

云南白牛厂银多金属矿床成矿作用特征的 稀土元素地球化学约束

祝朝辉^{1,2}, 刘淑霞¹, 张 乾², 邵树勋², 谷德敏¹

1. 河南省国土资源科学研究院, 郑州 450053

2. 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, 贵阳 550002

摘要:为了研究白牛厂银多金属矿床成矿作用特征,对矿区岩浆岩、围岩和矿石的稀土元素进行了ICP-MS分析测试。花岗岩稀土元素组成表现了较强的Eu负异常和弱的Ce负异常。围岩稀土元素特征表现出一定程度的热水沉积成因。矿石的稀土元素组成大致可分为两组:一组矿石表现为Eu正异常或无异常和Ce负异常,反映喷流沉积稀土元素组成特征,主要是距离花岗岩体较远的白羊矿段,指示成矿热液为温度较高(>250℃)、相对还原的流体,另外,Eu正异常和Ce负异常同时出现,说明矿石沉淀时较高温度的流体与少量的海水发生了对流混合;另一组矿石表现出与岩浆岩一致的球粒陨石标准化稀土配分模式,显示岩浆热液叠加改造成因,主要是距离花岗岩体较近的穿心洞矿段和对门山矿段。两组矿石稀土元素组成特征总体来说随着花岗岩体距离的变化而变化。根据岩浆岩、围岩和矿石的稀土元素组成特征,白牛厂银多金属矿床由喷流沉积形成主矿体,燕山期花岗质岩浆活动对矿体部分叠加改造。

关键词:白牛厂银多金属矿床;喷流沉积;岩浆热液叠加改造;稀土元素

中图分类号:P618.520.674 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2009)04-0365-12

The Ore-forming Characteristics of the Bainiuchang Ag-polymetallic deposit in Yunnan: Constrain from REE Geochemistry

ZHU Chao-hui^{1,2}, LIU Shu-xia¹, ZHANG Qian², SHAO Shu-xun², GU De-min¹

1. He'nan Scientific Academy of Land and Resources, Zhengzhou 450053, China; 2. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Guiyang 550002, China

Abstract: This paper investigated the mineralization characteristics of sea-floor exhalative sedimentation and magmatic hydrothermal superimposition on the Bainiuchang polymetallic deposit by systematically analyzing the REE compositions of granites, host-rocks and ores in the deposit area using ICP-MS. The REE compositions of granites possess obvious negative Eu anomalies and weak negative Ce anomalies; the REE characteristics of host-rocks imply they derived partly from sea-floor exhalative sedimentary. According to their REE compositions, the ores can be separated into two groups: one group, collected in Baiyang segment, a segment locates relatively further from the Bozhushan granite matrix, possesses none to positive Eu anomalies and negative Ce anomalies. This ore group represents that the ore-forming hydrothermal fluid is relatively reductive and its temperature is higher than 250℃. The co-occurrence of positive Eu anomalies and negative Ce anomalies indicates that convective mixing of a small amount of seawater with the hydrothermal fluid may have happened during ore depositing on the ancient seafloor. The other group, mainly collected from Chuanxindong and Duimenshan segments, segments locates relatively closer to the Bozhushan granite matrix, has similar chondrite-normalized REE distribution pattern to that of the granite. In addition to above differences, the REE characteristics of both groups of ores vary gradually by the distances of the collecting locations to the Bozhushan granite matrix. Based on REE characteristics of the Bainiuchang Ag-

收稿日期:2009-06-12收到,07-13改回

基金项目:中国科学院重点方向项目(KZCX3-SW-125)和国家自然科学基金项目资助(40172037)

第一作者简介:祝朝辉(1978—),男,博士,矿物学、岩石学、矿床学专业,E-Mail: zch_7856@163.com.

通讯作者:张乾(1955—),男,研究员,博士生导师,从事矿床地球化学研究,E-Mail: zhqiangeol@163.com.

polymetallic deposit, we believe that the main ore body was formed by exhalative sedimentations and was partially superimposed by the Yanshanian granitic magma activities.

Key words: Bainiuchang polymetallic deposit; exhalative sedimentary; magmatic hydrothermal superimposition; rare earth element

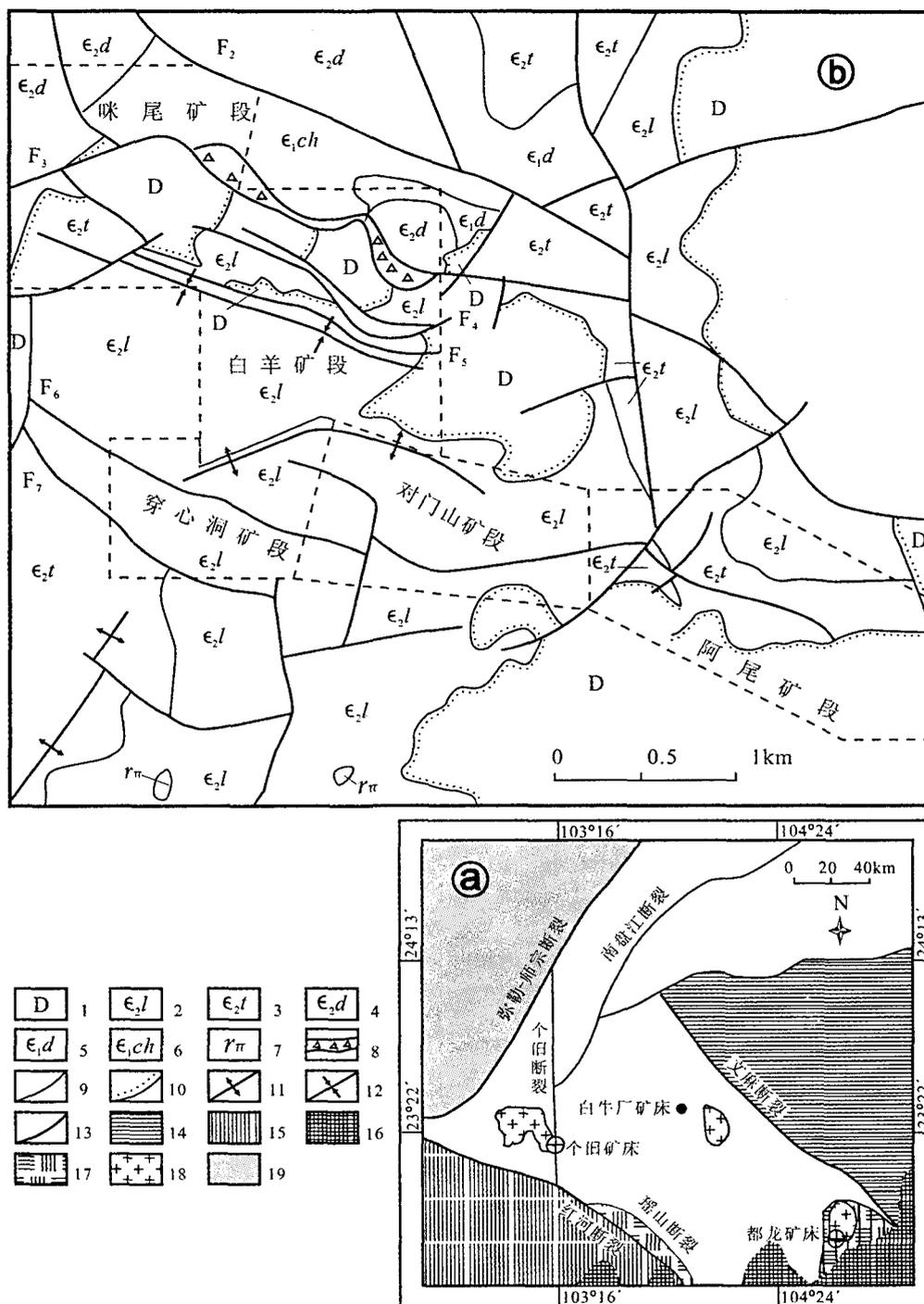
白牛厂银多金属矿床是 20 世纪 80 年代后在滇东南探明的超大型多金属矿床之一,江鑫培^[1]根据阿尾矿段存在隐伏花岗岩及岩体上部伴随的具岩浆热液特征的砂卡岩化和矿化特点,指出隐伏花岗岩是矿床的成矿母岩,矿床为岩浆热液成矿。而高子英^[2]基于矿床地质地球化学研究认为其形成经历了:1)寒武纪沉积盆地沉积形成矿源层;2)燕山期花岗岩岩浆作用带来的含矿热液充填和交代成矿;3)岩浆热源及热液连同大气降水一起从矿源层中淋滤出成矿物质形成混合成矿流体,对原有的岩浆热液成矿叠加改造,最后形成了白牛厂银多金属矿床。周建平等^[3,4]则认为,包括白牛厂在内的滇东南三大多金属矿床都存在热水沉积成矿的证据,矿床是海底热水喷流沉积的产物,岩浆侵入只是对原有的热水沉积矿床进行了某种改造,并未提供大量的成矿物质。此前,白金刚等^[5,6]通过对该矿床矿体形态及其与地层关系等的研究,曾提出该矿床为海底热水沉积成因,并发现黄铁矿的标型特征也支持热水沉积成矿作用^[7]。陈学明等^[8]通过对成矿流体成分及物理化学性质的研究,也为该矿床提供了热水沉积成矿的流体证据。但在肯定热水沉积成矿的同时,陈学明等^[9]列举了大量的后期热液叠加成矿的地质和地球化学证据,认为矿床遭受了后期岩浆热液的叠加。的确,仅就矿区大量存在的穿层脉状矿体来说,也很难将它们直接与同生沉积成矿联系起来。滇东南三大多金属矿床(个旧、白牛厂和都龙)各有一个较大的花岗岩体相伴随,矿区内常有规模和数量不等的酸性小岩体或岩脉。刘玉平等^[10]获得的都龙锡-锌多金属矿床石英-闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄为 79 Ma,与矿床产出层位中寒武统田蓬组时代相去甚远,而与区内花岗斑岩的年代接近,可能代表都龙矿床岩浆热液成矿的时代,说明岩浆作用对成矿是有贡献的。前人研究^[11~13]指出,白牛厂矿床主要与燕山期花岗质岩浆侵入活动有关(并非岩浆热液矿床),花岗质岩浆侵位不仅形成了有利成矿的构造空间,也提供了主要成矿物质和成矿热源。

