

文章编号: 0379-1726(2002)02-0161-08

临沧锺矿含碳硅质灰岩的成因及其与锺成矿的关系

戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮

中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开放研究实验室, 贵州 贵阳 550002

摘要: 临沧锺矿是我国近年发现的具有独立开采价值且接近超大型规模的锺矿床, 其富锺含煤段中存在薄层含碳硅质灰岩, 深入研究含碳硅质灰岩的成因对于揭示锺矿床的成因具有重要的意义。通过对薄层含碳硅质灰岩岩石化学、微量元素、稀土元素和碳、氧同位素的系统研究, 并与典型的陆相热水沉积物进行对比, 得出以下初步认识: (1) 含碳硅质灰岩属陆相热水沉积成因; (2) 含碳硅质灰岩的微量元素和稀土元素可能主要来自基底的二云母花岗岩; (3) 煤中锺主要由形成含碳硅质岩等热水沉积岩的热水带来。

关键词: 含碳硅质灰岩; 陆相热水沉积; 锺矿; 岩石成因论; 矿床成因论; 云南省

中图分类号: P581; P611 **文献标识码:** A

0 引言

沉积岩层序中的热水沉积按照沉积环境可分为海相热水沉积和陆相热水沉积^[1,2]。目前, 对海相热水沉积的研究已日趋完善, 基本建立了一套完整的(包括结构、构造和地球化学判别图解)热水沉积判别标志^[3-12]; 而陆相热水沉积的研究起步较晚^[13-15]。已有研究表明, 陆相热水沉积与海相热水沉积存在很大的差异, 陆相热水沉积物较海相热水沉积物复杂得多, 一些海相热水沉积的经典判别图解并不适用于陆相热水沉积^[13]。我们将以临沧锺矿含锺煤段中的薄层含碳硅质灰岩为研究对象, 通过与腾冲现代热水沉积成因钙华的对标研究, 探讨含碳硅质灰岩的成因及其与锺异常富集的关系。

1 地质概况

临沧锺矿(包括大寨和中寨两个矿床)产在滇西临沧县境内以印支期花岗岩为基底的帮卖含褐煤陆相碎屑岩盆地中(图1), 是我国近年发现的具有独立开采价值、且接近超大型矿床规模的锺矿床^[16-19]。盆地地层可划分为三个含煤段, 锺主要以有机结合态^[20-22]赋存在靠近盆地基底的第一含煤段(N_1b^2)的褐煤中(图2)。该含煤段主要由粗砂岩、含砾粗砂岩(夹碳质细砂岩)、粉砂岩、煤层、层状硅质岩和薄层

含碳硅质灰岩组成。在上部的两个含煤段(N_1b^4 和 N_1b^6)中, 缺少层状硅质岩和薄层含碳硅质灰岩, 未见锺矿化^[16-19]。勘探资料和坑道观察证实, 含碳硅质灰岩主要分布在大寨(深部)、中寨 N_1b^2 主矿化煤层的顶板附近, 有时与下伏层状硅质岩共同构成矿化煤层的顶板, 在缺乏硅质岩的地段则单独构成矿化煤层的顶板。

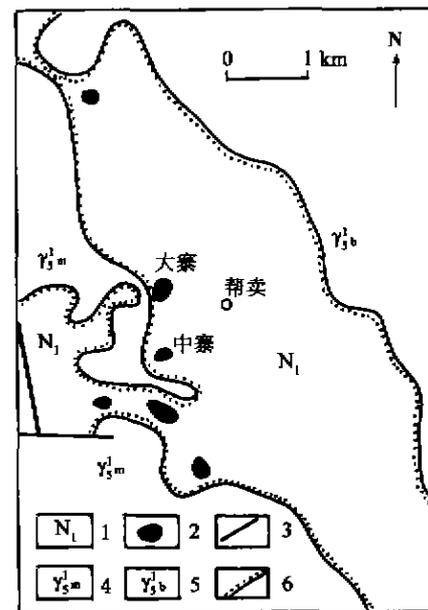


图1 帮卖盆地地质简图(据文献[16])

Fig. 1 Geological sketch map of the Bangmai basin
1. 上第三系地层; 2. 富锺煤段; 3. 断层; 4. 二云母花岗岩; 5. 黑云母花岗岩; 6. 不整合面。

收稿日期: 2001-04-22; 接受日期: 2001-08-02

基金项目: 国家杰出青年基金(49925309); 国家重点基础研究发展规划项目(G1999042310)

作者简介: 戚华文(1973-), 男, 博士研究生、矿床地球化学专业。

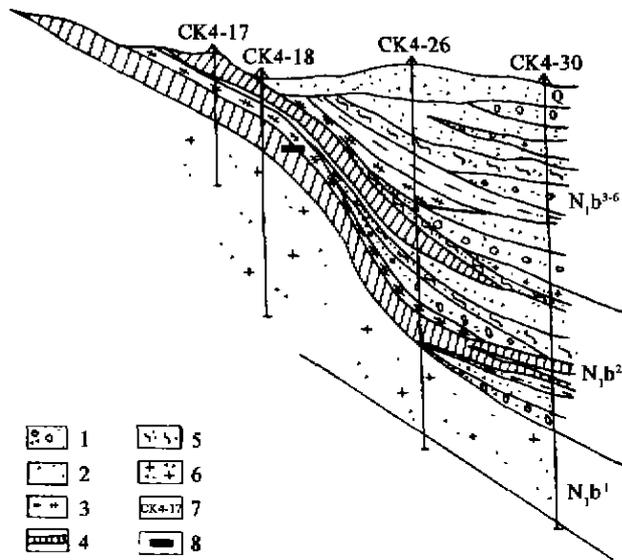


图 2 临沧锗矿 302-21 号勘探剖面图

Fig. 2 Explorative cross-section of the Lincang germanium deposit
1. 砾岩; 2. 粉砂岩; 3. 硅质岩; 4. 煤层; 5. 泥岩; 6. 花岗岩碎屑岩; 7. 钻孔编号; 8. 取样位置。据 209 队资料。

