

# 海南石碌铁多金属矿床围岩碳酸盐岩地球化学特征及其地质意义

王展<sup>1</sup>, 王智琳<sup>1</sup>, 许德如<sup>2,3</sup>, 王力<sup>4</sup>, 彭尔柯<sup>1</sup>, 伍杨<sup>1</sup>

(1. 中南大学地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室(中南大学), 湖南长沙 410083;

2. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西南昌 330013; 3. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东广州 510640; 4. 海南省资源环境调查院, 海南海口 570206)

**摘要:**海南石碌铁多金属矿床是以铁矿为主, 共生或伴生有钴、铜等多金属和白云岩等非金属矿产的超大型矿床。碳酸盐岩作为新元古代石碌群的重要组成部分, 是主要的赋矿围岩之一。开展了石碌群第六层上、中、下段的碳酸盐岩主、微量元素地球化学研究。结果表明, 主量元素以CaO、MgO为主, 除SiO<sub>2</sub>含量变化较大外, 其它成分基本小于1%。碳酸盐岩ΣREE含量为 $1.34 \times 10^{-6} \sim 29.06 \times 10^{-6}$  (平均为 $10.89 \times 10^{-6}$ ), 明显低于PAAS, 稀土配分型式主要呈左倾或向上凸起, 蛛网图中亏损高场强元素, 富集大离子亲石元素。根据地球化学性质可将样品分为两组: 一组具正Eu异常、无Ce异常, Y/Ho值较低(平均为29.49); 另一组Eu无异常, 具Ce负异常, Y/Ho值较高, 为38.28~63.88(平均为44.65)。该特征表明微量元素继承于海水和海底高温热液两个源区, 暗示了海底高温热液可能是铁、钴铜多金属的重要来源。根据Ce异常变化规律所揭示的第六层从下段到中、上段氧化性逐渐增强的特征, 认为石碌群第六层沉积环境为受限的弧后海盆, 石碌群经历了从浅海相到海湾-泻湖相的沉积演化。

**关键词:**碳酸盐岩; 主微量元素; 沉积环境; 石碌铁多金属矿床; 海南省

**中图分类号:** P59; P618 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3504(2020)01-0001-11

王展, 王智琳, 许德如, 等. 2020. 海南石碌铁多金属矿床围岩碳酸盐岩地球化学特征及其地质意义[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 43(1): 1-11.

Wang Zhan, Wang Zhi-lin, Xu De-ru, et al. 2020. Geochemistry of Carbonatite from the Shilu iron polymetallic deposit, Hainan Province: Implications for its genesis and depositional setting [J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 43(1): 1-11.

石碌铁多金属矿床位于海南省昌江县境内, 是以铁矿为主, 共生或伴生有钴、铜、镍等多金属和白云岩、重晶石、石膏等非金属矿产的超大型矿床(许德如等, 2009)。近年来研究将石碌铁多金属矿床归为受构造和热液叠加改造富集的BIF型矿床(Xu et al., 2013, 2014, 2015), 认为成矿物质主要来源于海底热液, 部分来源于古-中元古代或更古老的基底, 与Rodinia大陆裂解有关(Xu et al., 2014)。新元古代石碌群作为石碌铁多金属矿床的主要赋矿地层, 其沉积特征如层位划分、沉积物(含成矿元素)来源、沉积时限、沉积环境及其构造背景等一直

备受关注(中科院华南富铁科学研究队, 1986; Xu et al., 2013, 2014)。最新的碎屑锆石U-Pb定年、Hf同位素和独居石CHIME定年研究将震旦系石灰顶组划分为石碌群上部第七层, 石碌群的沉积时限为1075~840 Ma, 沉积背景为弧后前陆盆地(Xu et al., 2015; Wang et al., 2015; Zou et al., 2017)。然而, 碳酸盐岩作为石碌群的重要部分尚缺乏系统对比研究。鉴于此, 笔者聚焦石碌群第六层上、中、下段的碳酸盐岩, 系统开展了主、微量元素地球化学分析, 探讨了碳酸盐岩的成因和沉积环境及条件, 以期剖析石碌铁多金属矿床的成矿机理提供参考依据。

收稿日期: 2019-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(41302049, 41672077); 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600401)

作者简介: 王展(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事地球化学研究。E-mail: 1454489686@qq.com 通信作者: 王智琳(1984—), 女, 副教授, 主要从事成因矿物学与矿床地球化学研究。E-mail: wangzhilin1025@163.com

## 1 地质背景

海南岛位于欧亚板块、太平洋板块和印度-澳

大利亚板块的结合处。海南岛微板块自形成后,其板块亲属性一直颇具争议,以往多认为其为华夏板块的一部分(Li et al., 2002; Li et al., 2008),但也有观点认为海南岛与华夏板块具有不同的前寒武纪演化历史,海南岛可能更亲近劳伦古陆(Wang et al., 2015; Zou et al., 2017)。自华夏与扬子板块于新元古代拼贴形成华南板块以来,海南岛普遍被认为是华夏板块的一部分,但也有少数观点认为其在石炭纪-二叠纪归属于印支板块(Hsü et al., 1990),或以昌江-琼海深大断裂为界,分属于华夏和印支板块(Li et al., 2002)。

石碌铁多金属矿床地处海南岛西北部,矿区内主控矿构造为一向东南倾伏开阔,向西扬起收敛的NW-NE向复式向斜(图1)。矿区及外围出露的地层主要为中元古界抱板群、新元古代石碌群、志留系空列村组和石炭系南好组-青天峡组。其中,石碌群是一套以绿片岩相变质为主(局部达角闪岩相)的陆源碎屑沉积岩建造和碳酸盐岩建造。自下而上可分为七层:第一、三、四、五层主要由石英云母片岩、云母石英片岩、石英岩和千枚岩组成;第二层主要由结晶白云岩、透辉石透闪石化的白云岩等组成。第六层为铁、钴铜矿的主要赋矿层位,可分为三段:上段主要为白云岩、含泥质或炭质白云岩、

灰岩及白云质灰岩,残余沉积结构发育;中段为含铁主要层位,由条带状二透岩、含长石眼球的条带状二透岩、含石榴子石条带的二透岩、条带状二透岩化白云岩或白云质铁英岩及铁质千枚岩或铁质砂岩组成,局部有石膏、碧玉等,中间夹有多层赤铁矿层。下段为含钴铜主要层位,以二透岩化白云岩、白云岩和条带状二透岩为主,夹有硅质岩、石英绢云母片岩等(许德如等,2009)。矿区及其附近侵入岩广泛发育,主要包括印支-燕山早期和燕山晚期花岗岩。

## 2 样品描述与分析方法

野外采集的样品岩性均为具代表性和可靠性的碳酸盐岩,包括17件白云岩和5件大理岩样品。其中,白云岩样品分别采自鸡心坳采场(第六层上段)、朝阳预测区(第六层中段含铁矿段,矿体外围)、北一采场和南采场(第六层中段含铁矿段,矿体围岩)和北一钴铜矿段(第六层下段含钴铜矿段,矿体围岩);大理岩样品采自朝阳预测区(第六层中段含铁矿段,矿体外围)。白云岩为白色,细晶结构,块状构造,主要由白云石和少量石英、方解石组成。大理岩为灰白色,粒状变晶结构,块状构造,主要由方解石和少量石英组成。

