

# 西藏蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物、石英稀土元素组成特征及其成因研究

王立强<sup>1</sup> 程文斌<sup>2</sup> 罗茂澄<sup>2</sup> 向浩予<sup>3</sup>

(1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;  
3. 四川省核工业地质调查院, 四川 成都 610061)

**摘要:**蒙亚啊铅锌矿床自发现至今尚未报道稀土元素地球化学的研究成果, 本文通过 ICP-MS 方法测定了矿床金属硫化物和热液成因石英中稀土元素的组成。研究表明, 磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿中稀土元素总量有所差异, 但总体均为右倾的轻稀土富集型配分模式; 据 Eu 异常特征可将其分为 3 组, Eu 异常的产生主要是成矿过程中物化条件的转变及方解石的大量结晶造成的。4 件石英稀土元素总量亦有所差异, 原因在于其结晶时间和结晶温度不同, 其配分曲线亦为轻稀土富集的右倾型; 不同阶段形成的石英各自具强烈的正铈或负铈异常, 究其原因主要是由于后期大气降水的加入及方解石的形成引起的。

**关键词:**稀土元素; 金属硫化物; 热液石英; 铈异常; 蒙亚啊

**中图分类号:** P59; P618.404      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1000-3657(2012)03-0740-10

近年来, 随着青藏高原地质大调查项目及青藏高原专项项目的实施, 冈底斯成矿带研究程度得到了进一步深化。除发现大量斑岩型铜多金属矿床外, 在该带亦陆续发现了一系列铅锌矿床及矿化点, 包括亚贵拉、洞中拉、蒙亚啊大型矿床和拉屋、洞中松多、龙马拉等中小型矿床及一批具有远景的矿化点, 构成了蒙亚啊—亚贵拉铅锌多金属矿集区<sup>[1]</sup>(图 1)。

作为该矿化带中规模大、品位富、开采条件好的铅锌矿床之一, 蒙亚啊铅锌矿床成矿理论和成矿规律方面的研究显得尤为重要。截至目前, 对于该矿床的成因<sup>[2]</sup>、矿床稳定同位素地球化学特征、矿床成矿流体来源以及矿床成矿年龄等做了多方面的研究<sup>[5-7]</sup>。但是, 对该矿床的综合研究仍然较为薄弱, 尤其矿石微量元素和稀土元素地球化学等方面的研究尚属空白。本次研究尝试以蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物和热液成因石英作为研究对象, 讨论硫化物和石英的稀土元素组成特征及地质意义, 很大程度上

填补了这一空白, 也为拉屋—蒙亚啊—亚贵拉多金属成矿带中该类矿床的成因研究提供依据。

## 1 矿床地质概况

蒙亚啊矿区位于西藏特提斯—喜马拉雅构造域一级构造单元冈底斯—念青唐古拉板片中部隆格—念青唐古拉中生代岛链带东段, 属西藏自治区嘉黎县绒多乡管辖。

蒙亚啊矿区地层及岩性出露相对简单, 主要为晚古生界地层和少量第四系。第四系多不规则分布于沟谷和高山缓坡地带, 主要为残坡积物; 晚古生界地层近东西向展布, 包括上石炭—下二叠统来姑组(C<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>)I 的细碎屑岩(主要是砂、板岩)夹灰岩、大理岩透镜体; 中二叠统洛巴堆组(P<sub>2</sub>I)上部凝灰岩和下部的碳酸盐岩及上二叠统列龙沟组(P<sub>3</sub>I)杂色砂岩、灰岩和砾岩等(图 2)。矿体主要赋存于来姑组、洛巴堆组及二者地层接触界线附近, 成矿有利的岩性主

收稿日期: 2010-09-30; 改回日期: 2011-12-22

基金项目: 国家科技支撑项目(2006BAB01A01)和中国地质调查局青藏高原专项(1212010818089)资助。

作者简介: 王立强, 男, 1984 年生, 博士生, 主要从事矿床学、矿床地球化学研究; E-mail: wlq060301@163.com。

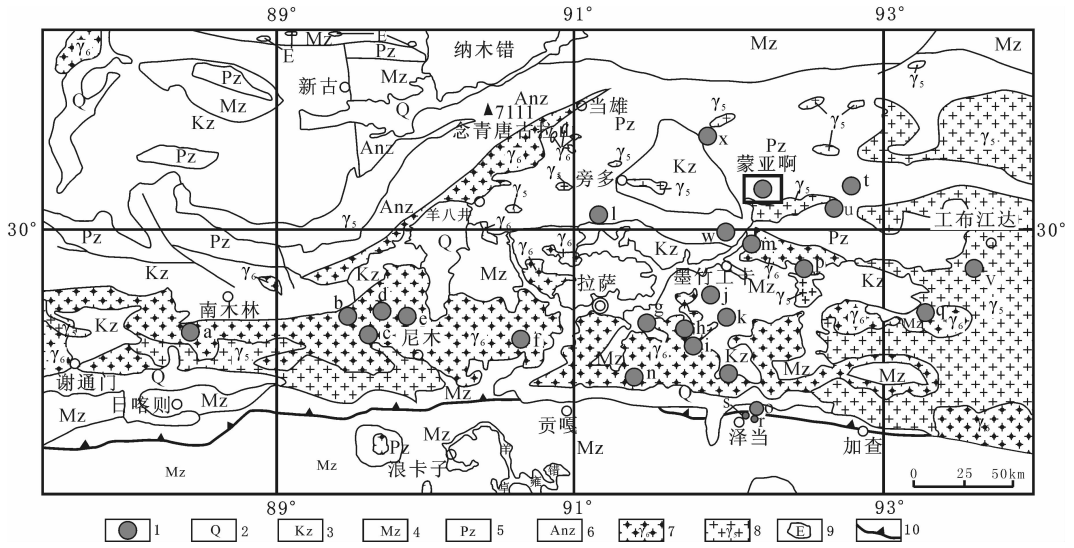


图 1 西藏冈底斯成矿带东段部分金属矿床分布图(据[2,3]修改)

