

滇西北兰坪盆地李子坪铅锌矿床微量元素 地球化学特征

邹志超^{1,2}, 胡瑞忠^{1*}, 毕献武¹, 叶霖¹,
武丽艳¹, 冯彩霞¹, 唐永永^{1,2}

(1.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, 贵州 贵阳 550002; 2.中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 闪锌矿中的稀土元素、微量元素蕴含着与成岩、成矿密切相关的地球化学信息。李子坪铅锌矿床位于兰坪盆地北部, 矿体呈脉状、似层状产出于侏罗系花开佐组碎屑岩及碳酸盐岩夹泥质岩组合建造中。微量元素地球化学特征显示, 该矿床闪锌矿形成于中低温环境, 以富含 Ga、Ge、Ag、Cd、Tl、Ni、Cu 和 As 等微量元素, 亏损 Fe、In、Sn、Mn 和 Co 等元素为特征。总体上, 该矿床闪锌矿中 Ag、Ga 和 Fe 等微量元素组成明显不同于喷流沉积铅锌矿床(如白牛厂、老厂和大宝山), 更不同于夕卡岩型矿床(如核桃坪与鲁子园), 而与一般 MVT 型矿床(墨西哥 Tre Marias、云南会泽和贵州牛角塘)和金顶铅锌矿床类似, 但 Cd 含量明显低于 MVT 型矿床和云南金顶铅锌矿床, 暗示其独特的成矿机制。稀土元素研究显示, 闪锌矿与赋矿围岩的 REE 分布模式表现出相同的变化趋势, 而不同于兰坪盆地富碱岩体, 暗示该矿床闪锌矿的 REE 分布模式受围岩地层的影响。

关键词: 微量元素; 稀土元素; 闪锌矿; 铅锌矿床; 李子坪; 兰坪盆地

中图分类号: P597.2; P618.2 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2012)05-0482-15

Trace element geochemistry of the Liziping Pb-Zn deposit, the Lanping Basin, Northwest Yunnan Province, China

ZOU Zhi-chao^{1,2}, HU Rui-zhong^{1*}, BI Xian-wu¹, YE Lin¹, WU Li-yan¹, FENG Cai-xia¹ and TANG Yong-yong^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Rare earth elements and trace elements in sphalerite reflect geochemical information of diagenesis and mineralization. The Liziping Pb-Zn polymetallic deposit is located in north Lanping basin. The orebodies at Liziping deposit are mainly hosted in the Jurassic Huakaizuo Formation sandstone, siltstone, and mudstone, and occur as veins and stratified layers. According to trace element geochemistry of sphalerite in the deposit, it shows that the sphalerite is formed at low temperature and characterized by enrichments of Ga, Ge, Ag, Cd, Tl, Ni, Cu and As and depletion of Fe, In, Sn, Mn and Co. In general, our research shows that the trace element composition of sphalerite is quite different from that of volcanogenic massive sulfide Pb-Zn deposits (e.g. Bainiuchang, Laochang and Dabaoshan), and Skarn Pb-Zn deposits (e.g. Hetaoping and Luziyuan, Yunnan Province), but are the same as that of some MVT Pb-Zn deposits (e.g. Tre Marias mine, Chihuahua, Mexico; Niujiaotang, Guizhou Province, Huize, Yunnan Province) and Jinding Pb-Zn deposit. Moreover, the sphalerite from the Liziping lead-zinc deposit has lower content of Cd than the MVT deposits and Jinding deposit, which may imply special metallogenic mechanism in the deposit. REE geochemistry of sphalerite in the deposit shows

收稿日期(Received): 2012-03-11; 改回日期(Revised): 2012-05-01; 接受日期(Accepted): 2012-05-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB421005); 中国科学院重要方向项目群项目(KZCX2-YW-Q04-01)

作者简介: 邹志超(1983-), 女, 博士研究生, 矿床地球化学专业。E-mail: zouzhichaoten@126.com

* 通讯作者(Corresponding author): HU Rui-zhong, E-mail: huruizhong@vip.gyig.ac.cn; Tel: +86-851-5891186

that sphalerite picked from different samples and wall-rocks have similar LREE enriched chondrite-normalized patterns, which are different from the that of alkali-rich rock in Lanping basin, suggesting that chondrite normalized REE patterns of sphalerite in the deposit were affected by the host rocks.

Key words: trace elements; REE; sphalerite; Pb-Zn polymetallic deposit; Liziping; Lanping Basin

0 引言

滇西北兰坪盆地铅锌资源十分丰富, 主要分布于白垩系景星组 and 第三系云龙组地层中, 以金顶超大型铅锌矿床为代表。近年来, 在兰坪盆地中新发现的李子坪铅锌矿床, 其重要性日益显现。自发现以来, 一些学者对其地质特征^[1-4]、控矿条件^[5-6]、岩石地球化学^[7-11]和成岩成矿年代学^[12-13]进行了研究, 但目前对于矿床的成因仍然存在较大分歧和争议, 有“中低温浅成热液矿床”^[14]、“沉积-中低温热液改造构造控矿型”^[3]、“壳幔流体混合成矿”^[8]和“造山型 Pb-Zn-Ag-Cu 矿床”^[15-16]等多种矿床成因认识, 这在很大程度上制约着该区铅锌矿成矿机理的深入研究及区域成矿规律的系统总结。

微量元素可作为地质-地球化学过程的示踪剂, 提供有关成矿物质来源、矿液性质、矿床成因和矿体剥蚀深度等许多重要地球化学信息^[17-24]。而稀土元素是一组特殊的微量元素, 由于性质类似、地球化学行为相近以及整体参与地质过程, 其在成岩成矿研究中具有重要意义^[25], 其行为不仅可反映沉积成矿物源和流体来源^[26], 而且可示踪流体活动踪迹^[27]。因此, 微量元素及稀土元素在矿床中的研究就显得尤为必要。本研究拟以李子坪铅锌矿床中闪锌矿为研究对象, 用 ICP-MS 方法进行闪锌矿微量元素和稀土元素研究, 试图揭示李子坪铅锌矿床元素地球化学信息, 以期对矿床成因提供理论依据。

1 区域及矿床地质特征

兰坪盆地是一个典型的中新生代陆内盆地, 地处欧亚板块和印度板块的结合部位, 在大地构造位置上属于环特提斯构造域的一个重要组成部分, 位于阿尔卑斯-喜马拉雅巨型构造带东段弧形转弯处, 是我国著名三江构造带中的一个重要组成部分。盆地内矿产十分丰富, 主要有 Pb、Zn、Cu、Ag、Hg、As、Sb、Au 以及石膏、石盐矿产, 构成我国西部一个重要的铅锌多金属大型矿集区^[8,15,16]。

兰坪盆地位于三江构造带中段, 呈近南北向带状展布, 向南与思茅盆地相接, 向北趋于尖灭。其盆地边界断裂带为东侧的金沙江-哀牢山造山带和西侧的澜沧江断裂带, 中部兰坪-思茅断裂呈近南北向舒缓弧形分布, 断裂面在兰坪一带西倾, 在思茅一带东倾^[28-29](图 1)。由于金沙江和澜沧江洋盆的相向俯冲和碰撞, 兰坪盆地两侧分别发育的两个前陆逆冲推覆构造系统, 自其两缘向盆地中心逆冲, 形成东侧推覆构造主推覆断层——华昌山断裂, 及西侧推覆构造主推覆断层——四十里箐、上下庄和瞎眼山断裂^[30]。

受深大断裂长期活动的影响, 兰坪盆地的火山岩浆活动自晚古生代至新生代都比较强烈, 岩浆岩主要分布在盆地的东西两侧, 呈条带状展布。在盆地西缘, 岩浆岩沿澜沧江断裂带分布, 南段为晚泥盆世钠质火山岩, 中三叠世中酸性火山岩, 晚三叠世中基性火山岩, 侏罗-白垩纪中酸性花岗岩类; 北段则是以石炭纪中性火山岩为主夹少量酸性-基性火山岩, 三叠纪中酸性熔岩及其火山碎屑岩夹少量中基性熔岩, 侏罗-白垩纪中酸性花岗岩。在盆地东缘, 沿金沙江-哀牢山断裂分布三叠纪中酸性喷出岩和流纹岩, 侏罗-白垩纪酸性花岗岩。在盆地东缘及盆地内均存在新生代碱性岩, 沿金沙江-哀牢山断裂带出露有剑川碱性岩群、老君山正长岩、冷家坪碱性岩体等; 在盆地内部沿兰坪-思茅断裂出露永平卓潘碱性岩体、巍山岩群, 另外在普洱县北有喜马拉雅期喷出的玄武岩^[8,28]。

