

滇中九龙方解石矿床成因

——来自方解石矿物化学、流体包裹体、C-O 同位素组成和 U-Pb 年代学的证据

周红琳, 魏爱英, 王 维, 张佳慧, 薛传东

(昆明理工大学 地球科学系, 云南 昆明 650093)

摘要: 九龙方解石矿床位于扬子地台西南缘滇中古生代盆地北西部, 是滇中地区迄今发现的唯一一个大型巨晶方解石矿床, 其成因目前尚不明确。本文选取由矿体内至围岩依次出现的巨晶方解石矿石、白云石化带以及近矿灰岩中的团块状方解石为对象, 在地质调查、岩相学观测的基础上, 分别对不同分带的方解石及围岩进行了矿物化学、C-O 同位素组成及流体包裹体分析, 并开展了矿石方解石 U-Pb 定年。结果显示, 九龙方解石矿床主要矿体顺层产出, 部分以大脉状赋存于顺层及高角度切层的断裂带中, 下二叠统茅口组(P_1m)中上部层位灰岩是主要赋矿围岩, NE-SW 向文林复向斜两翼及次级的“穹-盆”构造过渡部位是有利的赋矿部位, 热液交代充填成矿、构造控矿特点突出, 属后生低温热液型矿床; 成矿流体为 Cl-Na·Ca 型盆地卤水, 成矿物质主要源自赋矿围岩和下伏地层的循环作用, 并存在深部岩浆热液的贡献; 温度变化小、成核速率缓慢、结晶时间长是巨晶方解石大规模成矿的主要机制; 其成矿时代为 36.0 ± 4.0 Ma (始-渐新世)。因而, 九龙方解石矿床的成矿是喜马拉雅期区域性盆地流体活动的产物, 代表了新生代印度-欧亚大陆碰撞造山作用在滇中古生代盆地的远程响应。

关键词: 矿物化学; C-O 同位素组成; 方解石 U-Pb 定年; 后生热液成因; 九龙方解石矿床; 滇中古生代盆地

中图分类号: P578.6¹; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)06-1431-17

Genesis of the Jiulong calcite deposit in Central Yunnan Province, SW China: Evidence from mineral chemistry, fluid inclusions, C-O isotopic composition and U-Pb geochronology

ZHOU Hong-lin, WEI Ai-ying, WANG Wei, ZHANG Jia-hui and XUE Chuan-dong

(Department of Earth Sciences, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The large Jiulong calcite deposit, located at the northwest part of Central Yunnan Paleozoic Basin in southwest margin of the Yangtze platform, is the only giant crystal calcite deposit discovered so far in central Yunnan Province, SW China. The ore genesis is still unclear. In this paper, based on geological investigation and petrographic observation, the giant crystal calcite ore zone, dolomitic rock zone, and mottled calcilization rock zone are selected to carry out mineral chemistry, C-O isotopic composition and fluid inclusion analysis of different types of calcites and ore-hosting rocks, and calcite U-Pb dating. The results show that the proved orebodies are mainly

收稿日期: 2024-06-24; 接受日期: 2024-10-21; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究(2021QZKK0301); 国家自然科学基金项目(42003036, 42163007, 41373049); 云南省新一轮找矿行动暨地勘基金项目(Y202405)

作者简介: 周红琳(1998-), 女, 博士研究生, 矿产普查与勘探方向, E-mail: 13529344880@163.com; 通讯作者: 薛传东(1971-), 男, 教授, 从事矿床地质及区域成矿学的教学与研究, E-mail: xuechuandong@kust.edu.cn。

hosted along the beddings of the hosting limestones in the stratiform shape, and others exist in the bedding horizons and steeply dipping fault fracture zones in the form of large vein types. Both limbs of the NE-SW-extending Wenlin syncline and the transitional segments of the secondary “dome-and-basin” structure are favorable ore-depositional areas. And the middle and upper successions of the Lower Permian Maokou Formation (P_1m) limestone are the main ore-hosting rocks. The Jiulong calcite deposit is of low-temperature epigenetic origin deposit with prominent features of hydrothermal fluid replacement and filling and ore-structure controlling. The ore-forming fluid is featured by the Cl-Na·Ca type basin brine, and ore-formation materials and fluids are mainly originated from the cyclic interaction between the ore-hosting sediments and underlying basement sequences. There may be the addition of deep magmatic hydrothermal fluid. The small temperature variation, slow nucleation rate, and long-term crystallization process are the key mechanism of the ore-formation of giant crystal calcites. The metallogenic age of this deposit is 36.0 ± 4.0 Ma, that is the Eocene-Oligocene times. Therefore, the ore-formation of the Jiulong calcite deposit is the evolutionary product of the regional tectonic-controlling basin fluid during the Himalayan age, representing the remote response to the Cenozoic Indo-Eurasian collisional orogeny in the Central Yunnan Paleozoic Basin.

Key words: mineral chemistry; C-O isotopic composition; calcite U-Pb dating; epigenetic origin; Jiulong calcite deposit; Central Yunnan Paleozoic Basin

Fund support: The Second Tibetan Scientific Expedition and Research Program (2021QZKK0301); National Natural Science Foundation of China (42003036, 42163007, 41373049); New Round of Mineral Prospecting Action and Geological Exploration Fund Project of Yunnan Province (Y202405)

方解石是一种重要的功能性非金属材料,常作为优良的填充剂和改性剂被广泛应用于塑料、造纸、涂料、橡胶等化工建材领域(张良旭等, 1984)。在全球范围内,方解石是多种热液矿床(如 MVT Pb-Zn 矿、卡林型 Au 矿、岩浆热液有关的 Cu 多金属矿床等)的主要伴生(脉石)矿物,少量形成独立矿床。独立方解石矿床据其产出特征和赋存条件不同可分为 3 类: 风化淋滤型、接触变质型和低温热液型矿床(肖承煌, 1995; 王景腾等, 2009)。碳酸盐岩容矿的金属或非金属矿床的源-运-储过程一直是研究热点(许鹏等, 2015; Liu *et al.*, 2020; 李荣西等, 2021), 如 MVT 铅锌矿床容矿白云岩或灰岩均可能经历了准同生期白云石化、埋藏期白云石化及构造热液期白云石化的作用过程(Anderson, 1973; Sverjendky, 1981; 谭茂等, 2022; 韩润生等, 2023; 唐波浪等, 2023)。在方解石矿床中,通常也发育多种成因的碳酸盐矿物,包括埋藏期白云石、构造热液白云石等(张乃婷等, 2022; 潘威武等, 2023; 张辉, 2023)。因而,识别和区分与方解石成矿有关和无关的碳酸盐矿物,查明其与成矿相关碳酸盐矿物的地质和地球化学特征,是准确揭示矿床成因的关键。

滇中古生代盆地内鲜有大型方解石矿床的产出,但近期在盆地北部的禄劝西北部实施的勘查工作中新发现了九龙大型巨晶方解石矿床,控制矿石

资源储量达 500 万 t,且仍有较大的找矿潜力。地质调查和工程揭露显示,富厚方解石矿体集中分布,已控制的 6 个主矿体赋矿围岩均为下二叠统茅口组(P_1m)灰岩,局部发育白云岩透镜体和方解石化团(斑)块及细脉,地层和断裂联合控矿特征明显。但是,限于当前矿床勘查开发程度低,对其成矿流体演化与矿床成因分析较为缺乏,矿床形成机制和成矿规律不清。为此,本文对区内主要矿体及其围岩开展系统的地质调查和岩相学观测,对比分析矿体不同部位方解石及其围岩的微量元素、C-O 同位素及成矿流体组成特征,查明与成矿相关碳酸盐岩的地质和地球化学特征及其成矿物质来源,通过方解石 U-Pb 定年确定其成矿时代,进而探讨矿床成因。

1 地质背景与矿床特征

1.1 地质概况

禄劝九龙方解石矿床位于扬子地台西缘滇中古生代盆地的西北部,区域地层从新元古界震旦系至二叠系均有出露(图 1)。滇中盆地自西向东发育近 SN 向展布的绿汁江断裂带、普渡河断裂带、小江西支及东支断裂,九龙矿区西侧即紧邻普渡河断裂(图 1a)。这些断裂均发育大型脆性挤压破碎带,尤其在新生代印度-欧亚大陆碰撞造山背景下发生强烈活

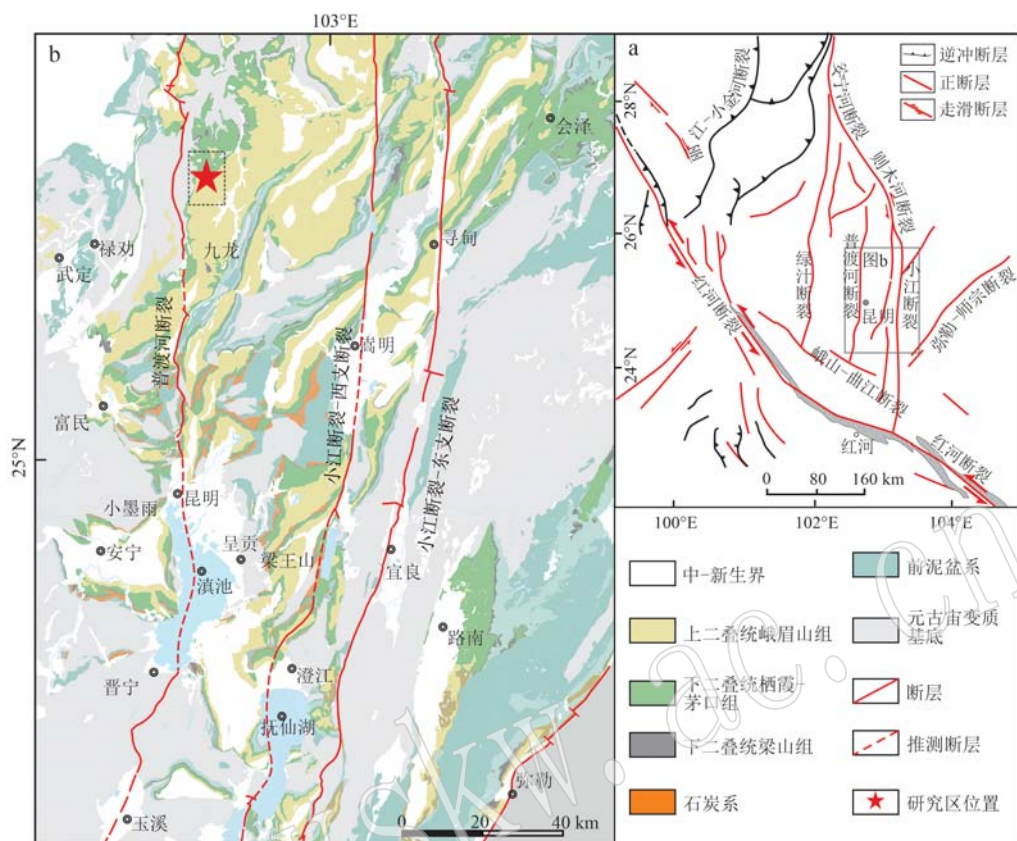


图1 滇中区域地质图(据云南省地质矿产局区域地质调查队, 1971^①, 1973^②, 1975^③, 1980^④修绘)