1—矿点;2—第四系;3—新生代;4—中生代;5—古生代;6—前震旦系;7—喜山期花岗岩;8—燕山期花岗岩;9—超基性岩;10—结合带;a—吉如铜矿;b—白容铜矿;c—总训铜矿;d—冲江铜矿;e—厅宫铜矿;f—达布铜矿;g—拉抗俄铜矿;h—驱龙铜(铜)矿; i—知不拉铜多金属矿;j—甲玛铜多金属矿;k—向背山铜矿;l—勒青拉铅锌矿;m—邦铺铜(铜)矿;n—克鲁铜矿; o—冲木达铜矿;p—夏马日铜矿;q—吹败子铜矿;r—明则铜钨矿;s—劣布铜钨矿;t—亚贵拉铅锌多金属矿; u—沙让铜矿;w—哈海岗钨铅锌矿;x—拉屋铅锌铜矿

Fig.1 Distribution of part of ore deposits in eastern Gangdise metallogenic belt, Tibet

1—Ore spot; 2—Quaternary; 3—Cenozoic; 4—Mesozoic; 5—Paleozoic; 6—Pre-Sinian; 7—Himalayan granite; 8—Yanshanina granite; 9—Ultrabasic rocks; 10—Collision junction zone; a—Jiru copper deposit; b—Bairong copper deposit; c—Zongxun copper deposit; d—Chongjiang copper deposit; f—Dabu copper deposit; g—Lakang'e copper deposit; h—Qulong copper (molybdenite) deposit; i—Zhibula copper polymetallic deposit; j—Jiama copper polymetallic deposit; k—Xiangbeishan copper deposit; l—Leqingla lead-zinc deposit; m—Bangpu molybdenite (copper) deposit; n—Kelu copper deposit; o—Chongmuda copper deposit; p—Xiamari copper deposit; q—Chuibazi copper deposit; r—Mingze copper molybdenite scheelite deposit; s—Liebu copper molybdenite scheelite deposit; t—Yaguila lead-zinc polymetallic deposit; u—Sharang molybdenite deposit; w—Hahaigang tungsten-molybdenite-lead-zinc deposit; x—Lawu lead-zinc-copper deposit

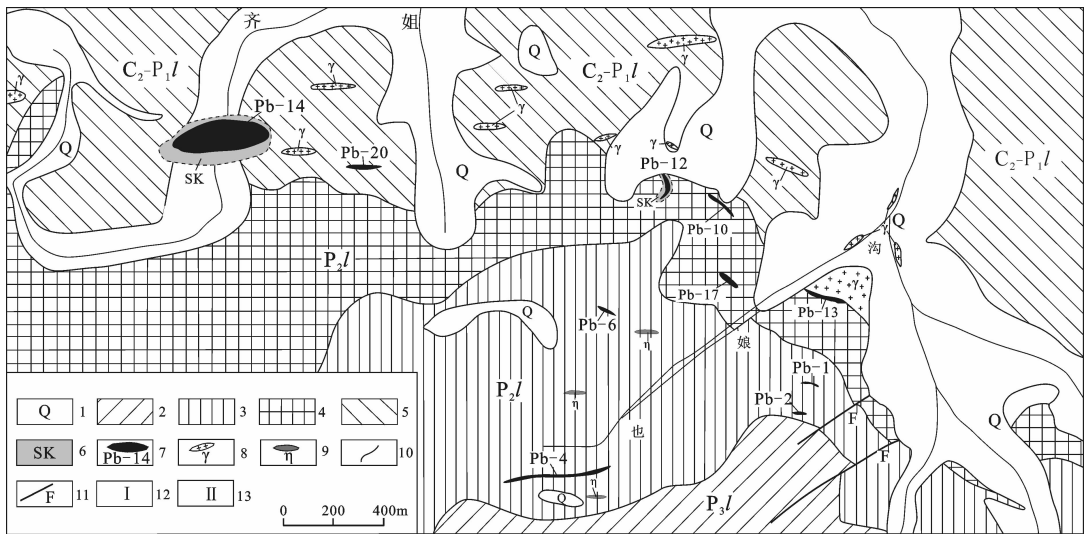


图 2 蒙亚啊铅锌矿区地质简图(据[4]修改)

1—第四系;2—列龙沟组(P3<sub>1</sub>)砂岩夹灰岩;3—洛巴堆组(P<sub>2</sub>)凝灰岩;4—洛巴堆组(P<sub>2</sub>)灰岩;5—来姑组(C<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>)细碎屑岩夹灰岩;6—砂卡岩;7—矿体及编号;8—花岗岩斑岩;9—辉绿岩脉;10—地质界线;11—断层

Fig.2 Simplified geological map of the Mengya'a Pb-Zn deposit (modified after Cheng et al.,2008)

1—Quaternary; 2—Upper Permian Lielonggou Formation sandstone intercalated with limestone; 3—Middle Permian Luobadui Formation tuff; 4— Middle Permian Luobadui Formation limestone; 5—Lower Permian Laigu Formation fine-grained clastic rock intercalated with limestone;6—Skarn; 7—Ore body and its serial number; 8—Granite; 9—Diabase vein; 10—Geological boundary; 11—Fault

要为来姑组和洛巴堆组的碳酸盐岩、次为硅化凝灰岩。区内断裂构造较为发育、规模大小不一,具多期次活动特点。岩浆岩以小规模侵入的岩枝、岩脉和岩株形式发育,岩性主要为酸性花岗斑岩及基性辉绿岩等。矿床围岩蚀变主要发育矽卡岩化、硅化、大理岩化、黄铁绢云岩化、绿泥石化及碳酸盐化等,其中矽卡岩化和硅化与成矿关系最为密切。

蒙亚啊铅锌矿床由多个矿体和矿化点组成,其中规模较大的矿体包括 Pb-14、Pb-4、Pb-12、Pb-13 号矿体。根据矿体空间产出的形态可将众多矿体分为似层状(以 Pb-14 号矿体为代表)和脉状(以 Pb-13 为代表)矿体;根据矿石成因类型可将矿体分为原生硫化物型矿体和次生氧化矿体(Pb-4 号矿体)。Pb-14 号矿体单个矿体储量占蒙亚啊铅锌矿床的 80%,因此,该矿体也自然成为本文主要的研究对象。矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿和磁黄铁矿,次为黄铜矿和黄铁矿,以及孔雀石、蓝铜矿等;脉石矿物包括高温矽卡岩矿物透辉石、钙铁榴石等,以及中低温石英、方解石和绿泥石等。矿石构造以浸染状构造为主,次为块状和网脉状等构造;矿石结构多样,以结晶结构、交代结构和固溶体分离结构为主。