盆地边缘断裂带外侧分别出露元古代变质基底, 盆地内主要出露中生代陆相沉积地层(图 1)。上三叠统主要由杂色碎屑岩、泥质岩和灰岩、黑色页岩组成; 侏罗系主要由杂色和紫红色的细碎屑岩、泥质岩、夹泥灰岩组成, 其中含有石膏; 白垩系主要由紫红色夹灰绿色砂岩、粉砂岩、泥岩组成; 第三系主要由红色粉砂岩、钙质泥岩、砾岩与砂岩夹灰色泥灰岩和含盐泥砾岩组成^[8]。

李子坪铅锌矿床位于兰坪盆地北部(图 1), 铅锌金属成矿作用发生于喜马拉雅期走滑盆地发育阶段, 成矿年龄介于 30~29 Ma^[31], 主要受近南北向的逆冲

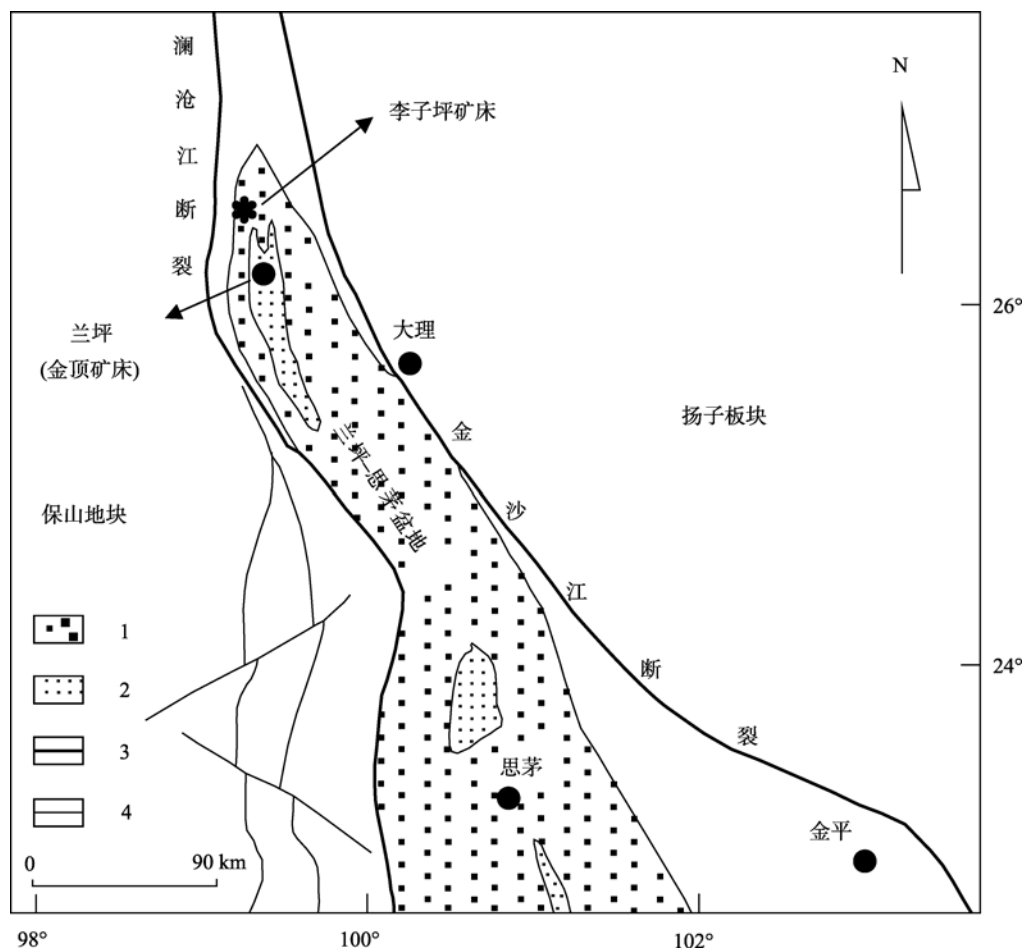


图1 兰坪盆地地质-构造简图和李子坪铅锌矿床所处位置(据薛春纪等^[29]修改)

Fig.1 Sketch geological and tectonic map of the Lanping Basin and the location of Liziping lead-zinc deposit (modified after Xue *et al.*^[29])

1-中生代沉积物; 2-第三纪沉积物; 3-盆地边界断裂; 4-区域断裂。

1-Mesozoic sediments; 2-Tertiary sediments; 3-basin bounding fault; 4-regional fault.

断裂控制, 形成了一条主要出于白垩系地层中的银铜多金属成矿带^[32]。该矿床主要受到与澜沧江-昌宁-孟连造山带有关的逆冲推覆构造系统的控制^[14]。

李子坪铅锌矿床中矿化沿北西-南东向展布, 长约 9 km, 宽约 4 km。区内发育有北西-南东向断裂, 由北向南, 倾向从南西向逐渐转变为北东向, 具有明显的枢纽特征。矿区出露的地层以侏罗系和白垩系为主。侏罗系中统花开佐组(J_2h): 上段(J_2h^2)为杂色粉砂质泥岩、灰色厚层状灰岩、深灰色薄层状生物碎屑灰岩, 局部具铜、银、铅、锌矿化; 下段(J_2h^1)下部为灰、紫灰色细砂岩、紫红色粉砂岩, 上部为紫红色薄层状岩屑细砂岩、粉砂岩、泥岩。侏罗系上统坝注路组(J_3b): 为紫红色粉砂质钙质泥岩, 夹薄层状钙质粉砂岩和细粒石英砂岩, 粉砂岩中含有灰绿色团块。白垩系下统景新组(K_1j): 上段(K_1j^2)为紫红色石英粉砂岩, 泥岩夹薄层细砂岩; 下段(K_1j^1)

为紫红、灰白色薄-中层石英砂岩、石英粉砂岩、泥岩, 局部可见黑色灰质泥岩和钙质砾岩透镜体。白垩系上统南新组(K_2n): 上部为岩屑砂岩、粉砂质泥岩; 下部为紫灰、紫红色石英砂岩、岩屑砂岩、粉砂岩、粉砂质泥岩夹石英质砾岩, 泥质白云岩透镜体(图 2)。

矿体主要赋存在侏罗系中统花开佐组上段, 呈似层状和透镜体状, 总体倾向以南东为主, 倾角 $53^\circ \sim 80^\circ$, 其矿石中 Pb 的平均品位为 5.29%, Zn 的平均品位为 6.32%^[1,3]。矿石以脉状、浸染状为主, 矿物组成较复杂。金属矿物除方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和黄铁矿外, 还含黝铜矿、辉铜矿和毒砂等次要矿物。非金属矿物以方解石为主, 含少量石英、铁白云石和菱铁矿。此外, 矿体浅部还存在褐铁矿、孔雀石、铜蓝和蓝铜矿等氧化矿床。围岩蚀变较弱, 主要包括碳酸盐化、硅化和铁白云石化等^[3]。

