

贵州台江龙井街铅锌矿床稀土元素地球化学特征

耿忠武, 李明琴*

(贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025)

[摘要]利用电感耦合等离子体质谱仪测定龙井街铅锌矿床中矿石及围岩的稀土元素含量, 探讨矿床稀土元素地球化学特征及其揭示的地质意义。研究表明, 矿石与围岩的稀土元素球粒陨石标准化配分曲线均表现出轻稀土较富集, 曲线右倾的特点; 矿石与围岩均显示 Σ REE较低, LREE较富集、HREE亏损; $(La/Sm)_N$ 和 $(Gd/Yb)_N$ 值均反映LREE富集, LREE分馏强于HREE; 矿石的 δEu 值介于0.67~1.28之间, 均值0.88, δCe 值在0.77~1.09之间, 均值0.86。而围岩的 δEu 值在0.70~0.87范围, 均值0.76, δCe 值在0.80~0.89之间, 均值0.85。这些特征说明矿区成矿物质和成矿流体主要来自围岩, 但成矿流体中有深部热流体的加入; 从早期形成的ZnS到晚期形成的PbS, 其成矿还原环境逐渐减弱, 成矿温度逐渐下降。

[关键词]铅锌矿床; 稀土元素地球化学特征; 台江龙井街; 贵州

[中图分类号]P595; P618.42; P618.43 **[文献标识码]**A **[文章编号]**1000-5943(2017)04-0280-05

1 引言

贵州台江龙井街铅锌矿床区域上位于扬子准地台与华南褶皱带过渡带的保(靖)—铜(仁)—玉(屏)—凯(里)—三(都)深大断裂带上, 北东向(湖南)花垣—(贵州)都匀铅锌成矿带的中段。断裂带两侧发育一系列多期次构造叠加的逆冲断层及褶皱构造, 以及有基性—超基性岩出露分布(图1)(杨义录等, 2007)。该区地质工作研究程度较低, 前人仅对矿床地质特征(向群, 2005)、闪锌矿的标型特征及其所反映的矿床成因(杨义录等, 2007)等进行过分析研究, 至于矿床地球化学特征、成矿物质和成矿流体来源及其成矿机制等方面的研究工作未见文献报道。为此, 本文通过对矿床矿石及其围岩采样, 分析其中的稀土元素含量, 研究其稀土元素地球化学特征, 以讨论矿床成矿物质来源及其成矿环境。

2 矿床基本地质特征

龙井街铅锌矿床位于脚里向斜南东翼近轴部, 区内断裂构造较发育, 主要断裂构造为龙井街断层、龙塘断层及一系列北东向派生断层。矿区出露地层为前震旦系—寒武系, 其中中下寒武统清虚洞组三段、石冷水组一段为矿床主要含矿层位(向群, 2005)。矿(化)体呈似层状、脉状、透镜状赋存于中下寒武统清虚洞组三段、石冷水组一段的白云岩层间破碎带中, 产状与容矿白云岩基本一致。矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿, 次为菱锌矿、水锌矿、铅矾、白铅矿等, 脉石矿物以白云石、黄铁矿(两期: 自形晶为沉积期形成, 半自形—它形晶为成矿期形成)、赤铁矿、赤磁铁矿和褐铁矿等为主, 少量方解石和石英。其中闪锌矿、方铅矿、(半自形—它形晶)黄铁矿、白云石、方解石和石英等为成矿期形成的原生矿物, 而菱锌矿、水锌矿、铅矾、白铅矿、赤铁矿、赤磁铁矿、褐铁矿等分别为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等在氧化带形成

