): 161-180.
- [19] Savard M M, Kontak D J. $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ covariations in ore-stage calcites at and around the Gays River Zn-Pb deposit (Nova Scotia, Canada); evidence for fluid mixing [J]. *Economic Geology*, 1998, 93(6): 818-833.
- [20] 彭建堂, 胡瑞忠. 湘中锡矿山超大型锑矿床的碳、氧同位素

- 体系[J]. 地质论评, 2001, 47(1): 34-41.
- [21] Ehya F. The Paleozoic Ozbak-Kuh carbonate-hosted Pb-Zn deposit of East Central Iran: isotope (C, O, S, Pb) geochemistry and ore genesis[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2014, 108(1): 123-136.
- [22] 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 等. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 2011, 85(5): 636-658.
- [23] 喻亨祥, 刘家远. 水口山矿田花岗质潜火山杂岩的成因特征[J]. 大地构造与成矿学, 1997, 21(1): 32-40.
- [24] 王岳军, 范蔚茗, 郭峰, 等. 湘东南中生代花岗闪长岩锆石 U-Pb 法定年及其成因指示[J]. 中国科学(D 辑), 2001, 31(9): 745-751.
- [25] 马丽艳, 路远发, 梅玉萍, 等. 湖南水口山矿区花岗闪长岩中的锆石 SHRIMP U-Pb 定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2475-2482.
- [26] 甄世民, 祝新友, 李永胜, 等. 湖南仙人岩与金矿床有关的二长岩锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素及地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(6): 1740-1756.
- [27] 路睿. 湖南省常宁市水口山铅锌矿床地质特征及成因机制探讨[D]. 南京: 南京大学(硕士论文), 2013.
- [28] Liang Q, Grégoire D C. Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2000, 24(1): 51-63.
- [29] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1989, 42(1): 313-345.
- [30] 路睿, 徐兆文, 陆建军, 等. 水口山铅锌矿成因探讨[J]. 南京大学学报(自然科学), 2013, 49(6): 732-746.
- [31] 郭福生, 潘家永, 刘林清, 等. 浙江江山石炭—二叠系碳酸盐岩碳氧同位素特征研究[J]. 地球化学, 2004, 33(1): 1-8.
- [32] Veizer J, Hoefs J. The nature of O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} secular trends in sedimentary carbonate rocks [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(11): 1387-1395.
- [33] Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry [M]. 4th ed. Berlin: Springer, 1997: 65-168.
- [34] 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.
- [35] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [36] Lottermoser B G. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 1992, 7(1): 25-41.
- [37] 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]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(21): 4329-4350.
- [38] Wood S A. 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*, 1990, 82: 159-186.
- [39] Zhong S J, Mucci A. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1 atm, and high dissolved REE concentrations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(3): 443-453.
- [40] Rimstidt J D, Balog A, Webb J. Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(11): 1851-1863.
- [41] Chen Y J, Fu S G. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments—Theoretical study and evidence from the southern margin of the North China craton [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1991, 36(13): 1100-1104.
- [42] Chen Y J, Zhao Y C. Geochemical characteristics and evolution of REE in the early Precambrian sediments: evidences from the southern margin of the North China craton [J]. *Episodes*, 1997, 20: 109-116.
- [43] Ma Y J, Liu C Q. Trace element geochemistry during chemical weathering—as exemplified by the weathered crust of granite, Longnan, Jiangxi [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44(24): 2260-2263.
- [44] 何雨旸, 赵广涛, 赵利, 等. 巢北地区二叠系栖霞组碳酸盐岩地球化学特征及其古环境意义[J]. 中国海洋大学学报, 2014, 44(5): 79-88.
- [45] Zheng Y F. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO_2 : a quantitative evaluation and application to the Kushikino gold mining area in Japan [J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25(4): 246-250.
- [46] Zheng Y F, Hoefs J. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites: theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany [J]. *Mineralium Deposita*, 1993, 28(2): 79-89.
- [47] 郑永飞. 稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用[J]. 矿床地质, 2001, 20(1): 57-70, 85.
- [48] Holland H D, Malinin S D. The solubility and occurrence of non-ore minerals [A]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1979: 461-508.
- [49] Ohmoto H, Goldhaber M B. Sulfur and carbon isotopes [A]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1997: 517-611.
- [50] O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1969, 51(12): 5547-5558.
- [51] Truesdell A H. Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures: consequences for isotope geochemistry [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1974, 23(3): 387-396.
- [52] 张理刚. 成岩成矿理论与找矿[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1989: 1-200.
- [53] Taylor H P Jr, Frechen J, Degens E T. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alnö District, Sweden [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1967, 31(3): 407-430.
- [54] Sheppard S M F. Characterization and isotopic variations in natural waters [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1986, 16(1): 165-183.