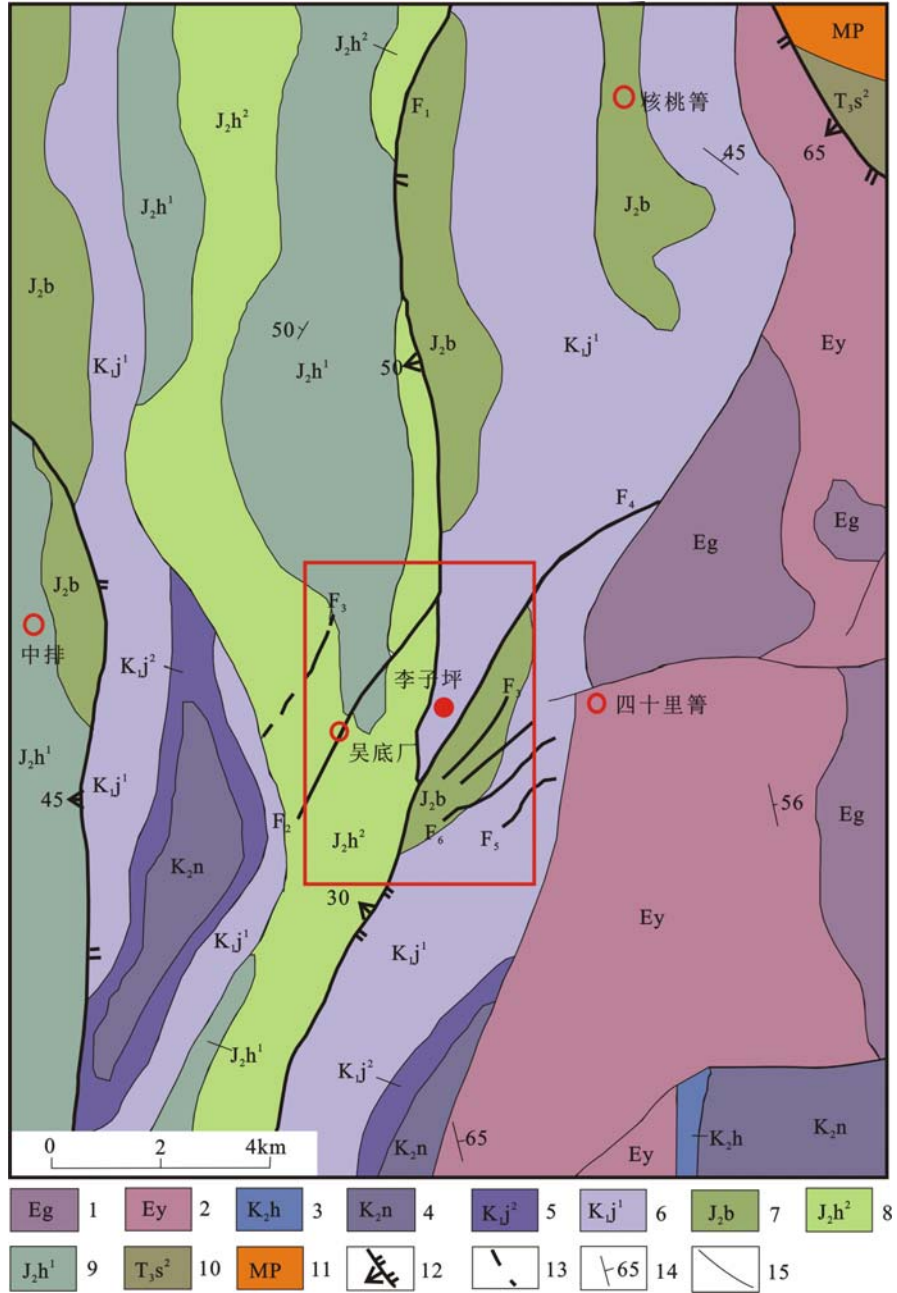


图 2 李子坪铅锌矿床地质图(据孔云丽等^[1])

Fig.2 Geological map of the Liziping lead-zinc deposit (modified after Kong *et al.*^[1])

1-果郎组; 2-云龙组; 3-虎头寺组; 4-南新组; 5-景星组二段; 6-景星组一段; 7-坝注路组; 8-花开佐组二段; 9-花开佐组一段; 10-石钟山组二段; 11-片麻岩、变粒岩; 12-实测断层; 13-推测断层; 14-地层产状; 15-地质界线。

已有研究表明, 该矿床经历三个成矿阶段^[33]: 石英-闪锌矿阶段(第 阶段), 矿石矿物主要为闪锌矿, 少量方铅矿等, 脉石矿物为石英和白云石等;白云石-多金属硫化物阶段(第 阶段), 是主要成矿阶段。矿石矿物主要为方铅矿和闪锌矿等, 脉石矿物为白云石和方解石等;碳酸盐-闪锌矿阶段(第 阶段),矿石矿物为闪锌矿等, 脉石矿物以方解石为主。

2 样品采取与分析测试

本研究样品均采自李子坪矿区井下坑道中。闪锌矿是本矿床中最主要的金属矿物。按其野外地质特征及矿物共生组合关系可划分为: 成矿早期(阶段)深黑色-棕褐色闪锌矿(图 3a、3b、3g), 自形-半自

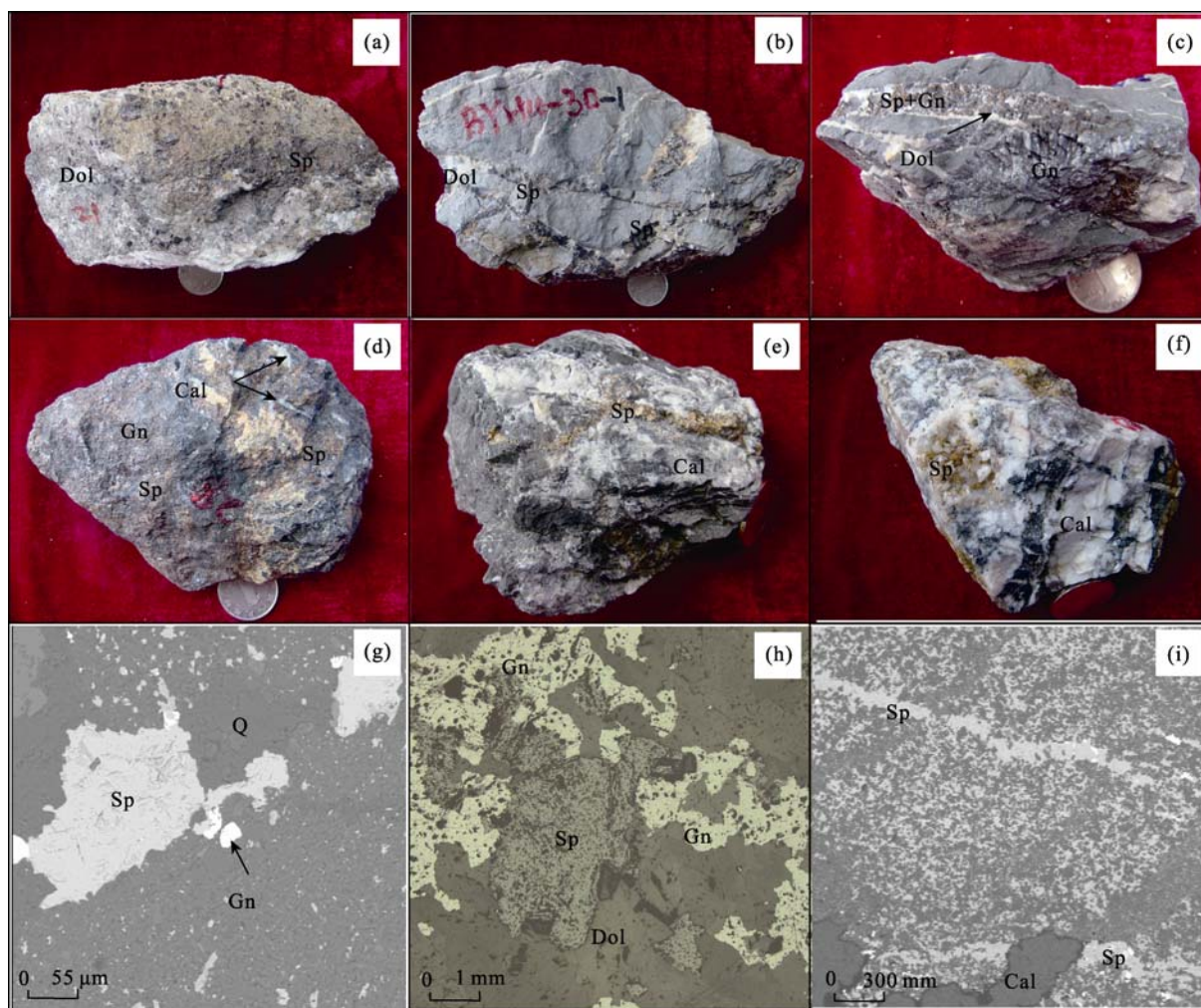


图3 李子坪矿区矿物组合

Fig.3 Images showing mineral assemblages of the Liziping lead-zinc polymetallic deposit

(a)黑色斑状闪锌矿(类);(b)棕褐色脉状闪锌矿(类);(c)棕色脉状闪锌矿(类)与方铅矿共生,产于白云石脉中;(d)深棕色团块状闪锌矿(类)与方铅矿共生;(e)浅黄色脉状闪锌矿(类);(f)浅黄色晶洞状闪锌矿(类);(g)闪锌矿(类)+方铅矿+石英;(h)闪锌矿(类)+方铅矿+白云石;(i)闪锌矿(类)+方解石。Cal-方解石;Dol-白云石;Gn-方铅矿;Q-石英;Sp-闪锌矿。

(a) Black porphyritic sphalerite (Type); (b) Dark brown veined sphalerite (Type); (c) Brown veined sphalerite (Type); (d) Brown clumps of sphalerite (Type); (e) Light yellow vein sphalerite (Type); (f) Light yellow geode-like sphalerite (Type); (g) Sphalerite (Type) + galena + quartz; (h) Sphalerite (Type) + galena + dolomite; (i) Sphalerite (Type) + calcite.