Fig. 1 Regional geological map of Central Yunnan Province, SW China (modified by the Regional Geological Survey Team of Yunnan Bureau of Geological and Mineral Resources, 1971^①, 1973^②, 1975^③, 1980^④)

动,表现为褶皱与逆冲-走滑断层构造组合,造成前新生代地层的大规模错移(陈良忠等, 1991; 陈吉琛等, 1992),断裂带内常形成强挤压区和拉张区的差异性变形特点。

九龙矿区出露地层自下而上依次为下二叠统梁山组(P_1l)暗红-浅绿色局部紫红色薄-中层状粉-细砂岩夹铁铝质泥岩及杂砂岩透镜体和薄煤层,栖霞组(P_1q)灰-浅灰色中-厚层状中粗晶白云岩夹泥-粉晶生物碎屑灰岩,茅口组(P_1m)灰白-浅灰色厚层-块状生物碎屑灰岩夹白云岩透镜体,以及上二叠统峨眉山组(P_2e)灰绿-墨绿色气孔状、杏仁状及致密块状玄武岩夹凝灰岩(图2)。其中, P_1l 呈假整合上覆于石炭系台地相碳酸盐岩之上,厚度一般变化于

20~70 m 之间,在九龙矿区一带出露厚度>180 m (张佳慧等, 2024);二叠纪末期大规模的基性岩浆喷溢活动在本区表现明显,形成多旋回巨厚的 P_2e 玄武岩,与下伏 P_1m 呈喷发不整合接触,而 P_1m 中-上部的灰岩、白云岩是方解石矿体的主要赋存层位。

矿区构造主要有 NNW 向文林复式向斜、NNW 向文林-九龙山逆断层(F_1 ,断距 100~200 m)和 NEE 向三哨-万民福逆断层(F_2 ,断距 400~500 m),均显示多期活动特点。其中,文林复式向斜属区域性石牛山复向斜的一部分,在九龙矿区内表现为多组近 SN 向次级褶皱和“穹-盆”构造,具叠加变形特点。区内方解石矿体主要沿文林复式向斜近核部的两翼产出,显示出呈 NE-SW 向带状集中展布的特点(图2)。

① 云南省地质矿产局区域地质调查队. 1971. 1:20 万昆明幅区域地质图. 昆明: 云南省地质矿产局.

② 云南省地质矿产局区域地质调查队. 1973. 1:20 万武定幅、宜良幅、玉溪幅区域地质图. 昆明: 云南省地质矿产局.

③ 云南省地质矿产局区域地质调查队. 1975. 1:20 万弥勒幅区域地质图. 昆明: 云南省地质矿产局.

④ 云南省地质矿产局区域地质调查队. 1980. 1:20 万曲靖幅区域地质调查图. 昆明: 云南省地质矿产局.

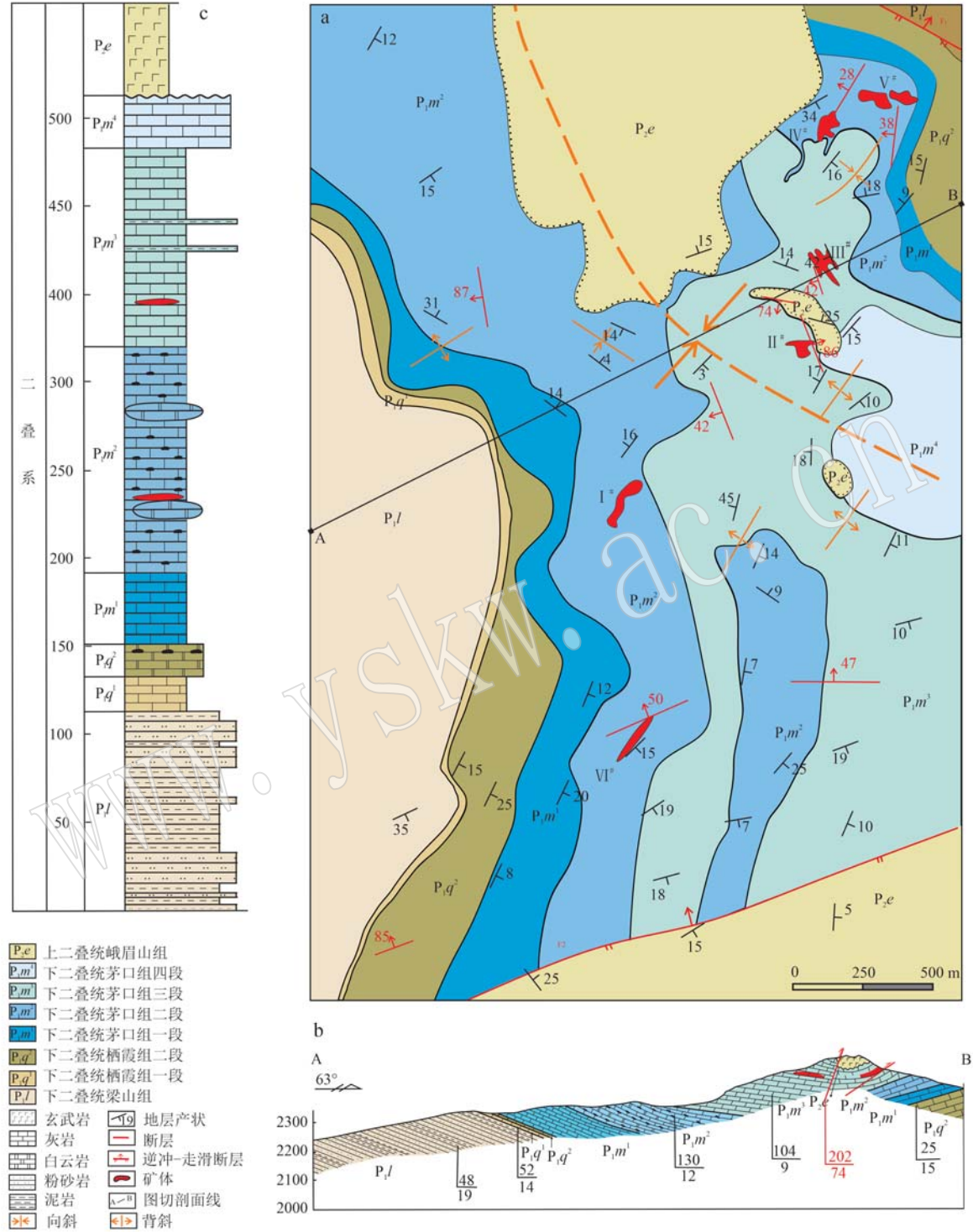


图 2 九龙巨晶方解石矿区地质图(本次实测)

Fig. 2 Geological map of the Jiulong calcite ore field in Central Yunnan Province, SW China (this study)

1.2 矿体地质特征

矿区已揭露控制的方解石矿体产于文林向斜南倾末端的次级褶皱核部或翼部,并被 F_1 、 F_2 逆断层所夹持,自南向北依次为 VI[#]、I[#]、II[#]、III[#]、IV[#]、V[#]

共 6 个主矿体。其中, I[#]、IV[#]、V[#]、VI[#] 矿体均呈厚大的顺层产出,产状与地层基本一致; II[#]、III[#] 矿体则兼具似层状及大脉状产出特点,分别沿陡倾斜断层破碎带和层间滑脱带产出。这些矿体均赋存在逆

断层上盘的茅口组二、三段(P_1m_2 、 P_1m_3)灰岩、白云岩中,表现层控型后生热液充填成矿特征。同时,这些方解石矿体具有成矿后被破坏的特点,常被次级断层切错。其中,Ⅰ[#]、Ⅲ[#]、Ⅳ[#]矿体局部发育强劈理带,成矿后构造破矿特点尤为明显。矿石具粗-巨晶粒状结构,块状、脉状、角砾状及斑马状构造。矿体中,巨晶块状矿石由大量巨晶方解石(>5 cm)构成,成分、结构很均一,约占矿石总量的85%;而粗晶块状矿石由粗晶方解石(0.5~5 cm)构成,成分、结构较为均一,约占矿石总量的15%。

九龙方解石矿床矿体产出特征显示,大脉状方解石穿切灰岩及白云岩(图3c)。矿体与围岩接触

面处可见较多方解石与热液白云石互层的斑马状构造(图3a、3b),方解石呈均匀脉状分布在白云岩中,局部形成团块状方解石,伴有米黄色蚀变晕,灰岩中则较为少见(图3b)。宏微观特点均显示斑马状构造与方解石成矿密切相关。据穿切关系显示,热液白云石化作用稍早于主成矿期沉淀的方解石(Cal_1)。在远离方解石矿体的外围豹斑灰岩中,零星发育团块(斑)状中晶方解石(Cal_2 ;图3d),而方解石与围岩之间无明显蚀变,应是埋藏过程中热液溶解围岩重结晶的产物。相比于豹斑灰岩中的方解石(Cal_2),矿体中的方解石(Cal_1)围岩蚀变更强烈,矿物颗粒更粗大,是大规模热液成矿的产物。

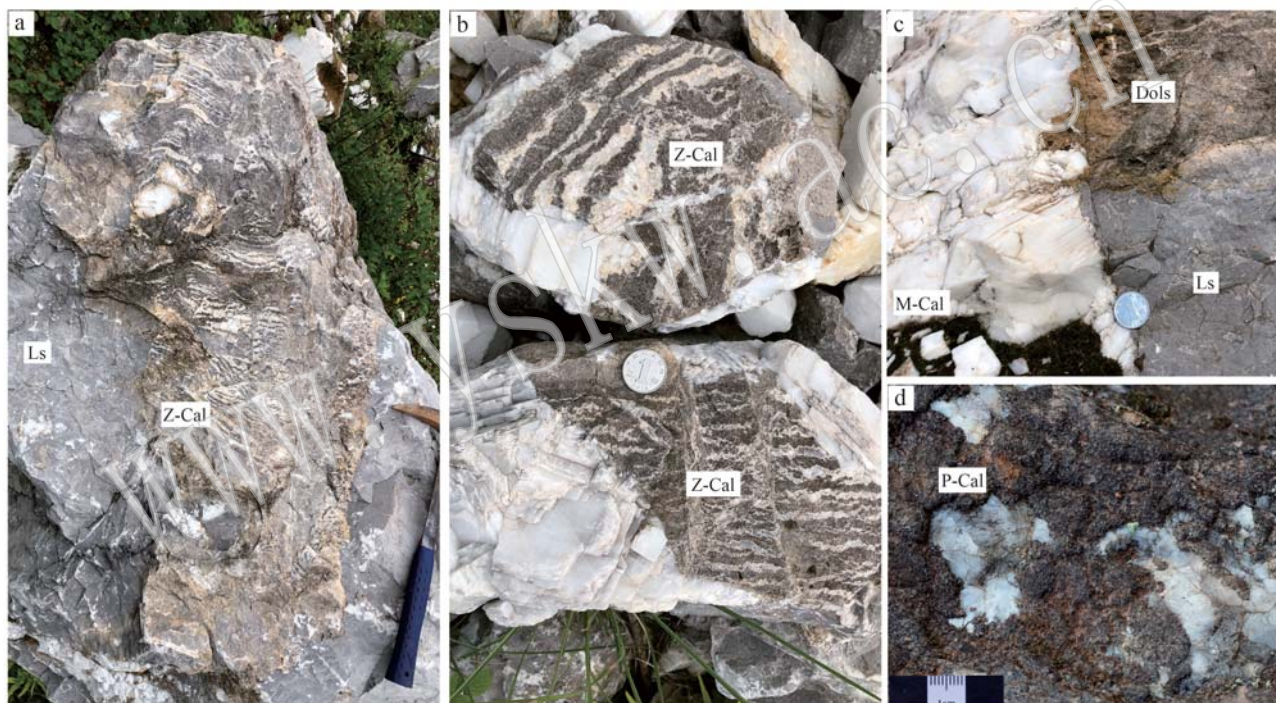


图3 九龙方解石矿床矿体产出特征

Fig. 3 Output characteristics of the ore bodies in the Jiulong calcite deposit

a—斑马状构造方解石多发育于白云岩中; b—斑马状构造伴有米黄色蚀变; c—方解石矿体穿切白云岩及灰岩; d—豹斑灰岩中的方解石团块; Dols—白云岩; Ls—灰岩; M-Cal—块状方解石; P-Cal—斑块状方解石; Z-Cal—斑马状方解石

a—zebra-like structural calcite is mostly developed in dolomite; b—zebra-like structure with beige alteration; c—calcite ore bodies cuts through dolomite and limestone; d—calcite clumps in leopard limestone; Dols—dolomite; Ls—limestone; M-Cal—massive calcite; P-Cal—plaque calcite; Z-Cal—zebra calcite