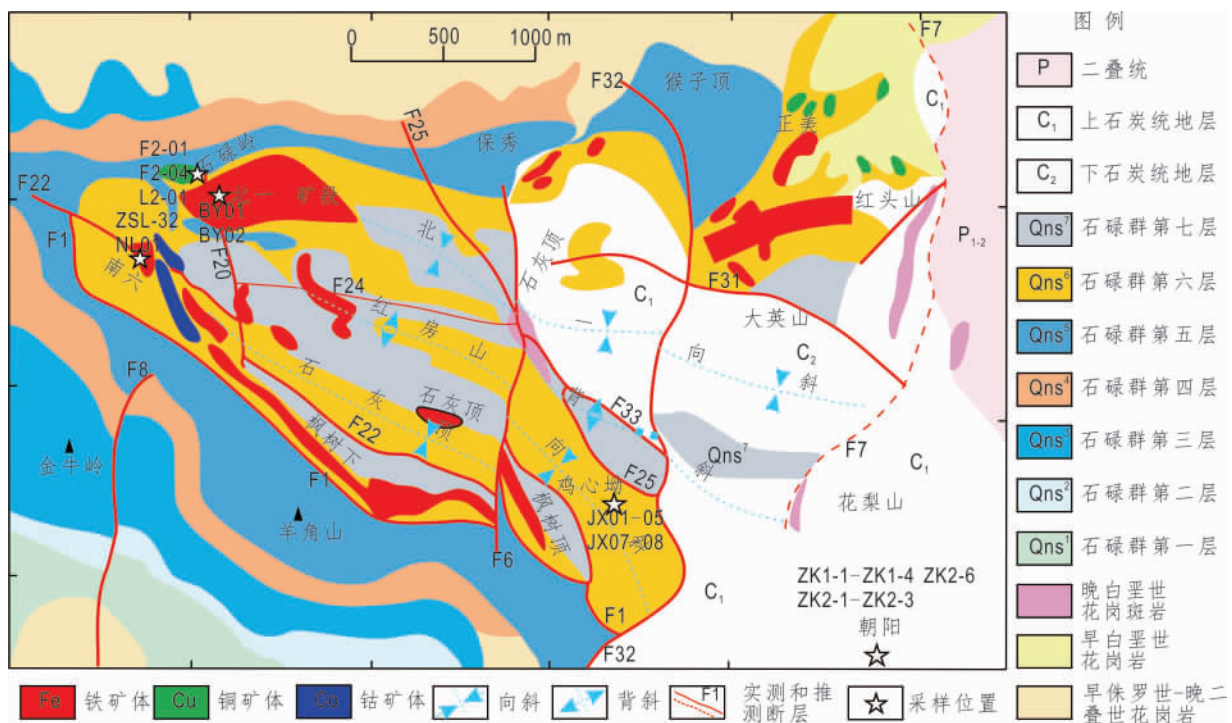


图1 海南石碌铁矿区地质简图(据 Xu et al., 2013 修改)

Fig. 1 Simplified geological map of the Shilu iron polymetallic deposit, Hainan Province

样品主、微量元素分析均在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室完成。全岩主量元素的分析仪器为 Rigaku100e 型 X 荧光光谱仪,精度优于 5%。微量元素(包括 REE)采用的是 PE Elan6000 型等离子体质谱仪法(ICP-MS)分析,分析精度优于 6%,其具体分析流程和分析技术参考刘颖等(1996)文献。

### 3 结果

#### 3.1 主量元素分析结果

由主量元素分析结果(表 1)可知,石碌群第六层上段白云岩样品的 MgO 含量为 21.48% ~ 22.43%,CaO 含量为 29.79% ~ 30.75%;中段白云岩样品的 MgO 含量为 15.96% ~ 22.57%,CaO 含量为 27.30% ~ 33.93%;下段的白云岩样品的 MgO 含量为 20.21% ~ 21.15%,CaO 含量为 28.82% ~ 29.88%。中段大理岩样品的 MgO 含量为 0.05% ~ 0.39%,CaO 含量为 46.84% ~ 55.19%。此外,所有碳酸盐岩样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量均较低(图 2a),分别为 0.02% ~ 1.25%、0.11% ~ 1.72%,Na<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>O 含量也较低,TiO<sub>2</sub>、MnO 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量均小于 0.20%,而 SiO<sub>2</sub> 含量变化较大,从

0.20% 到 16.15%。

所分析样品表现出较好的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 的正线性相关性(图 2a),而 K<sub>2</sub>O 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相关性则较弱(图 2b),结合样品低的 K<sub>2</sub>O 含量(<0.10%),说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主要是以杂质形式赋存于碳酸盐岩里的次要矿物石英中。另外,仅石碌群第六层上段和中段矿体外围样品的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有正相关性,而中、下段铁、钴铜矿体围岩样品则不具有相关性(图 2c),说明它们具有不同的铁来源,这与后者具有明显高于前者的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量现象(图 2d)一致。

#### 3.2 微量元素分析结果

微量元素和稀土元素分析结果见表 2。样品稀土元素含量明显低于后太古代澳大利亚平均页岩(PAAS)(Taylor et al., 1985)。PAAS 标准化的稀土配分曲线呈平坦或略向上拱曲凸起的配分特征(图 3)。其中,石碌群第六层上段白云岩样品的  $\Sigma$ REE 含量范围为  $1.36 \times 10^{-6} \sim 7.51 \times 10^{-6}$ (平均为  $5.00 \times 10^{-6}$ ), (La/Yb)<sub>PAAS</sub> 为 0.58 ~ 1.32(平均为 0.95),轻稀土亏损-弱富集。 $\delta$ Ce 为 0.39 ~ 0.77(平均为 0.70),具明显的 Ce 负异常; $\delta$ Eu 为 0.99 ~ 1.21(平均为 1.10),Eu 异常不明显(图 3a);  $\delta$ La

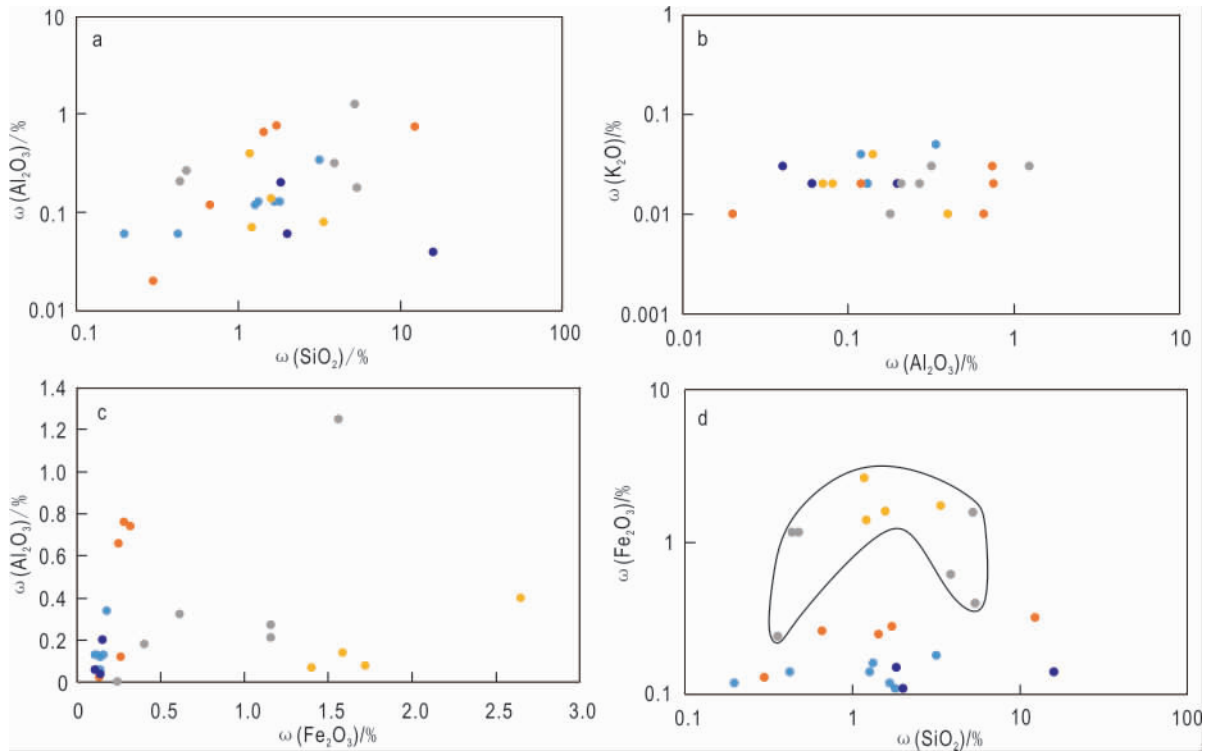


图 2 海南石碌铁多金属矿床碳酸盐岩的主量元素协变图

Fig. 2 Variant diagrams of major elements for the carbonatite in the Shilu iron polymetallic deposit