2 含碳硅质灰岩成因

2.1 岩石学特征

含碳硅质灰岩一般为浅褐色(随碳质含量的增加颜色逐渐变深),具层纹状构造,泥晶或内碎屑结构,密度较小,质地疏松。化学组成以 CaO、CO₂ 为主(表 1), CaO + CO₂ 含量为 79.47% ~ 90.12%, 其次是 SiO₂ 及烧失组分(X 衍射分析表明主要是有机碳), 其余组分总量为 0.99% ~ 3.08%; Al/(Al + Mn + Fe) 为 0.004 ~ 0.04, 平均 0.021。

与临沧含碳硅质灰岩进行对比的两件钙华样品分别为腾冲永安石墙鲕状钙华(S2)和热海韵律层状钙华(SK94), 其 CaO + CO₂ 含量分别为 93.47% 和

94.04%, Al/(Al + Mn + Fe) 分别为 0.01 和 0.016, 它们可能形成于碳酸钙沉积的中心部位, 杂质含量较少。

2.2 微量元素特征

沉积物的微量元素组成及其来源与沉积环境密切相关。一般而言, 陆相热水沉积物通常富含大离子亲石元素如 Sr、W、Rb、Cs、Ba、U、Th, 海相热水沉积物的 Sr、W、Rb、Cs、Ba、U、Th 等元素的含量则相对较低^[14]。

采用 ICP-MS 分析了临沧锗矿床之含碳硅质灰岩中 31 种微量元素的含量(表 2)。与地壳克拉克值^[24]相比, 富集元素按富集系数从大到小排列为 Sb、Ge、W、Ba、Cs、Sr、As。可见, 含碳硅质灰岩的这套富集元素组合与陆相热水沉积物的富集元素组合类似。

通过对比临沧含碳硅质灰岩与腾冲热水成因钙华的微量元素组成(图 3), 可以看出两者微量元素的总体变化特征非常相似。但临沧含碳硅质灰岩比腾冲钙华相对更富集 U、Th, 且 U/Th > 1, 腾冲钙华的 U/Th < 1。在沉积物的 U-Th 判别图解中^[7], 临沧

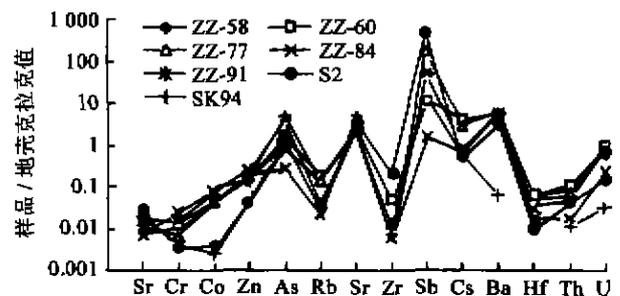


图 3 临沧锗矿含碳硅质灰岩与腾冲钙华微量元素组成对比
Fig. 3 Trace element compositions of the Lincang carboniferous siliceous limestones and Tengchong travertins
S2, SK94 为腾冲钙华

表 1 临沧锗矿含碳硅质灰岩化学成分分析结果(%)

Table 1 Contents (%) of major elements of the carboniferous siliceous limestones in the Lincang germanium deposit (%)

岩性	样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	烧失	总量
	ZZ-58	6.43	0.06	0.01	0.90	0.30	0.11	0.40	46.90	0.16	0.03	0.16	35.05	9.10	99.61
含碳	ZZ-60	8.31	0.01	0.02	0.26	0.10	0.12	0.41	48.60	0.15	0.07	0.10	35.91	5.67	99.73
硅质	ZZ-77	5.05	0.06	0.01	0.15	0.05	0.09	0.30	45.00	0.15	0.06	0.12	34.47	14.10	99.61
灰岩	ZZ-84	4.94	0.02	0.02	0.73	0.10	0.29	0.60	52.50	0.15	0.02	0.10	37.62	2.60	99.69
	ZZ-91	5.78	0.01	0.01	1.61	0.40	0.30	0.50	49.90	0.14	0.02	0.09	37.16	4.05	99.97
钙华	S2	0.34	-	0.03	-	2.83	0.12	2.95	51.99	0.08	0.03	-	41.48	0.14	99.99
	SK94	1.31	-	0.02	-	0.33	0.92	2.56	53.64	0.59	0.02	-	40.40	0.41	100.20

注: S2、SK94 为腾冲钙华, 分析数据引自文献[14]; 其余由中国科学院地球化学研究所李蒜蓉分析。

表 2 临沧含碳硅质灰岩的微量元素含量 ($\mu\text{g/g}$)Table 2 Trace element contents ($\mu\text{g/g}$) of the carboniferous siliceous limestones in the Lincang germanium deposit