形-他形粒状结构,具斑状、细脉浸染状构造;成矿中期(阶段)棕褐色-黄色闪锌矿(图3c、3d、3h),脉状、网脉状构造产于致密块状矿石中,常穿插早期矿物;成矿晚期(阶段)茶色-浅黄色闪锌矿(图3e、3f、3i),具角砾状构造或碎裂构造。

测试前将闪锌矿碎至40~60目,利用重选的方法将其初步富集,在双目镜下将杂质剔除,使闪锌矿的纯度达到99%以上,最后将纯净的闪锌矿碎至200目。稀土元素和微量元素分析是在国土资源部国家地质实验测试中心完成,取0.0500 g闪锌矿样品于封闭溶样装置中,加入1 mL HF和0.5 mL

HNO₃,在低温电热板上蒸干,冷却,加入1 mL HF,1 mL HNO₃,加盖密闭,放入已升温至200 °C的烘箱中,加热12 h以上,取出,冷却,去盖,加入0.5 mL 1 μg/mL的Rh内标溶液,在电热板上蒸干,加入1 mL HNO₃再蒸干,重复一次。最后残渣用6 mL 40% HNO₃在140 °C封闭溶解3 h,取出,冷却将溶液转移至50 mL塑料试管中,摇匀,待测。空白溶液与样品同样操作处理。采用等离子体质谱仪测定,对微量元素和稀土元素的检测下限为 $(0.1 \sim 1) \times 10^{-9}$,分析误差一般小于5%。矿石微量元素数据列于表1,稀土元素数据及其相关参数列于表2。

表 1 李子坪铅锌矿床中闪锌矿微量元素含量 ($\mu\text{g/g}$)
Table 1 Trace elements for sphalerite of the Liziping lead-zinc polymetallic deposit ($\mu\text{g/g}$)

样号	描述	Fe (%)	Mn	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As (%)	Mo	Ag	Cd (%)	In	Sn	Tl	Pb (%)
BYH10-21	阶段	2.07	162	1.53	15.4	870	20.5	23.6	0.193	20.8	141	0.285	1.03	2.37	2.79	0.200
BYH10-26	阶段	2.03	6.64	0.757	4.57	131	3.05	20.8	0.061	1.33	633	0.457	0.358	0.856	7.27	0.656
BYH10-30	阶段	1.01	170	0.438	4.00	751	26.5	15.3	0.116	3.45	141	0.295	1.36	7.52	5.51	0.342
BYH10-18	阶段	0.370	21.9	0.091	3.49	66.8	6.06	17.4	0.051	0.975	70.2	0.160	0.152	0.450	8.14	0.197
BYH10-22	阶段	0.830	66.3	0.114	1.67	345	22.2	21.0	0.179	1.28	218	0.155	0.860	3.08	12.3	0.833
BYH10-27	阶段		147	0.283	2.18	564	6.13	16.7	0.288	1.10	319	0.275	0.287	0.143	11.4	1.490
BYH10-28	阶段	0.730	597	9.26	84.1	342	3.05	18.6	0.758	126	136	0.129	0.611	0.899	33.5	1.740
BYH10-16	阶段	0.570	25.0	0.097	3.40	81.8	7.09	20.2	0.065	1.19	87.4	0.184	0.197	0.450	9.91	0.249
BYH10-19	阶段	0.430	16.3	0.076	2.02	74.8	7.47	24.6	0.052	0.885	31.9	0.175	0.084	0.363	14.1	0.009
BYH10-25	阶段		50.0	1.24	3.69	230	5.52	21.8	0.372	1.33	218	0.300	0.390	0.920	8.60	3.230
BYH10-43	阶段	0.440	3.75	0.016	0.860	61.8	14.0	16.1	0.034	1.76	0.676	0.167	0.134	2.56	4.58	0.065
BYH10-44	阶段		6.36	0.041	0.574	96.1	8.73	19.3	0.028	0.751	16.2	0.263	0.108	1.48	7.14	0.044
BYH10-45	阶段		39.2	1.48	5.11	72.0	12.5	16.3	0.030	0.588	0.865	0.184	0.127	3.01	5.89	0.034
BYH10-46	阶段		6.45	0.030	4.46	120	9.33	16.2	0.031	1.04	0.224	0.310	0.160	1.57	4.81	0.013

表 2 李子坪铅锌矿床中闪锌矿稀土元素含量 ($\mu\text{g/g}$)
Table 2 REE for sphalerite of the Liziping lead-zinc polymetallic deposit ($\mu\text{g/g}$)

样号	BYH 10-21	BYH 10-26	BYH 10-30	BYH 10-18	BYH 10-22	BYH 10-27	BYH 10-28	BYH 10-16	BYH 10-19	BYH 10-25	BYH 10-43	BYH 10-44	BYH 10-45	BYH 10-46
描述	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段	阶段
La	0.581	0.180	0.125	0.057	0.074	0.177	0.150	0.080	0.083	1.28	0.026	0.079	1.50	0.082
Ce	1.12	0.298	0.253	0.108	0.140	0.179	0.136	0.148	0.162	2.38	0.051	0.153	2.85	0.151
Pr	0.124	0.035	0.025	0.018	0.018	0.027	0.014	0.019	0.018	0.266	0.006	0.019	0.325	0.020
Nd	0.519	0.126	0.095	0.059	0.094	0.081	0.064	0.054	0.077	0.996	0.031	0.070	1.338	0.071
Sm	0.120	0.053	0.025	0.019	0.018	0.022	0.018	0.012	0.026	0.195	0.007	0.010	0.288	0.017
Eu	0.496	0.132	0.018	0.002	0.004	0.005	0.003	0.004	0.006	0.032	0.001	0.002	0.088	0.004
Gd	0.103	0.024	0.015	0.022	0.015	0.015	0.014	0.025	0.024	0.167	0.006	0.011	0.297	0.011
Tb	0.007	0.005	0.003	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002	0.019	0.000	0.002	0.032	0.002
Dy	0.033	0.009	0.022	0.034	0.007	0.027	0.011	0.026	0.015	0.076	0.006	0.007	0.159	0.008
Ho	0.006	0.003	0.004	0.005	0.001	0.004	0.001	0.005	0.005	0.010	0.001	0.000	0.023	0.003
Er	0.026	0.011	0.012	0.009	0.007	0.011	0.012	0.016	0.009	0.063	0.003	0.002	0.068	0.008
Tm	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.010	0.001	0.001	0.007	0.001
Yb	0.034	0.012	0.012	0.009	0.007	0.010	0.008	0.009	0.013	0.061	0.003	0.002	0.044	0.005
Lu	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.007	0.000	0.001	0.005	0.001
Y	0.256	0.079	0.108	0.168	0.067	0.110	0.091	0.205	0.160	0.419	0.046	0.041	0.681	0.062
ΣREE	3.17	0.892	0.611	0.347	0.391	0.565	0.435	0.405	0.442	5.558	0.142	0.359	7.04	0.384
LREE	2.46	0.692	0.523	0.261	0.344	0.486	0.382	0.313	0.366	5.11	0.121	0.331	6.31	0.341
HREE	0.708	0.199	0.087	0.085	0.046	0.077	0.052	0.090	0.075	0.438	0.021	0.027	0.718	0.042
LREE/HREE	13.6	12.1	7.73	3.13	8.09	6.64	7.70	3.61	5.31	12.5	6.10	12.8	10.1	8.85
(La/Yb) _N	11.6	10.1	7.04	4.28	7.14	12.0	12.7	6.01	4.31	14.2	5.86	26.7	23.1	11.1
δEu	13.3	9.86	2.63	0.298	0.724	0.797	0.558	0.688	0.722	0.529	0.461	0.580	0.912	0.839
δCe	0.939	0.835	1.01	0.787	0.879	0.551	0.556	0.867	0.947	0.916	0.930	0.903	0.927	0.854