[收稿日期]2017-08-20

[基金项目]贵州省公益性、基础性地质勘查项目资助(黔财建[2011]114号)。

[作者简介]耿忠武(1989—), 男, 在读硕士, 主要从事矿床成因研究。

[通讯作者]李明琴(1964—), 女, 教授, 主要从事地质学的教学和科研工作。

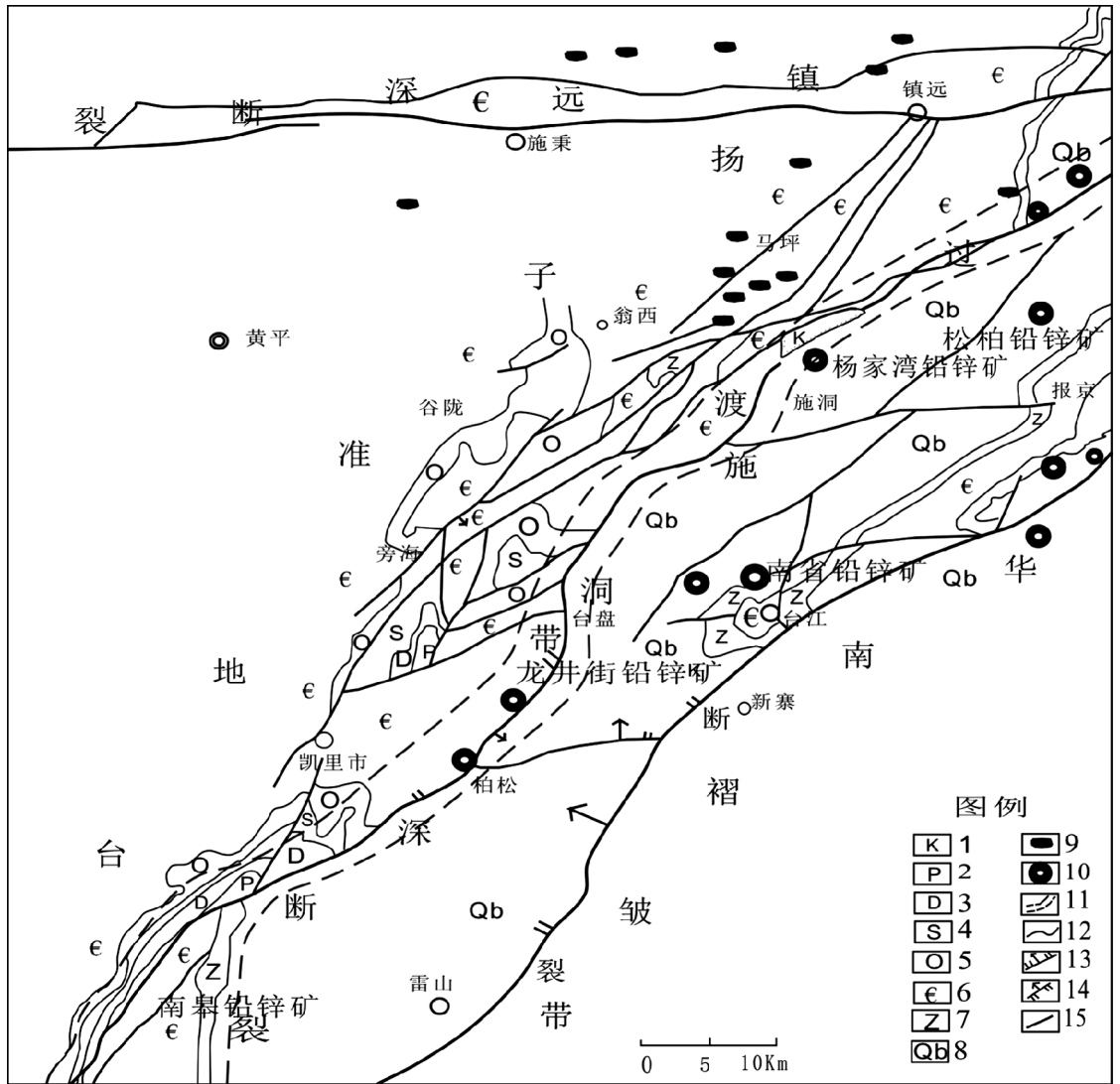


图1 贵州台江龙井街铅锌矿区域地质图(杨义录等,2007)