1.3 矿化分带及其岩相学特征

根据矿体中方解石的颜色、形态、结构差异,识别出3类方解石与围岩的接触关系。

(1) 方解石矿体与围岩之间存在鞍状白云石:矿体边部见灰色中粗晶白云岩含方解石团块,并有米黄色蚀变晕(图4a、4c)。镜下观察显示,白云石

晶体大小“双众数”分布特征,即晶体大小、结晶自形程度(形态)不同的两类,并具有不同孔隙类型和孔隙内部连通程度,经茜素红染色可清晰区分其与方解石的不同。图4b显示,靠近方解石一侧的热液白云石(Dol_2)呈平直晶面自形晶,晶体间被方解石充填。当赋矿围岩为白云岩时,蚀变围岩中的矿物粒

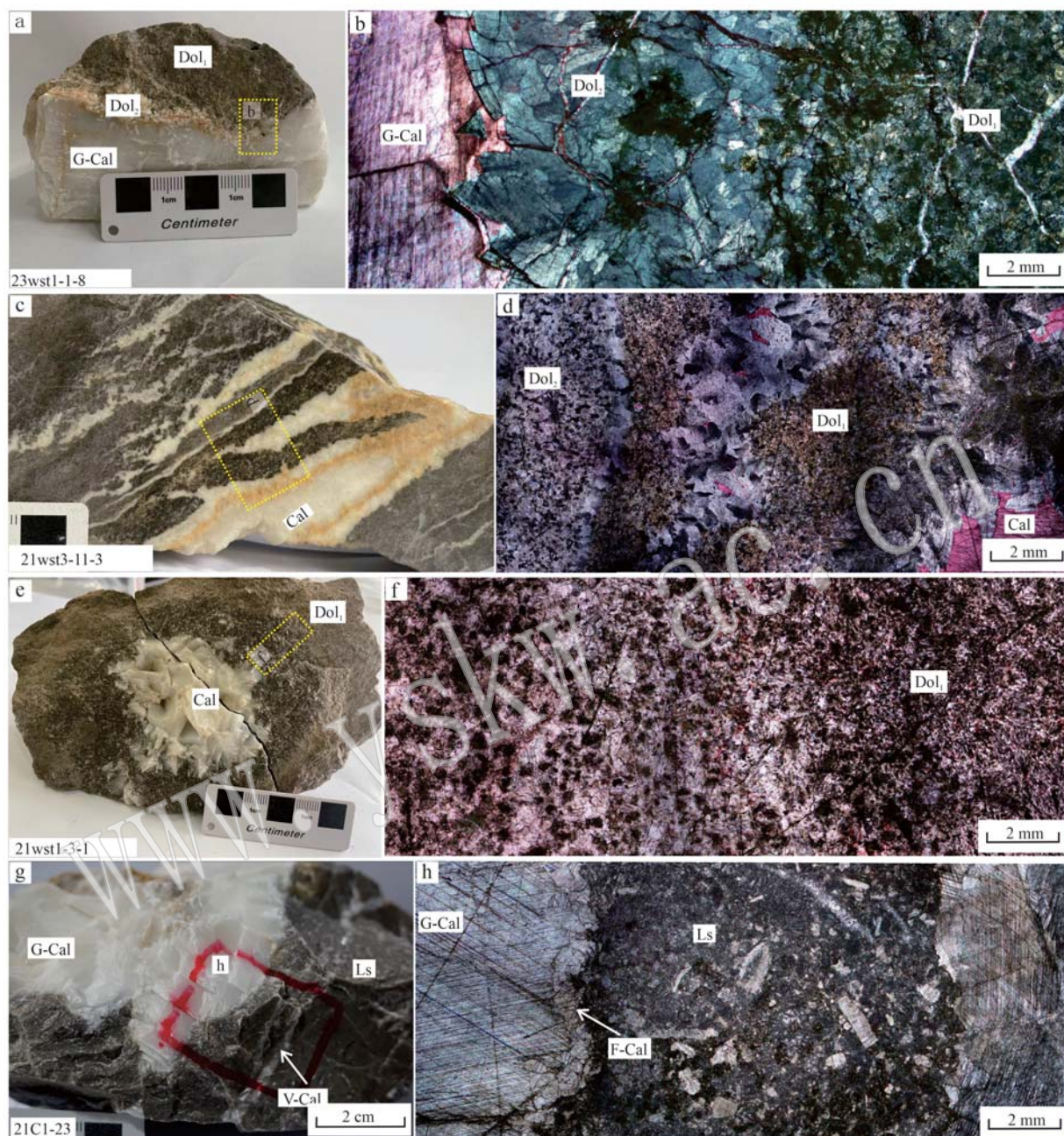


图4 方解石与围岩接触关系图

Fig. 4 Contact relation between the calcite and hosting rock

a,b—巨晶方解石与白云石接触形成的米黄色蚀变晕, b 为正交偏光; c,d—巨晶方解石穿切白云石形成米黄色蚀变晕, d 为正交偏光; e,f—巨晶方解石晶洞边部具白云石重结晶晕, f 为单偏光; g,h—巨晶方解石与围岩呈突变接触, 边界处具薄的细晶方解石交代边, h 为单偏光; Cal—方解石; Dol₁—埋藏白云石; Dol₂—与方解石同期的热液(鞍状)白云石; F-Cal—细晶方解石; G-Cal—巨晶方解石; Ls—灰岩; V-Cal—方解石脉

a, b—cream-yellow altered halo formed by contact between megacrystalline calcite and dolomite, b is in a cross-polarized light; c, d—giant crystal calcite cuts through dolomite to form a beige altered halo, d is in a cross-polarized light; e, f—megacrystalline calcite has a dolomite recrystallization halo at the edge of the geode, f is in a plane-polarized light; g, h—macrocrystalline calcite is in abrupt contact with the surrounding rock, and there is a thin metasomatism edge of fine crystalline calcite at the boundary, h is in a plane-polarized light; Cal—calcite; Dol₁—pre-ore buried dolomite;

Dol₂—hydrothermal (saddle) dolomite contemporaneous with metallogenetic calcite; F-Cal—fine crystalline calcite; G-Cal—giant crystal calcite; Ls—limestone; V-Cal—vein type calcite

径均有明显增大,是热液重结晶的结果(图4d),且直接受热液影响白云石的粒径粗大,一般为250 μm (图5),晶体较大、晶面平直的自形晶的晶间孔和渗透率有明显提高。晶粒大小统计结果(图5)显示,白云石粒径与矿体距离成反比。与方解石矿体紧密接触的粗晶鞍状白云石晶体,具有平直晶面半自形和弯曲晶面他形结构,并显示出高温再生长的特点(部分过度生长的晶体开始显示弯曲晶面)。这反映了晶体的快速结晶和附着结晶生长的特点,晶格缺陷多,并呈现一定的波状消光。

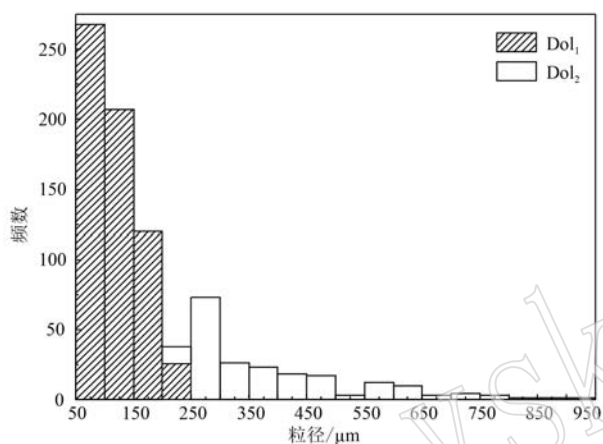


图5 白云石粒径统计图

Fig. 5 Statistical diagram of dolomite particle size
Dol₁—早期埋藏白云石; Dol₂—与方解石同期的热液(鞍状)白云石
Dol₁—pre-ore buried dolomite; Dol₂—hydrothermal (saddle) dolomite contemporaneous with metallogenic calcite

(2) 方解石矿体与白云岩围岩之间存在白云石重结晶晕: 此类方解石呈团块状分布在粗晶白云岩中(图4e、4f), 主体为浅灰色, 靠近方解石的蚀变围岩呈深灰色, 蚀变白云岩颗粒均匀且呈砂糖状, 白云石晶粒大小也显示出“双众数”分布特征(图4f、图5)。并多见白云石边部被染红, 表明其已蚀变成方解石, 且从颗粒边部向中心具有去白云石化作用记录, 白云石边缘溶解而被方解石交代, 反映了近矿围岩蚀变发生了去白云石化作用, 流体作用过程中白云石失去Mg。

(3) 巨晶方解石矿体与灰岩突变接触: 在矿体中大部分区域存在巨晶方解石与灰岩的突变接触, 即没有明显蚀变现象(图4g)。镜下观察可知, 在巨晶方解石与灰岩之间存在细晶方解石环带。方解石环带晶粒为斑块状(镶嵌状)(图4h), 没有颗粒的优

选方向, 晶粒大小主要集在0.3~0.42 mm, 通常表现为清楚的晶体边界, 为他形、半自形晶体组构。

方解石环带是典型的大气(大气潜流带和滞留带)和埋藏环境的产物; 较少是在海相或礁相环境, 在文石胶结或颗粒溶解作用后沉淀而成, 或是晚期胶结物充填残余孔隙的产物, 斑块状胶结物还可在胶结物形成后重结晶产生。