和  $\delta\text{Gd}$  的变化范围分别为  $1.29 \sim 2.09$  和  $1.09 \sim 1.36$ 。样品的  $\text{Y}/\text{Ho}$  比值为  $40.6 \sim 63.9$  (平均为  $46.6$ )。第六层中段白云岩样品  $\Sigma\text{REE}$  含量范围为  $1.34 \times 10^{-6} \sim 29.06 \times 10^{-6}$  (平均为  $12.09 \times 10^{-6}$ )， $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$  为  $0.54 \sim 1.18$  (平均为  $0.86$ )，大部分 LREE 相比 HREE 亏损到略微亏损。 $\delta\text{Ce}$  为  $0.82 \sim 0.99$  (平均为  $0.90$ )，弱负异常到基本无异常。 $\delta\text{Eu}$  为  $1.09 \sim 1.94$  (平均为  $1.55$ )，Eu 正异常明显(图 3b,c)， $\delta\text{La}$  为  $1.25 \sim 3.26$ ， $\delta\text{Gd}$  为  $1.04 \sim 1.40$ ，皆为正异常。 $\text{Y}/\text{Ho}$  比值  $28.6 \sim 49.1$  (平均为  $39.2$ )。第六层下段白云岩样品的  $\Sigma\text{REE}$  含量范围为  $6.1 \times 10^{-6} \sim 14.14 \times 10^{-6}$  (平均为  $9.52 \times 10^{-6}$ )。 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$  为  $0.56 \sim 0.98$  (平均为  $0.71$ )，LREE 相比 HREE 亏损到略微亏损。除 F2-01 样品的  $\delta\text{Ce}$  为  $0.50$  外，其它样品表现出无 Ce 异常特征( $\delta\text{Ce} = 0.92 \sim 0.98$ )； $\delta\text{Eu}$  为  $1.24 \sim 1.76$  (平均为  $1.55$ )，正异常明显(图 3d)； $\delta\text{La}$  为  $1.32 \sim 1.69$ ， $\delta\text{Gd}$  为  $1.02 \sim 1.17$ ，皆为正异常。 $\text{Y}/\text{Ho}$  比值  $29.3 \sim 51.6$  (平均为  $37.1$ )。

与白云岩相比，中段大理岩样品  $\Sigma\text{REE}$  含量略高，为  $8.64 \times 10^{-6} \sim 25.12 \times 10^{-6}$  (平均为  $13.50 \times$

$10^{-6}$ )， $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{PAAS}}$  为  $0.59 \sim 1.15$  (平均为  $0.79$ )，LREE 相比 HREE 主要呈现亏损到略微亏损。 $\delta\text{Ce}$  为  $0.65 \sim 0.98$  (平均为  $0.79$ )，表现为负异常到无异常； $\delta\text{Eu}$  为  $1.07 \sim 1.51$  (平均为  $1.34$ )，具弱到强的 Eu 正异常(图 3b)，其 Ce 与 Eu 的异常特征与中段白云岩相似； $\delta\text{La}$  为  $1.10 \sim 1.27$ ， $\delta\text{Gd}$  为  $1.02 \sim 1.22$ ，具弱正异常。 $\text{Y}/\text{Ho}$  值为  $29.3 \sim 42.4$  (平均为  $38.3$ )，与中下两段白云岩基本一致。

样品的微量元素含量较低，由图 4 可知，除个别样品具有较高的 Sr、Pb 含量(图 4a,c)，大部分样品的微量元素含量低于 PAAS。其中，Zr、Hf、Nb、Ta 和 Ti 等高场强元素在 PAAS 标准化的蛛网图呈现不同程度的亏损(图 4)，而 Ba、U、Sr、Pb 等大离子亲石元素相对富集。

## 4 讨论

### 4.1 碳酸盐岩的源区及成矿指示意义

稀土元素属于高场强元素，其主要通过替代  $\text{Ca}^{2+}$  进入碳酸盐岩中，由于 REE 离子半径较大，故碳酸盐岩中稀土元素含量难以受成岩作用、变质或

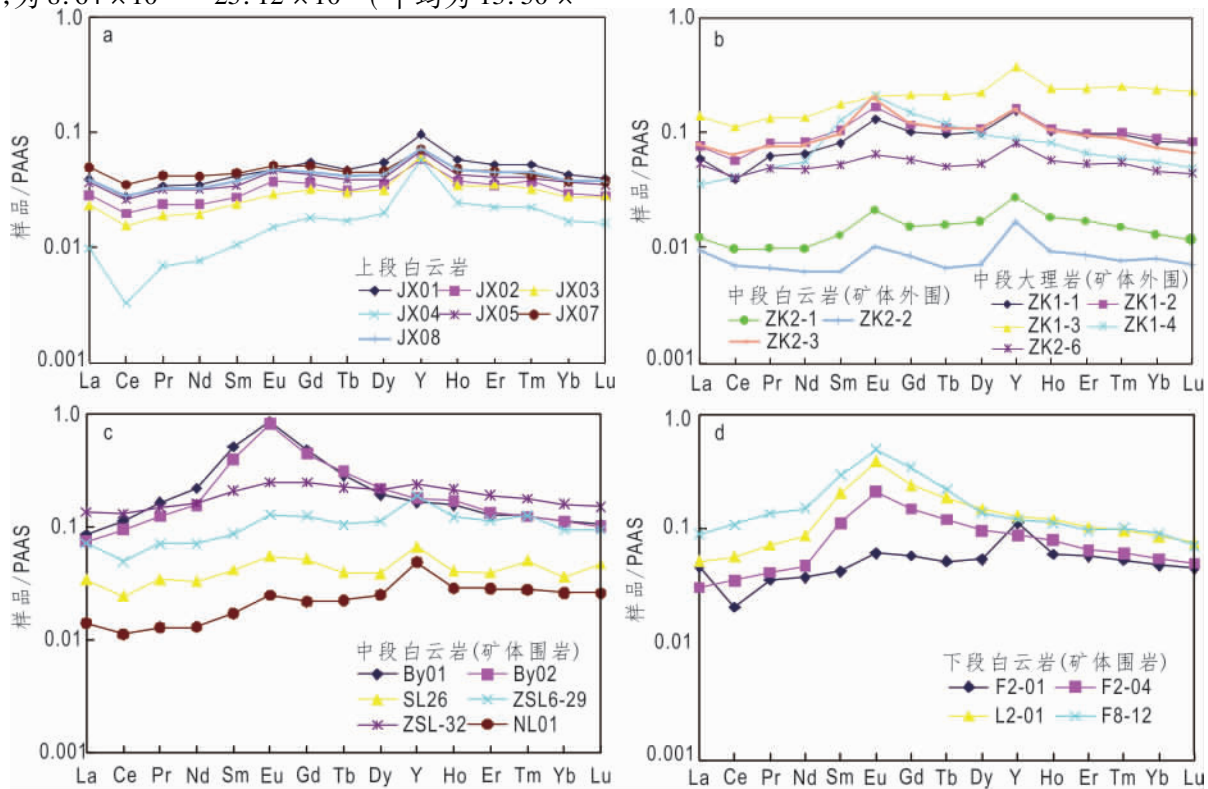


图 3 海南石碌铁多金属矿床中碳酸盐岩样品的稀土配分特征

Fig. 3 The REE patterns of carbonate samples in the shilu iron polymetallic deposit, Hianan