3 闪锌矿地球化学特征

3.1 闪锌矿微量元素特征

分析结果见表 1, 总体而言, 该矿床闪锌矿微量元素组成具有以下特征。

(1)Fe 含量相对较低, 且变化范围狭窄, 其含量范围在 0.43%~2.85%, 其含量高于云南金顶铅锌矿床, 而与 MVT 型铅锌矿床闪锌矿(如墨西哥奇瓦瓦州 Tres Marias^[34], 四川大梁子铅锌矿、贵州牛角塘镉锌矿、湖南后江桥铅锌矿^[35-36])类似。

(2)Ag 含量相对较高, 含量变化范围在 0.224~633 $\mu\text{g/g}$ 之间, 平均为 144 $\mu\text{g/g}$ ($n=13$), 其含量相对高于夕卡岩型铅锌矿床闪锌矿(如云南核桃坪与鲁子园), 略高于喷流沉积铅锌矿床闪锌矿(如云南白牛厂和广东大宝山), 但明显低于日本黑矿和岩浆热液型铅锌矿床闪锌矿(湖南东坡和黄沙坪), 而与金顶铅锌矿床和 MVT 型铅锌矿床闪锌矿(如墨西哥 Tres Marias^[34]、云南会泽、勐兴和贵州牛角塘^[35])类似。

(3)富集 Cd, 变化范围在 0.129%~0.457%之间, 平均值为 0.239% ($n=13$), 其含量略低于喷流沉积铅锌矿床闪锌矿(如云南白牛厂和广东大宝山), 但明显低于云南金顶铅锌矿床和一般 MVT 型铅锌矿床闪锌矿(如墨西哥 Tres Marias^[34]、云南会泽、勐兴和贵州牛角塘^[35])。

(4)富集 Ga 和 Ge, 而亏损 In。其中 Ga 和 Ge 含量相对稳定, 含量变化分别在 3.05~26.5 $\mu\text{g/g}$ (均值 10.9 $\mu\text{g/g}$, $n=13$)和 15.3~24.6 $\mu\text{g/g}$ (均值 19.1, $n=13$)之间, In 含量为 0.084~1.36 $\mu\text{g/g}$, (均值 0.418 $\mu\text{g/g}$, $n=13$)。其中, Ga、In 含量相对高于夕卡岩型矿床(如核桃坪与鲁子园)和云南金顶铅锌矿床, 但明显低于日本黑矿^[37]和与晚期改造作用有关的喷流沉积铅锌矿床(如云南白牛厂和广东大宝山), 而与 MVT 型铅锌矿床闪锌矿(如墨西哥 Tres Marias^[34]、云南会泽、勐兴和贵州牛角塘)类似; Ge 含量相对高于矽卡岩型矿床(如核桃坪与鲁子园)和喷流沉积铅锌矿床(如云南白牛厂和广东大宝山), 但明显低于 MVT 型铅锌矿床闪锌矿(如墨西哥 Tres Marias^[34]、云南会泽、勐兴和贵州牛角塘), 而与云南金顶铅锌矿床^[35]类似。

(5)Sn 和 Mn 含量变化均较大, Sn 含量变化范围在 0.143~7.52 $\mu\text{g/g}$ 之间, 平均值为 1.84 $\mu\text{g/g}$ ($n=13$),

Mn 含量变化范围极大(3.75~597 $\mu\text{g/g}$, 平均为 94.2 $\mu\text{g/g}$, $n=13$)。

(6)Pb、Cu 含量变化较大, Pb 和 Cu 含量变化范围分别在 0.013%~3.23%(均值 0.650%, $n=13$)和 61.8~870 $\mu\text{g/g}$ (均值 272 $\mu\text{g/g}$, $n=13$)之间。

3.2 闪锌矿稀土元素特征

李子坪矿床闪锌矿的稀土元素分析结果如表 2 所示, 其球粒陨石标准化分布模式如图 4。

(1)李子坪矿床中闪锌矿特征参数 LREE/HREE 和 $(\text{La/Yb})_N$ 差异较小, 阶段 闪锌矿含量变化范围分别为 7.73~13.6(均值 11.1, $n=3$)和 7.04~11.6(均值 9.85, $n=3$), 阶段 闪锌矿含量变化范围分别为 3.13~8.09(均值 6.39, $n=4$)和 4.28~12.7(均值 9.01, $n=4$), 阶段 闪锌矿含量变化范围分别为 3.60~12.8(均值 8.46, $n=7$)和 4.31~27.0(均值 13.0, $n=7$), 表明该矿床三个阶段闪锌矿 REE 组成均富集轻稀土元素。从球粒陨石标准化分布模式可以看出(图 4), 闪锌矿单矿物 REE 分布模式表现为右倾, 明显有别于滇西沧源铅锌多金属矿集区(岩浆热液型矿床)^[39]及云南会泽超大型铅锌矿床(MVT 型铅锌矿床)^[40], 显示出李子坪铅锌矿床与云南等地矿床在成矿环境上的差异。

(2)李子坪各世代闪锌矿 δCe 异常存在差异, 阶段 闪锌矿 δCe 无异常或弱负异常, 阶段 闪锌矿表现中等 Ce 负异常。

(3)Eu 是稀土元素中具有重要意义的变价元素, 在还原条件下 Eu^{3+} 可以被还原为 Eu^{2+} , $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 的氧化还原电位随温度的增加而强烈增大, 随 pH 增大而有轻微增加, 压力的变化影响很小^[40]。Sverjensky^[42]以热力学计算为基础指出, 在大多数热液和变质作用条件下 Eu 在流体中应为二价, 多数矿物或优先吸纳或排斥 Eu, 因此 Eu 能相对于其他 REE 发生分异。李子坪矿床成矿流体中 Eu 异常变化较大, 除少数 δEu 为正值外, 其余均为负值。成矿早期闪锌矿 δEu 为 2.63~13.3, 平均值 8.60 ($n=3$); 中期闪锌矿 δEu 为 0.298~0.797, 平均值 0.594($n=4$); 晚期闪锌矿 δEu 为 0.461~0.912, 平均值 0.676($n=7$)。