2 研究方法

本次采集样品集中分布在I#矿体及围岩中, 其位置及其特征见表1。根据矿石与围岩的3种接触类型分别取样, 即鞍形白云石蚀变晕、白云石重结晶晕、巨晶方解石与围岩突变接触, 并进一步将样品分为5类: 矿体中部方解石(Cal₁)、矿体外围豹斑灰岩中团块状方解石(Cal₂)、鞍状白云石(Dol₂)、埋藏白云岩(由Dol₁组成)和灰岩(LS)。将所挑选样品碎样至40目, 然后在双目镜下挑选较纯的矿物及围岩样品, 保证样品纯度>99%; 然后将其研磨至200目, 最后将样品送至实验室进行测试。

微量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, 采用的仪器设备及型号为电感耦合等离子体质谱仪PlasmaQuant MS Elite, 分析精度为 $\pm 0.2\%$, 测试温度为20℃, 相对湿度为50%。

C-O同位素在昆明理工大学分析测试中心同位

表1 分析样品基本特征简表

Table 1 Brief table of basic characteristics of the analysis samples

样号	类型	位置	产出特征
21C1-3	方解石 (Cal ₁)	矿体 中部	块状巨晶方解石
21C1-11			块状巨晶方解石
21C1-17			块状巨晶方解石
21WST1-1-2	方解石 (Cal ₂)	矿体 外围	灰岩角砾间方解石
23WST1-3-1			豹斑灰岩中方解石
21WST1-14-5			豹斑灰岩中方解石
21WST3-11-3			豹斑灰岩中方解石
21WST3-11-1	鞍状白云 石(Dol ₂)	矿体 边部	条带状粗晶白云石
21WST1-1-3			团块状白云石
21WST1-1-2	埋藏白云 岩(主要由 Dol ₁ 组成)	矿体 边部	厚层-块状细-中晶白云岩
21WST1-3-2			厚层-块状细-中晶白云岩
21WST3-11-2			厚层-块状细-中晶白云岩
PBR1-3	灰岩 (LS)	矿体 围岩	厚层-块状泥晶灰岩
PBR1-4			厚层-块状细-中晶灰岩
PBR1-8			厚层-块状细-中晶灰岩
PBR1-14			厚层-块状中晶灰岩

素实验室完成,采用 MAT-253 质谱仪完成测试。分析采用 GasBench II 连续流法,称量约 100 μg 碳酸盐样品加入无水磷酸,置于 72 $^{\circ}\text{C}$ 加热盘中充分反应并平衡,收集生成的 CO_2 气体于质谱仪中分析。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 $\pm 0.1\text{‰}$ 。 $\delta^{18}\text{O}$ 采用公式 $\delta^{18}\text{O} = 1.039 \delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}} + 30.91$ 计算 (Coplen *et al.*, 1983)。

流体包裹体分析在昆明理工大学分析测试中心流体包裹体实验室完成,采用设备为 Linkam THMSG-600 冷热台测得的均一温度和冰点温度,控制温度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,测温范围为 $-196 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 。再根据 Hall (1988) 提出的公式,换算出流体的盐度、密度、压力 (成矿深度) 及 pH 值等。

LA-ICP-MS 原位方解石 U-Pb 定年分析在四川创源微谱科技有限公司完成。方解石成矿流体为一期流体,故本文采用 I $^{\#}$ 矿体中部巨晶方解石进行 U-Pb 定年。分析过程中,激光工作参数一般为频率 10 Hz,能量密度 5 J/ cm^2 ,束斑 100 μm 。在测试之前用 NIST 612 对 ICP-MS 性能进行优化,使仪器达到最佳的灵敏度及尽可能小的氧化物产率 ($\text{ThO}/\text{Th} < 1\%$) 和低的背景值。本次实验采用 AHX-1d 为主标,LD-5 和 Duff Brown Tank 作为联合质控样参与分析。方解石 U-Pb 年龄谱和图利用美国伯克利地质年代学中心开发的 Isoplot v. 3.75 软件绘制。

3 分析结果

3.1 微量和稀土元素组成特征

方解石矿体与围岩的微量元素含量都较低,分析结果显示 (图 6a、6b,表 2),5 种不同样品具有相似的微量元素含量变化特点,均显示出 U、La、Sr、Sm、Y 富集,Nb、Ce、Pr、Zr、Eu 亏损,矿体中部方解石 (Cal_1) 与团块状方解石 (Cal_2) 相比,明显亏损 Zn、Pb,富集 Hf。作为围岩的鞍状白云石 (Dol_2)、埋藏白云岩 (主要由 Dol_1 组成) 和灰岩都表现出极为相似的微量元素变化特征,即都亏损 Th、Nb、Ce、Pr、Hf,富集 U、La、Pb、Sr、Y (图 6b)。

5 类样品的稀土元素配分模式曲线总体有所差别 (图 7)。 Cal_1 稀土元素总量高于 Cal_2 及围岩,围岩中灰岩的稀土元素含量最低。北美页岩标准化后, Cal_1 配分曲线略微右倾,轻稀土元素略微富集,且具有一定的 Eu、Ho 富集,Ce 亏损。 Cal_2 的稀土元素含量变化较大,配分曲线左倾,重稀土元素富集,且具有一定的 Eu、Ho 富集,相对较强的 Ce 亏损。 Dol_2 稀土元素变化范围较窄,具有明显的 Ce 亏损。 Dol_1 稀土元素变化范围较大,具有明显的 Ce 亏损。灰岩稀土元素配分曲线左倾,重稀土元素相对富集,具有明显的 Gd 富集和 Ce 亏损。

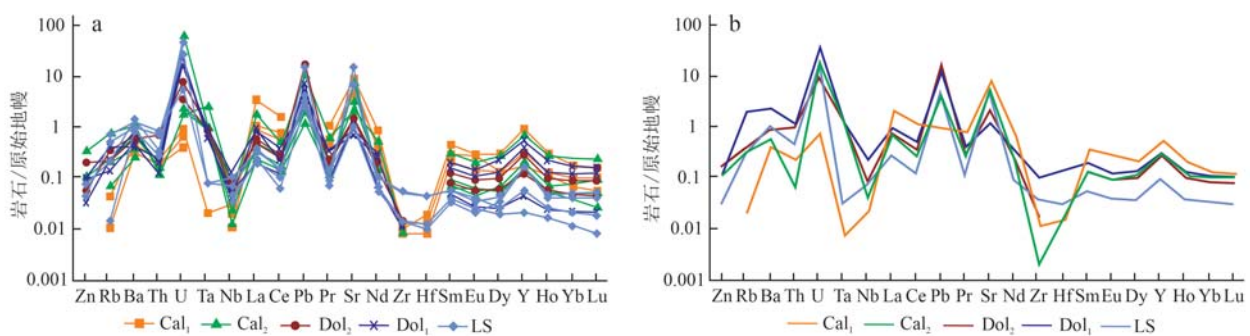


图 6 方解石矿体-围岩微量元素对比折线图 (原始地幔标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 The trace elemental comparisons of the calcite orebodies and ore-hosting rocks (the primitive mantle standardized values are from Sun and McDonough, 1989)

a—矿体中部方解石 (Cal_1)、团块状方解石 (Cal_2)、与矿体接触的鞍状白云石 (Dol_2)、埋藏白云岩 (主要 Dol_1 组成)、灰岩 (LS) 微量元素蛛网图; b—方解石矿体-围岩微量元素平均值对比图

a—line chart of trace elements of calcite (Cal_1), block calcite (Cal_2), saddle dolomite (Dol_2), buried dolomite (the predominant is Dol_1) and limestone (LS) in the middle of the ore bodies; b—line chart for comparison of average values of trace elements in calcite orebodies and ore-hosting rocks

表 2 九龙方解石矿体和围岩微量元素分析结果
Table 2 Analysis of the trace elements of the calcite orebodies and ore-hosting rocks in Jiulong calcite deposit

样品类型	方解石 (Cal ₁)			方解石 (Cal ₂)					鞍状白云石 (Dol ₂)				埋藏白云岩 (主要由 Dol ₁ 组成)				灰岩 (LS)			
	21C1-3	21C1-11	21C1-17	21WST1-1-2	23WST1-3-1	21WST1-14-5	21WST3-11-3	21WST3-11-1	21WST1-1-3	21WST1-1-2	21WST1-3-2	21WST3-11-2	PBR1-3	PBR1-4	PBR1-8	PBR1-14				
样品																				
Zn	-	-	-	-	5.49	-	3.49	17.30	13.50	7.16	6.59	2.11	0.60	-	-	-	1.16			
Rb	0.01	-	0.03	0.38	0.16	0.05	0.31	0.50	0.19	0.38	0.12	0.20	0.20	0.41	0.01	0.12	0.12			
Ba	2.64	2.68	3.73	4.32	4.80	1.85	6.74	7.61	5.86	4.32	5.10	8.38	25.00	7.63	5.59	11.60	11.60			
Th	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	-	-	0.01	0.09	0.03	0.02	0.03	0.06	0.06	0.02	0.03	0.03			
U	0.01	0.02	0.02	0.92	1.42	0.06	0.12	0.04	0.27	0.92	0.94	0.63	1.06	0.09	0.54	0.98	0.98			
Ta	-	-	0.00	0.04	0.04	0.04	0.05	0.11	0.06	0.04	0.05	0.06	0.01	0.00	-	-	-			
Nb	0.02	0.01	0.03	0.05	0.05	0.01	0.05	0.05	0.08	0.05	0.04	0.13	0.08	0.09	0.03	0.04	0.04			
La	2.83	0.72	0.87	0.19	1.26	0.17	0.58	0.23	0.46	0.19	0.99	0.90	0.33	0.24	0.18	0.08	0.08			
Ce	3.42	1.17	1.65	0.30	0.89	0.26	0.70	0.32	0.61	0.30	0.56	1.04	0.47	0.31	0.14	0.06	0.06			
Pb	-	-	-	2.42	1.97	0.24	0.86	0.39	5.47	2.42	1.69	0.77	1.32	0.46	0.38	0.12	0.12			
Pr	0.36	0.14	0.19	0.03	0.18	0.03	0.09	0.04	0.07	0.03	0.14	0.13	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02			
Sr	226.0	180.0	114.0	37.50	48.30	169.0	47.10	177.0	44.30	37.50	30.10	22.60	53.20	101.0	18.90	79.60	79.60			
Nd	1.40	0.58	0.76	0.14	0.72	0.15	0.36	0.15	0.27	0.14	0.62	0.53	0.22	0.16	0.10	0.06	0.06			
Zr	0.14	0.11	0.18	0.15	0.10	-	0.00	-	0.20	0.15	-	0.16	0.60	0.79	0.24	0.40	0.40			
Hf	0.01	0.00	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01			
Sm	0.24	0.11	0.16	0.03	0.14	0.03	0.07	0.03	0.05	0.03	0.13	0.10	0.04	0.03	0.02	0.01	0.01			
Eu	0.06	0.03	0.06	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00			
Dy	0.27	0.12	0.12	0.02	0.21	0.05	0.09	0.04	0.06	0.02	0.24	0.14	0.06	0.03	0.04	0.01	0.01			
Y	4.99	1.70	0.93	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	1.02	0.33	0.84	0.08	0.08			
Ho	0.06	0.03	0.02	0.01	0.05	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00			
Yb	0.10	0.06	0.04	0.01	0.13	0.04	0.06	0.03	0.03	0.01	0.12	0.08	0.05	0.02	0.03	0.01	0.01			
Lu	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00			