该矿床的成因经历了岩浆热液-热水沉积-岩浆成因的认识过程,且目前依然有诸多争议。笔者近年研究了成矿元素、硫-铅-碳-氧同位素、围岩地球化学和矿物学,发现热水沉积成矿作用在矿床形成

过程中占有重要地位^[14~19];并指出必须选择合适有效的方法与手段,才能对成矿作用过程作出确切的限制。由于稀土元素之间性质类似和地球化学行为相近,作为一个整体参与地质地球化学过程,在同一成矿热液演化过程中结晶的矿物的稀土元素总有相似性,其稀土元素取决于其沉淀时成矿溶液的稀土元素特征及成矿环境^[20~22]。特别是近年来随着稀土元素测试精度的提高,利用稀土研究和恢复成矿机理与过程成为可能。本文拟通过白牛厂银多金属矿床岩浆岩、围岩及各矿段稀土元素组成及变化特征的研究,还原矿床成矿作用过程,对进一步认识矿床成因提供约束。

1 矿床地质

白牛厂矿区地处滇东南个旧和都龙多金属矿田之间,产于滇东南褶皱带西北缘的中寒武统细碎屑岩系之中。北西面以弥勒断裂与扬子地台分界,西南以红河断裂为界与哀牢山断块毗邻,南连越北古陆,东部文麻断裂与南岭褶皱系连为一体(图 1a)。各构造单元的构造演化对白牛厂矿床均有不同程度的影响。区内地质构造、岩浆活动和矿化作用均较复杂。结合矿区的构造关系,矿区及其外围出露的地层可分为两部分:一部分为寒武纪地层,从下到上依次为,下寒武统冲庄组和大寨组,中寒武统大丫口组、田蓬组和龙哈组;另一部分为泥盆纪地层。冲庄组主要为红黄色、灰绿色板岩、粉砂质板岩夹长石石英砂岩(厚 110 m 以上);大寨组主要为灰-深灰色薄-中厚层状泥质条带灰岩、灰岩、鲕状灰岩夹灰色粉砂质板岩(厚 53 m);其上为整合接触的中寒武统大丫口组黄色、红黄色板岩、泥质粉砂岩互层,下部夹灰岩透镜体(厚 221 m);田蓬组上部为灰色薄层状白云岩、砂质白云岩与鲕状泥质条带灰岩、石英砂岩互层,下部为黄色粉砂岩、板岩夹灰岩(厚 317 m);龙哈组为灰色薄-中厚层状白云岩、粉砂质白云岩夹浅灰黄色白云质粉砂岩(厚度大于 460 m)。龙哈组分布广泛,次为田蓬组和大丫口组,冲庄组和大寨组呈局部分布。由于本区隆升较早,致使泥盆系浅灰-深灰色砂岩、泥岩和灰岩,底部的含砾砂岩、砾岩呈低角度直接超覆于龙哈组及田蓬组之上,缺失上寒武统、奥陶系及志留系(图 1b)。



(a) 白牛厂矿床大地构造略图(据文献[9]修改);(b) 白牛厂矿床地质图(据文献[23]);1. 泥盆系;2. 中寒武统龙哈组;3. 中寒武统田蓬组;4. 中寒武统大丫口组;5. 早寒武统大寨组;6. 早寒武统冲庄组;7. 花岗斑岩;8. 构造角砾岩;9. 整合地层界线;10. 不整合地质界线;11. 背斜;12. 向斜;13. 断裂;14. 南岭褶皱系;15. 哀劳山地块;16. 越北古陆;17. 基底混合岩;18. 花岗岩;19. 扬子地台

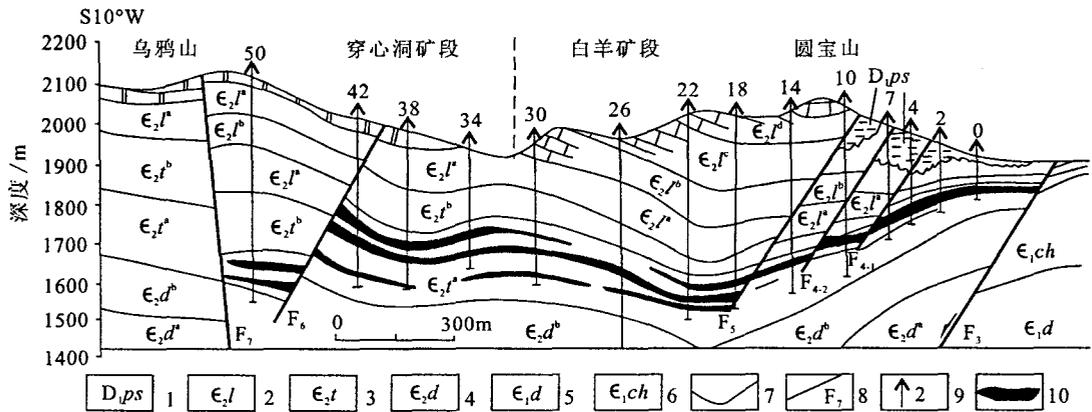
(a) tectonic sketch map of the Bainiuchang deposit(after ref. [9]); (b) geological map of the Bainiuchang deposit(after ref. [23]). 1. Devonian System; 2. Longha Formation; 3. Tianpeng Formation; 4. Dayakou Formation; 5. Dazhai Formation; 6. Chongzhuang Formation; 7. granite porphyry; 8. structural breccia; 9. conformable contact stratum boundary; 10. discordant contact stratum boundary; 11. Anticline; 12. syncline; 13. fault; 14. Nanling fold system; 15. Ailaoshan polt; 16. North-Vietnam ancient land; 17. basement metamorphic rock; 18. granite; 19. Yangtze platform

图1 白牛厂银多金属矿床地质简图

Fig. 1 Sketch geological maps of the Bainiuchang silver-poly-metallic deposit

滇东南褶皱带在加里东期为一伸展背景下的裂陷海槽,海槽北面及西面为扬子古陆,南为越北古陆,东面与华南海槽相通,为一近东西向展布的狭窄海槽。海槽的沉积盆地边缘和内部受阶梯状断裂带控制,盆地明显分割为台地型盆地和裂陷深海槽区,以及两者之间的海下断裂斜坡带。白牛厂矿床即位于断裂斜坡带靠陆棚一侧的次一级断层凹陷内,矿区主体构造为圆宝山复式向斜和以 F_3 、 F_7 为代表的北西西向断裂(图 2);圆宝山复式向斜,位于矿区的西北部,轴向北西西向,轴长约 2 km,核部由龙哈组

白云岩,枢纽两端向矿区外围延伸至下泥盆统超覆面附近,地层产状从四周向中心槽部倾斜,整体上显示出一个宽缓的构造盆地,控制了沉积相的空间配置方式,从而制约了矿体的空间形态及产状;北西西向断裂 F_3 、 F_7 为多期活动断裂,为控制含矿次级盆地南北缘的同生断裂,也是深部含矿热卤水进入海底凹陷成矿的通道。其中,断裂 F_3 位于矿体的北部边缘,全长 4 km,是顺 V_1 矿体顶部或附近发育的一条低角度正断层;断裂 F_7 位于矿体的南缘,全长 3.4 km。