详细的野外观察和系统的镜下鉴定表明,矿床

成矿过程可分为以下阶段:1)石榴石-透辉石矽卡岩阶段,石榴石以钙铁榴石为主;2)阳起石-绿帘石矽卡岩阶段,形成大量含水硅酸盐矿物;3)石英-硫化物阶段,即主要成矿阶段,形成大量的闪锌矿、方铅矿等有用金属矿物;4)石英-碳酸盐阶段,形成大量的热液石英、方解石、绿泥石等。其中,根据金属矿物形成的相互交切及矿物组合关系,石英-硫化物阶段可细分为早期黄铁矿+磁黄铁矿阶段;磁黄铁矿+黄铜矿+(闪锌矿)阶段;闪锌矿+方铅矿+(黄铜矿)阶段。

## 2 样品采集与测试

用于稀土元素分析测试的 7 件金属硫化物样品(磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿及方铅矿)及 4 件热液成因石英样品均采自蒙亚啊铅锌矿床 Pb-14 号矿体的坑道或露天采场的原生硫化物矿石(表 1)。样品首先经破碎、过筛,挑选 60~80 目、纯度大于 98% 的单矿物;经洗净、干燥后粉碎至 200 目以下送实验室分析测试。样品测试在核工业地质研究院分析测试研究中心完成。分析仪器为 Finnigan MAT 制造的高精度 HR-ICP-MS,测试方法和依据为《DZ/T0223-2001 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)方

表 1 蒙亚啊铅锌矿床稀土元素研究样品采样位置及特征

Table 1 Positions and features of samples for REE study in the Mengya'a Pb-Zn deposit

序号	样品编号	测定对象	样品产状	成矿阶段	采样位置
1	PM1-17	磁黄铁矿	Po+Cp+少量 Sp	石英-硫化物	
2	PM3-8	闪锌矿	Sp+Gn+少量 Po+Qz	石英-硫化物	
3	MYA-14KD-2	闪锌矿	Po+Cp+少量 Sp+Gn+Qz	石英-硫化物	
4	MYA-14KD-2	方铅矿	Po+Cp+少量 Sp+Gn+Qz	石英-硫化物	
5	MYA-14KD-9	磁黄铁矿	Sp+Gn+ Po+少量 Cp+Qz	石英-硫化物	
6	MYA-14KD-9	黄铜矿	Sp+Gn+ Po+少量 Cp+Qz	石英-硫化物	Pb-14 号矿体
7	MYA-14KD-9	闪锌矿	Sp+Gn+ Po+少量 Cp+Qz	石英-硫化物	
8	PM1-8	石英	Qz+Cc+少量 Sp	石英-碳酸盐	
9	PM1-10	石英	Sp+Gn+少量 Po+Qz	石英-硫化物	
10	MYA-14KD-4	石英	Sp+Gn+Po+Qz 矿石	石英-硫化物	
11	MYA-14KD-9	石英	Po+少量 Cp+ Sp+Gn+Qz	石英-硫化物	

注:Po-磁黄铁矿,Cp-黄铜矿,Sp-闪锌矿,Gn-方铅矿,Qz-石英,Cc-方解石。

法通则》,分析误差小于 10%。

### 3 测试结果及讨论

#### 3.1 金属硫化物稀土元素特征

蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物的稀土元素测试结果及部分相关特征参数列于表 2。表中数据显示,矿床金属硫化物稀土元素总量( $\Sigma$ REE)变化范围较大( $0.73\sim 38.06$ ) $\times 10^{-6}$ ,但稀土元素总含量整体较小,除样品 PM3-8 外,其余样品  $\Sigma$ REE 均小于  $10\times 10^{-6}$ ;轻、重稀土比值(LREE/HREE)变化范围为 3.19~

12.13,(La/Yb)<sub>N</sub> 值为 2.23~123.04,稀土配分曲线整体为右倾的轻稀土富集型(图 3-A);另外,金属硫化物的 (La/Sm)<sub>N</sub> 比值为 3.04~6.75,(Gd/Lu)<sub>N</sub> 为 0.08~8.66,轻、重稀土内部均发生了较为明显的分馏作用。

目前,除黄铁矿外,对于其他金属硫化物中稀土元素的赋存状态研究几乎空白。一般来说微量元素(包括稀土元素)在矿物中主要赋存形式可能有:吸附、晶格缺陷、类质同像及流体包裹体等<sup>[8-10]</sup>。相对于类质同像和流体包裹体存在形式,另外两种赋存状

表 2 蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物稀土元素含量及其主要特征值( $10^{-6}$ )  
Table 2 Rare earth element concentrations and characteristic values of polymetallic sulfides in the Mengya'a Pb-Zn deposit ( $10^{-6}$ )