元素	临沧含碳硅质灰岩							腾冲钙华		二云母花岗岩	地壳克拉克值
	ZZ-58	ZZ-60	ZZ-77	ZZ-84	ZZ-91	平均值	富集系数	S2	SK94		
Li	11.126	10.336	8.509	10.298	8.980	9.850	0.758			33.21	13
Sc	0.226	0.534	0.326	0.217	0.441	0.349	0.012	0.85	0.60		30
V	1.015	0.977	0.968	0.564	0.587	0.822	0.004			11.33	230
Cr	1.782	2.575	1.237	4.692	3.094	2.676	0.014	0.63	0.72	75.66	185
Co	1.211	1.462	1.321	2.640	2.216	1.770	0.061	0.10	0.07	11.13	29
Ni	5.797	7.603	6.433	9.490	8.844	7.633	0.073			11.60	105
Cu	4.474	5.461	4.594	4.426	4.442	4.679	0.062			12.07	75
Zn	12.433	13.372	15.031	13.951	21.269	15.211	0.190	3.40	3.50	43.50	80
Ga	0.734	0.416	0.754	0.200	0.400	0.501	0.028			22.50	18
Ge	93.784	65.670	87.445	40.488	46.104	66.698	41.686			3.40	1.6
As	0.951	1.560	5.021	0.279	3.786	2.319	2.319	0.86	1.50	17.90	1.0
Rb	4.037	5.765	4.644	0.702	1.427	3.315	0.104	1.40	0.90		32
Sr	630.443	689.502	574.918	543.939	591.827	606.126	2.331	935.00	1400.00	10.63	260
Y	0.464	1.030	0.523	0.156	1.548	0.744	0.037			21.74	20
Zr	1.160	5.323	1.431	0.590	0.585	1.818	0.018	22.00		42.36	10
Nb	1.696	4.933	1.439	1.482	1.685	2.247	0.204			21.43	11
Mo	0.287	0.240	0.414	0.229	0.321	0.298	0.298			4.97	1.0
Cd	0.057	0.055	0.040	0.055	0.123	0.066	0.673			0.45	98
In	0.001	0.001		0.002	0.003	0.002	0.035			0.05	0.05
Sn	1.495	1.001	1.301	1.428	1.704	1.386	0.554			21.86	2.5
Sb	32.300	2.374	36.021	0.326	10.132	16.231	81.153	101.00	2.80	26.84	0.2
Cs	2.914	4.171	3.111	0.687	0.882	2.353	2.353	0.54	0.58		1.0
Ba	1605.096	1492.583	1454.996	1596.378	1464.146	1522.640	6.091	768.00	16.60	52.00	250
W	40.135	29.631	46.998	11.426	19.091	29.456	29.456			11.90	1.0
Tl	0.113	0.275	0.091	0.183	0.118	0.156	0.433			2.93	0.36
Pb	0.998	1.399	1.250	1.141	1.458	1.249	0.156			56.93	8
Bi	0.030	0.015	0.023		0.016	0.021	0.350			4.56	0.06
Hf	0.167	0.192	0.210	0.056	0.110	0.147	0.049	0.03			3.0
Ta	0.053	0.068	0.075	0.019	0.037	0.050	0.050				1.0
Th	0.223	0.404	0.286	0.058	0.167	0.228	0.065	0.15	0.04		3.5
U	0.766	0.855	0.709	0.214	0.700	0.649	0.713	0.14	0.03		0.91

注: S2、SK94 数据引自文献[14]; 基底二云母花岗岩数据为 3 件样品平均值, 据张琳等^[1]; 其余由中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 实验室激光分析; 富集系数 = 元素含量 / 元素地壳克拉克值(据文献[23])。

含碳硅质灰岩主要落入 Langban 热水沉积物区, 而腾冲钙华落在紧邻该区域的外部, 接近 $U/Th = 1.0$ 直线位置(图 4)。

相对于帮卖盆地基底二云母花岗岩的微量元素组成(表 1), 临沧含碳硅质灰岩明显富 Ge、Sr、Ba 和 W, 但微量元素的总体变化特征与基底二云母花岗岩类似(图 5)。由于帮卖盆地基底和周缘广大地区的岩石均为临沧 - 勐海巨型花岗岩基的组成部

分^[16]。作为局限盆地内部的沉积物, 含碳硅质灰岩的微量元素组成可能反映了源区基底花岗岩的微量元素组成, 也就是说, 含碳硅质灰岩中的大多数微量元素可能主要来自基底的二云母花岗岩。

2.3 稀土元素特征

稀土元素组成及其特征是判断热水沉积物与非热水沉积物的重要标志^[6]。采用 ICP-MS 分析含碳硅

1) 张琳、韩延荣、袁庆邦, 云南省临沧县锗矿田锗源及地球化学特征, 1996。

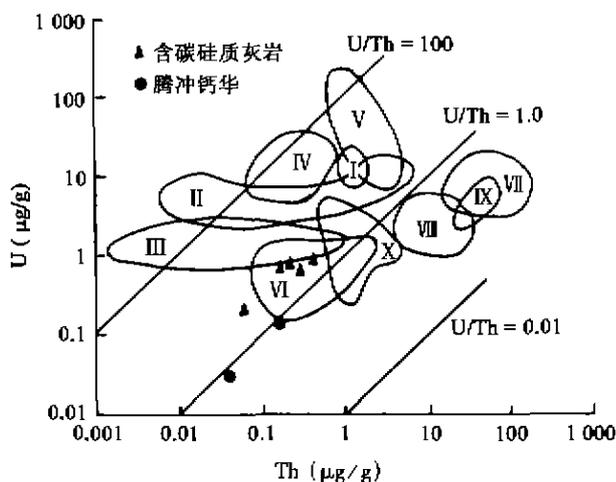


图 4 沉积物 U-Th 图解(据文献[7])