Fig.1 Regional geological map of lead-zinc deposit in Longjing street, Guizhou

1—白垩系;2—二叠系;3—泥盆系;4—志留系;5—奥陶系;6—寒武系;7—震旦系;8—青白口系;9—煌斑岩;10—铅锌矿床(矿点);
 11—大地构造单元分界区线;12—地质界线;13—正断层;14—逆断层;15—断层

的氧化矿物。矿石具有粒状结构、交代残余结构、交错结构、侵入结构和栉壳状结构等,星点状、浸染状、(网)脉状、(团)块状、角砾状、多孔状、胶状及葡萄状等构造。主要围岩蚀变为白云石化,次为黄铁矿化,少量方解石化和硅化等。

3 矿床稀土元素地球化学特征

3.1 稀土元素球粒陨石标准化配分曲线特征

本次在采集的龙井街铅锌矿床岩、矿石样品中,挑选出8件样品,其中原生矿石样5件(1件闪锌矿矿石样、1件方铅矿矿石样、3件铅锌矿石

样),远矿围岩样3件。所有样品均磨制成光薄片,并在显微镜下进行矿物成分、结构构造鉴定后,将所选的5件矿石余样分别破碎至60目,于双目显微镜下挑选闪锌矿、方铅矿和白云石等原生矿物,按测试方法要求制样后,送至澳实分析检测(广州)有限公司测试分析,测试方法采用电感耦合等离子体质谱仪(其中矿石采用P61i-M81c方法,围岩采用ME-MS61r方法)对其中的稀土元素含量进行分析。各测试样品特征见表1,其测试结果见表2。将表2中的稀土元素分析结果以球粒陨石中的稀土元素含量为标准配分后,绘制的配分曲线见图2。由图2可见,矿石与围岩的稀土元素配分曲线均表现出轻稀土较富集,曲线右倾的特点,且两者在配分曲线的趋势上,具有

表1 龙井街铅锌矿石测试样品特征表

Table 1 Characteristics of ore sample of the Longjing street lead-zinc deposit

样号	样品名称	矿石组成	结构	构造	测试样品矿物组分及含量	备注
LGN-06	闪锌矿石	闪锌矿、黄铁矿、白云石	粒状	脉状	闪锌矿:17%、白云石:83%	①所有测试样品均为原生矿石;②因沉积期和成矿期形成的黄铁矿在双目显微镜下难以区别,故测试样品中未选入黄铁矿
LSP-07	方铅矿石	方铅矿、黄铁矿、白云石	粒状	星点状	方铅矿:18%、白云石:82%	
LK-01	铅锌矿石	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白云石	粒状	网脉状	方铅矿:9.3%、闪锌矿:8.7%、白云石:82%	
LK-02	铅锌矿石	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白云石	粒状	浸染状	方铅矿:9.5%、闪锌矿:7.5%、白云石:83%	
LK-03	铅锌矿石	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白云石	粒状	浸染状	方铅矿:9.4%、闪锌矿:7.4%、白云石:83.2%	

表2 龙井街铅锌矿矿石及围岩稀土元素分析结果(×10⁻⁶)

Table 2 REE analysis results of ore and surrounding rock of the Longjing street lead-zinc deposit

样号	样品名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
LGN-06	闪锌矿石	1.50	2.40	0.35	1.50	0.31	0.06	0.12	0.04	0.28	0.06	0.19	0.03	0.20	0.03	2.50
LSP-07	方铅矿石	1.7	2.5	0.29	1.2	0.11	0.05	0.13	0.03	0.16	0.06	0.16	0.03	0.19	0.03	2.4
LK-01	铅锌矿石	1.8	3.3	0.44	1.7	0.29	0.05	0.14	0.03	0.22	0.06	0.17	0.03	0.18	0.03	2.4
LK-02	铅锌矿石	1.9	2.9	0.38	1.9	0.22	0.04	0.11	0.04	0.18	0.05	0.11	0.02	0.12	0.04	2.8
LK-03	铅锌矿石	1.5	3.8	0.46	1.4	0.18	0.05	0.13	0.03	0.25	0.08	0.19	0.03	0.19	0.02	2.2
L-01	白云岩	1.2	1.9	0.18	0.7	0.12	0.03	0.14	0.02	0.13	0.03	0.08	0.01	0.06	0.01	1.4
L-02	白云岩	1.4	1.9	0.18	0.7	0.13	0.03	0.13	0.02	0.14	0.03	0.07	0.01	0.07	0.01	1.1
L-03	含泥质白云岩	1.6	2.9	0.34	1.1	0.23	0.06	0.18	0.06	0.22	0.06	0.56	0.04	0.17	0.03	1.5