样品 编号	样品名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
PM1-17	磁黄铁矿	0.241	0.522	0.045	0.226	0.038	0.008	0.024	0.007	0.046	0.007	0.044
PM3-8	闪锌矿	8.52	15.3	2.07	7.49	1.3	0.136	1.18	0.173	0.917	0.165	0.434
MYA-14 KD-2	闪锌矿	0.14	0.284	0.027	0.132	0.029	0.013	0.025	0.009	0.052	0.011	0.046
MYA-14 KD-2	方铅矿	1.46	2.9	0.331	1.21	0.175	0.014	0.209	0.024	0.168	0.024	0.058
MYA-14 KD-9	磁黄铁矿	0.161	0.278	0.027	0.129	0.015	0.002	0.005	0.005	0.022	0.003	0.022
MYA-14 KD-9	黄铜矿	0.182	0.386	0.048	0.16	0.017	0.006	0.016	0.004	0.026	0.006	0.023
MYA-14 KD-9	闪锌矿	0.717	1.5	0.158	0.629	0.11	0.009	0.103	0.016	0.077	0.017	0.042
样品 编号	样品名称	Tm	Yb	Lu	Y	$\Sigma$ REE	LREE HREE	La <sub>N</sub> Yb <sub>N</sub>	La <sub>N</sub> Sm <sub>N</sub>	Gd <sub>N</sub> Lu <sub>N</sub>	$\delta$ Eu	$\delta$ Ce
PM1-17	磁黄铁矿	0.012	0.073	0.007	0.336	1.3	4.91	2.23	3.99	0.43	0.81	1.23
PM3-8	闪锌矿	0.004	0.045	0.008	0.182	38.06	10.75	20.23	4.12	3.41	0.34	0.89
MYA-14 KD-2	闪锌矿	0.01	0.044	0.005	0.244	0.82	3.19	2.42	3.04	0.78	1.48	1.13
MYA-14 KD-2	方铅矿	0.043	0.284	0.043	4.54	6.59	12.13	123.04	5.25	8.66	0.22	1.02
MYA-14 KD-9	磁黄铁矿	0.01	0.039	0.004	0.45	0.73	5.37	2.41	6.75	0.08	0.71	1.03
MYA-14 KD-9	黄铜矿	0.008	0.041	0.007	0.502	0.93	5.96	2.79	6.73	0.40	1.11	1.01
MYA-14 KD-9	闪锌矿	0.008	0.008	0.003	0.89	3.43	10.04	11.79	4.10	1.83	0.26	1.09

注:球粒陨石标准化数据值据[16]。

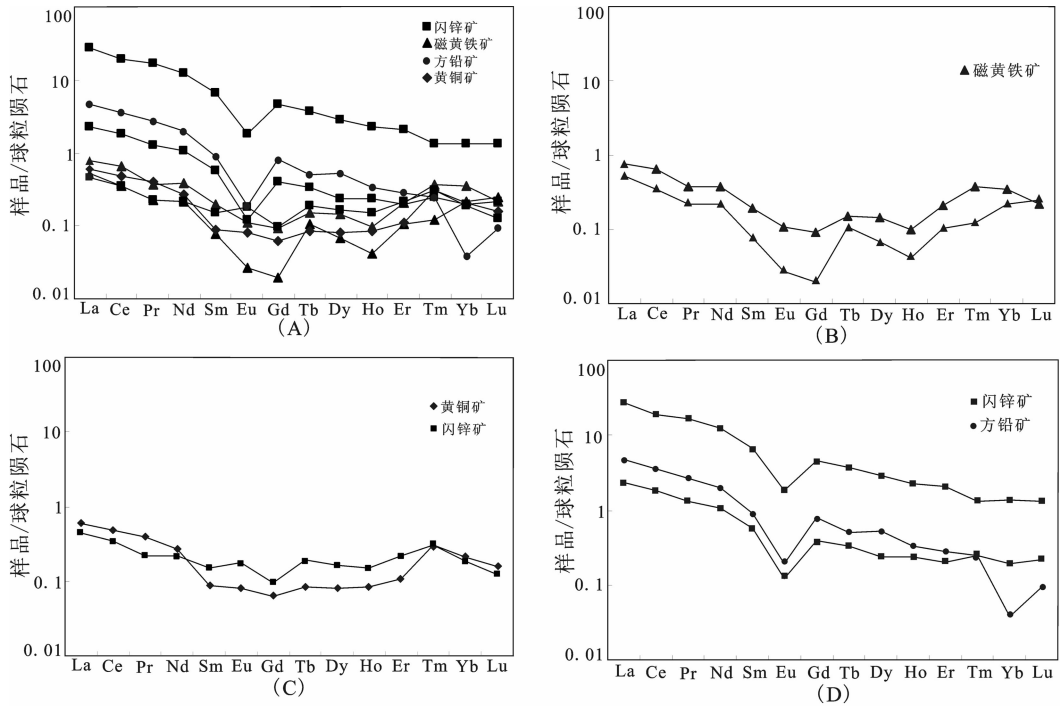


图3 蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物稀土元素配分模式图

A—硫化物整体配分模式图;B—磁黄铁矿配分模式图;C—黄铜矿—闪锌矿配分模式图;D—闪锌矿—方铅矿配分模式图

Fig.3 Chondrite-normalized REE patterns of metallic sulfides in the Mengya's Pb-Zn deposit

A- Pattern of all metallic sulfides; B- Pattern of pyrrhotine; C- Pattern of copper and sphalerite; D- Pattern of sphalerite and lead

态下的稀土元素含量较低<sup>[9,11]</sup>。考虑到 $REE^{3+}$ 的离子半径( $0.977 \times 10^{-10} \sim 1.16 \times 10^{-10}$ )<sup>[12]</sup>与 $Fe^{2+}$ ( $0.78 \times 10^{-10}$ )、 $Cu^{2+}$ ( $0.96 \times 10^{-10}$ )、 $Zn^{2+}$ ( $0.83 \times 10^{-10}$ )<sup>[13]</sup>等离子半径相差较大及类质同像过程的复杂性,稀土元素以类质同像形式进入黄铁矿、闪锌矿等金属硫化物晶格的可能性较小,且前人研究也多证实了该点<sup>[14,15]</sup>。在此,笔者推测蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物中稀土元素主要赋存于矿物流体包裹体中。因此,矿床金属硫化物中稀土总量的多少取决于矿物中流体包裹体的数量,这就不难解释上述不同种金属硫化物中稀土总量变化较大的问题了。

蒙亚啊铅锌矿床7件金属硫化物样品 $\delta Eu$ 值为0.26~1.48, $\delta Ce$ 值变化范围较小,为0.89~1.23,样品具明显的铕异常,但铈异常并不明显。因此,根据铕异常特征不同,可将所测试金属硫化物样品分为3组:第1组样品具有相对微弱的铕负异常, $\delta Eu$ 为0.56~0.76,测试样品为磁黄铁矿(PM1-17、MYA-14KD-9)(图3-B);第2组样品具有较小的铕正异常, $\delta Eu$ 为1.09~1.44,测试样品为1个黄铜矿(MYA-14KD-9)和1个闪锌矿(MYA-14KD-2)