Fig. 4 U vs. Th diagram of different sediments

I. TAG 热水沉积物区; II. Galapagos 热水沉积物区; III. Amphitrite 热水沉积物区; IV. 红海热水沉积物区; V. 中太平洋中脊热水沉积物区; VI. Langban 热水沉积物区; VII. 锰结核区; VIII. 普通深海沉积物区; IX. 铝土矿区, X. 古老石化的热水沉积物区。

质灰岩的稀土元素含量(表 3)。结果表明,临沧锗矿中含碳硅质灰岩与腾冲钙华稀土元素的组成基本相似。含碳硅质灰岩和钙华的稀土元素总量均很低($< 4.252 \mu\text{g/g}$), 均具有明显的 Eu 正异常, REE 的北美页岩标准化分布曲线基本一致, 呈平坦状或略向左倾; HREE 分馏程度(Gd/Yb)_v 也比较接近(表 4、图 6)。这种共性可能反映了两者在成岩方式上的相似性, 即含碳硅质灰岩同样属热水沉积成因。由于 Eu^{2+} 与 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 离子半径相似(六次配位时, $\text{Eu}^{2+} = 0.117 \text{ nm}$; $\text{Ca}^{2+} = 0.100 \text{ nm}$; $\text{Sr}^{2+} = 0.118 \text{ nm}$)^[24], Eu^{2+} 易进入方解石晶格而与其他稀土元素发生分离, 导致 Eu 正异常。但与腾冲钙华相比, 临沧锗矿含碳硅质灰岩具有 Ce 正异常。

临沧锗矿含碳硅质灰岩与基底二云母花岗岩稀土元素球粒陨石标准化分布模式(图 7) 非常相似, 表明形成含碳硅质灰岩的热水淋滤了基底花岗岩中以离子或副矿物形式^[24] 存在的稀土元素, 稀土元素被迁移和搬运进入沉积盆地, 在含碳硅质灰岩的形成过程中被捕获。即含碳硅质灰岩的稀土元素可能

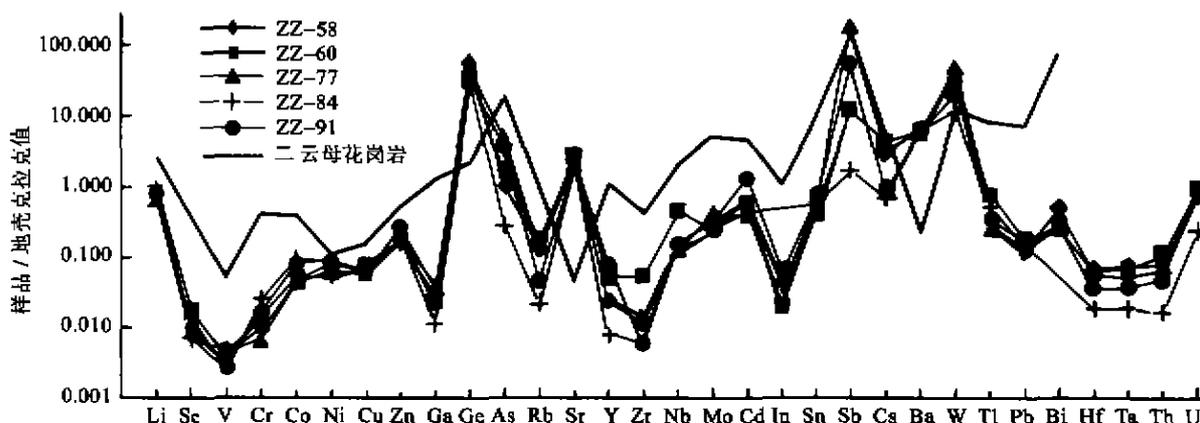


图 5 临沧锗矿含碳硅质灰岩与盆地基底二云母花岗岩微量元素变化图解

Fig. 5 Trace element compositions of the carboniferous siliceous limestones and granites in the Lincang germanium deposit

表 3 临沧锗矿含碳硅质灰岩稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)

Table 3 REE contents ($\mu\text{g/g}$) of the carboniferous siliceous limestones in the Lincang germanium deposit

岩性	样号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
含碳硅质灰岩	ZZ-58	0.407	0.499	0.022	-	0.049	0.024	0.054	0.007	0.063	0.011	0.040	0.004	0.044	0.006
	ZZ-60	0.850	1.485	0.121	-	0.132	0.082	0.118	0.023	0.133	0.032	0.110	0.016	0.117	0.016
	ZZ-77	0.433	0.606	0.032	-	0.039	0.018	0.050	0.009	0.065	0.012	0.044	0.006	0.063	0.013
	ZZ-91	1.012	1.537	0.112	-	0.151	0.072	0.175	0.029	0.251	0.050	0.173	0.019	0.111	0.018
钙华	S2	0.20	0.30	-	-	0.10	0.06	-	0.08	-	-	-	-	0.24	0.04
	SK94	0.13	0.10	-	0.04	0.05	0.02	-	0.01	-	-	-	-	0.06	0.01
二云母花岗岩		15.40	32.50	4.32	15.70	4.27	0.266	3.19	0.477	2.62	0.442	1.36	0.19	1.55	0.212