1. 早泥盆统松冲组; 2. 中寒武统龙哈组; 3. 中寒武统田蓬组; 4. 中寒武统大丫口组; 5. 早寒武统大寨组; 6. 早寒武统冲庄组; 7. 地质界线; 8. 断裂及编号; 9. 钻孔及编号; 10. 矿体
 1. Songpo Formation; 2. Longha Formation; 3. Tianpeng Formation; 4. Dayakou Formation; 5. Dazhai Formation; 6. Chongzhuang Formation; 7. stratum boundary; 8. fault and serial number; 9. bore and serial number; 10. orebody

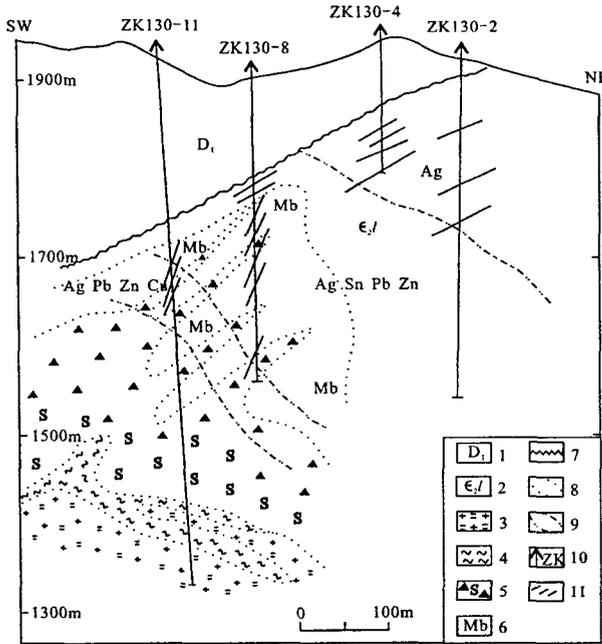
图 2 白牛厂银多金属矿床 57 号勘探线矿体横剖面图

Fig. 2 Cross section of ore body along No. 57 exploration line in the Bainiuchang Ag-polymetallic deposit

矿区有小的花岗斑岩脉,主要分布于穿心洞和对门山矿段;矿体下部查明有隐伏花岗岩体,白羊矿段侵位较低,阿尾矿段侵位较高,矿床的东南部有薄竹山花岗岩体出露,岩性以黑云母二长花岗岩为主。

白牛厂矿床 70 余个隐伏矿体分布于咪尾、白羊、穿心洞、对门山和阿尾五个矿段(图 1b)。矿体主要赋存于田蓬组上部及龙哈组下部,按产状可分为与沉积岩层产状基本一致的整合矿体(如层状、似层状、透镜状等矿体),与地层不整合的矿体(脉状、网脉状和不规则状矿体等),其中 V_1 号矿体规模最大,金属量占总储量的 95% 以上,几乎横穿了上述 5 个矿段,但以西北部白羊矿段最为发育。该矿体长 1200 m,倾向延深超过 1400 m,总体向南倾斜,倾角一般为 20° 左右,受圆宝山复式向斜控制,与地层同步褶皱(图 2),矿体内部普遍发育极薄的、延伸很远的纹层状韵律层理,主要蚀变类型为硅化、绢云母

化、碳酸岩化为主,但不甚发育。矿石以方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、银黝铜矿、黝锑银矿、深红银矿及辉锑银矿等为主,呈浸染状、稠密浸染状、块状和条带状构造,胶状结构发育,脉石矿物主要为微晶石英、方解石、白云母及绢云母等。穿心洞,对门山和阿尾矿段位于矿区的东部至东南部,矿石以黄铁矿,铁闪锌矿、方铅矿为主,深部还有黄铜矿,锡石、磁黄铁矿、铁闪锌矿等,呈块状和脉状构造,蚀变程度加强,与花岗岩有关的热接触交代变质产物如大理岩化、角岩化、矽卡岩化等在矿区的东南部普遍出现,特别在阿尾矿段(图 3)。咪尾矿段位于矿区的最西端,该矿段勘查工作正在进行,本文没有做工作。总体来说,蚀变程度从矿区西部到东部逐渐增强,各个矿段都含银、铅、锌,但锡主要富集于阿尾矿段以及穿心洞和对门山两个矿段的深部。



1. 下泥盆统; 2. 龙哈组; 3. 黑云母二长花岗岩; 4. 云英岩化; 5. 角岩及砂卡岩化; 6. 大理岩化; 7. 地层不整合界线; 8. 接触变质界线; 9. 矿化分界线; 10. 钻孔及编号; 11. 脉状矿
 1. Lower-Devonian System; 2. Longha Foramtion; 3. biotite monzonitic granite; 4. greisenization; 5. chert and skarn; 6. mamorization; 7. discordant contact stratum boundary; 8. intact metamorphism and mineralizing boundary; 9. mineralization boundary; 10. bore and serial number; 11. veined orebody

图3 白牛厂银多金属矿床阿尾矿段 130 号勘探线剖面图
 Fig. 3 Profile along No. 130 exploration line in the Awei ore block

2 样品及稀土元素测试方法

地层样品采自穿心洞矿段—白羊矿段之间的龙哈组上段和白羊矿段田蓬组下段; 花岗岩样品采自矿区东南部薄竹山花岗岩体, 花岗斑岩样品采自穿心洞矿段和对门山矿段, 含矿硅质岩采自穿心洞矿段, 基底变质岩样品采自都龙矿田; 矿石样品分别采自白羊矿段、穿心洞矿段和对门山矿段, 阿尾矿段因未开采, 故没有采样。

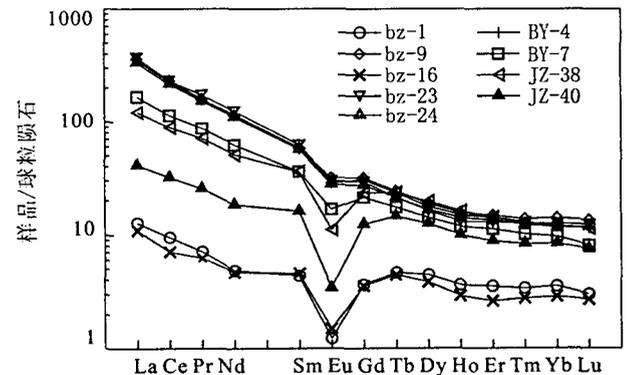
样品的前处理在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室进行, 具体流程为: 将样品碎至 200 目, 称样 0.05 g 于聚四氟乙烯坩锅中, 每一个坩锅中加入 2 mL HF 酸和 2 mL HNO₃。将坩锅装入钢瓶密封, 置入保温箱加热 (195℃) 20 h。难溶的花岗岩时间稍长, 取出后冷却, 取出坩锅, 将不加盖的坩锅在电炉上蒸出 HF。蒸干后每个坩锅内加入 1 mL HNO₃ 再蒸干, 重复一次, 加入 500 ng/mL Rh 内标 1 mL, 硝酸 2 mL, 加蒸馏水至约 1/2 处, 装入钢瓶于 130℃ 下复溶 4~6 h, 取出后用电扇

吹冷, 灌入 50 mL 大塑料管定容待测。样品测试在地质科学院国家地质实验测试中心 Finnigan MAT 公司 ELEMENT 型高分辨率等离子质谱仪上完成, 以 GSR-5 标样监控测试精度, 用平行的内插样来监控其相对精度, 分析精度 RSD% < 5%, 相对误差小于 10%。分析结果见表 1。

3 分析结果与讨论

3.1 岩浆岩样品稀土元素组成分析

本文测试分析了 5 个花岗岩、两个花岗斑岩、两个基底变质岩样品, 其中薄竹山岩体的花岗岩样品 bz-9, bz-23, bz-24 为粗粒黑云母二长花岗岩, 代表岩浆侵入早期阶段, 稀土元素总量较高, $\sum REE = 397.80 \times 10^{-6} \sim 434.74 \times 10^{-6}$; bz-1, bz-16 为中—细粒黑云母二长花岗岩, 代表的是岩浆侵入晚期阶段, 稀土元素总量显著降低, $\sum REE = 17.56 \times 10^{-6} \sim 20.84 \times 10^{-6}$ 。矿区的花岗斑岩粒度较粗, 斑晶为以钾长石为主, 是粗粒黑云母二长花岗岩进一步演化的产物, $\sum REE = 217.40 \times 10^{-6} \sim 417.55 \times 10^{-6}$ 。基底变质岩以云斜片麻岩为主, 含钾长石变斑晶, $\sum REE = 69.07 \times 10^{-6} \sim 177.92 \times 10^{-6}$ 。它们的球粒陨石标准化曲线如图 4 所示, 标准化曲线具轻稀土富集的右倾特征, 轻稀土分异相对较强, 重稀土分异较弱, Eu 具不同程度的负异常, Ce 大部分为弱亏损, $(La/Yb)_N = 3.57 \sim 29.78$, $(La/Sm)_N = 2.39 \sim 6.18$, $(Gd/Yb)_N = 1.03 \sim 2.58$, $\delta Eu = 0.24 \sim 0.71$, $\delta Ce = 0.83 \sim 0.97$, 总体来说具有非常相似的球粒陨石标准化稀土配分模式, 说明花岗岩和花岗斑岩是同一岩浆源不同演化阶段的产物, 岩浆可能源于基底的重熔。