PAAS 数据据 Taylor 等(1985); SL26、F8-12、ZSL6-29 样品数据来自 Xu 等(2014)

表 1 海南石碌铁多金属矿床中碳酸盐岩主要元素组成  
Table 1 The compositions of major elements for the carbonatite in the Shilu iron polymetallic deposit, Hainan Province

样品编号	层位和地点	岩性	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Total	Ca/(Ca + Mg)	%
JX01			0.20	0.02	0.06	0.12	0.03	22.43	30.75	—	0.02	0.03	46.33	99.73	0.50	0.50
JX02			1.28	—	0.12	0.14	0.03	22.30	30.42	—	0.04	0.03	45.63	99.70	0.49	0.49
JX03			0.43	—	0.06	0.14	0.04	22.19	30.69	—	0.02	0.05	46.28	99.61	0.50	0.50
JX04		石碌群第六层 上段, 鸡心拗	3.22	0.01	0.34	0.18	0.04	21.48	29.79	—	0.05	0.04	44.52	99.44	0.50	0.50
JX05			1.83	—	0.13	0.11	0.03	22.00	30.36	—	0.02	0.03	45.24	99.48	0.50	0.50
JX07			1.35	—	0.13	0.16	0.06	22.09	29.86	—	0.02	0.03	46.16	99.51	0.49	0.49
JX08			1.68	—	0.13	0.12	0.03	22.08	30.18	—	0.02	0.04	45.53	99.52	0.49	0.49
ZK1-1			1.74	0.01	0.76	0.28	0.03	0.08	53.81	—	0.02	0.01	42.28	99.77	1.00	1.00
ZK1-2			0.67	—	0.12	0.26	0.03	0.15	55.19	0.42	0.02	0.01	42.95	99.82	1.00	1.00
ZK1-3		大理岩	1.45	0.02	0.66	0.25	0.03	0.05	53.97	—	0.01	0.01	42.40	99.51	1.00	1.00
ZK1-4		中段, 朝阳 (矿体外围)	12.36	0.02	0.74	0.32	0.05	0.39	46.84	—	0.03	0.02	37.35	99.50	0.99	0.99
ZK2-6			0.30	0.02	0.02	0.13	0.02	0.30	54.72	—	0.01	0.01	43.58	99.74	0.99	0.99
ZK2-1			2.03	—	0.06	0.11	0.03	22.00	30.57	—	0.02	0.02	45.21	100.05	0.50	0.50
ZK2-2		石碌群第六层 白云岩	16.15	0.00	0.04	0.14	0.03	22.57	27.30	0.12	0.03	0.02	32.56	99.66	0.46	0.46
ZK2-3		中段, 朝阳 (矿体外围)	1.84	0.02	0.20	0.15	0.06	22.11	30.12	—	0.02	0.05	45.34	99.61	0.49	0.49
BY01		石碌群第六层中段, 白云岩	0.48	0.01	0.27	1.16	0.15	21.53	30.34	—	0.02	0.02	46.27	99.54	0.50	0.50
BY02		北一采场 (矿体围岩)	0.44	0.01	0.21	1.16	0.12	21.28	29.92	0.17	0.02	0.02	46.45	99.46	0.50	0.50
NL01		石碌群第六层 白云岩	5.45	—	0.18	0.40	0.06	15.96	33.93	—	0.01	0.02	43.49	99.59	0.60	0.60
ZSL-32		中段, 南采场 (矿体围岩)	5.28	0.06	1.25	1.56	0.23	19.89	29.59	—	0.03	0.09	41.57	99.55	0.51	0.51
F2-01			3.38	0.02	0.08	1.72	0.16	20.47	28.82	—	0.02	0.00	45.77	99.76	0.50	0.50
F2-04		石碌群第六层下段, 白云岩	1.22	—	0.07	1.40	0.13	21.15	29.88	—	0.02	0.01	46.16	99.44	0.50	0.50
L2-01		北一钻筒矿段 (矿体围岩)	1.60	—	0.14	1.59	0.16	20.21	29.14	1.46	0.04	0.01	45.77	99.58	0.51	0.51

注: “—”表示低于检测限



表2 海南石碌铁多金属矿床中碳酸盐岩的微量元素和稀土元素组成  
Table 2 The trace element (including REE) contents for carbonatite in the Shilu iron polymetallic deposit, Hainan Province

样品编号	大理岩										白云岩										/10 <sup>-6</sup>	
	JX01	JX02	JX03	JX04	JX05	JX07	JX08	ZK1-1	ZK1-2	ZK1-3	ZK1-4	ZK2-6	ZK2-1	ZK2-2	ZK2-3	BY01	BY02	NI01	ZSL-32	F2-01		F2-04
Sc	1.08	1.01	0.96	0.91	1.21	1.11	1.27	2.15	1.73	2.81	2.95	1.25	1.01	1.11	1.28	3.34	3.86	0.98	3.51	1.64	2.19	2.21
Ti	15.2	29.6	7.31	3.94	47.8	39.2	21.1	107	52.6	178	23.1	84.6	5.11	5.49	37.0	86.4	78.1	19.0	293	136	31.5	27.7
V	3.25	5.06	4.27	1.99	4.41	3.08	6.09	5.66	2.11	3.45	3.96	6.61	13.94	5.78	3.08	3.38	5.90	6.68	14.76	6.03	2.83	5.40
Cr	4.44	2.58	5.12	2.61	2.53	134.20	3.72	5.66	3.08	6.29	9.18	3.39	8.29	2.84	2.96	5.26	5.34	3.38	30.01	4.48	7.85	2.85
Mn	360	274	271	292	284	614	292	358	386	345	1488	327	221	248	646	1253	1145	505	1928	469	1183	1557
Co	0.92	0.834	0.873	1.24	0.804	2.42	0.902	1.89	1.71	1.62	2.15	0.879	0.760	0.674	1.10	0.851	1.34	0.770	1.69	1.71	1.89	1.20
Ni	7.73	7.11	7.82	14.1	7.44	130	7.96	13.6	13.0	14.8	7.85	7.16	6.82	6.21	8.50	7.46	8.05	7.71	10.1	13.7	10.8	10.6
Cu	0.792	3.82	1.16	1.16	0.717	21.4	0.602	1.93	2.64	1.94	9.25	6.30	1.07	2.59	1.11	2.38	5.77	1.36	3.01	2.87	7.57	3.19
Zn	18.18	16.2	12.2	8.68	14.1	15.3	14.8	8.86	11.6	11.7	15.5	17.2	16.4	16.5	19.9	47.9	18.4	25.1	106	19.8	29.4	15.4
Ga	0.105	0.150	0.060	0.061	0.190	0.235	0.174	0.625	0.235	0.619	0.348	0.489	0.069	0.055	0.270	0.851	0.649	0.300	1.520	0.651	0.605	0.585
Ce	0.058	0.058	0.049	0.058	0.061	0.095	0.067	0.271	0.121	0.231	0.447	0.107	0.054	0.126	0.243	0.342	0.369	0.110	0.980	0.192	0.361	0.391
Rb	0.229	0.704	0.594	0.204	0.845	1.24	1.91	1.81	0.295	0.321	0.335	2.43	0.207	0.559	0.175	0.535	0.223	0.628	1.10	0.956	0.443	0.654
Sr	85.0	57.8	132	705	57.9	58.8	85.8	220	173	248	96.2	74.7	300	70.5	357	87.6	122	107	63.7	476	65.5	66.4
Y	2.57	1.56	1.65	1.53	1.84	1.91	1.95	4.17	4.32	10.1	2.38	2.18	0.732	0.442	4.17	4.42	4.80	1.31	6.39	2.99	2.34	3.45
Zr	0.836	0.824	1.23	0.252	1.32	1.29	0.773	3.33	1.51	5.77	1.20	3.54	0.918	0.892	2.31	4.39	3.71	1.16	14.3	10.5	0.713	0.860
Nb	0.064	0.092	0.028	0.014	0.123	0.169	0.107	0.281	0.138	0.712	0.094	0.326	0.022	0.024	0.131	0.293	0.301	0.083	1.07	0.301	0.109	0.092
Cs	0.042	0.047	0.061	0.038	0.183	0.105	0.124	0.771	0.066	0.078	0.048	0.456	0.046	1.79	0.051	0.110	0.048	0.312	0.410	0.399	0.070	0.067
Ba	2.67	2.86	2.83	9.12	4.39	1.91	2.56	6.04	11.5	12.4	86.0	10.7	1.59	4.53	1030	79.3	4.70	7.08	7.76	6.82	80.8	33.3
La	1.48	1.08	0.880	0.370	1.39	1.88	1.48	2.26	2.92	5.28	1.36	2.03	0.464	0.351	2.94	3.22	2.80	0.529	5.07	1.74	1.13	1.94
Ce	2.18	1.55	1.22	0.258	2.05	2.78	2.18	3.15	4.55	8.90	3.29	3.26	0.771	0.542	4.99	9.05	7.49	0.885	10.3	1.59	2.73	4.43
Pr	0.300	0.208	0.166	0.061	0.277	0.369	0.285	0.548	0.722	1.18	0.434	0.433	0.087	0.058	0.656	1.43	1.08	0.112	1.29	0.306	0.356	0.625
Nd	1.18	0.794	0.657	0.257	1.07	1.39	1.09	2.21	2.80	4.56	1.91	1.62	0.328	0.206	2.57	7.36	5.24	0.436	5.43	1.23	1.57	2.91