(图3-C);第3组样品具明显铕负异常, $\delta Eu$ 为0.22~0.33,样品为2个闪锌矿(PM3-8、MYA-14KD-9)和1个方铅矿(MAY-14KD-2)(图3-D)。

在溶液中铕存在 $Eu^{2+}$ 和 $Eu^{3+}$ 两种状态,铕异常的形成与二价离子的存在密切相关。由于 $Eu^{2+}$ 与 $REE^{3+}$ 化学活动性的不一致导致了前者与整个稀土体系的分离,从而在溶液或其他承载介质中形成铕异常。在较高温度和还原条件下溶液中铕主要以 $Eu^{2+}$ 形式存在,相对氧化的条件下更多呈 $Eu^{3+}$ 状态存在<sup>[17,18]</sup>。在中等温度和中等还原条件下,溶液中 $Eu^{2+}$ 和 $Eu^{3+}$ 各占相当的比例<sup>[17,19]</sup>,此时形成的金属硫化物中可能会存在铕正异常、无异常或负异常。

蒙亚啊铅锌矿床矿相学研究表明,矿床中闪锌矿可分为两个世代,第一世代闪锌矿与磁黄铁矿、黄铜矿近于同时形成,闪锌矿中发育磁黄铁矿和黄铜矿的固溶体(图4-A,B),第二世代闪锌矿与方铅矿近于同时形成。在显微镜下观察过程中可以见到磁黄铁矿与黄铜矿平直的共结边现象(图4-C),上述矿相学现象表明磁黄铁矿与黄铜矿近于同时形成。此外,该阶段还发育少量第一世代闪锌矿(样品

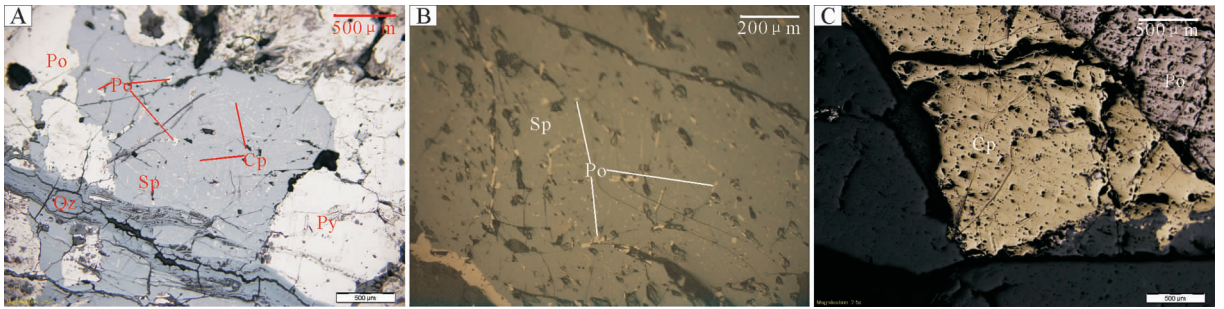


图 4 蒙亚啊铅锌矿床主要金属硫化物之间共生关系显微照片

A—闪锌矿中黄铜矿和磁黄铁矿固溶体; B—闪锌矿中磁黄铁矿固溶体; C—黄铜矿与磁黄铁矿平直的共结边;

Sp—闪锌矿; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿; Cp—黄铜矿; Qz—石英

Fig.4 Photographs of mineral paragenesis of main metal sulfides in the Mengya'a lead-zinc deposit

A—Solid solutions of chalcopyrite and pyrrhotite in sphalerite; B—Solid solutions of pyrrhotite in sphalerite;

C—Straight eutectic boundary between chalcopyrite and pyrrhotite, implying the simultaneous formation of these two minerals; Sp—Sphalerite; Po—Pyrrhotite; Py—Pyrite; Cp—Chalcopyrite; Qz—Quartz

MYA-14KD-2)。由于磁黄铁矿的大量存在,可以推测该阶段成矿环境应当处于由氧化环境向还原环境转变的过渡期,此时成矿溶液系统中  $\text{Eu}^{2+}$  和  $\text{Eu}^{3+}$  应该同时存在。因此,从该状态溶液中沉淀出的矿物应该具有不同的钕异常特征,可能为正异常(样品 MYA-14KD-2 闪锌矿)、无异常(样品 MYA-14KD-9 黄铜矿)及负异常(样品 MYA-14KD-9 和 PM1-17 磁黄铁矿)。

随着成矿作用进行,成矿流体性质渐渐转变为较强的还原环境,此时进入有用金属铅、锌的主成矿阶段,大量闪锌矿、方铅矿开始晶出。强还原环境的出现使得成矿溶液中  $\text{Eu}$  的存在状态再次发生改变,  $\text{Eu}^{3+}$  被大量还原为  $\text{Eu}^{2+}$  离子。蒙亚啊铅锌矿床流体包裹体成分研究显示<sup>[20]</sup>,该阶段成矿流体中含有大量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{Ca}^{2+}$ ,二者结合即形成方解石。由于与  $\text{Ca}^{2+}$  具有近似的离子半径,  $\text{Eu}^{2+}$  离子可容易地以类质同像形式代替  $\text{Ca}^{2+}$  进入方解石晶格,随方解石一起发生沉淀,造成溶液中  $\text{Eu}^{2+}$  离子大量流失。正是蒙亚啊铅锌矿床成矿流体中  $\text{Eu}^{2+}$  与其他稀土元素发生分离、化学行为“步调不一致的现象”形成了该阶段闪锌矿和方铅矿中的钕负异常。

### 3.2 石英稀土元素特征

蒙亚啊铅锌矿床 4 件热液石英稀土元素测试结果及其部分特征参数见表 3。4 件石英样品  $\Sigma\text{REE}$  为 15.24~63.96,稀土含量较高;  $\text{LREE}/\text{HREE}$  变化范围为 3.54~9.32,  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  值为 3.33~15.05,稀土配分曲线为右倾的、轻稀土富集型(图 5);  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  值