注: 数据来源同表 2, “-”表示实际未检测到。

表 4 临沧锗矿含碳硅质灰岩稀土元素地球化学参数

Table 4 REE geochemical parameters of the carboniferous siliceous limestones in the Lincang germanium deposit

岩性	样号	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	(La/Yb) _N	(La/Sm) _N	(Gd/Yb) _N	δEu	δCe
含碳硅质灰岩	ZZ-58	1.367	1.138	0.229	4.969	5.985	4.764	1.038	1.439	1.175
	ZZ-60	3.762	3.197	0.565	5.658	4.701	3.693	0.853	2.027	1.032
	ZZ-77	1.537	1.275	0.262	4.867	4.447	6.368	0.672	1.257	1.147
	ZZ-91	4.252	3.426	0.826	4.148	5.899	3.844	1.334	1.366	1.018
钙华	S2	2.224	0.904	1.320	0.685	0.539	1.147	1.084	1.055	0.754
	SK94	0.629	0.350	0.279	1.253	1.402	1.491	0.885	1.101	0.617
二云母花岗岩		82.497	72.456	10.041	7.216	6.429	2.068	1.741	0.222	0.888

注：利用球粒陨石标准化内差值代替未检测出的元素含量后计算各稀土参数；球粒陨石标准为 Wakita(1971)的 12 个球粒陨石平均值。

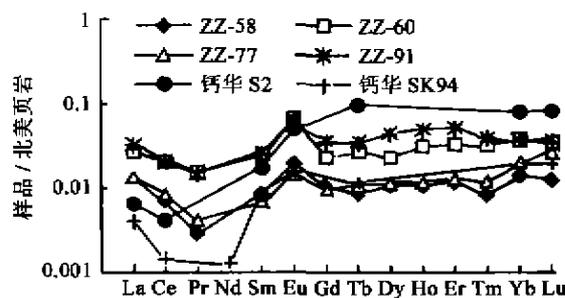


图 6 含碳硅质灰岩稀土元素北美页岩标准化分布模式

Fig 6 NASC-normalized REE distribution patterns for the carboniferous siliceous limestones

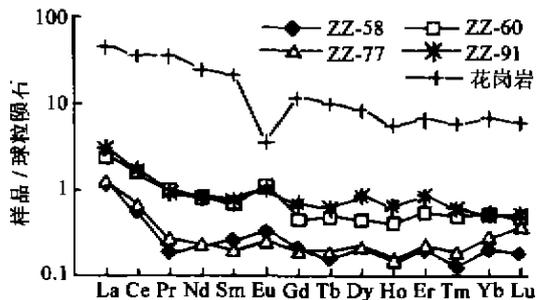


图 7 含碳硅质灰岩稀土元素球粒陨石标准化分布模式

Fig 7 Chondrite-normalized REE distribution patterns for the carboniferous siliceous limestones

来源于基底的二云母花岗岩。

2.4 C、O 同位素特征

临沧锗矿 3 件含碳硅质灰岩 C、O 同位素分析结果表明， $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 6.1‰~6.9‰， $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 18.0‰~18.7‰。与龙门山现代温泉水及钙华的 C、O 同位素组成比较接近（表 5）。在不同成因和不同环境碳酸岩的碳同位素图解（图 8）中，临沧锗矿含碳硅质灰岩的碳同位素组成与热水环境下的钙华（如美国黄石公园的新、老钙华）基本相似。说明临沧锗矿的含碳硅质灰岩形成于热水环境。

表 5 临沧锗矿含碳硅质灰岩 C、O 同位素组成

Table 5 $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ of the carboniferous siliceous limestones in the Lincang germanium deposit

样品	样号	$\delta^{13}C_{PDB}$ (‰)	$\delta^{18}O_{SMOW}$ (‰)	资料来源
含碳硅质灰岩	ZZ-58	6.1	18.0	本研究
	ZZ-77	6.5	18.6	
	ZZ-84	6.9	18.7	
龙门山现代钙华	LMS-1	6.336	17.34	据王国芝
	LMS-2	6.140	18.22	2000 未发
	LMS-3	5.637	16.22	表资料
龙门山现代温泉	LMS-4	5.928	16.95	水温 32℃

注：含碳硅质灰岩 C、O 同位素由地质科学院矿床地质研究所测试。（100% 磷酸法，质谱计型号 MAT 251 EM）

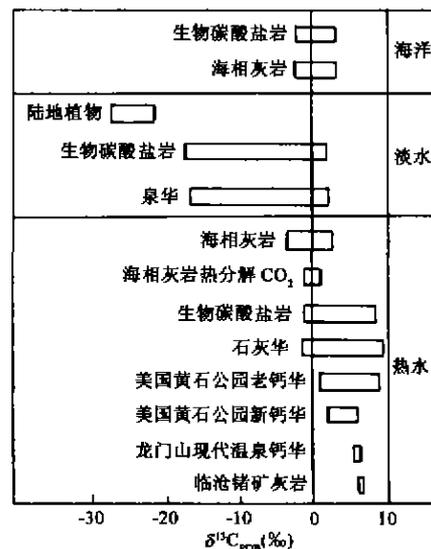


图 8 不同成因和不同环境的碳酸盐岩碳同位素组成

Fig 8 $\delta^{13}C$ of carbonates with various genesis and in different environments
据文献[13]。