续表

样品编号	大理岩										白云岩											
	JX01	JX02	JX03	JX04	JX05	JX07	JX08	ZK1-1	ZK1-2	ZK1-3	ZK1-4	ZK2-6	ZK2-1	ZK2-2	ZK2-3	BY01	BY02	NI01	ZSL-32	F2-01	F2-04	I2-01
Sm	0.230	0.150	0.131	0.058	0.188	0.244	0.207	0.454	0.588	0.989	0.716	0.295	0.071	0.034	0.526	2.83	2.21	0.095	1.16	0.232	0.622	1.14
Eu	0.051	0.040	0.031	0.016	0.050	0.055	0.051	0.143	0.183	0.228	0.230	0.071	0.023	0.011	0.217	0.924	0.889	0.027	0.270	0.066	0.231	0.427
Gd	0.253	0.168	0.148	0.084	0.196	0.236	0.207	0.476	0.549	0.998	0.701	0.273	0.071	0.039	0.560	2.22	2.06	0.101	1.15	0.266	0.693	1.13
Tb	0.036	0.024	0.023	0.013	0.030	0.035	0.032	0.075	0.085	0.161	0.093	0.039	0.012	0.005	0.081	0.218	0.235	0.017	0.170	0.039	0.092	0.143
Dy	0.253	0.164	0.146	0.092	0.185	0.212	0.201	0.468	0.503	1.04	0.449	0.251	0.078	0.033	0.485	0.895	1.02	0.116	0.996	0.248	0.445	0.690
Ho	0.057	0.037	0.034	0.024	0.042	0.047	0.046	0.102	0.107	0.238	0.081	0.057	0.018	0.009	0.102	0.152	0.168	0.028	0.210	0.058	0.077	0.118
Er	0.148	0.098	0.099	0.063	0.114	0.130	0.127	0.275	0.281	0.689	0.189	0.153	0.048	0.024	0.264	0.354	0.379	0.080	0.540	0.161	0.182	0.291
Tm	0.021	0.015	0.013	0.009	0.016	0.017	0.018	0.039	0.040	0.100	0.024	0.022	0.006	0.003	0.035	0.049	0.049	0.011	0.070	0.021	0.024	0.038
Yb	0.120	0.082	0.077	0.047	0.102	0.105	0.106	0.236	0.249	0.660	0.155	0.130	0.036	0.022	0.202	0.313	0.308	0.072	0.440	0.131	0.149	0.236
Lu	0.017	0.012	0.012	0.007	0.015	0.016	0.016	0.035	0.036	0.098	0.021	0.019	0.005	0.003	0.028	0.045	0.043	0.011	0.064	0.019	0.021	0.032
Hf	0.015	0.019	0.028	0.006	0.032	0.031	0.025	0.097	0.047	0.162	0.036	0.091	0.022	0.019	0.056	0.119	0.107	0.028	0.390	0.247	0.019	0.028
Ta	0.004	0.005	0.002	0.001	0.007	0.009	0.005	0.018	0.01	0.041	0.006	0.019	0.002	0.004	0.008	0.018	0.019	0.005	0.090	0.017	0.007	0.007
Pb	2.09	22.50	2.89	2.51	2.50	0.669	1.77	2.92	5.26	5.28	2.01	5.80	1.90	7.87	2.99	2.77	2.68	6.93	445	9.64	3.62	12.50
Th	0.095	0.075	0.060	0.022	0.117	0.123	0.129	0.330	0.345	0.521	0.170	0.256	0.102	0.019	0.111	0.163	0.345	0.065	1.54	0.197	0.178	0.188
U	0.127	0.136	0.141	1.08	0.215	0.256	0.147	0.171	0.117	0.133	0.041	0.362	0.067	0.241	0.476	0.186	0.157	0.211	1.61	1.69	0.037	0.027
ΣREE	6.32	4.42	3.64	1.36	5.74	7.54	6.07	10.49	13.62	25.13	9.65	8.65	2.03	1.33	13.67	29.06	23.98	2.54	27.16	6.12	8.32	14.16
Y/Ho	42.83	39.00	55.07	76.50	46.10	40.6	42.3	40.9	40.4	42.4	29.3	38.3	40.7	49.1	40.9	29.1	28.6	46.6	30.4	51.6	30.4	29.3
δEu	0.99	1.18	1.04	1.07	1.21	1.07	1.15	1.43	1.50	1.07	1.51	1.17	1.51	1.41	1.86	1.72	1.94	1.29	1.09	1.24	1.64	1.76
δCe	0.75	0.75	0.73	0.39	0.76	0.76	0.77	0.65	0.72	0.82	0.98	0.80	0.88	0.87	0.82	0.97	0.99	0.83	0.93	0.50	0.98	0.92
δLa	1.38	1.34	1.51	2.09	1.32	1.29	1.35	1.24	1.10	1.22	1.27	1.16	1.35	1.35	1.25	3.26	1.87	1.29	1.35	1.69	1.32	1.66
δGd	1.36	1.31	1.10	1.27	1.09	1.10	1.10	1.07	1.03	1.08	1.02	1.22	1.04	1.40	1.12	1.26	1.11	1.11	1.07	1.17	1.02	1.07
(La/Yb) <sub>PAAS</sub>	0.91	0.97	0.84	0.58	1.00	1.32	1.03	0.71	0.86	0.59	0.65	1.15	0.95	1.18	1.07	0.76	0.67	0.54	0.85	0.98	0.56	0.61