为 2.50~4.08,  $(\text{Gd}/\text{Lu})_{\text{N}}$  为 1.01~3.04,轻稀土内部分馏作用相对明显,而重稀土除样品 MYA-14KD-2 外,分馏作用均较微弱。

4 件石英样品  $\delta\text{Eu}$  值为 0.48~2.51,变化范围较大,  $\delta\text{Ce}$  值分布较为集中,未显示正或负异常。同样根据样品钕异常特征的不同,将石英样品分为两组:第 1 组为样品 PM1-8 和 PM1-10,样品具明显的钕正异常;第 2 组样品为 MYA-14KD-4 和 MYA-14KD-9,样品钕负异常显著。

研究表明,在高温条件下  $\text{REE}^{3+}$  化学活动性差异很小,均能够稳定存在;温度降低时某些  $\text{REE}^{3+}$  稳定性降低发生沉淀<sup>[21-23]</sup>。蒙亚啊铅锌矿床石英流体包裹体研究表明,样品 PM1-8 形成温度较 PM1-10、MYA-14KD-4 和 MYA-14KD-9 的低<sup>[9]</sup>。低温条件下,稀土离子变得不稳定而分解,随矿物沉淀下来,流体中稀土元素总量的减少造成样品 PM1-8 中  $\Sigma\text{REE}$  相对较低;样品 PM1-10 中更低的  $\Sigma\text{REE}$  较为特殊,其原因尚不明朗。由于石英中流体包裹体含量一般较金属矿物为多;且该阶段流体中碳酸根和碳酸氢根离子浓度较高,高浓度的碳酸根、碳酸氢根离子对稀土元素有较强的富集能力<sup>[24]</sup>,表现在稀土元素总量上就是石英较金属硫化物含量高。

另外,稀土元素不可能以类质同像的形式存在于石英晶格中<sup>[10]</sup>,而是主要赋存于其中的流体包裹体内<sup>[25,26,10]</sup>,因此,石英中稀土元素组成是石英晶出时热液系统中稀土元素组成的反映。蒙亚啊铅锌矿床石英中 MYA-14KD-4 和 MYA-14KD-9 与金属

表 3 蒙亚啊铅锌矿床石英稀土元素含量及其主要特征值( $10^{-6}$ )  
Table 3 Rare earth element concentrations and characteristic values of quartz in the Mengya'a Pb-Zn deposit ( $10^{-6}$ )

样品编号	样品名称	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
PM1-8	石英	7.61	14.5	1.62	6.12	1.24	1.03	1.27	0.252	1.7	0.36	1.16
PM1-10	石英	2.55	5.37	0.614	2.34	0.641	0.367	0.714	0.145	0.997	0.202	0.62
MYA-14 KD-4	石英	11.9	17.7	2.4	10	2.1	0.421	2.29	0.437	2.97	0.61	1.64
MYA-14 KD-9	石英	14.2	27.1	2.84	11.1	2.19	0.334	2.08	0.348	1.75	0.334	0.856

样品编号	样品名称	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	$\frac{LREE}{HREE}$	$\frac{La_N}{Yb_N}$	$\frac{La_N}{Sm_N}$	$\frac{Gd_N}{Lu_N}$	$\delta Eu$	$\delta Ce$
PM1-8	石英	0.188	1.15	0.156	11.3	38.36	5.15	4.46	3.86	1.01	2.51	1.01
PM1-10	石英	0.092	0.517	0.07	6.42	15.24	3.54	3.33	2.50	1.27	1.66	1.05
MYA-14 KD-4	石英	0.218	1.27	0.189	24.8	54.15	4.63	6.32	3.56	1.51	0.59	0.81
MYA-14 KD-9	石英	0.111	0.636	0.085	11.3	63.96	9.32	15.05	4.08	3.04	0.48	1.05

注:球粒陨石标准化数据值据[16]。

硫化物伴生产出,为矿床石英-硫化物阶段产物,其钕负异常表明成矿时热液中 Eu 离子浓度较低,究其原因可能是  $Eu^{3+}$  被大量还原为  $Eu^{2+}$  与方解石结合从而发生沉淀造成的。该阶段成矿处于相对还原的环境,这与该阶段金属硫化物大量形成的地质事实是一致的;样品 PM1-8 强烈的钕正异常的形成可能与成矿后期流体中氧逸度显著增强有关。蒙亚啊铅锌矿床流体包裹体和 C-H-O 同位素研究表明<sup>[6,20]</sup>,矿床成矿后期有大量天水的混入,大气降水的加入引起了成矿流体氧逸度大幅度的增高,这一研究结果和事实较好地诠释了样品 PM1-8 中钕正异常的成因。关于样品 PM1-10 中较弱的钕正异常的发生,可能反映了成矿流体局部的物理化学性质的不均一性。

### 3.3 对成矿流体氧化还原条件变化的指示

上述金属硫化物和石英中稀土元素组成特征的研究表明,蒙亚啊铅锌矿床在成矿过程中流体物理化学条件曾发生过显著的变化。在矿床形成的初始阶段,成矿流体以岩浆来源为主,流体处于相对氧化的环境形成了大量的矽卡岩;随着矽卡岩成岩作用的完成,流体的氧化条件逐渐减弱,磁黄铁矿开始发

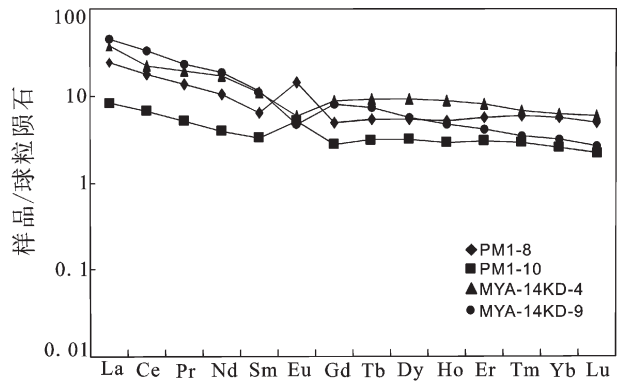


图 5 蒙亚啊铅锌矿床石英稀土元素配分模式图  
Fig.5 Chondrite-normalized REE patterns of quartz from the Mengya'a Pb-Zn deposit