测试单位:澳实分析检测(广州)有限公司,2017。

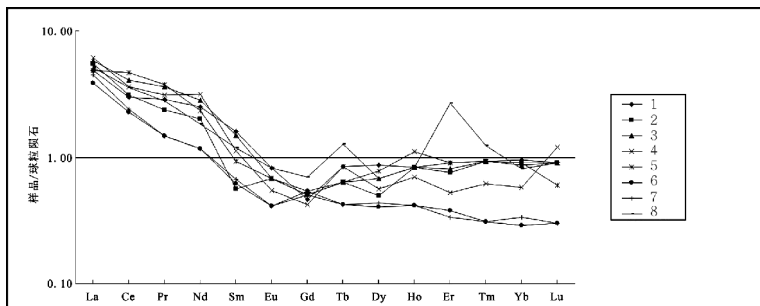


图2 龙井街铅锌矿矿石及围岩稀土元素球粒陨石标准化分配曲线图

Fig. 2 Chondrite normalized plot of rare earth elements in ore and surrounding rocks of the Longjing street

较好的相似性,特别是矿石与白云岩的曲线形态更为相似;矿石具有较明显的Eu负异常—较明显的Eu正异常,弱的Ce负异常—弱的Ce正异常,围岩具有弱—较明显的Eu负异常,弱的Ce负异常等特点。以上特征说明龙井街铅锌矿床成矿物质主要来自于围岩,特别是白云岩。

3.2 稀土元素地球化学参数特征

(1) Σ REE及LREE、HREE值特征 龙井街铅锌矿床的 Σ REE、LREE及HREE特征见表3。由表3可见,矿石中的 Σ REE值较低,介于 $9.04 \times 10^{-6} \sim 10.84 \times 10^{-6}$ 之间,均值 10.15×10^{-6} 。其中

Σ LREE值为 $5.85 \times 10^{-6} \sim 7.58 \times 10^{-6}$,均值 6.72×10^{-6} , Σ HREE值为 $0.67 \times 10^{-6} \sim 0.95 \times 10^{-6}$,均值 0.84×10^{-6} , Σ LREE/ Σ HREE值介于6.44~10.96之间,显示LREE富集、HREE亏损的特点;围岩 Σ REE值亦较低,为 $5.95 \times 10^{-6} \sim 9.02 \times 10^{-6}$,均值 6.98×10^{-6} , Σ LREE值为 $4.08 \times 10^{-6} \sim 6.20 \times 10^{-6}$,均值 4.88×10^{-6} , Σ HREE值为 $(0.48 \times 10^{-6} \sim 1.32 \times 10^{-6})$,均值 0.76×10^{-6} , Σ LREE/ Σ HREE值为4.70~9.10之间,与矿石一样,LREE较富集、HREE亏损。这一特征亦说明矿区成矿物质主要来自于围岩。

(2) (La/Yb)_N值特征

表3 龙井街铅锌矿矿石及围岩稀土元素地球化学参数特征表

Table 3 Geochemical characteristics of rare earth elements in ore and surrounding rocks of the Longjing street lead-zinc deposit