注: 1. 样品位置和岩性参照表 1; 2. 相关参数计算公式为:  $\delta Eu = (Eu/Eu_{PAAS}) / ((Sm/Sm_{PAAS}) \times (Gd/Gd_{PAAS}))^{1/2}$ ;  $\delta Ce = (Ce/Ce_{PAAS}) / ((La/La_{PAAS}) \times (Pr/Pr_{PAAS}))^{1/2}$ ;  $\delta La = (La/La_{PAAS}) / (3 \times (Pr/Pr_{PAAS}) - 2 \times (Nd/Nd_{PAAS}))$ ;  $\delta Gd = (Gd/Gd_{PAAS}) / (2 \times (Th/Th_{PAAS}) - (Dy/Dy_{PAAS}))$

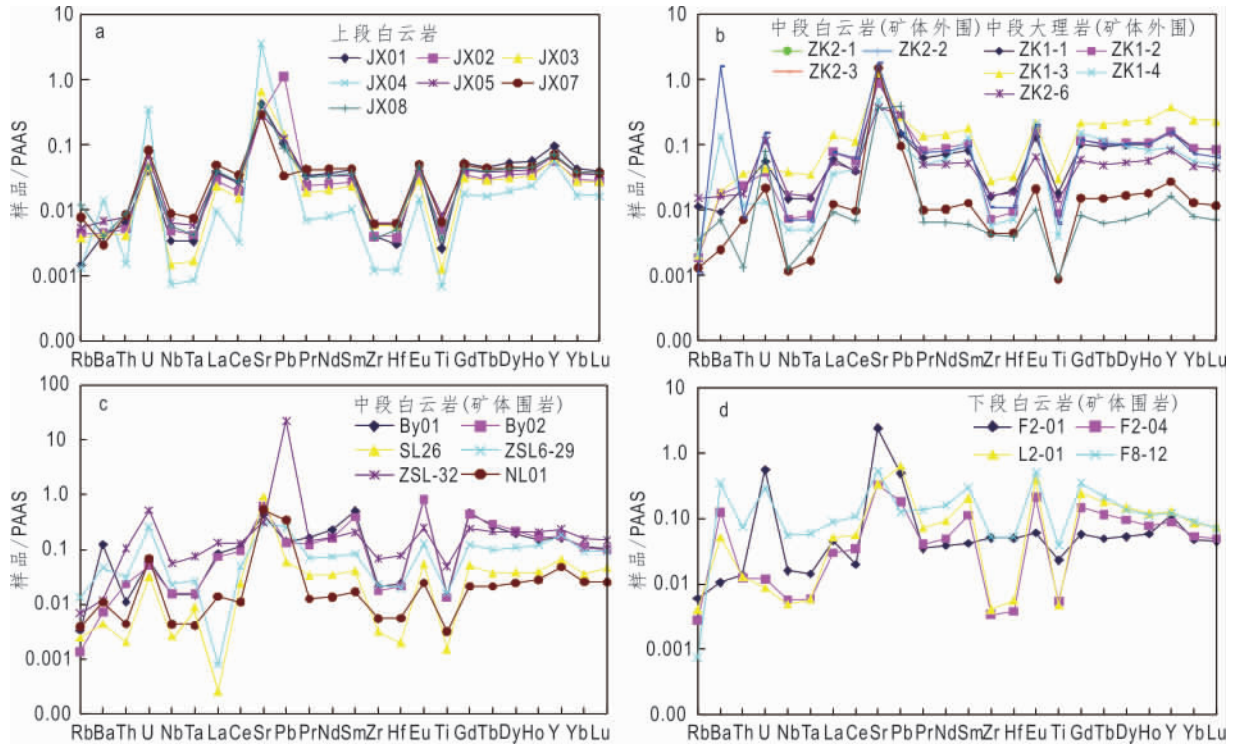


图4 PAAS 标准化的微量元素蛛网图(PAAS 标准数值源自 Taylor et al. , 1985)

Fig. 4 PAAS normalized trace element spider diagram

蚀变等作用影响(赵彦彦等, 2019; Banner et al. , 1990)。从图 5a 可知,大理岩和白云岩  $\text{SiO}_2$  含量变化范围虽然较大,但  $\Sigma\text{REE}$  含量并未表现出与  $\text{SiO}_2$  的相关性,且与白云岩相比,大理岩样品  $\Sigma\text{REE}$ 、Sr、Mn 等含量并未发生明显变化,说明在成岩-变质作用并未改变 REE 特征,因此,可以代表原始沉积物的稀土特征。

碳酸盐岩等化学沉积物的地球化学特征主要受控于沉积环境,而稀土元素稳定性好,因此对于揭示沉积岩的物源特征、沉积环境变化及大地构造背景具有重要意义。岩相学和主量元素分析结果均表明碳酸盐岩中的次要矿物为石英,然而  $\text{SiO}_2$  含量和  $\Sigma\text{REE}$  之间并无线性相关性,考虑到仅少量(1%~2%)陆源碎屑物的加入就能使沉积物表现出高  $\Sigma\text{REE}$  和明显的非海水 REE 配分模式(Nothdurft et al. , 2004),因此结合所有样品低的稀土含量( $<30 \times 10^{-6}$ )、低的 Zr、Th、Sc、Hf 含量及 Zr、Sc 与 Y/Ho 值非线性相关性(图 5a, b)和左倾的稀土配分特征,可知石碌群碳酸盐岩沉积物的稀土和微量元素受陆源碎屑物的影响较小,可能主要来源于海水。样品的  $\delta\text{Gd}$  值(1.02~1.40)、Y 正异常现象也与现代海水( $\delta\text{Gd} = 1.05 \sim 1.3$ )相吻合(Nothdurft et al. , 2004)。

然而,石碌碳酸盐岩轻、重稀土的分异程度与海水的重稀土富集特征略有不同, $\delta\text{La}$  值(1.10~3.26)和 Y/Ho 值也区别于海水,后者的  $\delta\text{La}$  值为 3.74~4.24(Alibo et al. , 1999)。由图 5 可知, Y/Ho 值主要集中在两个范围内,其中石碌群第六层上段白云岩、大部分矿体外围及少量矿体围岩的 Y/Ho 值为 38.28~63.88(平均为 44.65),与海水的 Y/Ho 值(44~74)接近(Spier et al. , 2007);而大部分矿体围岩和 1 个矿体外围样品的 Y/Ho 值落在了 28.57~30.43(平均为 29.49)范围,与球粒陨石以及火山岩和碎屑沉积物的 Y/Ho 值接近 26~28(Robert et al. , 2007)。这种截然不同的 Y/Ho 值特征暗示了石碌碳酸盐岩可能受到了其他非陆源的端元影响。

主量元素分析结果表明矿体围岩的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量高于其他碳酸盐岩(图 2c),暗示了一个富 Fe 的源区。与上段样品相对比,中、下段样品则表现出明显的 Eu 正异常( $\delta\text{Eu}$  平均值分别为 1.46 和 1.55),其 Eu 富集程度略低于铁、钴铜矿石(Xu et al. , 2014),暗示了在碳酸盐岩沉积过程中有海底高温热液的加入(吴传军等, 2015)。典型高温热液流体如洋中脊和弧后扩张中心的热液活动就具有相对平坦、明显的 Eu 正异常的页岩标准化稀土配