注: -表示低于检测限。

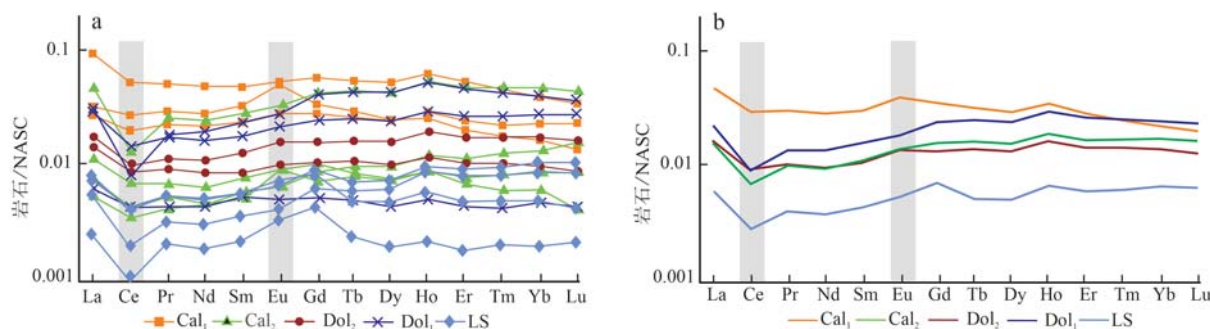


图7 矿体方解石与围岩稀土元素配分模式图(北美页岩标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 7 Rare earth element partition pattern diagrams of the calcite orebodies and ore-hosting rocks (the North American Shale standardized values are from Sun and McDonough, 1989)

a—矿体中部方解石(Cal_1)、块状方解石(Cal_2)、鞍状白云石(Dol_2)、埋藏白云岩(主要由 Dol_1 组成)和灰岩(Ls)稀土元素配分模式图;

b—方解石矿体-围岩稀土元素平均值配分模式图

a—rare earth element distribution pattern diagrams of the central calcite (Cal_1), massive calcite (Cal_2), saddle dolomite (Dol_2), buried dolomite (the predominant is Dol_1) and ore-hosted limestone (Ls); b—rare earth element average partition model diagrams of the calcite orebodies and ore-hosting rocks

3.2 C-O 同位素组成特征

九龙方解石矿体(Cal_1)样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化于 -2.25‰ ~ -0.77‰ 之间,平均值为 -1.4‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值变化于 6.77‰ ~ 8.53‰ ,平均值为 7.54‰ 。方解石(Cal_2)样品的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化于 -0.51‰ ~ 0.75‰ 之间,平均值为 0.01‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值变化于 11.54‰ ~ 15.64‰ 之间,平均值为 13.76‰ 。鞍状白云石(Dol_2)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化于 -3.37‰ ~ 2.07‰ 之间,

平均值为 -0.65‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值变化于 13.51‰ ~ 15.76‰ 之间,平均值为 14.64‰ 。埋藏白云岩(主要由 Dol_1 组成)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化于 0.09‰ ~ 0.75‰ 之间,平均值为 0.38‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值变化于 13.33‰ ~ 17.35‰ 之间,平均值为 15.44‰ 。灰岩(LS)的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值变化于 1.45‰ ~ 3.04‰ 之间,平均值为 2.03‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值变化于 15.02‰ ~ 15.81‰ 之间,平均值为 14.95‰ 。

3.3 方解石的流体包裹体特征

矿体方解石中流体包裹体为L+V型气液两相水溶液原生包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{V}_{\text{C}_2\text{O}}$),该类包裹体占包裹体总量的85%以上。其中,豹斑灰岩中方解石的流体包裹体尺寸大多介于 $2\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 之间,矿体中方解石中流体包裹体尺寸大小多介于 $6\sim 18\text{ }\mu\text{m}$ 之间。两类方解石流体包裹体的气相比比例介于5%~10%之间,包裹体的形态差别较小,主要有椭圆、长条状,成群或孤立分布(图8)。

方解石流体包裹体的均一温度为 $92.4\sim 109.3^\circ\text{C}$ (图9b),盐度(NaCl_{eq} , $w_{\text{B}}/\%$)在 $5.11\sim 17.08\%$ 之间。氧同位素反演热液流体温度($80\sim 130^\circ\text{C}$)(图9a)。 Cal_1 的温度峰值在 $95\sim 100^\circ\text{C}$ 之间。盐度峰值范围为 $10\sim 12\%$ (图9c), Cal_2 温度值分布平均,盐度峰值为 $8\sim 10\%$,两类方解石均一温度和盐度相差不大。

表3 九龙方解石矿体和围岩碳、氧同位素组成 ‰

Table 3 Carbon and oxygen isotope composition of Jiulong calcite orebodies and ore-hosting rocks

样品	样品类型	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
21C1-3	方解石(Cal_1)	-1.18	-23.37	6.77
21C1-11		-0.77	-22.81	7.34
21C1-17		-2.25	-21.66	8.53
21WST1-1-2	方解石(Cal_2)	0.09	-17.01	13.33
23WST1-3-1		-0.31	-15.85	14.52
21WST1-14-5		-0.51	-18.75	11.54
21WST3-11-3	鞍状白云石(Dol_2)	0.75	-14.76	15.64
21WST3-11-1		-3.37	-16.83	13.51
21WST1-1-3		15.76	2.07	-14.64
21WST1-1-2	埋藏白云岩(主要由 Dol_1 组成)	0.09	-17.01	13.33
21WST1-3-2		17.35	0.31	-13.1
21WST3-11-2		15.64	0.75	-14.76
PBR1-3	灰岩(LS)	3.04	-15.36	15.02
PBR1-4		1.74	-14.6	15.81
PBR1-8		1.45	-15.23	15.16
PBR1-14		1.87	-16.54	13.81

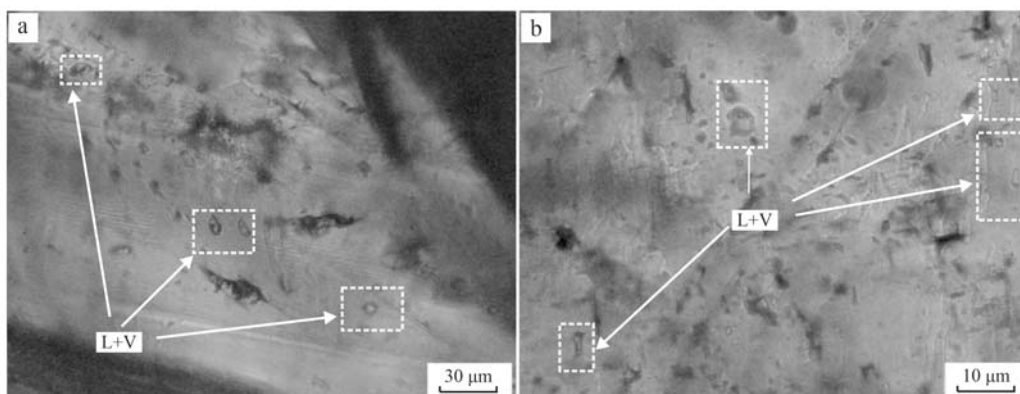


图8 矿体及灰岩围岩中方解石的流体包裹体特征

Fig. 8 The fluid inclusions of the calcite in orebodies and ore-hosting rocks

a—围岩中方解石的流体包裹体; b—方解石矿体中部的流体包裹体

a—fluid inclusions of calcites in the ore-hosting rocks; b—fluid inclusion in the calcites in the central orebodies

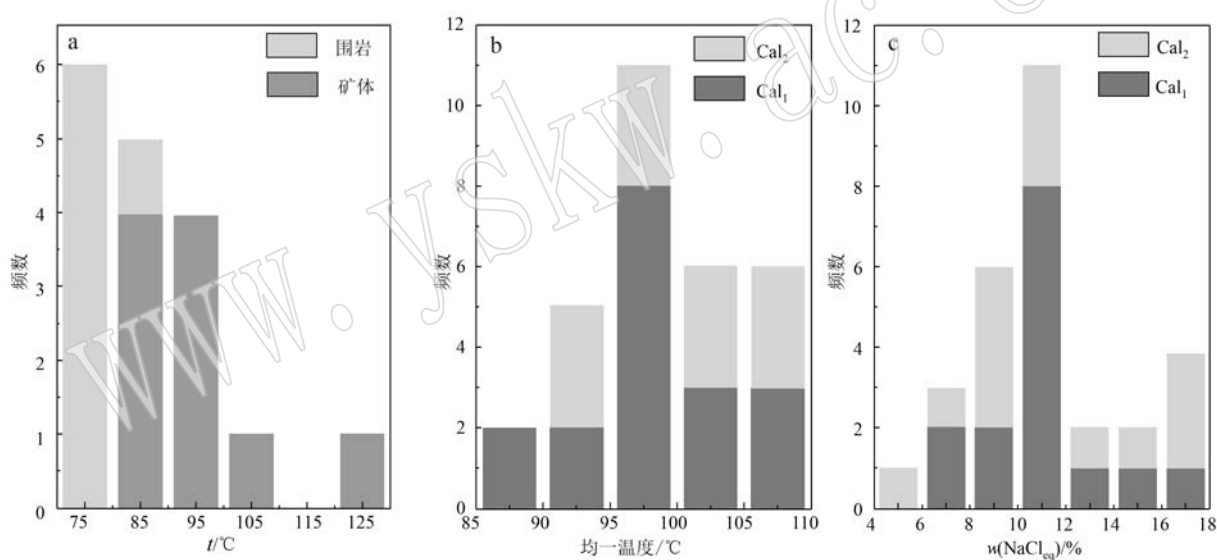


图9 方解石流体包裹体尺寸、测温频数分布图及氧同位素反演温度结果

Fig. 9 Temperature measurement of the calcite fluid inclusion and temperature inversion of the oxygen isotope

a—氧同位素反演成矿温度频数分布图; b—均一温度频数分布图; c—盐度频数分布图

a—oxygen isotope inversion temperature frequency distribution map; b—homogenization temperature frequency distribution map; c—salinity frequency distribution map

利用 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体包裹体得密度公式(卢焕章, 2004)得出相应得流体密度为 $0.94 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$, 属于低温、中低盐度、中等密度 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系。本次研究压力是根据均一温度和盐度, 利用包裹体等容式: $p = a + bt + ct^2$, 式中, p 为压力 (10^5 Pa), t 为包裹体均一温度 ($^\circ\text{C}$), a 、 b 、 c 均为无量纲参数, 在不同的盐度、密度条件下的参数不尽相同, 可通过查表得知 $a = -5\,370$, $b = 21$, $c = -0.003\,8$ (刘斌, 1986)。

通过计算得出 Cal_1 成矿阶段压力变化范围为 $(2.83 \sim 3.79) \times 10^7 \text{ Pa}$, 此压力对应的地层埋深为 $0.9 \sim 1.2 \text{ km}$, 平均埋深为 1.1 km 。 Cal_2 的形成阶段压力变化范围为 $(2.48 \sim 3.24) \times 10^7 \text{ Pa}$, 平均埋深为 0.7 km 。