样号	样品名称	Σ REE	Σ REE	Σ LREE	Σ HREE	Σ LREE/ Σ HREE	$(La/Yb)_N$	$(La/Sm)_N$	$(Gd/Yb)_N$	δEu	δCe
LGN-06	闪锌矿石	9.57	7.07	6.12	0.95	6.44	5.06	3.04	0.48	0.80	0.77
LSP-07	方铅矿石	9.04	6.64	5.85	0.79	7.41	6.03	9.72	0.55	1.28	0.79
LK-01	铅锌矿石	10.84	8.44	7.58	0.86	8.81	6.74	3.90	0.63	0.67	0.87
LK-02	铅锌矿石	10.81	8.01	7.34	0.67	10.96	10.67	5.43	0.74	0.70	0.78
LK-03	铅锌矿石	10.51	8.31	7.39	0.92	8.03	5.32	5.24	0.55	0.95	1.09
L-01	白云岩	5.96	4.56	4.08	0.48	8.50	13.48	6.29	1.88	0.71	0.86
L-02	白云岩	5.95	4.85	4.37	0.48	9.10	13.48	6.77	1.50	0.70	0.80
L-03	含泥质白云岩	9.02	7.52	6.20	1.32	4.70	6.35	4.38	0.85	0.87	0.89

龙井街铅锌矿床的 $(La/Yb)_N$ 见表3。由表3可见,龙井街铅锌矿床中矿石的 $(La/Yb)_N$ 值在5.06~10.67之间,显示曲线右倾,富集LREE;围岩 $(La/Yb)_N$ 值为6.35~13.48,与矿石一样,均显示曲线右倾,富集LREE。矿石和围岩中的 $(La/Yb)_N$ 值特征也说明,矿区成矿物质主要来自于围岩。与前述的曲线和其它参数特征反映的结果一致。

(3) $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 值特征

龙井街铅锌矿床的 $(La/Sm)_N$ 、 $(Gd/Yb)_N$ 值(表3)说明:矿石的 $(La/Sm)_N$ 值为3.04~9.72, $(Gd/Yb)_N$ 值为0.48~0.74,反映LREE富集,轻、重稀土分馏明显,LREE分馏强于HREE;而围岩的 $(La/Sm)_N$ 值为4.38~6.77, $(Gd/Yb)_N$ 值为0.85~1.88,同样显示为LREE富集,轻、重稀土分馏明显,LREE分馏强于HREE。其结果与前述一样,说明矿区成矿物质主要来自于围岩。

(4) δEu 、 δCe 值特征

稀土元素在一定的地质地球化学过程中具有相似的地球化学行为。通常 REE^{3+} 与 Ce^{4+} 和 Eu^{2+} 具有不同的性质,在一些地球化学过程中会出现 Ce^{4+} 和 Eu^{2+} 与 REE^{3+} 分离,出现或正或负的Ce和Eu异常。在水/岩反应过程中,在相对还原条件下,会出现正Eu异常、低 Σ REE含量和高的 Σ LREE/ Σ HREE值,而相对氧化条件下则相反(陈觅等,2011)。 Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 在流体中的稳定性受Eh、PH条件的制约, Ce^{3+} 在氧化环境和碱性条件下会不断从流体中以 Ce^{4+} 状态移走, Eu^{3+} 在还原环境和碱性条件下稳定性下降,以 Eu^{2+} 形式从流体中移走(毛德明,2001)。Eu只在高温条件

下(大于250°)才能由+3价还原为+2价(Sverjensky D A,1984),因此Eu正异常通常只出现于海底热液流体、岩浆、火山或变质矿物里(Dubin A,2004)。岩石风化过程中,在弱酸性条件下, Ce^{4+} 极易水解而在原地停留下来(赵振华,1985),故在表生沉积过程中,在酸性介质条件下Ce要发生富集(史基安等,2003),出现Ce正异常。