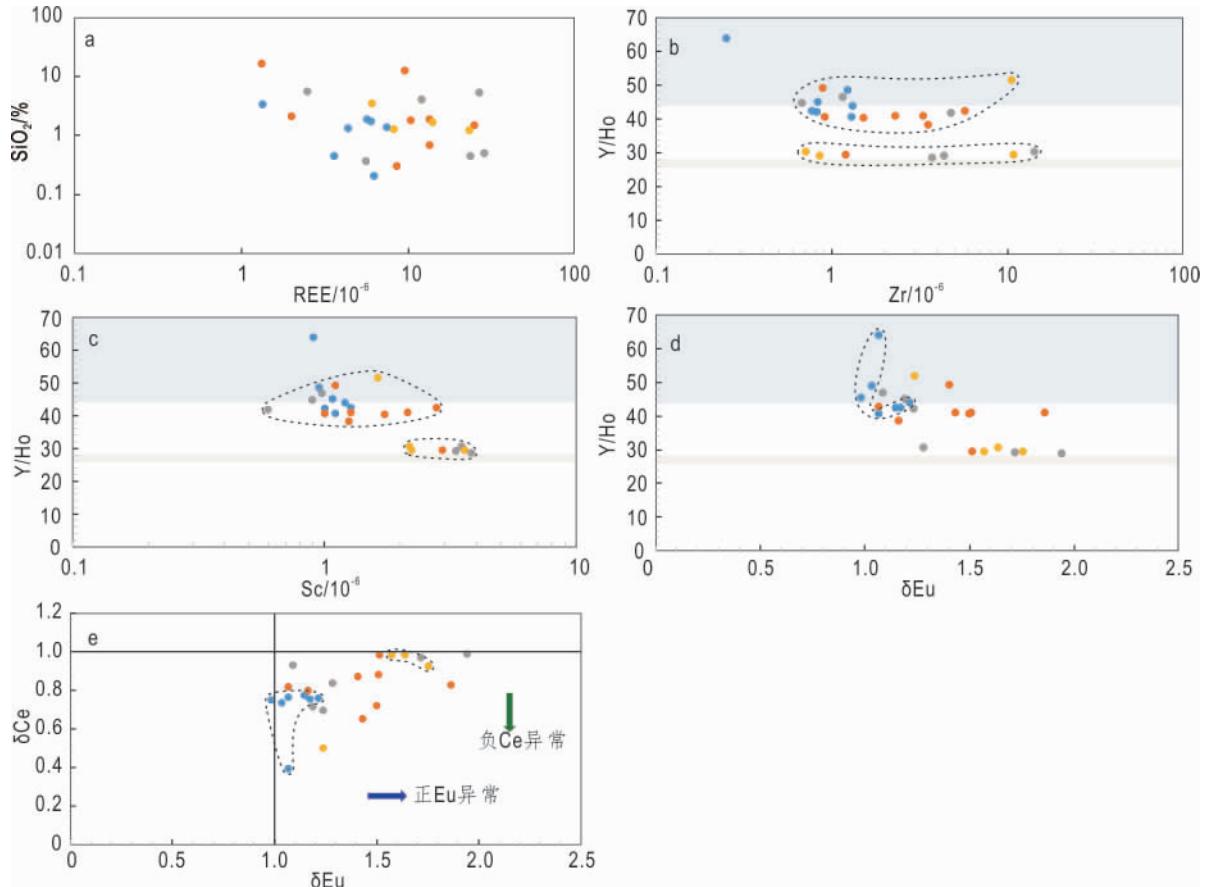


图 5 Zr 与 Y/Ho (a)、Sc 与 Y/Ho (b) 协变图解

Fig. 5 Variant diagrams of Zr vs. Y/Ho (a), Sc vs. Y/Ho (b)

分曲线 (Derry et al., 1990), 明显不同于现代海水。此外, 样品的  $(Eu/Sm)_{PAAS}$ 、 $(Sm/Yb)_{PAAS}$  值也明显高于海水相应值, 也暗示了一定比例的高温热液混入。因此, 石碌碳酸盐岩地球化学结果表明其为海底高温热液活动和正常海水混合作用的产物, 且从矿体围岩到远矿地层, Eu 异常逐渐减弱, 暗示海底高温热液的比例逐渐降低 (Basta et al., 2011)。碳酸盐岩样品特别是矿体围岩, 其正 Eu 异常特征、低的  $\Sigma REE$  含量和向上拱曲的稀土配分等特征非常类似于石碌铁、钴铜矿石 (Xu et al., 2014), 这些稀土特征在前寒武纪 BIF 铁建造中经常出现, 如太古代辽宁弓长岭铁矿 (李厚民等, 2012)、巴西 Quadrilátero Ferrífero 地区 Cauê BIF 建造 (Klein et al., 2000) 等, 被认为继承于海底脉冲式的、高至低温的含矿热液。

#### 4.2 沉积环境及条件

Ce 元素对氧化还原条件非常敏感, 故被用来指示沉积环境如古海水的氧化还原状态以及后期的变化。石碌地区不同层位的碳酸盐岩样品表现

出不同的 Ce 异常特征, 反映了沉积时氧化还原条件的变化。其中上段白云岩、中段矿体外围样品的  $\delta Ce$  值分别为 0.39 ~ 0.77 (平均为 0.70)、0.65 ~ 0.88 (平均为 0.79) (除 ZK1-4 外), 呈弱的 Ce 负异常, 暗示了氧化的沉积环境。中段矿体围岩则可分为两组: 一组以无 Ce 异常 (平均为 0.98)、明显的正 Eu 异常 (平均为 1.83) 为特点; 另一组具有负的 Ce 异常 (平均为 0.79) 和弱的 Eu 正异常 (平均为 1.20)。与中段矿体围岩第一组类似, 下段白云岩样品无 Ce 异常 ( $\delta Ce = 0.92 \sim 0.98$ , 平均为 0.96) (除 F2-01), 但具明显的正 Eu 异常, 类似于石碌钴铜矿石和铁矿石明显的 Eu 正异常和 Ce 无异常到弱正异常特征 (Xu et al., 2014), 暗示了一个还原到次还原环境。因此, 从第六层下段 (含钴铜层位) 到中段 (含铁层位)、上段, 即从下到上, 氧化性逐渐增强。

中新元古代时大气圈中的氧含量已达到现在大气圈中的氧丰度 (Klein, 2005), 且海水多为弱碱性和氧化的环境。然在局限海盆中, 仍可存在氧化

还原势的异常,具体表现为表层水为碱性、氧化环境,而深层水为还原、酸性的环境。石碌群第1—5层系一套浅海相陆源细碎屑岩夹碳酸盐岩,在矿区及周围分布广泛,岩性岩相稳定,可能为海侵的产物(中国科学院华南富铁科学研究队,1986)。石碌第六层大量的硫酸盐如重晶石、硬石膏的出现,表明海水该时期具高盐度,同时结合“下钴铜上铁”的垂直分带特征和Ce、Eu异常规律,暗示此时沉积环境转变为封闭-半封闭条件,即受限的海盆,如海湾-泻湖环境。由于还原的、富含Fe、Co-Cu多金属的高温海底热液的输入(Xu et al., 2014),在盆地还原、次还原环境依次沉积形成含钴、铜的硫化物BIF相、氧化物BIF相及它们相关的白云岩围岩。随后,伴随地壳缓慢上升,在氧化条件下,沉积了一套厚度超过300 m的镁质碳酸盐岩为主的岩石组合。综上所述,石碌群沉积环境可能经历了从浅海相到海湾-泻湖相的沉积环境转变演化。结合石碌群中陆源碎屑岩的锆石U-Pb定年、Hf同位素等的最新研究成果(Wang et al., 2015; Zou et al., 2017),认为石碌铁多金属矿床的沉积构造背景最可能为弧后前陆盆地。

## 5 结论

(1) 石碌铁多金属矿床围岩碳酸盐岩的类型主要为白云岩和大理岩,其微量元素和稀土元素含量明显低于PAAS,亏损高场强元素,富集大离子亲石元素,受陆源碎屑物影响程度较低。

(2) 根据地球化学性质可将样品分为两组:一组具正Eu异常、无Ce异常,Y/Ho值较低;另一组Eu无异常,具Ce负异常,Y/Ho值较高。该特征表明石碌碳酸盐岩来源于海水和海底高温热液的混合,但从下段到中、上段,热液流体的比例逐渐降低。

(3) 石碌群第六层从下到上氧化性逐渐增强,表明其沉积环境为受限海盆,并经历了从浅海相到海湾-泻湖相的演化。结合铁、钴铜矿石的以往地球化学研究,暗示了海底高温热液可能是铁、钴铜多金属的重要来源。

致谢:实验工作得到了中国地质科学院矿产资源研究所李延河研究员的大力支持和帮助,匿名审稿人对本文提出了建设性修改意见,在此一并表示感谢!