育并出现少量的有用金属硫化物的沉淀;之后,成矿流体从较早阶段的中等还原条件逐渐演化为更还原的环境,闪锌矿、方铅矿等金属硫化物开始大量出现并聚集成矿;成矿作用进行到晚期阶段大量天水的加入使得流体重新恢复到偏氧化的环境,成矿过程逐渐结束。

## 4 结论

(1)根据金属硫化物 Eu 异常特征不同将测试样品分为3组:第1组样品具较微弱的钬负异常、第2组样品具较小的钬正异常、第3组样品具明显的钬负异常。蒙亚啊铅锌矿床金属硫化物稀土元素总量差异较大,其原因主要是不同类型金属硫化物矿物中流体包裹体数量不同造成的。引起 Eu 异常的因素可能有二:1)成矿流体由原来相对氧化的环境演化为还原环境;2)热液方解石的结晶沉淀造成成矿流体中  $\text{Eu}^{2+}$  大量丢失。

(2)石英中稀土元素总量的差异主要是由石英结晶温度的不同形成的,温度降低时不同稀土元素稳定性差异造成部分稀土沉淀,晶出的石英流体包裹体中  $\Sigma\text{REE}$  降低;后期大气降水的加入及方解石的形成是造成石英中 Eu 异常特征不同的主要原因。

**致谢:**野外工作期间得到了中国地质大学(北京)硕士生刘晓吉及成都理工大学硕士生白景国、闫国强等同学的无私帮助,室内单矿物挑选过程中得到了中国地质大学(北京)硕士生杜泽忠等同学热情帮助;审稿过程中,各位评审专家和编辑部老师提出了诸多宝贵的意见,谨表感谢。

## 参考文献(References):

- [1] 唐菊兴,陈毓川,多吉,等.西藏冈底斯成矿带东段主要矿床类型,成矿规律和找矿评价[J].矿物学报,2009,21:476-478.  
Tang Juxing, Chen Yuchuan, Duoji, et al. Main types, their metallogenic regularities and the prospecting exploration of ore deposits at the east section in the Gangdese metallogenic belt [J]. Acta Mineral Sinica (supp.):476-478 (in Chinese).
- [2] 李光明,刘波,屈文俊,等.西藏冈底斯成矿带的斑岩-矽卡岩成矿系统:来自斑岩矿床和矽卡岩型铜多金属矿床的 Re-Os 同位素年龄证据[J].大地构造与成矿学,2005,29(4):482-490.  
Li Guangming, Liu Bo, Qu Wenjun, et al. The porphyry-skarn ore-forming system in Gangdese metallogenic belt, Southern Tibet: Evidence from molybdenite Re-Os age of porphyry-type copper deposits and skarn-type copper polymetallic deposits [J]. Geotectonica et Metallogenia, 2005, 29 (4):482-490 (in Chinese with English abstract).
- [3] 王立强,唐菊兴,陈毓川,等.西藏邦铺钼(铜)矿床含矿二长花岗斑岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及地质意义 [J]. 矿床地质, 2011, 30 (2):356.  
Wang Liqiang, Tang Juxing, Chen Yuchuan, et al. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of ore-bearing monzogranite porphyry in Bangpu molybdenum (copper) deposit, Tibet and its significance [J].

Mineral Deposits, 2011, 30 (2):356 (in Chinese with English abstract).

- [4] 程顺波,庞迎春,曹亮.西藏蒙亚啊矽卡岩铅锌矿床的成因探讨[J].华南地质与矿产,2008,(3):50-56.  
Cheng Shunbo, Pang Yingchun, Cao Liang. The genesis of Mengya'a skarn-type lead-zinc deposit, Tibet [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2008, (3):50-56 (in Chinese with English abstract).
- [5] 王立强,顾雪祥,程文斌,等.西藏蒙亚啊铅锌矿床 S、Pb 同位素组成及对成矿物质来源的示踪[J].现代地质,2010,24(1):52-57.  
Wang Liqiang, Gu Xuexiang, Cheng Wenbin, et al. Sulfur and lead isotope composition and tracing for the sources of ore-forming materials in the Mengya'a Pb-Zn deposit, Tibet [J]. Geoscience, 2010, 24(1):52-57 (in Chinese with English abstract).
- [6] 王立强,顾雪祥,唐菊兴,等.西藏蒙亚啊铅锌矿床成矿流体来源及流体特征探讨[J].成都理工大学学报(自然科学版),2011,38(1):67-75.  
Wang Liqiang, Gu Xuexiang, Tang Juxing, et al. Source and characteristics of ore-forming fluids in the Mengya'a Pb-Zn deposit, Tibet [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science and Technology Edition), 2011, 38 (1):67-75 (in Chinese with English abstract).
- [7] 魏博,程顺波,庞迎春.西藏蒙亚啊铅锌矿床成矿年龄及其地质意义[J].华南地质与矿产,2010,(1):14-18.  
Wei Bo, Cheng Shunbo, Pang Yingchun. The mineralization age of Mengya'a lead-zinc deposit in Tibet and its geological significance [J]. Geology and Mineral Resources of South China, 2010, (1):14-18(in Chinese with English abstract).
- [8] 赵振华.微量元素地球化学原理[M].北京:科学出版社,1997:56.  
Zhao Zhenhua. Trace Element Geochemical Principle [M]. Beijing: Science Press, 1997:56 (in Chinese).
- [9] 中国科学院地球化学研究所.高等地球化学[M].北京:科学出版社,2000:159.  
Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences. Higher Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000:159(in Chinese).
- [10] 范建国,倪培,苏文超,等.辽宁四道沟热液金矿床中石英的稀土元素的特征及意义[J].岩石学报,2000,16(4):587-590.  
Fan Jianguo, Ni Pei, Su Wenchao, et al. Characteristics and significance of rare earth elements in quartz of Sidaogou hydrothermal gold deposit, Liaoning [J]. Acta Petrologica Sinica, 2000, 16 (4):587-590 (in Chinese with English abstract).
- [11] 毛光周,华仁民,高剑峰,等.江西金山含金黄铁矿的稀土元素赋存状态研究[J].矿物学报,2006,26(4):409-417.  
Mao Guangzhou, Hua Renmin, Gao Jianfeng, et al. Existence of REE in different phase of gold-bearing pyrite in the Jinshan gold deposit, Jiangxi Province [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2006, 26 (4): 409-417 (in Chinese with English abstract).
- [12] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Crystallographica, 1976, 32(5):751-767.