龙井街铅锌矿床中矿石的 δEu 值介于0.67~1.28之间,均值0.88, δCe 值则位于0.77~1.09之间,均值0.86;而围岩的 δEu 值介于0.70~0.87之间,均值0.76, δCe 值介于0.80~0.89之间,均值0.85(见表3)。可见大部分矿石的 δEu 、 δCe 值与围岩的 δEu 、 δCe 值相近,说明形成龙井街铅锌矿床的成矿物质和成矿流体主要来自于围岩。但ZnS矿石中的 δEu 为1.28,为Eu的正异常,较其它矿石(PbS矿石和铅锌矿石)和围岩中的 δEu (0.67~0.95之间,弱一较明显的Eu负异常)高得多,这一方面说明在ZnS的形成过程中,当水(流体)萃取围岩中的矿质(Zn、S及REE等)时,其形成的成矿流体处于还原、碱性、高温(大于250°)的环境,且其成矿流体中有深部热流体的加入;另一方面也反映出该铅锌矿床中ZnS的形成环境较PbS形成时较为还原且其温度较高。这一结论与野外和显微镜下见到PbS充填于ZnS的裂隙中,或沿ZnS的解理、边缘生长形成交错结构,显示ZnS的形成早于PbS,PbS形成时的环境相对弱还原些且成矿温度低些(成矿空间开放些)的现象吻合,表明从早期形成的ZnS到晚期形成的PbS,成矿还原环境逐渐减弱,成矿

温度逐渐下降的变化。此外,铅锌矿石(LK-03样品)中的 δCe 为1.09,为Ce的弱正异常,可能是原生矿物挑选不纯参入了少量的菱锌矿、水锌矿、铅矾、白铅矿等氧化矿物所致。

4 结论

通过上述对龙井街铅锌矿床中矿石及围岩稀土元素地球化学特征的研究,初步得出如下两点认识:

(1)龙井街铅锌矿床的成矿物质和成矿流体主要来自围岩,但成矿流体中有深部热流体的加入。

(2)从早期形成的ZnS到晚期形成的PbS,成矿还原环境逐渐减弱,成矿温度逐渐下降。

[参考文献]

陈冕,刘俊安,赵生贵,等. 贵州天桥铅锌矿床REE地球化学特

征[J]. 矿物学报,2011,31(3):360-364.
 毛德明. 黔西北铅锌矿床REE特征及其意义[J]. 贵州地质, 2001,18(1):12-15.
 史基安,郭雪莲,王琪,等. 青海湖QH1孔晚全新世沉积物稀土元素地球化学与气候环境关系探讨[J]. 湖泊科学,2003,15(1):28-33.
 向群. 贵州省龙井街铅锌成矿带地质特征[J]. 贵州地质,2005, 22(4):260-263.
 杨义录,鲍贤军. 从闪锌矿标型特征论台江龙井街铅锌矿成因[J]. 贵州地质,2007,24(2):101-105.
 赵振华. 某些常用稀土元素地球化学参数的计算方法及其地球化学意义[J]. 地质地球化学,1985,(增刊):11-14.
 Dubinin A. Geochemistry of rare earth elements in the ocean [J]. Lithology and Mineral Resources,2004,39(4):289-307.
 Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous, solution [J]. Earth and Planetary Science Letters,1984,67(1):70-78.

REE Geochemical Characteristics of the Longjing street Lead-zinc Deposit in Taijiang Guizhou

GENG Zhong-wu, LI Ming-qin

(College of Resources and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, Guizhou, China)

[Abstract] Use inductively coupled plasma mass spectrometer to test the content of REE about ore and wall rock, in Longjing street lead-zinc deposit, in the while, discuss geochemical characteristics of rare earth elements and its geological significance. Research indicates that standardized score curve of chondrite in REE of ore and wall rock appears abundant light REE and right-inclined; Both core and wall rock display low Σ REE, LREE is more abundant, HREE is loss; Both (La/Sm)_N and (Gd/Yb)_N reflect abundant LREE, LREE's fractional distillation is stronger than HREE; Ore's δEu is between 0.67 ~ 1.28 (0.88 on average), δCe is between 0.77 ~ 1.09 (0.86 on average). However, wall rock's δEu is 0.70 ~ 0.87 (0.76 on average), δCe is 0.80 ~ 0.89 (0.85 on average). These features state that ore forming material and ore-forming fluid in mining area are mainly come from wall rock, while there is deep hot fluid in ore-forming fluid; From early formation of ZnS to late formation of PbS, the ore environment weakened gradually, the ore temperature decrease gradually.

[Key words] lead-zinc deposit; REE geochemistry; Taijiang Longjing street; Guizhou