球粒陨石标准化数据文献 [24]

Chondrite-normalized data after conference [24]

图 4 球粒陨石标准化的花岗岩稀土配分曲线

Fig. 4 Chondrite-normalized REE distribution patterns of granite of the Bainiuchang deposit

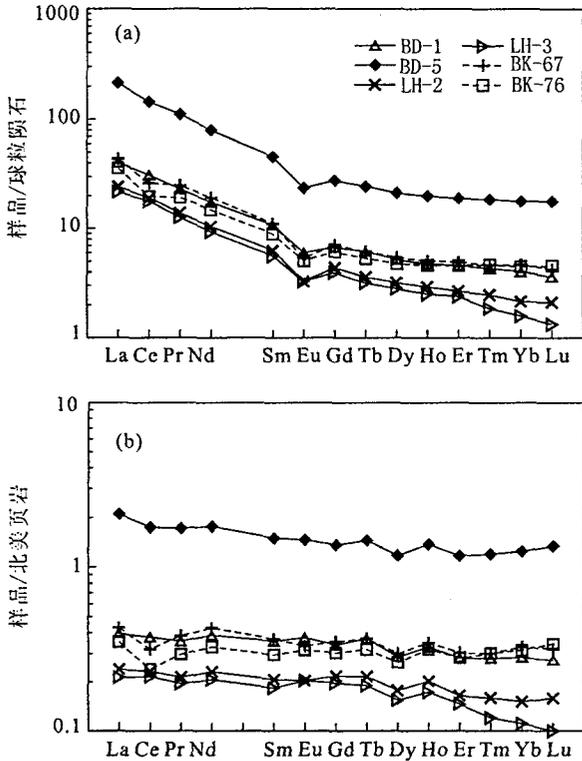
表 1 白牛厂银多金属矿床花岗岩、围岩和矿石的稀土元素组成
Table 1 The REE compositions of granites, host rocks and ores in the Bainiuchang Ag-polymetallic deposit

样品类型 样品号	花岗岩				花岗岩岩				基岩片麻岩				硅质岩				地层沉积岩				白羊矿致矿石				穿心洞矿致矿石				对门山矿致矿石			
	bz-1	bz-9	bz-16	bz-23	bz-24	BY-4	BY-7	YZ-38	YZ-40	BK-67	BK-76	LH-2	LH-3	BD-1	BD-5	BK-3	BK-11	BK-15	BK-17	BK-22	BK-24	BK-25	BK-28	BK-32	BK-70	BK-36	BK-37	BK-39	BK-41	BK-48		
La	3.92	112	3.38	115	104	110	51.8	37.8	12.7	13.5	11.1	7.51	6.71	12.5	66.2	7.25	6.30	10.8	11.5	3.37	91.4	27.7	3.52	4.45	39.4	3.18	3.66	19.6	7.56	4.78		
Ce	7.66	188	5.73	188	175	184	92.3	72.0	26.0	21.1	15.9	15.4	14.3	25.00	116	14.0	11.6	19	19.2	6.66	135	43.7	7.15	8.29	85.4	6.15	7.05	37	14.4	9.50		
Pr	0.87	19.6	0.76	21.2	18.8	19.4	10.7	8.69	3.12	3.02	2.34	1.69	1.54	2.80	13.6	1.68	1.43	2.08	2.1	0.73	16.1	5.63	0.84	0.94	10.9	0.69	0.80	4.27	1.65	1.22		
Nd	2.91	69.7	2.78	75.1	66.3	68.4	37.5	30.6	11.1	11.5	8.85	6.22	5.57	10.4	47.6	6.35	5.76	6.83	7.45	2.69	55.7	20.7	3.21	3.46	44.6	2.43	3.09	15.6	6.02	4.88		
Sm	0.85	11.4	0.89	12.2	11.1	11.5	7.06	7.02	3.15	2.16	1.73	1.22	1.08	2.09	8.84	1.50	1.50	1.16	1.58	0.56	8.31	4.03	0.66	0.71	9.89	0.46	0.95	3.01	1.20	1.38		
Eu	0.09	2.34	0.11	2.21	2.06	2.11	1.24	0.82	0.25	0.39	0.37	0.24	0.24	0.44	1.73	0.52	1.00	0.15	0.22	0.12	0.77	0.50	0.08	0.065	1.86	0.035	0.07	0.33	0.14	0.39		
Gd	0.94	8.23	0.92	7.63	7.08	7.96	5.56	6.05	3.19	1.83	1.57	1.13	1.02	1.75	7.09	1.45	1.60	0.90	1.87	0.46	6.45	3.71	0.40	0.55	8.37	0.30	1.20	2.33	0.96	1.46		
Tb	0.22	1.16	0.21	1.02	1.02	1.12	0.83	1.12	0.69	0.29	0.25	0.17	0.15	0.23	1.15	0.27	0.29	0.16	0.39	0.08	1.07	0.67	0.05	0.085	1.43	0.043	0.22	0.34	0.16	0.30		
Dy	1.43	6.09	1.24	5.27	5.37	5.7	4.56	6.36	4.02	1.74	1.53	1.03	0.90	1.66	6.82	1.81	1.75	1.03	2.85	0.44	6.54	4.32	0.24	0.24	4.49	8.45	0.20	1.30	1.74	0.95	1.87	
Ho	0.26	1.13	0.21	0.94	1.02	1.08	0.85	1.17	0.72	0.36	0.33	0.21	0.18	0.34	1.43	0.38	0.37	0.23	0.66	0.08	1.41	0.96	0.038	0.11	1.71	0.034	0.25	0.32	0.19	0.37		
Er	0.74	3.12	0.55	2.72	2.82	2.99	2.37	3.00	1.86	1.03	0.96	0.56	0.5	0.96	3.98	1.08	0.98	0.63	2.00	0.22	4.01	2.76	0.11	0.31	4.61	0.10	0.82	0.95	0.58	0.97		
Tm	0.11	0.45	0.09	0.41	0.40	0.42	0.33	0.41	0.27	0.15	0.15	0.08	0.06	0.14	0.6	0.16	0.15	0.09	0.29	0.028	0.58	0.39	0.013	0.038	0.67	0.011	0.07	0.14	0.09	0.13		
Yb	0.74	2.94	0.80	2.63	2.44	2.49	2.03	2.50	1.75	0.97	0.93	0.45	0.33	0.84	3.71	0.93	0.91	0.56	1.75	0.19	3.31	2.40	0.10	0.25	4.02	0.08	0.37	0.96	0.56	0.79		
Lu	0.10	0.45	0.09	0.41	0.39	0.38	0.27	0.38	0.25	0.14	0.15	0.07	0.044	0.12	0.59	0.14	0.12	0.080	0.26	0.024	0.48	0.37	0.011	0.032	0.64	0.008	0.041	0.17	0.09	0.11		
ΣREE	20.84	426.61	17.56	434.74	397.80	417.55	217.40	177.92	69.07	58.18	46.16	35.98	32.62	59.33	279.34	37.52	33.76	43.70	52.12	15.65	331.13	117.84	16.42	19.78	221.95	13.72	19.69	86.76	34.55	28.15		
(La/Yb) _N	3.57	25.68	3.80	29.48	28.74	29.78	17.20	10.19	4.89	9.38	8.05	11.25	13.71	10.03	12.03	5.26	4.67	13.00	4.43	11.86	18.62	7.78	23.73	12.00	6.61	26.80	6.67	13.76	9.10	4.08		
(La/Sm) _N	2.90	6.18	2.39	5.93	5.89	6.02	4.62	3.39	2.54	3.93	4.04	3.87	3.91	3.76	4.71	3.04	2.64	5.86	4.58	3.79	6.92	4.32	3.35	3.94	2.51	4.35	2.42	4.10	3.96	2.18		
(Gd/Yb) _N	1.03	2.26	1.24	2.34	2.34	2.58	2.21	1.95	1.47	1.52	1.36	2.03	2.49	1.68	1.54	1.26	1.42	1.30	0.86	1.95	1.57	1.25	3.23	1.78	1.88	3.03	2.62	1.96	1.38	1.49		
δEu	0.31	0.71	0.37	0.65	0.67	0.64	0.59	0.38	0.24	0.58	0.67	0.61	0.69	0.69	0.65	1.06	1.96	0.43	0.39	0.70	0.31	0.39	0.44	0.31	0.61	0.27	0.20	0.37	0.39	0.83		
δCe	0.96	0.89	0.83	0.85	0.88	0.89	0.90	0.92	0.97	0.76	0.72	1.00	1.03	0.98	0.88	0.93	0.90	0.91	0.88	0.98	0.78	0.80	0.97	0.93	0.88	0.96	0.95	0.93	0.94	0.93		