4 讨 论

闪锌矿的理想化学式为 ZnS , 标准成分为

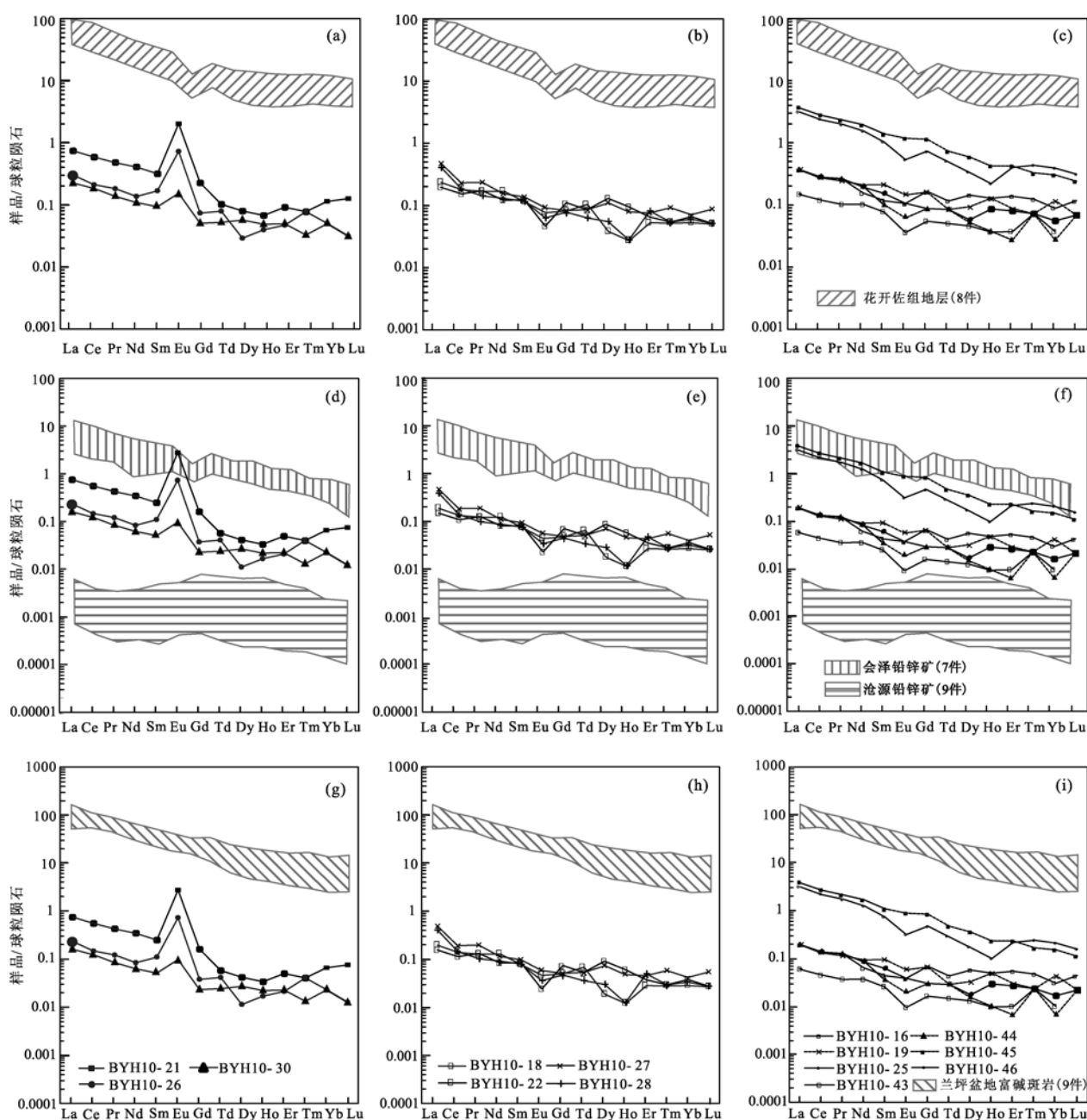


图4 闪锌矿与近矿围岩、兰坪盆地富碱斑岩及云南铅锌矿床的稀土分布模式对比

Fig.4 Comparison of REE patterns of sphalerite from Liziping sphalerite mine and Yunnan lead-zinc ores and alkali-rich porphyry from Yunnan Lanping Basin

球粒陨石标准化数据据 Boynton^[38], 地层数据来自何明勤^[33], 沧源铅锌矿数据来自肖晓牛^[39]; 会泽铅锌矿数据来自黄智龙等^[40]; 兰坪盆地富碱斑岩数据来自邓万明^[41]; 其余数据见表2。

Zn=67.1%, S=32.9%, 实际上天然的闪锌矿除了主量组分 Zn 和 S 之外, 往往还含有多种微量元素, 因而造成常量元素的亏损。已有的研究^[36]显示, Cd、Ga、In 主要存在于闪锌矿中, 未发现它们的独立矿物。闪锌矿中富集的元素种类不同, 反映不同的成矿环境, 其中 Cd、Ga、Ge、Ag、In、Se、Te 和 Fe

对矿床成因有明显指示意义^[43]。制约闪锌矿中微量元素含量的因素很多, 诸如共生的硫化物相和寄主岩石中微量元素含量、成矿流体的微量元素含量、体系氧逸度和 pH 物理化学条件等^[18,23,27,34-36,39]。

4.1 成矿温度

闪锌矿中的某些微量元素含量与形成温度及成

因类型有关^[37,44-47]。岩浆热液型和温度较高条件下形成的闪锌矿(日本黑矿、湖南黄沙坪矿床闪锌矿^[37])呈深色, Fe 和 In 含量高, Ga、Ge 和 Tl 含量低, Ga/In 或 Ge/In 比值小; 中温则富 Cd 和 In, Ga/In 比值为 0.1~5.0; 而低温条件下形成的闪锌矿则与上述相反, 呈浅色, Ga 和 Ge 含量大, Ga/In 值为 1.0~100(四川大梁子铅锌矿^[46-47])。

由表 1 可清楚地看出, 李子坪的闪锌矿中 Fe 和 In 含量低, Cd 和 Ge 含量相对较高(Ge 为 15.3~24.6 $\mu\text{g/g}$, 平均 19.1 $\mu\text{g/g}$, Cd 为 0.129%~0.457%, 平均为 0.239%), Ga 含量中等(Ga 为 3.05~26.5 $\mu\text{g/g}$, 平均为 10.9 $\mu\text{g/g}$), 其中 Ga/In 比值为 44.4, Ge/In 比值为 92.9, 表明该矿床中的闪锌矿属中低温产物。

李子坪矿床成矿早期闪锌矿中 Ag 的含量最高, 平均 305 $\mu\text{g/g}$, 高者达 633 $\mu\text{g/g}$, 低者为 141 $\mu\text{g/g}$; 成矿中期闪锌矿中 Ag 为 70.2~319 $\mu\text{g/g}$, 平均 186 $\mu\text{g/g}$; 成矿晚期闪锌矿中 Ag 最低, Ag 为 0.224~217 $\mu\text{g/g}$, 平均 50.8 $\mu\text{g/g}$, 表明成矿早中期相对富集 Ag。由于 Ag 在溶液中稳定, 常与 Pb 和 Zn 一同迁移, 且中低温热液是 Ag 的主要富集阶段^[46], 此研究亦表明, 李子坪矿床中主成矿期成矿温度为中低温, 这与流体包裹体显微测温结果^[48]也是相吻合的。

在闪锌矿 Ag-In、Tl-In 图解(图 5)中, 李子坪矿床中阶段 闪锌矿与阶段 闪锌矿的样品投点分别集中在两个区域当中, 阶段 闪锌矿则处于两者的过渡范围。随着 In 含量的升高, Ag、Tl 的含量均随

之降低, 这表明, 随着矿物的不断结晶沉淀, 热液流体物理化学条件不断地发生着变化, 所产出的闪锌矿中含有的微量元素也随之发生变化。

4.2 成矿流体

稀土元素(REE)是示踪成矿物质和成矿流体来源的有效方法之一^[25,27,49-54]。REE 在地质作用过程中具有相似的地球化学特征和地球化学行为, 蕴含了成矿流体来源和矿床形成条件等很多重要的信息, 在探讨矿床成矿流体来源与演化过程中已得到了广泛的应用。成矿流体在金属矿床的形成过程中扮演着重要角色, 尤其是流体的来源对于正确认识矿床成因至关重要^[49-53]。

一般地, REE 不以类质同像形式进入硫化物晶格, 因此, 硫化物 REE 特征受矿物沉淀时成矿热液中 REE 的组成和沉淀时的温度、压力、pH 值和 Eh 值等物理化学条件影响^[49-52]。根据稀土元素球粒陨石标准化分布模式, 李子坪铅锌矿床各阶段闪锌矿 REE 分布模式相近(图 4), 表明矿物沉淀时热液中 REE 的组成及成矿物理化学条件没有发生明显的变化, 可以用稀土元素来探讨成矿流体来源。

δEu 值在稀土元素地球化学研究中具有重要的地位, 常常可以作为讨论成岩成矿条件的重要参数之一。Eu、Ce 异常主要与水-岩反应作用中的氧化-还原条件有关, 故可以反映地质环境信息^[53]。李子坪矿床闪锌矿中的 Ce 异常变化不明显, 显示无异常