$\text{H}_2\text{O-NaCl}$ 体系下的成矿流体 pH 值可以利用 $[\text{H}^+]^2 = K_w / (1 + \sqrt{m_{\text{NaCl}} \times K_{\text{NaCl}} / K_{\text{HCl}}})$ 式(刘斌, 1986)计算。式中, m_{NaCl} 为 NaCl 的摩尔浓度 (mol/L), 由盐

度 w 换算所得; K_w 、 K_{NaCl} 、 K_{HCl} 分别代表不同下压力下 H_2O 、 NaCl 、 HCl 溶液的平衡参数,此处取 $K_w = 10^{-12.45}$, $K_{\text{NaCl}} = 10^{1.39}$, $K_{\text{HCl}} = 10^{1.77}$ 。

再根据公式 $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$,即计算出 Cal_1 成矿流体的 pH 值在8.07~9.62之间,为弱碱性。 Cal_2 的 pH 值在5.54~7.83之间。方解石流体包裹体的一致性特征表明,主成矿期 Cal_1 形成于同一时期流体的作用。

3.4 方解石 U-Pb 测年结果

对 I[#]矿体中部巨晶方解石开展了 U-Pb 定年,结果见图 10。图中的阴影表示 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 的误差值。获得方解石 U-Pb 年龄为 $36.0 \pm 4.0 \text{ Ma}$ ($n=23$, $\text{MSWD}=1.5$)。

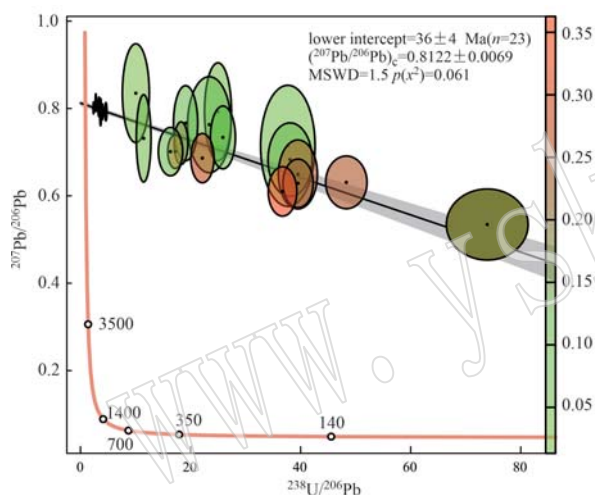


图 10 研究区巨晶方解石 U-Pb Tera-Wasserburg 谐和年龄图

Fig. 10 U-Pb age Tera-Wasserburg of megacrystalline calcite in the study area

4 讨论

4.1 成矿流体性质及来源

利用 Keith 等 (1964) 给出的 $\delta^{18}\text{O}$ 与地质年代的关系,对样品的 $\delta^{18}\text{O}$ 进行“年代效应”矫正,并进行古温度重建获得 Cal_1 与 Cal_2 的形成温度(图 9a)。方解石流体包裹体的均一温度为 $92.4 \sim 109.3^\circ\text{C}$,与氧同位素反演估算的热液流体温度($80 \sim 130^\circ\text{C}$;图 9a)大体一致,因而可以视为方解石矿床的形成温度。

流体的氧化还原条件可以反映在沉淀物的一些元素(含变价元素)比值上,包括 U/Th 值、V/Cr 值、

Ce 异常等,它们受温度、 pH 值、盐度等因素的影响不显著,故常用于判别沉积物沉积水体的氧化还原条件。一般地,沉积物高 U/Th 值和 V/Cr 值、Ce 负异常越不明显代表流体属于相对还原环境,反之代表相对氧化环境 (Lottermoser, 1992; Jones and Manning, 1994; Wignall and Twitchett, 1996; Robinson *et al.*, 2004; Scheffler *et al.*, 2006; Brennecke *et al.*, 2011; Scholz *et al.*, 2011; Marenco *et al.*, 2016); 从这些特征元素比值看, Cal_1 的 $w(\text{U})/w(\text{Th})$ 、 $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$ 、 $(\text{Eu}/\text{Eu}^*)_{\text{SN}}$ 值较其他几类样品都高(图 11c~11e),5 类样品的 U/Th 值从大到小为: $\text{Cal}_1 > \text{Dol}_2 > \text{Cal}_2 > \text{Dol}_1 > \text{灰岩}$,而 Ce 的负异常程度从大到小同样显示灰岩 $> \text{Dol}_1 > \text{Cal}_2 > \text{Dol}_2 > \text{Cal}_1$ 。由此可知, Cal_1 比其他几类样品具有更高的还原性。

Dol_1 可能是埋藏过程中灰岩白云石化形成,因而二者的稀土及微量元素比值更为接近,且明显区别于热液 Cal_1 。 Cal_2 可能与 Dol_2 受同一期流体影响。

Eu 异常略显复杂,较高温度和还原条件都会导致流体中 Eu^{3+} 降低,根据前文测试结果分析, Cal_1 具有更高还原性,故 Cal_1 较 Cal_2 应该亏损而不该富集。且 Eu^{3+} (离子半径为 0.095 nm)相对于 Eu^{2+} (离子半径为 0.117 nm)离子半径更接近 Ca^{2+} (离子半径为 0.1 nm),更易置换 Ca^{2+} 进入晶格,故认为该矿床成矿流体及源本身是富集 Eu^{3+} 的。在图 4h 中,存在细晶方解石环带,指示方解石的成因受大气水循环的影响,这可能是矿体中部 Cal_2 丢失 Zn 和 Pb 的原因 (Liu *et al.*, 2021)。

由于 5 类样品均属于碳酸盐岩,根据流体包裹体反演流体的 pH 值呈碱性,且 pH 值相差不大。低 pH 值条件下, REE^{3+} 更易溶解和迁移,而高 pH 值条件下 REE^{3+} 因溶解度降低更易沉淀 (Liu and Byrne, 1997)。故可推断,区内方解石成矿过程中大气降水或地层建造水的参与可造成其 pH 值增大。5 类样品都显示出 Ce 的负异常, Cal_1 负异常不明显(图 6d)。Ce 的负异常可能是受到后期成岩作用的改造所致,然而如果样品的 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}} > 0.35$ 且 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 与 Ce 的负异常之间没有关联,则可以说明成岩作用对稀土元素基本没有影响(图 12, Tiwari *et al.*, 2023),从 Cal_1 与围岩-灰岩一致的微量和稀土元素配分特征来看,热液方解石 Ce 负异常更有可能是对围岩(海水)Ce 负异常的继承。该区广泛分布二叠系下统栖霞组、茅口组碳酸盐岩地层,可为方解石成

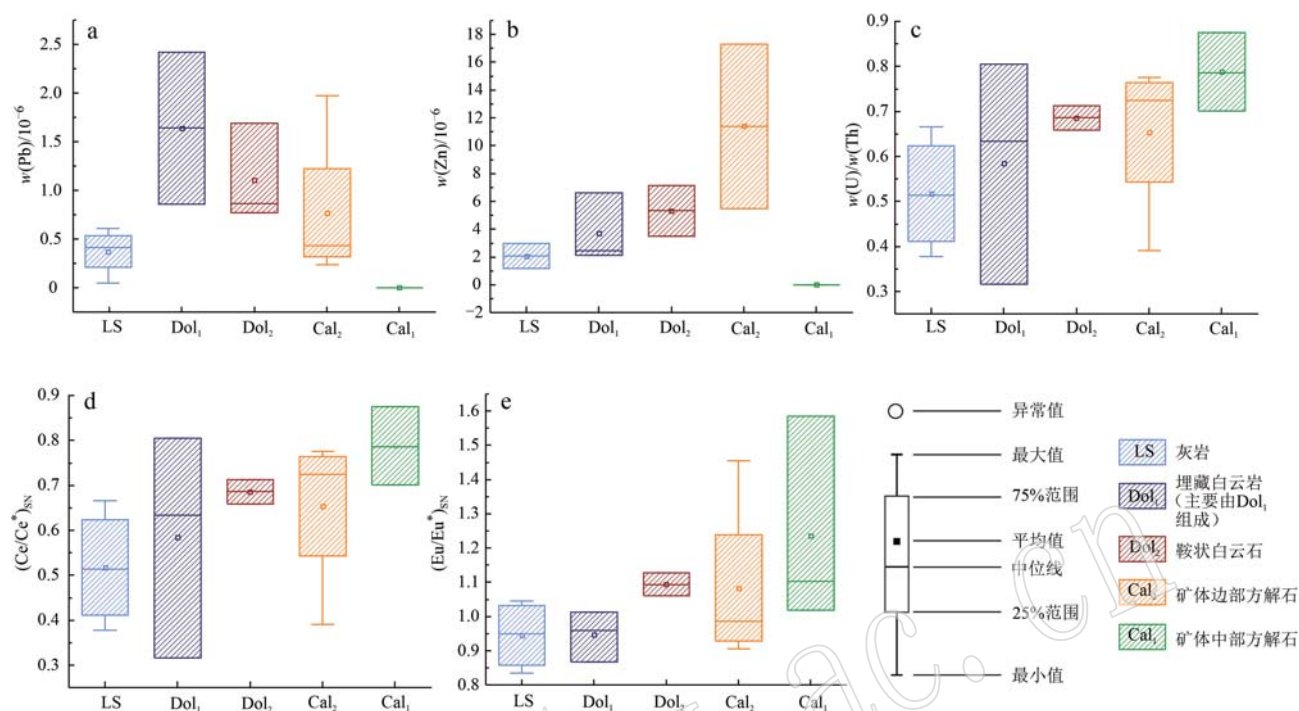
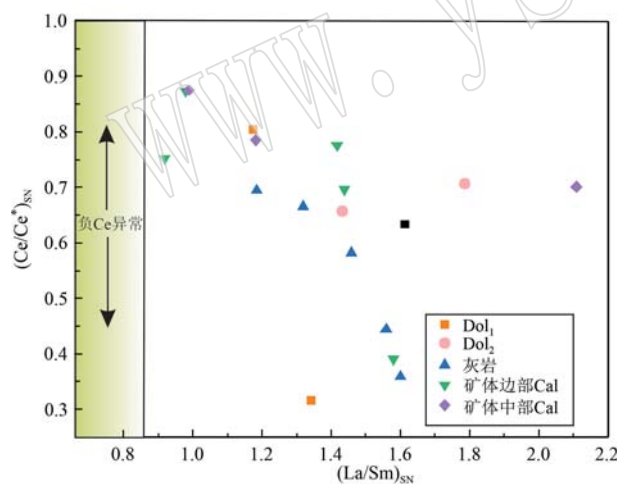


图 11 方解石矿体-围岩特征元素对比箱线图

Fig. 11 Contrast box diagram of the characteristic elements of the calcite orebodies and ore-hosting rocks

图 12 九龙方解石矿床 $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$ - $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ 图Fig. 12 $(\text{Ce}/\text{Ce}^*)_{\text{SN}}$ vs. $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{SN}}$ diagram of the Jiulong calcite deposit