注: δEu = Eu_N/Eu* = 2Eu_N/(Sm_N + Gd_N), δCe = Ce_N/Ce* = 2Ce_N/(La_N + Pr_N), 下标 N 代表球粒陨石标准化

3.2 地层样品稀土元素组成分析

白牛厂矿区4块板岩和白云岩地层样品和两块含矿硅质岩样品稀土元素分析表明,它们的球粒陨石标准化参数及稀土元素配分曲线具轻稀土富集的右倾特征(表1与图5-a),轻稀土分异相对较强,重稀土分异较弱, Eu 出现不同程度的负异常, Ce 大部分呈弱亏损, $\sum REE = 32.62 \times 10^{-6} \sim 279.34 \times 10^{-6}$, 与花岗岩相当, $(La/Yb)_N = 8.05 \sim 13.71$,



球粒陨石标准化数据据文献[24]; 北美页岩标准化数据据文献[25] Chondrite-normalized data after conference [24]; North American shale-normalized data after conference [25]

图5 白牛厂多金属矿床地层和硅质岩稀土元素配分曲线 Fig. 5 Normalized REE distribution patterns of host rocks in the Bainiuchang polymetallic deposit

$(La/Sm)_N = 3.76 \sim 4.71$, $(Gd/Yb)_N = 1.36 \sim 2.49$, $\delta Eu = 0.58 \sim 0.69$, $\delta Ce = 0.72 \sim 1.03$, 表现出与矿区岩浆岩相似的稀土元素组成特征。

本文还给出了北美页岩标准化参数及稀土元素配分曲线(表2,图5b),其中地层样品稀土配分曲线呈轻稀土相对富集的右倾或平缓型,稀土元素总量较低, Eu 呈弱正异常或无异常, Ce 呈现弱负异常或无异常, $(La/Yb)_N = 1.40 \sim 1.92$, $\delta Eu = 0.96 \sim 1.08$, $\delta Ce = 0.91 \sim 1.05$, 其中轻稀土分异相对较弱, $(La/Sm)_N = 1.12 \sim 1.40$, 而重稀土分异相对较强, $(Gd/Yb)_N = 1.09 \sim 1.77$; 而含矿硅质岩样品的稀土配分曲线相对平缓,轻、重稀土分异都非常小, Eu 弱负异常或无异常, Ce 弱负异常, 表现正常沉积硅质岩特征, 可能遭受了海水后期改造; 但总体上围岩样品有相似的稀土配分曲线。虽然此次分析的地层岩石样品相对较少, 北美页岩标准化模式不具备重稀土相对富集的左倾模式^[26-30], 但所分析的4块地层样品稀土元素总量低, 且均呈现一定程度的 Eu 正异常, 暗示白牛厂矿区可能发生了一定规模的热水沉积作用; 白羊矿段存在部分热水沉积成因矿石也证实了这一点。

3.3 矿石样品稀土元素组成分析

白羊矿段矿石样品大都具细的纹层状构造, 穿心洞矿段矿石可见弱的硅化, 对门山矿段矿石具脉状构造并与石英、方解石脉共生。取自不同矿段15块硫化物矿石样品稀土元素球粒陨石标准化曲线呈右倾模式, 大致分为两组: 第一组稀土元素组成具 Eu 的正异常逐渐过渡为轻微的负异常, Ce 由弱负异常相应地过渡为无异常的特征(表1, 图6a及图6b)。 $(La/Yb)_N = 4.08 \sim 11.96$, $(La/Sm)_N = 2.18 \sim 3.79$, $(Gd/Yb)_N = 1.26 \sim 1.95$, $\delta Eu = 0.70 \sim 1.96$, $\delta Ce = 0.90 \sim 0.98$ 。第二组稀土元素组成则

表2 白牛厂银多金属矿床地层和矿石样品北美页岩标准化参数

Table 2 The parameters of north American shale normalized of ores and host rocks

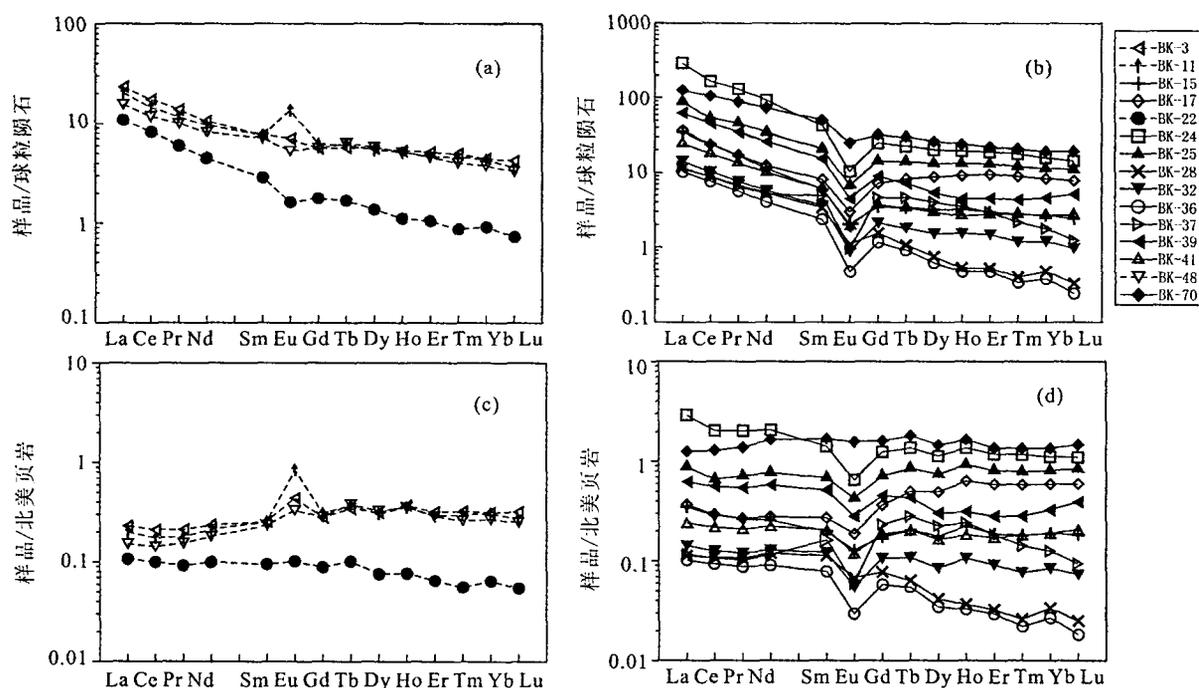
	BK-67	BK-76	LH-2	LH-3	BD-1	BD-5	BK-3	BK-11	BK-15	BK-17	BK-22
$(La/Yb)_N$	1.31	1.13	1.57	1.92	1.40	1.68	0.74	0.65	1.82	0.62	1.67
$(La/Sm)_N$	1.17	1.20	1.15	1.16	1.12	1.40	0.91	0.79	1.74	1.36	1.13
$(Gd/Yb)_N$	1.08	0.96	1.43	1.77	1.19	1.09	0.89	1.00	0.92	0.61	1.38
δEu	0.92	1.05	0.96	1.07	1.08	1.02	1.65	3.02	0.69	0.59	1.11
δCe	0.78	0.74	1.02	1.05	1.00	0.91	0.95	0.92	0.94	0.92	1.00
	BK-24	BK-25	BK-28	BK-32	BK-70	BK-36	BK-37	BK-39	BK-41	BK-48	
$(La/Yb)_N$	2.60	1.09	3.32	1.68	0.92	3.75	0.93	1.93	1.27	0.57	—
$(La/Sm)_N$	2.06	1.29	1.00	1.17	0.75	1.29	0.72	1.22	1.18	0.65	—
$(Gd/Yb)_N$	1.11	0.88	2.28	1.26	1.19	2.14	1.85	1.39	0.98	1.06	—
δEu	0.49	0.61	0.72	0.49	0.96	0.44	0.30	0.58	0.61	1.28	—
δCe	0.82	0.83	0.99	0.96	0.98	0.98	0.98	0.96	0.96	0.93	—

注: 表中 $Eu = Eu/Eu^* = 2Eu_N / (Sm_N + Gd_N)$, $Ce = Ce/Ce^* = 2Ce_N / (La_N + Pr_N)$, 下标 N 代表北美页岩标准化