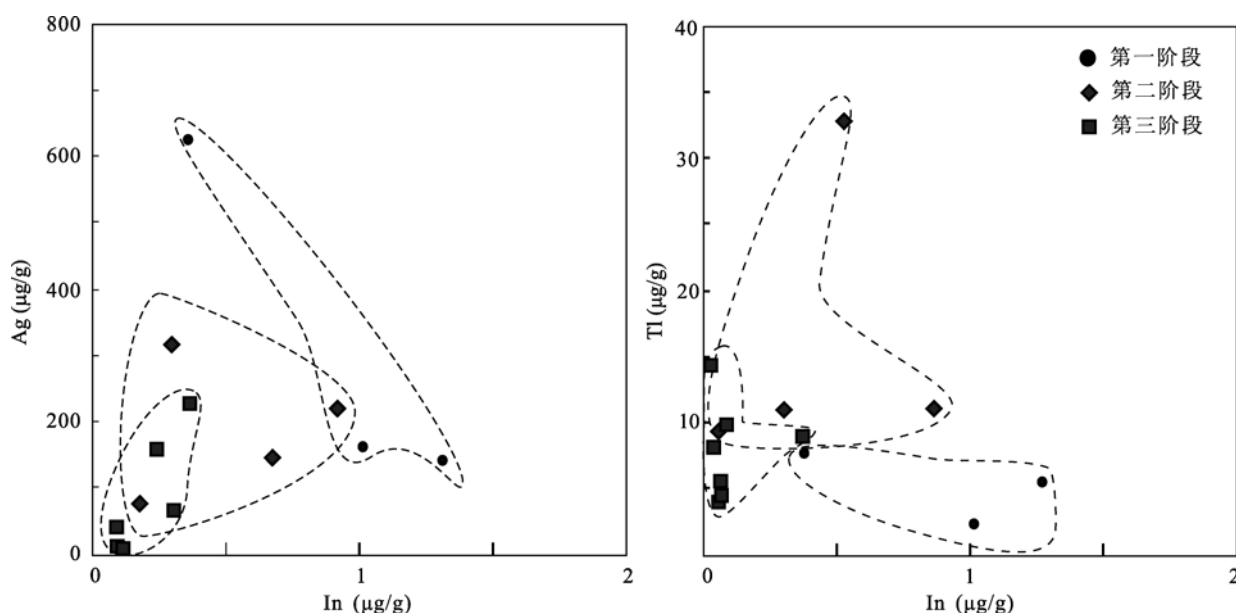


图 5 李子坪矿床中闪锌矿 Ag-In、Tl-In 图解

Fig.5 Ag-In, Tl-In of diagrams for the Liziping sphalerite mine

或弱的负异常,而 Eu 异常变化明显,阶段闪锌矿具有显著正异常,而、阶段闪锌矿均显示 Eu 负异常。已有研究表明^[2],兰坪盆地中 Sr、Ba 硫酸盐类矿物具高的 Eu 正异常(图 6),暗示成矿流体与地层中的硫酸盐岩发生过水岩反应。

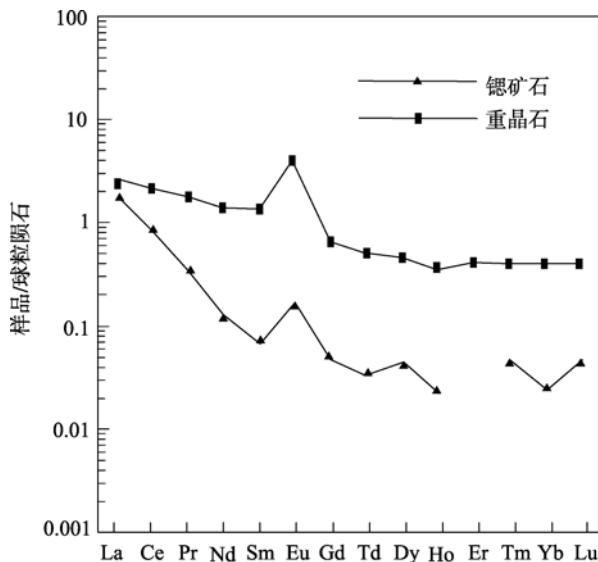


图6 兰坪盆地硫酸盐类矿物稀土元素
球粒陨石标准化分布模式

Fig.6 Chondrite normalized REE patterns of sulfate minerals from the Lanping Basin
数据引自赵海滨^[2]; 球粒陨石标准化数值据 Boynton^[38]。

李子坪铅锌矿床中闪锌矿稀土分布模式显示阶段闪锌矿 LREE 相对富集及 Eu 的正异常的特征,与赋围岩(花开佐组蚀变泥岩)和兰坪盆地富碱岩体的 REE 分布模式不尽相同。、阶段闪锌矿与赋围岩(花开佐组蚀变泥岩)的 REE 分布模式非常接近,而不同于兰坪盆地富碱岩体的 REE 分布模式(图4),暗示该矿床闪锌矿的 REE 分布模式可能受围岩地层的影响。但是,阶段闪锌矿中 BYH10-25、BYH10-45 与兰坪盆地富碱岩体的 REE 分布模式表现出相同的变化趋势,暗示两者可能具有相同的源区。三个成矿阶段闪锌矿 REE 地球化学具有一定的连续变化的趋势特点,也表明三者为同源不同阶段的产物。

兰坪盆地是在古特提斯海的基础上,经历了晚三叠世-早侏罗世陆内裂谷盆地、中侏罗世-白垩纪拗陷盆地和喜马拉雅期走滑拉分盆地的演化过程^[15-16]。有关兰坪盆地、金顶超大型矿床及白秧坪矿集区的地质特征和成矿物质来源的研究表明,兰坪盆地新

生代大规模的成矿作用与印度和欧亚板块碰撞造山作用的发展及两个前陆逆冲推覆构造运动的发生有关^[2,5,6,13,14]。研究显示^[2],兰坪盆地内存在新生代 25~30 Ma 幔源或壳幔碱性岩体,结合地幔流体(包括地幔去气作用形成的流体和岩浆去气作用形成的流体)相对富集稀土元素这一研究成果^[40]。笔者认为,在成矿末期,由于印度板块与欧亚板块碰撞造山作用的持续影响,来自地幔的富碱流体上涌^[13,48],与先前的成矿流体发生混合作用,从而造成了阶段个别闪锌矿 REE 含量的富集。

4.3 矿床成因

岩浆热液型矿床中,闪锌矿中的 Ga 含量低,一般小于 10 $\mu\text{g/g}$ 。表 1 中显示,李子坪矿床闪锌矿中 Ga 的含量偏高,其含量最高达 26.5 $\mu\text{g/g}$,平均为 10.9 $\mu\text{g/g}$,Ga 含量大于 10 $\mu\text{g/g}$,In 含量低且变化范围小(0.084~1.36 $\mu\text{g/g}$),Ga/In=44.4,Ge/In=92.9,比值均远大于 1(图 7),与密西西比河谷型比值相近^[37],表明其在成因上并非岩浆热液型矿床,而与 MVT 型铅锌矿床类似。

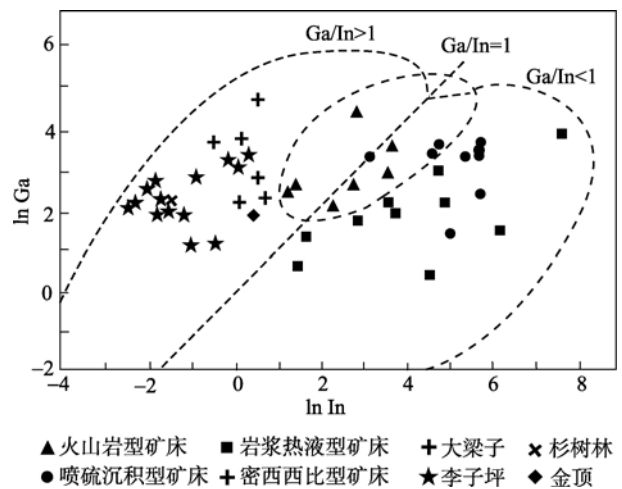


图7 闪锌矿 lnGa-lnIn 关系图

Fig.7 lnGa-lnIn of diagram for the Liziping sphalerite mine
底图及其他铅锌矿床闪锌矿数据源自文献^[37]。

在 Sn-In、Mn-In、Ga-In 和 Cd-In 关系图(图 8)中,该矿带闪锌矿投影点均与 MVT 铅锌矿床(如墨西哥 Tre Marias、云南会泽和贵州牛角塘)和金顶铅锌矿床(其闪锌矿微量元素组成与 MVT 型矿床相似,但 Cd 富集程度相对较高)分布于相同区域,而明显不同于夕卡岩型矿床(如核桃坪与鲁子园,该类型矿床闪锌矿以富 Fe、Mn、Co 和贫 Ge、In 为特征),更