矿提供丰富的物源。大气降水沿裂隙及孔洞(穴)等通道下渗,并带入一定量的 CO_2 ,沿途对碳酸盐岩进行溶蚀、淋滤,随地温的不断增高,下渗的流体得以加热,以致 CaCO_3 溶解更充分,形成富含 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 离子的热流体。伴随新生断裂或前期断裂再次活动,原有地质平衡被打破,减压流体沿断裂运移

而成矿,并继续溶蚀、萃取碳酸盐岩。

4.2 成矿物质来源

碳、氧同位素是示踪成矿流体来源的有效示踪剂(Ohmoto, 1972)。从九龙方解石矿体的碳、氧同位素组成的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图(图 13)可以看到,5类样品的全部落入海相碳酸盐岩和花岗岩之间,从左往右分别为 Cal_1 、 Cal_2 、 Dol_1 、 Dol_2 、LS。围岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 与海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 吻合度最高,表明其 C 主要由海水提供,为沉积型碳酸盐岩,与地质事实相符。流体中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_2 等与流体沉淀出方解石之间的 C 同位素分馏很小,25℃ 时 C 同位素分馏 1.5‰,100℃ 时分馏小于 0.5‰(Ohmoto and Goldhaber, 1997)。流体包裹体所测的成矿温度在 92.4~109.3℃ 之间,此温度下碳同位素分馏可以不纳入考虑。事实上,考虑到溶解围岩后再沉淀出方解石这一情况,如果从初始流体沉淀出方解石的 C 全部来自围岩,则围岩和方解石之间的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成应该没有差别。从图 13 可以看出,5类样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成差异明显,并具有 $\text{LS} > \text{Cal}_2 > \text{Cal}_1$ 的规律。再者,溶解再沉淀过程中,温度通常不会发生显著变化。因而可大致推断,方解石成矿流体与围岩一定发生了水岩作用,但并非主要因素。再者,LS样品明显

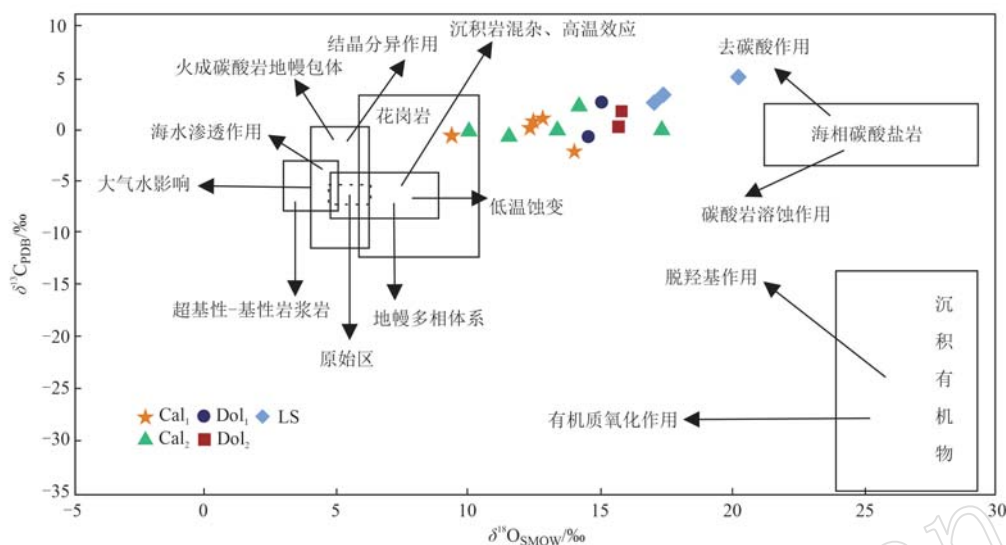


图 13 九龙方解石矿床 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图解(底图据 Hoefs, 1997)

Fig. 13 The $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ diagram of the Jiulong calcite deposit (after Hoefs, 1997)

偏离了海相碳酸盐 C-O 同位素范围可能是样品受到热液蚀变的影响所致。

方解石氧同位素组成特点显示,矿体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 向花岗岩源区漂移,表明成矿流体有花岗岩有关流体的混入。根据 O'Neil 等(1969)提出的方解石- H_2O 分馏方程式: $10^3 \ln a = 2.78 \times 10^6 / T^2 - 3.39$ 。式中, a 为分馏系数, T 为流体温度(K)。据此可估算出 Cal_1 成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 分馏系数为 $6.75\text{‰} \sim 9.38\text{‰}$, 平均值为 7.24‰ , 与变质水同位素组成($5\text{‰} \sim 11.69\text{‰}$; Hoefs, 1997)或岩浆水同位素组成($5\text{‰} \sim 7\text{‰}$; Ohmoto, 1968)的差异较小,而 Cal_2 的 $\delta^{18}\text{O}$ 分馏系数为 $3.78\text{‰} \sim 6.13\text{‰}$ 。这进一步佐证了 Cal_1 成矿流体存在岩浆有关流体的贡献。

4.3 成矿时代

如前述,矿体边部多见方解石呈脉状胶结灰岩或白云岩角砾,矿体边部普遍发育代表热液活动的典型“膨胀”角砾构造等,这些宏微观特征均显示九龙方解石矿床为后生热液成因,且方解石矿床为一期流体成矿。从矿体方解石及围岩 C-O 同位素示踪结果看,成矿流体还存在岩浆热液的贡献。但是,在九龙方解石矿区及周边地区,除大范围出露上二叠统峨眉山组玄武岩以外,未发现其他大规模岩浆活动和区域变质作用。前人研究表明,滇中地区大量出露新生代花岗岩(斑)岩侵入体、煌斑岩脉及次火山岩,锆石 U-Pb 年龄为 $37 \sim 31 \text{ Ma}$ (如,严清高等, 2017; 吴鹏等, 2020),这与本次测得的方解石 U-Pb

时龄 $36.0 \pm 4.0 \text{ Ma}$ ($n=23$, $\text{MSWD}=1.5$) 在误差范围内大体一致(图 10)。因而,九龙方解石矿床形成于始-渐新世。可以说,方解石矿床成矿可能与盆地喜马拉雅期区域性岩浆热液活动有关,存在岩浆热液叠加的可能性。

4.4 矿床成因分析

九龙方解石矿与围岩的接触关系以突变接触为主,矿体边部局部位置出现米黄色白云岩或白云石重结晶晕。野外观察和镜下岩相学分析均表明,热液白云石与成矿流体可能是多期次流体。区内细-中晶白云石(图 4f)主要为埋藏白云岩(主要由 Dol_1 组成),镜下白云石边部被染红,且从颗粒边部向中心具有去白云石化现象,白云石边缘溶解而被方解石交代,同样反映流体作用过程中近矿围岩发生了强烈的去白云石化作用。

张振亮(2006)通过水岩作用实验模拟指出,碳酸盐矿物的分解可以释放出部分元素,而白云石的溶解可促使更多稀土元素从白云石中迁移出来,蚀变作用越强,其迁移的量越多,在白云石中残留的稀土元素就越少。矿区内与方解石矿体紧密接触的粗晶鞍状白云石 Dol_2 (图 4b、4d),通常被认为是深埋藏或热液条件下高盐度卤水沉积物或高温条件下硫酸盐热化学还原作用的副产物,一般由热液流体直接沉淀而成。由图 6f、7f 中 Dol_2 与 Cal_1 的相似的元素变化曲线可知, Cal_1 与热液白云石发生了强烈的元素交换。

在滇中盆地北部,峨眉山组玄武岩在晚二叠世的喷发(溢)作用导致的热事件可能触发面积性的白云石化过程。在此过程中,形成的大量化学稳定性相对较差,易被溶蚀的鞍状白云石,因而可为后期热液方解石成矿提供了有利的空间条件。根据流体包裹体压力计反演结果,成矿深度为0.9~1.2 km。而在成矿时,大范围分布的厚大峨眉山组(P_2e)玄武岩可作为透水层的盖层,而区内梁山组(P_1l)碎屑岩厚度最大,构成了透水层隔水底板,构造裂隙和白云岩则提供了大气降水或建造水的循环汇入,由此为方解石大规模成矿提供了稳定的环境。此时,成矿流体温度变化小、成核少、结晶时间长,是大量产出巨晶方解石晶体的主要机制。

矿区内文林向斜两翼及“穹-盆”构造过渡部位及应力集中区域,是方解石矿体的集中产出地带(图2),文林复向斜、文林(F_1)和三哨-万民福断层(F_2)等是主要控矿构造,并均具多期活动特点。根据主要控矿构造的发育特征及产出关系,矿区至少经历3期构造运动。第1期为EW向挤压应力形成的文林向斜,此阶段可形成小规模团(斑)块状方解石(豹斑灰岩中的方解石),当然这些方解石团(斑)块也可能是埋藏碳酸盐化成因。第2期为SN向挤压应力形成的一系列次级叠加褶皱。第3期区域构造应力场又转为近EW向挤压应力,由此造成了先存构造的再次活动和复合叠加现象。第1期构造形成的向斜两翼及其后期变形作用产生的“穹-盆”构造过渡部位,易于形成层间滑脱(带)或压扭性断层(带),有利于大规模成矿流体的迁移与聚集。结合区域构造分析,区内第2、3期构造变形可能分别是早新生代和晚新生代的结果,分别对应印度大陆两次北向快速俯冲碰撞过程(Liang *et al.*, 2022)。结合本次新获得的成矿年龄,区内方解石大规模成矿主要发生在第2期,也是主成矿期。区内方解石矿体主要沿NE-SW向展布,赋矿部位是区内构造应力复合叠加的地带,而矿体的破坏则与第3期变形有关。对于巨晶方解石矿床的构造和地层岩性联合控矿机制,尚需深入研究。

5 结论

(1) 九龙方解石矿体主要顺层产出,部分以大脉状赋存于顺层及高角度切层的断裂带中,二叠系茅口组中上部层位灰岩是主要围岩,NE-SW向文林

复向斜两翼及次级“穹-盆”构造过渡部位是赋矿部位。

(2) 属低温热液充填交代型矿床,成矿流体为Cl-Na·Ca型盆地卤水,主要来自赋矿围岩和下伏地层的循环卤水,可能有岩浆流体的参与。其成矿流体的温度变化小、方解石成核速率慢、结晶时间长是巨晶方解石形成的主要机制。

(3) 矿床成矿时代为 36.0 ± 4.0 Ma(始-渐新世),是喜马拉雅期区域性盆地流体活动的产物,代表了新生代印度-欧亚大陆碰撞造山作用在滇中新生代盆地的远程响应。

致谢 邓邹斌、张淑雅、鲁心君等参加了地质调查工作,昆明理工大学贾福聚老师在碳、氧同位素测试中给予了支持和指导,中科院贵阳地化所周波老师和四川创源微谱科技有限公司肖阳老师给予大力帮助,审稿人提出了宝贵的修改意见,在此一并表示衷心感谢。