出现较强的 Eu 负异常 $(La/Yb)_N = 4.43 \sim 26.80$, $(La/Sm)_N = 2.51 \sim 6.92$, $(Gd/Yb)_N = 0.86 \sim 3.23$, $\delta Eu = 0.20 \sim 0.61$, $\delta Ce = 0.78 \sim 0.98$ 。从整体上看,两组矿石样品球粒陨石标准化配分模式有渐变过渡关系,最后演化为与岩浆岩样品有非常相似的球粒陨石标准化稀土配分模式。

本文也给出了北美页岩标准化的稀土元素参数及配分图解(表 2,图 6-c 及图 6-d)。第一组矿石稀土元素北美页岩标准化稀土配分曲线呈现重稀土相对富集的左倾模式,出现明显的 Eu 正异常和弱的

Ce 亏损,这种特征是典型热水沉积成因的证据^[26~32]; $(La/Yb)_N = 0.65 \sim 0.74$, 只有一个样品 $(La/Yb)_N$ 值为 1.67,可能受到后期热液的影响; $\delta Eu = 1.11 \sim 3.02$, $\delta Ce = 0.92 \sim 1.00$ 。第二组矿石稀土元素配分曲线表现为由左倾模式向右倾模式过渡的趋势,具较强的负 Eu 异常和弱的负 Ce 异常, $(La/Yb)_N = 0.62 \sim 3.75$, $\delta Eu = 0.30 \sim 0.96$, $\delta Ce = 0.82 \sim 0.99$ 。虽然大部分样品都表现出弱的左倾趋势,但表现出明显的 Eu 负异常,暗示其复合成因。



球粒陨石标准化数据据文献[24];北美页岩标准化数据据文献[25]

Chondrite-normalized data after reference [24]; North American shale-normalized data from reference [25]

图 6 白牛厂多金属矿床标准化的矿石稀土元素配分曲线

Fig. 6 Normalized REE distribution patterns for ores of the Bainiuchang polymetallic deposit

3.3.1 矿石 Eu 异常变化的形成过程及其对成矿流体的限制 Eu 异常的形成与它在自然界中可以 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种价态存在有关,在还原条件下主要以 Eu^{2+} 存在时,由于电荷数的减少和离子半径的相对增大, Eu 常表现出与其他三价稀土元素不同的地球化学性质,在地质地球化学作用过程中与其他元素分离,从而出现 Eu 异常。丁振举^[33]认为矿石中产生 Eu 异常的原因可能有二种:一是矿石沉淀时从成矿热液中继承了相对富 Eu 的特征;二是在矿石形成后,后续的变质变形或流体作用导致 Eu 异常。由于稀土元素有非常接近的地球化学性质,常作为一个整体参与某一地质地球化学过程,因此

后期的变形变质作用很难使岩矿石的稀土元素配分模式发生明显改变。而流体对岩矿石的叠加改造作用则会使稀土元素组成向后期叠加流体的稀土元素组成演化,甚至表现为叠加流体的稀土元素组成特征。

所测的 15 个矿石样品的球粒陨石标准化稀土元素配分模式可分为具过渡关系的两组,从表 1 及图 6 可以看出,远离花岗岩体的白羊矿段矿石从明显的 Eu 正异常逐渐过渡到明显的 Eu 负异常,稀土元素总量也有所增加,而距花岗岩体较近的穿心洞矿段和对门山矿段,已经看不到 Eu 正异常, Eu 亏损的强度逐渐增强,稀土元素总量也有所增加,表现

出与花岗岩体非常一致的稀土元素特征。对于 Eu 而言,由于后期岩浆流体具有较强的 Eu 负异常,叠加改造作用不可能形成第一组样品的 Eu 弱负异常,甚至是正异常。因此,矿石 Eu 正异常不应是后期地质作用的结果,而是矿石沉淀时继承的成矿热液的稀土元素特征的反映。第二组矿石样品表现为与岩浆岩体相似的稀土元素特征,完全掩盖了原始成矿热液的稀土元素特征, Eu 负异常主要是继承了叠加流体的稀土元素组成特征,从而表现出与叠加流体一致的稀土元素特征,因此,在一定程度上可以说第二组矿石的稀土元素特征是后期叠加岩浆流体的部分反映。

现代洋中脊热水系统喷口流体稀土元素组成调查表明,显著的 Eu 正异常、强的轻稀土元素分异是高温流体(250℃以上)的普遍特征^[20,21,34,35]。研究表明,海底热水系统喷口流体 Eu 正异常也可以反过来指示其具有较高的温度和相对还原的性质^[33]。第一组矿石样品的稀土元素组成是矿石形成时海底喷流热液稀土元素组成的瞬时反映。虽然部分样品已有后期岩浆热液叠加的痕迹,矿石在海底沉淀时海水和海底沉积物也可能对矿石的稀土元素组成产生一定的影响,但至少在一定程度上,这一组矿石的稀土元素组成特征代表了古海底热水流体的稀土元素组成特征。因此,白牛厂多金属矿床的古海底热水流体应该是高温(250℃以上)还原性流体。

3.3.2 矿石稀土元素 Ce 的形成及其对成矿流体的限制 Ce 异常与其在自然界中以 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种不同的价态存在有关。在氧化条件下,由于电荷数的增加和离子半径的减小, Ce 也表现出与其他三价稀土元素不同的地球化学性质,在地质地球化学作用过程中与其他元素分离,从而导致 Ce 异常。有人认为在海水的 Eh、pH 范围内, Ce^{3+} 很容易转变为 Ce^{4+} ^[36]。同时,由于 Ce^{4+} 的吸附强度大于其他的三价稀土元素,除了一些相对封闭的海水 Ce 浓度正常者外,海水一般有明显的 Ce 负异常。

本文测试的所有样品中都有普遍的 Ce 负异常,由于叠加作用不能使第一组矿石同时具 Eu 正异常,因此矿石中 Ce 负异常也应是成矿热液的 Ce 相对亏损的反映,并且成矿热液的 Ce 相对亏损与海水的加入有关。海底热水系统流体的 Ce 负异常有两种可能^[33]:一种是海水/围岩反应不够彻底,由海水演化生成的热液流体保留了海水的部分特征;另一种是系统深部高度演化的流体在上升过程中通过与下渗的海水混合,被标记上了海水的标志。因为前者不可能使流体同时发育明显的 Eu 正异常,

因此由上升的深部热水流体与一定量的海水在浅部的混合应是热液流体同时发育 Ce 负异常和 Eu 正异常的原因,二者的同时出现,可能也指示海水和深部高度演化的流体在海底水/岩界面的对流混合作用。

4 结 论

滇东南地区不大的范围内存在着个旧、都龙、白牛厂等一系列世界级的多金属矿床,前人已经对个旧和都龙矿床做了大量的研究,认为矿区花岗岩属地壳物质重熔型,矿床是燕山晚期花岗岩浆携带成矿溶液进入围岩沉淀而成矿^[37~41]。但近几年随着个旧原生硫化物矿体及矿体与围岩关系的揭露,一些学者对此提出质疑^[3,4,42,43],认为个旧矿床可能是海底喷流沉积的矿源层在岩浆热液作用下活化转移沉淀所致。白牛厂银多金属矿床的成因也有诸多争议;争议的焦点同样在于矿床与热水沉积成矿作用有关,还是与燕山期花岗岩岩浆活动有关。首先,白牛厂矿区含矿地层实测岩相剖面是由滑塌浊流沉积、深水灰岩、热水沉积、黑色页岩和滑塌碎屑流沉积等五个微相构成的次深水盆地相沉积^[6],笔者系统的矿物学研究(另文发表)发现,各矿段均见有大量的纹层状白铁矿;系统的铅同位素组成研究也证实,该矿床的铅同位素组成非常分散,与中国北部狼山成矿带喷流沉积矿床的铅同位素组成相似,成矿物质主要来源于下地壳,岩浆作用对白牛厂矿床铅的贡献有限^[16]。结合此次矿区地层和矿石稀土元素组成的研究,我们认为白牛厂矿区发生过一定规模的热液沉积作用,矿床的形成与古海底热水喷流沉积作用有关。其次,该矿床白羊矿段矿体呈层状,但穿心洞、对门山及阿尾矿段的矿体形态复杂,连续性很差,品位、厚度变化很不稳定,且随与隐伏花岗岩体接触带距离的加大,由岩体向外,形成云英岩化→矽卡岩化或角岩化→硅化、泥化、碳酸盐化的蚀变分带,同时出现 $Sn(Fe) \rightarrow Cu \rightarrow Zn \rightarrow Pb \rightarrow Ag \rightarrow Sb$ 的矿化分带规律,即成矿温度由高到低的变化规律^[13]。确实,滇东南三大多金属矿床附近都有一个花岗岩体相伴,花岗质岩浆活动对矿体的影响是显而易见的,白牛厂银多金属矿床既具喷流沉积成矿作用特征,又有燕山期花岗岩岩浆活的痕迹^[14]。但花岗质岩浆是否为矿床提供了大量的成矿物质值得商榷。白牛厂矿区的花岗岩,特别花岗斑岩成矿元素含量非常高;如果花岗岩为矿床提供了大量的成矿物质,那么花岗岩本身成矿元素应该是亏损的,而白牛厂矿区花岗岩,特别是花岗斑岩成矿元素的含