- [13] 韩吟文, 马振东, 张宏飞, 等. 地球化学[M]. 北京:地质出版社, 2003.:62-66.  
Han Yinwen, Ma Zhendong, Zhang Hongfei, et al. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003:62 -66 (in Chinese).
- [14] 王书来, 王京彬, 彭省临, 等. 新疆可可塔勒铅锌矿成矿流体稀土元素地球化学特征[J]. 中国地质, 2004, 31(3):308-313.  
Wang Shulai, Wang Jingbin, Peng Shenglin, et al. REE geochemistry of ore fluids in the Koktag lead-zinc deposit, Xinjiang [J]. 2004, 31 (3):308-313 (in Chinese with English abstract).
- [15] 曾荣, 薛春纪, 刘淑文, 等. 云南金顶铅锌矿床成矿流体与流体稀土元素研究[J]. 地质与勘探, 2007, 43(2):55-60.  
Zeng Rong, Xue Chunji, Liu Shuwen, et al. REE of fluid inclusion and ore-forming fluids in the giant Jinding Pb-Zn deposit, Yunnan [J]. Geology and Prospecting, 2007, 43 (2):55-60 (in Chinese with English abstract).
- [16] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth element: meteorite studies [C]//Henderson P (ed.). Rare Earth Element Geochemistry:Development in Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 1984:63-107.
- [17] Sverjensky D A. Europium redox equilibria in aqueous solution[J]. Earth Planet Sci. Letter, 1984, 67(1):70-78.
- [18] Michael Bau. REE mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. Chemical Geology, 1991, 93:219-230.
- [19] 顾雪祥, 刘建明, Oskar Schulz, 等. 湖南沃溪金-锑-钨矿床成因的稀土元素地球化学证据[J]. 地球化学, 2005, 34(5):428-437.  
Gu Xuexiang, Liu Jianming, Oskar Schulz et al. REE geochemical evidence for the genesis of the Woxi Au-Sb-W deposit, Hunan Province [J]. Geochimica, 2005, 34 (5): 428-437 (in Chinese with English abstract).
- [20] 程顺波. 西藏蒙亚啊层状夕卡岩铅锌矿床地质特征及成因探讨[D]. 中国地质大学(武汉)硕士学位论文, 2008.  
Cheng Shunbo. Geological Characteristics and Genesis of Mengya'a Layered Skarn Lead-zinc Deposit in Tibet [D]. Master Degree Thesis of China University of Geosciences (Wuhan), 2008 (in Chinese with English abstract).
- [21] Michard A. Rare earth elements systematic in hydrothermal fluid[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, 53:745-750.
- [22] Hopf S. Behavior of rare earth element in geothermal systems of New Zealand [J]. Journal of Geochemical Exploration, 1993, 47: 333-357.
- [23] 庞奖励, 孙根年. 陕西煎茶岭矿床的稀土元素地球化学行为[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4):359-363.  
Pang Jiangli, Sun Gennian. Geochemical behaviour of rare earth elements in Jianchaling deposit, Shaanxi Province [J]. Journal of the Chinese Rare Earths Society, 1999, 17 (4):359-363 (in Chinese with English abstract).
- [24] 王中刚, 于学元, 赵振华, 等. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社, 1989:467.  
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua, et al. Geochemistry of Rare Earth Elements [M]. Beijing:Science Press, 1989:467 (in Chinese).
- [25] 包志伟, 赵振华. 东坪金矿床成矿过程中稀土元素活性[J]. 地球化学, 1998, 27(1):81-88.  
Bao Zhiwei, Zhao Zhenhua. Rare-earth element mobility during ore-forming process of Dongping gold deposit [J]. Geochimica, 1998, 27 (1):81-88(in Chinese with English abstract).
- [26] 苏文超, 漆亮, 胡瑞忠, 等. 流体包裹体中稀土元素的 ICP-MS 分析研究[J]. 科学通报, 1998, 43(10):1094-1098.  
Su Wenchao, Qi Liang, Hu Ruizhong, et al. Determination of the rare earth elements in Fluid inclusions by ICP-MS [J]. Chinese Science Bulletin, 1998, 43 (10):1094-1098 (in Chinese).

## A study of metallic sulfides, quartz REE composition characteristics and genesis of the Mengya' a lead-zinc deposit

WANG Li-qiang<sup>1</sup>, CHENG Wen-bin<sup>2</sup>, LUO Mao-cheng<sup>2</sup>, XIANG Hao-yu<sup>3</sup>

(1. *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China*; 2. *School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*; 3. *Sichuan Institute of Nuclear Geology, Chengdu 610061, Sichuan, China*)

**Abstract:** No research results of RRE geochemistry have so far been reported since the discovery of the Mengya' a Pb-Zn deposit. In this paper, the REE compositions of metallic sulfides and hydrothermal quartz from this ore deposit were determined by ICP-MS. Studies show that pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite and galena are somewhat different in REE amount, but they all have the distribution patterns of rightly-oblique LREE enrichment type. According to the Eu anomaly, these metallic sulfides can be divided into 3 groups, and the Eu anomalies are mainly caused by the transformation of physical and chemical environment in the ore-forming process and the mass crystallization of calcite. There also are differences of REE amount in 4 quartz samples due to their difference in crystallization time and temperature, and their distribution patterns are also of the rightly-oblique LREE enrichment type. Meanwhile, the quartzes formed at different stages have their strong positive or negative Eu anomalies separately, which is attributed to the addition of later meteoric water and the formation of lots of calcites.

**Key words:** rare earth element; metallic sulfides; hydrothermal quartz; Eu anomaly; Mengya' a

---

**About the first author:** WANG Li-qiang, male, born in 1984, doctor candidate, engages in the study of mineral deposits and geochemistry; E-mail: wlq060301@163.com.