References

- Anderson G M. 1973. Sulfate-sulfide-carbonate associations in Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[J]. *Economic Geology*, 68: 480~492.
- Brenneke G A, Hermann A D, Algeo T J, *et al.* 2011. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 (43): 17 631~17 634.
- Chen Jichen, Wang Erqi, Chen Liangzhong, *et al.* 1992. Discussion on the Cenozoic intracontinental deformation in central Yunnan, China [J]. *Yunnan Geology*, 12(3): 238~249 (in Chinese with English abstract).
- Chen Liangzhong, Chen Jichen, Lin Wenxin, *et al.* 1991. The formation mechanism and types of the Cenozoic Basin in Central Yunnan[J]. *Yunnan Geographical Environment Research*, 3(2): 34~43 (in Chinese).
- Coplen T B, Kendall C and Hopple J. 1983. Comparison of stable isotope reference sample[J]. *Nature*, 302(5 905): 236~238.
- Hall D L. 1988. Fluid inclusions in minerals: Interpretation and application in geological studies[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 29(3): 245~258.
- Han Runsheng, Zhang Yan, Ye Tianzhu, *et al.* 2023. Metallogenic regularity and geological model for ore prospecting prediction of MVT Pb-

- Zn deposits[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 47(5): 915~932 (in Chinese with English abstract).
- Hoefs J. 1997. *Stable Isotope Geochemistry* (Forth ed.) [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1~201.
- Jones B and Manning D A. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones [J]. *Chemical Geology*, 111(1~4): 111~129.
- Keith M H and Weber J N. 1964. Isotopic composition and environment classification of selected limestone and fossils [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 28(11): 1 787~1 816.
- Li Rongxi, Mao Jingwen, Zhao Bangsheng, *et al.* 2021. A review of the role of hydrocarbon fluid in the ore formation of the MVT Pb-Zn deposit [J]. *Advances in Earth Science*, 36(4): 335~345 (in Chinese with English abstract).
- Liang M J, Yang T N, Xue C D, *et al.* 2022. Complete deformation history of the transition zone between oblique and orthogonal collision belts of the SE Tibetan Plateau: Crustal shortening and rotation caused by the indentation of India into Eurasia [J]. *Journal of Structural Geology*, 156: 104545.
- Liu Bin. 1986. Using immiscible fluid inclusions as geological thermometers and barometers [J]. *Chinese Science Bulletin*, 3(18): 1 432~1 436 (in Chinese).
- Liu W H, Spinks S C, Glenn M, *et al.* 2021. How carbonate dissolution facilitates sediment-hosted Zn-Pb mineralization [J]. *Geology*, 49(11): 1 363~1 368.
- Liu X and Byrne R H. 1997. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(8): 1 625~1 633.
- Liu Y C, Yang Z S, Yue L L, *et al.* 2020. Geological characteristics and genesis of the Jiamoshan MVT Pb-Zn deposit in the Sanjiang Belt, Tibetan Plateau [J]. *Acta Geological Sinica*, 94(4): 1 238~1 255.
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth element and hydrothermal ore formation processes [J]. *Ore Geology Reviews*, 7(1): 25~41.
- Lu Huanzhang. 2024. *Fluid Inclusions* [M]. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract).
- Marengo P J, Martin K R, Marengo K N, *et al.* 2016. Increasing global ocean oxygenation and the Ordovician radiation: Insights from Th/U of carbonates from the Ordovician of western Utah [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 458: 77~84.
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fragmentation in divalent metal carbonates [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 51: 5 547~5 558.
- Ohmoto H. 1968. Stable isotope in high temperature geological processes [J]. *Review in Mineralogy & Geochemistry*, 16: 491~559.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 67(5): 551~578.
- Ohmoto H and Goldhaber M B. 1997. *Sulfur and Carbon Isotopes* [C]// Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* (3rd Ed.). New York: John Wiley, 517~611.
- Pan Weiwu, Tang Hanlin and Deng Hu. 2023. Geological characteristics and genesis analysis of the Tuolou calcite deposit in Baise, Guangxi [J]. *China Non-metallic Minerals Industry Guide*, 34(3): 15~18 (in Chinese).
- Robinson L F, Belshaw N S and Henderson G M. 2004. U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8): 1 777~1 789.
- Scheffler K, Buehmann D and Schwark L. 2006. Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies—Response to climate evolution and sedimentary environment [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(12): 184~203.
- Scholz F, Hensen C, Noffke A, *et al.* 2011. Early diagenesis of redox sensitive trace metals in the Peru upwelling area—Response to ENSO related oxygen fluctuations in the water column [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7 257~7 276.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Sverjendyk D A. 1981. The origin of a Mississippi Valley-type deposit in the Viburnum Trend, southeast Missouri [J]. *Economic Geology*, 76: 1 848~1 872.
- Tan Mao, Wu Peng, Han Runsheng, *et al.* 2022. Genesis of coarse-grained carbonate rocks in the Mao Ping and Huize giant Pb-Zn deposits, northeastern Yunnan, and its significance for mineral exploration [J]. *Geological Review*, 68(1): 147~166 (in Chinese with English abstract).
- Tang Bolang, Liu Yingchao, Yue Longlong, *et al.* 2023. Hydrothermal fluid evolution in the Huachangshan Pb-Zn deposit, Yunnan: Evidence from calcite REEs and C-O isotopes [J]. *Acta Geologica Sinica*, 97(4): 1 178~1 191 (in Chinese with English abstract).
- Tiwari B, Ghosh S, Kumar S, *et al.* 2023. Trace and rare earth elements in the Permian shales: Geochemical paradigms [J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 16: 272.
- Wang Jingteng, Chen Henshui, Yang Enlin, *et al.* 2009. Geological characteristics of the Masha calcite deposit in Guizhou [J]. *Science*

- & Technology Development and Economy, 19(3): 123~124 (in Chinese).
- Wignall P B and Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. Science, 272(5 265): 1 155~1 158.
- Wu Peng, Tan Mao, Han Runsheng, *et al.* 2020. Geochemistry, geochronology, and geological significance of lamprophyres from the Liujia copper deposit in the Chuxiong Basin, central Yunnan[J]. Acta Petrologica Sinica, 36(5): 1 409~1 425 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Chenghuang. 1995. Exploration and development prospects of calcite deposits in the Jiurui area[J]. Non-metallic Minerals, 22(2): 14~18 (in Chinese).
- Xu Peng, Wang Guozhi, Long Teng, *et al.* 2015. Relationship between MVT Pb-Zn deposits and bitumen in the Dengying Formation at the northern margin of the Sichuan Basin[J]. Acta Mineralogica Sinica, 35(S1): 955 (in Chinese).
- Yan Qinggao, Jiang Xiaojun, Wu Peng, *et al.* 2017. Zircon SHRIMP U-Pb geochronology and volcanic edifice division of the Laojiezi intraplate alkali-rich volcanic rocks in Yao'an, central Yunnan Province [J]. Acta Geologica Sinica, 91(8): 1 743~1 759 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hui. 2023. Geological characteristics and genesis of the Dayao calcite deposit in Debao, Guangxi[J]. China Non-metallic Minerals Industry Guide, 34(3): 31~34 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jiahui, Yan Zhen, Xue Chuandong, *et al.* 2024. Sedimentary-paleogeographic characteristics and provenance analysis of Li-rich clay rocks in the Carboniferous-Middle Permian of the Central Yunnan Basin[J/OL]. Acta Geologica Sinica, 1~18 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Liangxu, Lü Hongtu, Chen Huailu, *et al.* 1984. Discovery and significance of the Jiangjiashan calcite deposit [J]. Journal of Lanzhou University (Natural Sciences), 20(1): 178 (in Chinese).
- Zhang Naiting and Huang He. 2022. Geological characteristics and genesis of the Lianggang calcite deposit in Yixian, Hebei [J]. China Non-metallic Minerals Industry Guide, 33(3): 18~19, 24 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhenliang. 2006. Nature and Source of Ore-Forming Fluids in the Huize Pb-Zn Deposit, Yunnan-Evidence from Fluid Inclusions and Water-Rock Interaction[D]. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1~128(in Chinese with English abstract).
- [J]. 云南地质, 12(3): 238~249.
- 陈良忠, 陈吉琛, 林文信, 等. 1991. 滇中新生代盆地形成构造机制及类型[J]. 云南地理环境研究, 3(2): 34~43.
- 韩润生, 张 艳, 叶天竺, 等. 2023. MVT 铅锌矿床成矿规律与找矿预测地质模型[J]. 大地构造与成矿学, 47(5): 915~932.
- 李荣西, 毛景文, 赵帮胜, 等. 2021. 烃类流体在 MVT 型铅锌矿成矿中角色与作用: 研究进展与展望[J]. 地球科学进展, 36(4): 335~345.
- 刘 斌. 1986. 利用不混溶流体包裹体作为地质温度计和压力计[J]. 科学通报, 3(18): 1 432~1 436.
- 卢焕章. 2024. 流体包裹体[M]. 北京: 科学出版社.
- 潘威武, 唐汉林, 邓 虎. 2023. 广西百色驮楼方解石矿床地质特征及成因分析[J]. 中国非金属矿工业导刊, 34(3): 15~18.
- 谭 茂, 吴 鹏, 韩润生, 等. 2022. 滇东北毛坪和会泽超大型铅锌矿床粗-巨晶碳酸盐岩成因及其找矿指示意义[J]. 地质论评, 68(1): 147~166.
- 唐波浪, 刘英超, 岳龙龙, 等. 2023. 云南华昌山 Pb-Zn 矿床热液流体演化: 方解石 REE 及 C-O 同位素证据[J]. 地质学报, 97(4): 1 178~1 191.
- 王景腾, 陈恨水, 杨恩林, 等. 2009. 贵州麻山冰洲石矿床地质特征[J]. 科技情报开发与经济, 19(3): 123~124.
- 吴 鹏, 谭 茂, 韩润生, 等. 2020. 滇中楚雄盆地六苴铜矿床煌斑岩地球化学、年代学及其地质意义[J]. 岩石学报, 36(5): 1 409~1 425.
- 肖承煌. 1995. 九瑞地区方解石矿的勘探及其开发前景[J]. 非金属矿, 22(2): 14~18.
- 许 鹏, 王国芝, 龙 腾, 等. 2015. 四川盆地北缘灯影组中 MVT 铅锌矿与沥青关系[J]. 矿物学报, 35(S1): 955.
- 严清高, 江小均, 吴 鹏, 等. 2017. 滇中姚安老街区板内富碱火山岩锆石 SHRIMP U-Pb 年代学及火山机构划分[J]. 地质学报, 91(8): 1 743~1 759.
- 张 辉. 2023. 广西德保大雅方解石矿地质特征与矿床成因[J]. 中国非金属矿工业导刊, 34(3): 31~34.
- 张佳慧, 闫 臻, 薛传东, 等. 2024. 滇中盆地石炭纪-中二叠世沉积-古地理特征与富 Li 黏土岩物源分析[J/OL]. 地质学报, 98(2): 1~18.
- 张良旭, 吕鸿图, 陈怀录, 等. 1984. 蒋家山方解石矿的发现及其意义[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 20(1): 178.
- 张乃婷, 黄 河. 2022. 河北易县良岗方解石矿床地质特征及成因探讨[J]. 中国非金属矿工业导刊, 33(3): 18~19, 24.
- 张振亮. 2006. 云南会泽铅锌矿床成矿流体性质和来源——来自流体包裹体和水岩反应的证据[D]. 中国科学院地球化学研究所.

附中文参考文献

陈吉琛, 王二七, 陈良忠, 等. 1992. 试论滇中地区新生代陆内变形