量高出地壳克拉克值数倍,甚至数十倍^[15]。并且矿区花岗岩本身遭受过较强的高岭土化、绢云母化、硅化和阳起石化^[13],暗示燕山期成矿作用伴随有大规模流体活动。然而,岩浆中流体的含量有限,围岩中的流体由于高温岩浆的热压力而不能进入岩浆体,因此,岩浆系统和成矿流体系统应该是两个独立的地质系统,花岗质岩浆只是起到开路先锋和保护流体不与通道周围岩石反应的作用^[44]。同时,隐伏花岗岩体就位最浅的部位,也是区域构造最薄弱的部位,同样是流体最容易侵入的部位,花岗质岩浆活动可能只是对早期热水沉积成因层状矿体同位叠加改造^[45],只不过从白羊矿段至穿心洞矿段、对门山矿段,随着距离薄竹山花岗岩体愈近,后期花岗质岩浆活动叠加作用愈强烈,穿心洞、对门山以及阿尾矿段层状矿体遭到破坏。根据矿石稀土元素组成,我们认为矿石的形成受古海底热水流体/海水的对流混合机制的控制;初步推测古海底热水流体为温度大于 250℃ 的还原性流体;成矿流体较为准确的温度及组成需要进行流体包裹体等更详尽的研究才能确定。

参考文献 (References):

- [1] 江鑫培. 蒙自白牛厂银多金属矿床特征和成矿作用探讨[J]. 云南地质, 1990, 9(4): 291—307.
Jiang Xinpei. The discussion of deposit characteristics and mineralizing process of Bainiuchang silver polymetallic deposit in Mengzi[J]. Yunnan Geology, 1990, 9(4): 291—307. (in Chinese with English abstract)
- [2] 高子英. 蒙自白牛厂银多金属矿床的成因研究[J]. 云南地质, 1996, 15(1): 91—102.
Gao Ziyong. On the genesis of the Bainiuchang silver-polymetallic deposit in Mengzi [J]. Yunnan Geology, 1996, 15(1): 91—102. (in Chinese with English abstract)
- [3] 周建平, 徐克勤, 华仁民, 赵懿英. 滇东南锡多金属矿床成因商榷[J]. 云南地质, 1997, 16(4): 309—349.
Zhou Jianping, Xu Keqin, Hua Renmin, Zhao Yiyong. A discussion on genesis of the Tin polymetallic sulfide deposit of southeastern Yunnan [J]. Yunnan Geology, 1997, 16(4): 309—349. (in Chinese with English abstract)
- [4] 周建平, 徐克勤, 华仁民, 赵懿英, 朱金初. 滇东南喷流沉积块状硫化物特征与矿床成因[J]. 矿物学报, 1998, 18(2): 158—168.
Zhou Jianping, Xu Keqin, Hua Renmin, Zhao Yiyong, Zhu Jinchu. Characteristics and genesis of exhalative sedimentary massive sulfides in southeastern Yunnan Province [J]. Acta Mineralogical Sinica, 1998, 18(2): 158—168. (in Chinese with English abstract)
- [5] 白金刚. 云南白牛厂超大型银多金属矿床含矿沉积相研究及沉积喷流成矿作用证据[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 1993.
Bai Jingang. The studies of ore-bearing sedimentary phase and the exhalative sedimentary ore-forming evidence of the Bainiuchang super-large Ag-polymetallic deposit in Yunnan Province [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1993. (in Chinese)
- [6] 白金刚, 池三川, 覃功炯. 云南白牛厂沉积喷流型银多金属矿床沉积环境分析[J]. 有色金属矿产与勘查, 1996, 5: 140—145.
Bai Jingang, Chi Sanchuan, Qin Gongjiong. The sedimentary environments of the Bainiuchang SEDEX silver-polymetallic deposit, Yunnan [J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 1996, 5(3): 140—145. (in Chinese with English abstract)
- [7] 白金刚, 池三川, 梅建明. 云南白牛厂超大型银多金属矿床黄铁矿的标型特征及其成因意义[J]. 贵金属地质, 1995, 4(4): 302—306.
Bai Jingang, Chi Sanchuan, Mei Jianming. The typomorphic characteristics of pyrites and its genetic meaning in Bainiuchang silver-Polymetallic deposit, yunnan province [J]. J. Precious Metallic Geology, 1995, 4(4): 302—306. (in Chinese with English abstract)
- [8] 陈学明, 邓军, 白金刚, 沈崇辉. 云南白牛厂矿区古生代沉积盆地的成矿流体系统[J]. 现代地质, 2000, 14(2): 173—178.
Chen Xueming, Deng Jun, Bai Jingang, Shen Chonghui. Mineralization fluid system of palaeozoic sedimentary basin at Bainiuchang, Yunnan Province [J]. Geoscience, 2000, 14(2): 173—178. (in Chinese with English abstract)
- [9] 陈学明, 林棕, 谢富昌. 云南白牛厂超大型银多金属矿床叠加成矿的地质地化特征[J]. 地质科学, 1998, 33(1): 115—123.
Chen Xueming, Lin Zong, Xie Fuchang. Geological and geochemical characteristics of the Bainiuchang superlarge silver polymetallic deposit of superimposed mineralization, Yunnan Province [J]. Scientia Geologica Sinica, 1998, 33(1): 115—123. (in Chinese with English abstract)
- [10] 刘玉平, 李朝阳, 曾志刚. 都龙锡锌矿床单矿物 Rb-Sr 等时线年龄测定[J]. 昆明冶金高等专科学校学报, 1999, 15: 5—8.
Liu Yuping, Li Chaoyang, Zeng Zhigang. Monomineral Rb-Sr dating contour determination of Dulong tin and zinc deposit [J]. Journal of Kunming Technical College of Metallurgy, 1999, 15: 5—8. (in Chinese with English abstract)
- [11] 李晓波, 刘继顺, 张洪培, 马光. 云南省蒙自县白牛厂银-多金属矿床控矿因素分析[J]. 地质找矿论丛, 2005, 20(2): 111—114.
Li Xiaobo, Liu Jishun, Zhang Hongpei, Ma Guang. The analysis to ore-controlling factors of the Bainiuchang Ag-polymetallic deposit of Mengzi county in Yunnan Province [J]. Contributions to Geology and Mineral Resources Research, 2005, 20(2): 111—114. (in Chinese with English abstract)
- [12] 刘继顺, 张洪培, 方维萱, 郭军, 章霞林. 云南蒙自白牛厂银-多金属矿床若干地质问题探讨[J]. 中国工程科学, 2005,