## 参考文献

- 李厚民,刘明军,李立兴,等. 2012. 辽宁弓长岭铁矿区大理岩地质地球化学特征及其成矿意义[J]. 岩石学报,28(11):3497-3510.
- 刘颖,刘海臣,李献华. 1996. 用ICP-MS准确测定岩石样品中的40余种微量元素[J]. 地球化学,25(6):552-558.
- 吴传军,张卫民,许德如,等. 2015. 海南石碌铁矿基性岩脉地球化学特征及其地质意义[J]. 东华理工大学学报(自然科学版),38(1):1-11.
- 许德如,肖勇,夏斌,等. 2009. 海南石碌铁矿床成矿模式与找矿预测[M]. 北京:地质出版社:1-199.
- 中国科学院华南富铁科学研究队. 1986. 海南岛地质与石碌铁矿地球化学[M]. 北京:科学出版社:110-111.
- 赵彦彦,李三忠,李达,等. 2019. 碳酸盐(岩)的稀土元素特征及其古环境指示意义[J]. 大地构造与成矿学,43(1):141-167.
- Alibo D S, Nozaki Y. 1999. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3-4): 363-372.
- Banner J L, Hanson G N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:3123-3137.
- Basta F F, Maurice A E, Fontboté L, et al. 2011. Petrology and geochemistry of the banded iron formation (BIF) of Wadi Karim and Um Anab, Eastern Desert, Egypt: Implications for the origin of Neoproterozoic BIF[J]. *Precambrian Research*, 187: 277-292.
- Derry L A, Jacobsen S B. 1990. The chemical evolution of Precambrian seawater-evidence from REEs in banded iron formations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:2965-2977.
- Hsü K J, Li J L, Chen H H, et al. 1990. Tectonics of South China: Key to understanding West Pacific geology[J]. *Tectonophysics*, 183: 9-39.
- Klein C. 2005. Some Precambrian banded iron-formations (BIFs) from around the world: Their age, geologic setting, mineralogy, metamorphism, geochemistry, and origin [J]. *American Mineralogist*, 90(10): 1473-1499.
- Klein C, Ladeira E A. 2000. Geochemistry and petrology of some Proterozoic banded iron-formations of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil [J]. *Economic Geology*, 95(2): 405-427.
- Li X H, Zhou H W, Chung S L, et al. 2002. Geochemical and Sm-Nd isotopic characteristics of metabasites from central Hainan Island, South China and their tectonic significance [J]. *Island Arc*, 11: 193-205.
- Li Z X, Li X H, Li W X, et al. 2008. Was Cathaysia part of Proterozoic Laurentia? -new data from Hainan Island, South China [J]. *Terra Nova*, 20(2): 154-164.
- Nothdurft L D, Webb G E, Kamber B S. 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:263-275.
- Robert F, Ali P. 2007. Source heterogeneity for the major components

- of 3.7 Ga Banded Iron Formations ( Isua Greenstone Belt, Western Greenland ): Tracing the nature of interacting water masses in BIF formation [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 253: 266-281.
- Spier C A, Sonia M B de Oliveira, Sial A N, et al. 2007. Geochemistry and genesis of the banded iron formations of the Cauê Formation, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil [J]. *Precambrian Research*, 152: 170-206.
- Taylor S R, McLennan S M. 1985. The continental crust: Its composition and evolution [M]. CA: Blackwell Scientific Publications: 1-328.
- Wang Z L, Xu D R, Hu G C, et al. 2015. Detrital zircon U-Pb ages of the Proterozoic metaclastic-sedimentary rocks in Hainan Province of South China: New constraints on the depositional time, source area, and tectonic setting of the Shilu Fe-Co-Cu ore district [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113: 1145-1160.
- Xu D R, Wang Z L, Cai J X, et al. 2013. Geological characteristics and metallogenesis of the Shilu Fe-ore deposit in Hainan Province, South China [J]. *Ore Geology Reviews*, 53: 319-341.
- Xu D R, Wang Z L, Chen H Y, et al. 2014. Petrography and geochemistry of the Shilu Fe-Co-Cu ore district, South China: Implications for the origin of a Neoproterozoic BIF system [J]. *Ore Geology Reviews*, 57: 323-341.
- Xu D R, Monika A, Kusiak, et al. 2015. Microstructural observation and chemical dating on monazite from the Shilu Group, Hainan Province of South China: Implications for origin and evolution of the Shilu Fe-Co-Cu ore district [J]. *Lithos*, 216/217: 159-160.
- Zou S S, Yu L L, Yu D S, et al. 2017. Precambrian continental crust evolution of Hainan Island in South China: Constraints from detrital zircon Hf isotopes of metaclastic-sedimentary rocks in the Shilu Fe-Co-Cu ore district [J]. *Precambrian Research*, 296: 196-206.

## Geochemistry of Carbonatite from the Shilu Iron Polymetallic Deposit, Hainan Province: Implications for its Genesis and Depositional Setting

WANG Zhan<sup>1</sup>, WANG Zhi-lin<sup>1</sup>, XU De-tu<sup>2,3</sup>, WANG Li<sup>4</sup>, PENG Er-ke<sup>1</sup>, WU Yang<sup>1</sup>

( 1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring ( Central South University ), Ministry of Education, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory for Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 3. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. Hainan Resources and Environment Survey Institute, Haikou 570206, China)

**Abstract:** Shilu iron polymetallic deposit, situated in western Hainan Province, has great reputation for its large-scale iron ores and associated cobalt, copper metals and dolostones, etc. nonmetals resources. The Neoproterozoic Shilu Group, the host of Shilu deposit, consists of submarine siliciclastic and carbonate sedimentary succession with greenschist facies. Here we present major and trace elements data of carbonatite from the sixth sequence of the Shilu Group. The results show that carbonatite is characterized by high CaO and MgO, and minor but variable SiO<sub>2</sub> contents. With LREE depletion relative to HREE or upward-convex PAAS-normalized REE patterns, carbonatite samples have REE contents ranging from  $1.34 \times 10^{-6}$  to  $29.06 \times 10^{-6}$  ( av.  $10.89 \times 10^{-6}$  ), which are obviously lower than that of PAAS. The trace element results reveal variable depletion in HFSEs and relatively enrichment in LILEs, relative to the PAAS. All samples can be classified into two groups: one characterized by positive Eu and no Ce anomalies, and low Y/Ho ratios with an average of 29.49, the other featured by no Eu and negative Ce anomalies, and high Y/Ho ratios with an average of 44.65. The geochemical data suggested that carbonatite deposited from both seawater and seafloor high-temperature hydrothermal fluids which also contributed to the Fe, Co and Cu metals. The progressive oxygenation revealed by Ce anomalies of carbonatite from the lower segment to upper segment indicated that the depositional environment of the sixth sequence is a restricted back-arc basin, and the Shilu Group experienced the sedimentary evolution from the neritic facies to barrier-bay-lagoon facies.

**Key Words:** carbonatite; major and trace elements; deposit setting; Shilu iron polymetallic deposit; Hainan Province