综上所述，从岩石化学、微量元素、稀土元素和 C、O 同位素的研究可以看出，临沧锗矿含碳硅质灰岩与热水沉积物的地球化学特征非常相似，说明本区含碳硅质灰岩属热水沉积成因，其稀土元素和微

量元素可能主要来自基底的二云母花岗岩。

3 含碳硅质灰岩与锆成矿的关系

前人研究表明,临沧锆矿的锆源与盆地西缘的二云母花岗岩有关,但对锆进入成煤盆地的方式争论较大,可以概括为成煤植物吸收锆^[20]、花岗岩风化带人^[20,22]和热水活动带人^[16-19]三种观点。后来的研究发现,成煤植物富集对锆矿化的贡献应小于4%^[22]。在近似相同的陆源输入背景下,花岗岩风化带人的观点无法解释锆矿化只赋存在含有热水成因层状硅质岩^[16-19]和薄层含碳硅质灰岩第一含煤段(N₁b²)中,而在上部缺乏热水沉积岩的两个含煤段(N₁b⁴和N₁b⁶)中无锆矿化。

已有研究表明,锆在热水溶液中的溶解度随水温升高而明显增加^[25];大陆地热体系和现代洋中脊热水溶液中的锆含量大大高于普通海水和其他地表水体^[26-28];二云母花岗岩全岩的锆含量为2.7~5.0 μg/g;其单矿物中锆含量很高,长石含锆3.4 μg/g,云母含锆3.5 μg/g。由于长石在花岗岩中占的比例最大,估计花岗岩中50%~60%的锆赋存于其中¹⁾。长石和云母均极易被热水淋滤而释放出其中的锆,使锆从矿物中转入到水体中,形成富锆热液。临沧锆矿田内现代温泉水中的锆含量为3.5~44.1 ng/g¹⁾,较河水含锆量0.03~0.10 ng/g^[28]富集约35~441倍。这些事实说明,在有充足的锆源供给的

情况下,热水具有较大的搬运锆的能力。

含碳硅质灰岩作为富锆煤层的顶板,在空间上与富锆煤层紧密接触。含碳硅质灰岩中锆的含量为40.488~93.784 μg/g,平均66.698 μg/g(表2),是地壳克拉克值的41倍,表明形成含碳硅质灰岩的热水确实携带了大量的锆。当这种富锆热水进入成煤盆地时,由于锆具有强烈富集在有机质中的倾向,锆将被煤中的腐殖酸等吸附而转入煤层,并在煤中发生富集、矿化。从笔者实测的中寨主煤层(锆矿体)内锆含量与煤层厚度关系图(图9)中可以看出,锆倾向于在煤层顶部富集,靠近含碳硅质灰岩的煤层顶部锆含量明显升高,即煤层顶板吸附了大量的锆。因此,临沧锆矿煤中锆可能主要由形成含碳硅质灰岩等热水沉积岩的热水带来。

4 结 论

通过对临沧锆矿富锆含煤段中薄层含碳硅质灰岩石化学、微量元素、稀土元素和C、O同位素的系统研究,并与典型的陆相热水沉积物进行对比,探讨了含碳硅质灰岩的成因及其与锆成矿的关系,得出以下初步认识。

(1) 含碳硅质灰岩属陆相热水沉积成因。

(2) 含碳硅质灰岩的微量和稀土元素可能主要来自基底的二云母花岗岩。

(3) 煤中锆主要由形成含碳硅质岩等热水沉积岩的热水带来。

参考文献(References):

- [1] 中国科学院矿床地球化学开放研究实验室. 矿床地球化学[M]. 北京:地质出版社,1997. 248~256.
Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences. Ore Deposit Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1997. 248~256 (in Chinese).
- [2] 涂光炽. 中国超大型矿床(I)[M]. 北京:科学出版社,2000. 154~157
Tu Guang-chi. Super-large deposit in China (I) [M]. Beijing: Science Press, 2000. 154~157 (in Chinese).
- [3] Marchig V, Gundlach H, Moller P, et al. Some geological indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments[J]. Mar Geol, 1982, 50(3): 241~256.
- [4] Adachi M, Yamamoto K, Suigiaki R. Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific: Their geological significance as indication of ocean ridge activity[J]. Sediment Geol, 1986, 47(1/2): 125~148
- [5] Bostrom K, Rydell H, Joensuu O. Langbank An exhalative sedimentary deposit[J]. Econ Geol, 1979, 74: 10 002~10 011.
- [6] Murray R W, Buchholtz T, Brink M R, et al. Rare earth, major,