- 7(增刊): 238—244.
- Liu Jishun, Zhang Hongpei, Fang Weixuan, Guo Jun, Zhang Xialin. Problems pertaining to Bainiuchang silver, polymetallic deposit in Mengzi country, Yunan, China [J]. *Engineering Science*, 2005, 7(suppl.): 238—244. (in Chinese with English abstract)
- [13] 张洪培, 刘继顺, 张宪润, 章霞林. 云南蒙自白牛厂银-多金属矿区深部找矿的新发现[J]. *矿产与地质*, 2006, 20(4—5): 361—365.
- Zhang Hongpei, Liu Jishun, Zhang Xianrun, Zhang Xialin. New finding of ore-prospecting in the deep of Bainiuchang silver-polymetallic deposit, Mengzi, Yunnan [J]. *Mineral Resources and Geology*, 2006, 20(4—5): 361—365. (in Chinese with English abstract)
- [14] 祝朝辉, 张乾, 邵树勋, 何玉良, 王大鹏. 云南白牛厂银-多金属矿床成因[J]. *世界地质*, 2006, 25(4): 353—359.
- Zhu Chaohui, Zhang Qian, Shao Shuxun, He Yuliang, Wang Dapeng. Origin of Bainiuchang silver-polymetallic deposit in Yunnan, China [J]. *Global Geology*, 2006, 25(4): 353—359. (in Chinese with English abstract)
- [15] 祝朝辉, 张乾, 何玉良. 滇东南白牛厂银-多金属矿床成矿元素[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2005, 24(4): 327—332.
- Zhu Chaohui, Zhang Qian, He Yuliang. The characteristics of mineralizing elements of the Bainiuchang silver polymetallic ore deposit in southeastern Yunnan [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(4): 327—332. (in Chinese with English abstract)
- [16] Zhu Chaohui, Zhang Qian, Shao Shuxun, Zhu Xiaoqing, Wang Dapeng. Lead isotopic composition and lead source in the Bainiuchang Ag-polymetallic deposit, Yunnan Province, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2008, 82(4): 845—857.
- [17] Xie Hongjing, Zhu Chaohui, Zhang Qian, Shao Shuxun, Wan Dapeng. Sulfur isotopic compositions of the Bainiuchang super-large Ag polymetallic deposit, Yunnan Province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids [J]. *Chinese J. Geochemistry*, 2009,
- [18] 祝朝辉, 刘淑霞, 张乾, 谷德敏. 云南白牛厂银-多金属矿床喷流沉积成因证据: 容矿岩石的地球化学约束[J]. *现代地质*, 2009(已接收).
- Zhu Chaohui, Liu Shuxia, Zhang Qian, Gu Demin. The exhalative-sedimentary evidence of the Bainiuchang Ag-polymetallic Deposit, Yunnan Province, China: Constrain from geochemistry of Host-rock [J]. *Geoscience*, 2009(accepted). (in Chinese with English abstract)
- [19] 祝朝辉. 云南省白牛厂超大型银-多金属矿床矿物学及矿床地球化学[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2008.
- Zhu Chaohui. Mineralogy and geochemistry of the Bainiuchang super-large silver polymetallic deposit, Yunnan Province, China [D]. Guiyang, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2008. (in Chinese)
- [20] Klinkhammer G P, Elderfield, Edmond J M. Geochemical implication of rare earth element patterns in hydrothermal fluid from mid-ocean ridges [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58(23): 5105—5133.
- [21] Mills R, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG mount, 26° N mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59(17): 3511—3524.
- [22] 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂. 海底热液沉积物稀土元素组成及其意义[J]. *地质科技情报*, 2000, 19(1): 27—30.
- Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, Zhou Zonggui. REE composition of hydrothermal sediment in seafloor and its implication [J]. *Information of Geologic Science and Technology*, 2000, 19(1): 27—30. (in Chinese with English abstract)
- [23] 云南省地矿局第二地质大队. 云南省蒙自县白牛厂勘探报告[M]. 云南省地矿局, 1990.
- The second geological team of Yunnan Geological and Mineral bureau. The report of prospecting at the region of Bainiuchang in Mengzi county, Yunnan Province [M]. Yunnan Geological and Mineral Bureau, 1990. (in Chinese)
- [24] 陈道公, 支霞臣, 杨海涛. 地球化学[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1994: 208.
- Chen Daogong, Zhi Xiachen, Yang Haitao. *Geochemistry* [M]. University of Science and Technology, Hefei, China Press, 1994: 208. (in Chinese)
- [25] Haskin L A. The "North American Shale Composite": Its compilation, major and trace element characteristics [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, 48: 2469—2482.
- [26] Bostrom K, Rydell H, Joensuu O. Langbank, An exhalative sedimentary deposit [J]. *Econ. Geol.*, 1979, 74(5): 1002—1011.
- [27] Marching V, Gundlach H, Moller P. Some Geological indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments [J]. *Marine Geology*, 1982, 50(3): 241—256.
- [28] Crerar D A, Namson J, Chyi M S, *et al.* Manganiferous chert of the Franciscan assemblage: I. General geology ancient and modern analogues and implication for hydrothermal convection at oceanic spreading centers [J]. *Econ. Geol.*, 1982, 77(3): 519—540.
- [29] Yomanoto K. Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Schimanto terranes [J]. *Sedimentary Geology*, 1987, 52: 65—108.
- [30] Murray R W, Buchholtz T, Jones D L, *et al.* Rare earth elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale [J]. *Geology*, 1990, 18: 268—271.
- [31] 张乾, 张宝贵, 潘家永, 曹裕波. 粤西大降坪黄铁矿床热水沉积硅质岩特征及稀土模式[J]. *科学通报*, 1992, (17): 1588—1592.
- Zhang Qian, Zhang Baogui, Pan Jiayong, Cao Yubo. Characteristics and REE model of the Hot-water sedimentary siliceous rocks from the Dajiangping pyrite deposit in western Guangdong [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1992, 37(17): 1588—1592. (in Chinese)

- [32] 张乾,张宝贵,曹裕波,潘家永. 大降坪硫铁矿床热水沉积硅质岩的稀土元素特征[J]. 岩石学报,1993,9(Supp):180—188.
Zhang Qian, Zhang Baogui, Cao Yubo, Pan Jiayong. REE characteristics of hot-water deposited silicalite in Dajiangping pyrite deposit [J]. Acta Petrologica Sinica, 1993, 9(Suppl.): 180—188. (in Chinese with English abstract)
- [33] 丁振举,姚书振,刘丛强,周宗桂. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪[J]. 岩石学报,2003,19(4):792—798.
Ding Zhenju, Yao Shuzhen, Liu Congqiang, Zhou Zongui. Characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: Evidence from ore's REE composition [J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(4): 792—798. (in Chinese with English abstract)
- [34] Bau M. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of the oxidation state of europium [J]. Chemical Geology, 1991, 93: 219—230.
- [35] Hass J R, Shock E L, Sassani D C. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial modal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperature [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59(21): 4329—4350.
- [36] 王中刚,于学元,赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1989:271—276.
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. Geochemistry of rare earth elements [M]. Beijing: Science Press, 1989: 271—276. (in Chinese)
- [37] 李家和. 个旧花岗岩特征及成因研究[J]. 云南地质,1985,4(4):327—352.
Li Jiahe. The characteristics and genesis of Gejiu granite[J]. Yunnan Geology, 1985, 4(4): 327—352. (in Chinese with English abstract)
- [38] 伍勤生,许俊珍,杨志. 个旧含锡花岗岩的锶同位素特征及找矿标志的研究[J]. 地球化学,1984(4):293—302.
Wu Qinsheng, Xu Junzhen, Yang Zhi. Sr isotope characteristics of Gejiu Sn-bearing granites and a study of oresearch indicators [J]. Geochemica, 1984(4): 293—302. (in Chinese with English abstract)
- [39] 戴福盛. 个旧矿区壳源重熔岩浆岩石系列特征、演化及成岩成矿作用[J]. 云南地质,15(4):330—344.
Dai Fusheng. Characteristics and evolution of rock series, lithogenesis, metallogenesis of crust-derived anatectic magma in Gejiu or field [J]. Yunnan Geology. 15(4):330—44. (in Chinese with English abstract)
- [40] 郑庆鳌,杨涤生. 云南个旧锡多金属成矿演化与成矿模式[J]. 有色金属矿产与勘查,1997,6(2):82—87.
Zhen Qing'ao, Yang Disheng. The mineralization evolution and metallogenic model of the Gejiu Tin-polymetallic deposit in Yunnan province[J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 1997, 6(2): 82—87. (in Chinese with English abstract)
- [41] 卢耀. 云南个旧矿区西区成矿条件及找矿远景探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):57—61.
Lu Yao. Study on the metallogenic conditions and the ore-hunting prospect for the western district of Gejiu tin mine, Yunnan province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2004, 23(1): 57—61. (in Chinese with English abstract)
- [42] 周怀阳. 论个旧一大厂地区火山喷气沉积-花岗岩浆热液叠加改造锡石硫化物矿床的地质特征及其成矿地质条件[D]. 南京:南京大学,1988.
Zhou Huaiyang. The geology characteristics and metallic setting of volcanic exhalative sedimentary and magmatic hydrothermal rebuilding tin massive sulfide deposit in the Gejiu-Dachang region[D]. Nanjing: Nanjing University,1988. (in Chinese)
- [43] 彭张翔. 个旧锡矿成矿模式商榷[J]. 云南地质,1992,11(4):362—368.
Peng Zhangxiang. The mineralizing mode of Gejiu tin deposit [J]. Yunnan Geology, 1992, 11(4): 362—368. (in Chinese with English abstract)
- [44] 罗照华,莫宜学,卢欣祥,陈必河,柯珊,侯增谦,江万. 透岩浆流体成矿作用——理论分析与野外证据[J]. 地学前缘,2007,14(3):165—183.
Luo Zhaohua, Mo Xuanxue, Lu Xinxiang, Chen Bihe, Ke Shan, Hou Zengqian, Jiang Wan. Metallogeny by trans-magmatic fluids—Theoretical analysis and field evidence [J]. Earth Science Frontiers, 2007, 14(3): 165—183. (in Chinese with English abstract)
- [45] 张起钻. 广西大厂超大型锡多金属矿床同位素叠加成矿作用[J]. 有色金属矿产与勘查,1999,8(6):482—529.
Zhang Qizuan. Isospatial superimposed metallogenesis of the Dachang superlarge tin-polymetallic deposit [J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 1999, 8(6): 482—529. (in Chinese with English abstract)