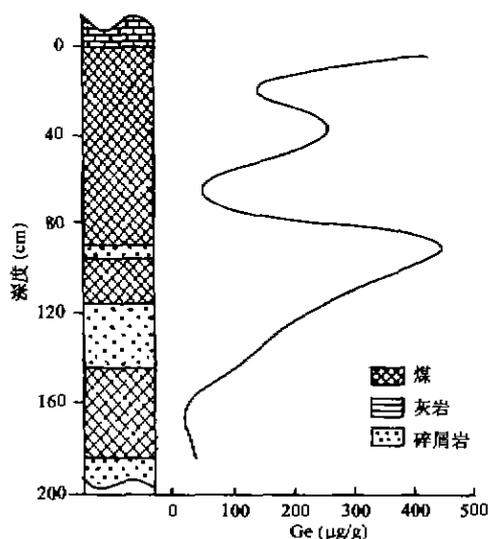


图9 中寨主煤层内锆含量随深度变化图解

Fig. 9 Ge vs. depth diagram of coal in Zhongzhai

1) 张琳、韩延荣、袁庆邦, 云南省临沧县锆矿田锆源及地球化学特征, 1996。

- and trace element in chert from the Franciscan complex and Monterey group, California: Assessing REE source to fine grained marine sediments[J]. *Geochem Cosmochim Acta*, 1991, 55(7): 1875~1895.
- [7] Rona P A. Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers[J]. *Earth Sci R*, 1984, 20(1): 1~104.
- [8] 陈先沛, 陈多福. 广西上泥盆统乳房状燧石的热液沉积地球化学特征[J]. *地球化学*, 1989, 18(1): 1~8.
Chen Xian-pai, Chen Duo-fu. Geochemistry of upper Devonian mammiform chert in Guangxi[J]. *Geochemica*, 1989, 18(1): 1~8 (in Chinese with English abstract).
- [9] 宋天锐, 丁梯平. 硅质岩中硅同位素 ($\delta^{30}\text{Si}$) 应用于沉积相分析的新尝试[J]. *科学通报*, 1989, 34(18): 1408~1411.
Song Tian-rui, Ding Ti-ping. The trying application of silicon isotope of silication to analyzing sedimentary facies[J]. *Chinese Sci Bull*, 1989, 34(18): 1408~1411 (in Chinese).
- [10] 韩发, 沈建忠. 大厂锡矿床硅、氧同位素地球化学[J]. *矿物学报*, 1994, 14(2): 171~180.
Han Fa, Shen Jian-zhong. The silicon and oxygen isotope geochemistry in Dachang tin deposit[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1994, 14(2): 171~180 (in Chinese with English abstract).
- [11] 刘家军, 郑明华, 刘建明, 等. 西秦岭寒武系金矿床中硅岩的地质地球化学特征及其沉积环境意义[J]. *岩石学报*, 1999, 15(1): 145~154.
Liu Jia-jun, Zhen Ming-hua, Liu Jian-ming, et al. The geological and geochemical characteristics of Cambrian chert and their sedimentary environmental implication in western Qinling[J]. *Acta Petrol Sinica*, 1999, 15(1): 145~154 (in Chinese with English abstract).
- [12] 方维萱, 卢继英. 陕西银洞子-大西沟菱铁银多金属矿床热水沉积岩相特征及成因[J]. *沉积学报*, 2000, 18(3): 431~438.
Fang Wei-xuan, Lu Ji-ying. Genesis and characteristics of hydrothermal sedimentary facies for siderite-silver-polymetallic deposit in Yinzidong and Daxigou, Shaanxi, China[J]. *Acta Sedimentol Sinica*, 2000, 18(3): 431~438 (in Chinese with English abstract).
- [13] 佟伟, 章铭陶. 腾冲地热[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 155~156.
Tong Wei, Zhang Ming-tao. Geothermics of Tengchong Region[M]. Beijing: Science Press, 1989. 155~156 (in Chinese).
- [14] 王江海, 颜文, 常向阳, 等. 陆相热水沉积作用——以云南地区为例[M]. 北京: 地质出版社, 1992. 25~30.
Wang Jiang-hai, Yan Wen, Chang Xiang-yang, et al. Continental hydrothermal sedimentation: A case study of the Yunnan area, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1992. 25~30 (in Chinese with English abstract).
- [15] 李朝阳, 王京彬, 肖荣阁, 等. 滇西地区陆相热水沉积成矿作用[J]. *铀矿地质*, 1993, 9(1): 14~21.
Li Chao-yang, Wang Jing-bin, Xiao Rong-ge, et al. Metallogenesis of continental hydrothermal sedimentation in western Yunnan[J]. *Uranium Geol*, 1993, 9(1): 14~21 (in Chinese with English abstract).
- [16] 胡瑞忠, 毕献武, 叶造军, 等. 临沧锗矿床成因初探[J]. *矿物学报*, 1996, 16(2): 97~102.
Hu Rui-zhong, Bi Xian-wu, Ye Zao-jun, et al. The genesis of Lincang germanium deposit: A preliminary investigation[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1996, 16(2): 97~102 (in Chinese with English abstract).
- [17] 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 等. 对煤中锗矿化若干问题的思考[J]. *矿物学报*, 1997, 17(4): 364~368.
Hu Rui-zhong, Bi Xian-wu, Su Wen-chao, et al. Some considerations on germanium mineralization in coal: As exemplified by Lincang germanium deposit[J]. *Acta Mineral Sinica*, 1997, 17(4): 364~368 (in Chinese with English abstract).
- [18] Hu Rui-zhong, Bi Xian-wu, Su Wen-chao, et al. Ge-rich hydrothermal solution and abnormal enrichment of Ge in coal[J]. *Chinese Sci Bull*, 1999, 44(suppl 2): 257~258.
- [19] Su Wen-chao, Hu Rui-zhong, Qi Hua-wen, et al. Geochemistry of siliceous rocks and germanium mineralization of Lincang super-large germanium deposit in Yunnan Province[J]. *Chinese Sci Bull*, 1999, 44(suppl 2): 156~157.
- [20] 张淑苓, 王淑英, 尹金双. 云南临沧地区帮卖盆地含煤煤中锗矿的研究[J]. *铀矿地质*, 1987, 3(5): 267~275.
Zhang Shu-ling, Wang shu-ying, Yin Jin-shuang. The study of germanium ore in uranium-bearing coal of the Bangmai basin, Lincang region, Yunnan Province[J]. *Uranium Geol*, 1987, 3(5): 267~275 (in Chinese with English abstract).
- [21] 庄汉平, 刘金钟, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床赋存状态研究[J]. *中国科学(D辑)*, 1998, 28(增刊): 37~42.
Zhuang Han-ping, Liu Jin-zhong, Fu Jia-mo, et al. The existing form of germanium of Lincang super-large germanium deposit[J]. *Sci China(D)*, 1998, 28(supplement): 37~42 (in Chinese).
- [22] 卢家烂, 庄汉平, 傅家谟, 等. 临沧超大型锗矿床的沉积环境、成岩过程和热液作用与锗的富集[J]. *地球化学*, 2000, 29(1): 36~42.
Lu Jia-lan, Zhuang Han-ping, Fu Jia-mo, et al. Sedimentation, diagenesis, hydrothermal process and mineralization of germanium in the Lincang superlarge germanium deposit in Yunnan Province, China[J]. *Geochemica*, 2000, 29(1): 36~42.
- [23] Taylor S R, McLennan S M. The Continental Crust: Its Composition and Evolution[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 67.
- [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. 10~11 (in Chinese).
Wang Zhong-gang, Yu Xue-yuan, Zhao Zhen-hua, et al. REE Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1989. 10~11 (in Chinese).
- [25] Pokrovski G S, Schott J. Thermodynamic properties of aqueous Ge(IV) hydroxide complexes from 25 to 350 °C: Implications for behavior of germanium and the Ge/Si ratio in hydrothermal fluids[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1631~1642.
- [26] Arnorsson S. Germanium in Icelandic geothermal systems[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 2489~2502.
- [27] Murnane R J, Leslie B L, Hammond D E. Germanium geochemistry in the Southern California Borderlands[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1989, 53: 2873~2882.
- [28] Mortlock R A, Froelich P N. Hydrothermal germanium over the Southern East Pacific Rise[J]. *Science*, 1986, 231: 43~45.

Genesis of carboniferous siliceous limestone in the Lincang germanium deposit and its relation with germanium mineralization

QI Hua-wen, HU Rui-zhong, SU Wen-chao, QI Liang

(Open Laboratory of Mineral Deposit Geochemistry, Institute of geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The Lincang germanium deposit is located in the coal-bearing clastic Bangmai basin with granites as the basement rock in Lincang County, western Yunnan Province. There are three coal-bearing cycles in the basin. Germanium that is present in the form of organic compounds mainly occurs in the lignite of the first coal cycle (N_1b^2) close to the basement granites. This cycle consists mainly of clastic rocks, coal seams, layered siliceous rocks and carboniferous siliceous limestones. At the top of Ge-rich coal seams, the limestones tightly contact with germanium ore bodies. On the basis of major element, trace element, REE, $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ studies on the limestone in the Lincang germanium deposit, and comparison with some typical continental hydrothermal sediments, the genesis of carboniferous siliceous limestone and its relation with germanium mineralization is discussed. The carboniferous siliceous limestone is black with lamination conformation and inner-clastic structure. Its CaO and CO₂ contents are 79.47% ~ 90.12%, the ratio of Al/(Al + Mn + Fe) vary from 0.004 to 0.04 (0.021 on an average), while the contents of CaO and CO₂ of modern travertins in the Tengchong region are 93.47% ~ 94.04% and Al/(Al + Mn + Fe) ratio 0.01 ~ 0.016. The limestone is mainly enriched in Sb, Ge, W, Ba, Cs, Sr and As. Its trace element characteristics are very similar to those of modern travertins in the Tengchong region. In the U-Th diagram of different sediments (Rona, 1984), the Lincang limestones distribute in the area of Langban hydrothermal sediments. Compared to the basement, two-mica granite, the limestone is obviously enriched in Ge, Sr, Ba and W, but the general trace element composition resembles that of the granites. Both the REE contents of the Lincang limestones and the Tengchong travertins are very low (less than 4.252 $\mu g/g$), their NASC-normalized REE distribution patterns are basically accordant with each other, with obvious positive Eu anomaly. Meanwhile, the chondrite-normalized REE distribution patterns of the Lincang limestones are similar to the basement rock of two-mica granites. The $\delta^{13}C$ values of the limestones vary from 6.1‰ to 6.9‰, and $\delta^{18}O$ from 18.0‰ to 18.7‰, which are very close to the carbon and oxygen isotope composition of modern hydrothermal water and travertin in Longmenshan. The carbon isotope compositions of the limestones are basically accordant with those of other travertins formed under hydrothermal environment (such as the old and young travertins in American Yellow Stone National Park). The content of germanium in the Lincang limestones varies from 40.488 to 93.784 $\mu g/g$ (66.698 $\mu g/g$ on an average). At the top of the coal seam close to the Lincang limestones, the content of germanium in lignite obviously increases. There is no significantly germanium concentration and hydrothermal sediments (such as siliceous limestone) in the upper coal-bearing cycles (N_1b^4 and N_1b^6). Based on the evidences given above, it is concluded that the Lincang limestones are continental hydrothermal sediments, their trace elements and REEs mainly derived from the two-mica granites in the basement of the sedimentary basin, and most germanium in lignite is brought by hydrothermal water.

Key words: carboniferous siliceous limestone; continental hydrothermal sediment; germanium deposit; petrogenesis; ore genesis; Yunnan Province