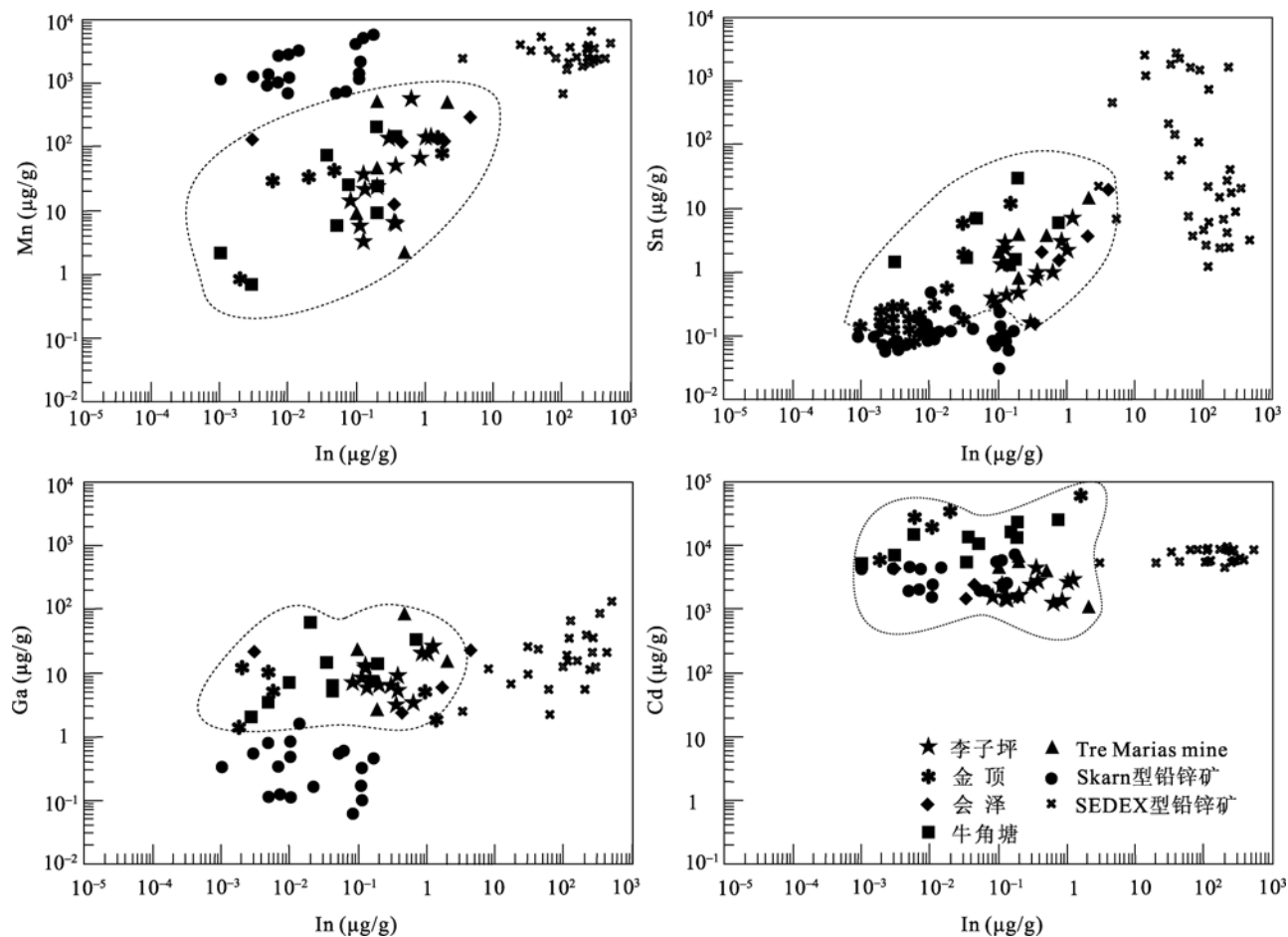


图 8 李子坪矿床中闪锌矿 Mn-In、Sn-In、Ga-In、Cd-In 图解

Fig.8 Mn-In、Sn-In、Ga-In、Cd-In of diagrams for the Liziping sphalerite mine
其他铅锌矿床闪锌矿数据源自 Cook *et al.*^[34]和 Ye *et al.*^[35]。

不同于喷流沉积型铅锌矿床(云南白牛厂、老厂和广东宝山)。在 Ag-(Ga+Ge)-(Se+Te+In)三角图解(图 9)中,该矿床闪锌矿投影点均远离 Se+Te+In 端元,与岩浆热液型矿床、喷流沉积型矿床中闪锌矿差异明显,而与 MVT 型铅锌矿床(广东凡口铅锌矿床、贵州牛角塘铅锌矿床)和金顶铅锌矿床分布于相同区域。可见,该矿床闪锌矿微量元素组成特征与 MVT 成因闪锌矿的特征具有一致性。Leach *et al.*^[55]认为, MVT 型铅锌矿床的典型特征为富 Ag 和 Ge,并且脉石矿物主要为白云石、菱铁矿、铁白云石、方解石、重晶石和石英(包括硅质岩,成矿相关的硅化)。ICP-MS 研究表明,李子坪铅锌矿床闪锌矿中 Ag 和 Ge 富集,且其矿石组合为闪锌矿+方铅矿+石英+白云石+方解石+铁白云石,同样说明该矿床具有 MVT 矿床特点。

5 结 论

(1)李子坪铅锌矿床闪锌矿形成于中低温环境,以富含 Ga、Ge、Ag、Cd、Tl、Ni、Cu 和 As 等微量元素,而亏损 Fe、In、Sn、Mn 和 Co 等元素为特征。总体上本矿床闪锌矿中 Ag、Ga 和 Fe 等微量元素组成与一般 MVT 型矿床类似,但 Cd 含量明显低于 MVT 型矿床和云南金顶铅锌矿床,可暗示其独特的成矿机制。

(2)对该矿床闪锌矿中稀土元素的研究显示,闪锌矿与赋矿围岩的 REE 分布模式表现出相同的变化趋势,而不同于兰坪盆地富碱岩体的 REE 分布模式,暗示该矿床闪锌矿的 REE 分布模式受围岩地层的影响。

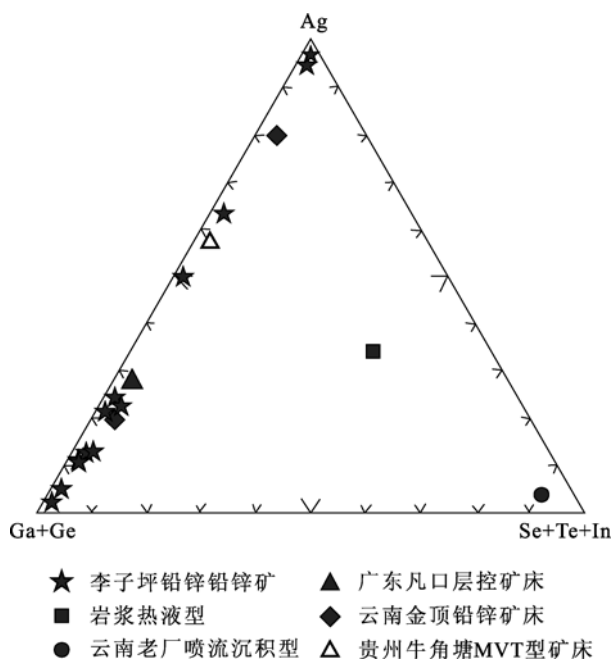


图9 闪锌矿 Ag-(Ga+Ge)-(Se+Te+In)三角图解

Fig.9 Ag-(Ga+Ge)-(Se+Te+In) triangular of diagram from Liziping sphalerite mine (modified after Zhu *et al.*^[47])
底图据朱赖民等^[47], 其他铅锌矿床闪锌矿数据源自张乾^[37]和 Ye *et al.*^[35]。

参考文献(References):

- [1] 孔云丽, 戚林坤. 云南兰坪中排李子坪铅锌矿床成因[J]. 云南地质, 2009, 28(3): 275-279.
Kong Yun-li, Qi Lin-kun. The genesis of Liziping Pb-Zn deposit of Zhongpai in Lanping, Yunnan[J]. Yunnan Geology, 2009, 28(3): 275-279 (in Chinese with English abstract).
- [2] 赵海滨. 滇西兰坪盆地中北部铜多金属矿床成矿地质特征及地质条件[D]. 北京: 中国地质大学, 2006: 1-109.
Zhao Hai-bin. Study on the characteristics and metallogenic conditions of copper-polymetallic deposits in middle-northern Lanping basin, western Yunnan[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2006: 1-109 (in Chinese with English abstract).
- [3] 邓霜岭. 云南李子坪铅锌矿段地质特征及成因[J]. 四川地质学报, 2011, 31(3): 323-325.
Deng Shuang-ling. Geological features and genesis for the Liziping Pb-Zn ore block in Yunnan[J]. Acta Geol Sichuan, 2011, 31(3): 323-325 (in Chinese with English abstract).
- [4] 陈开旭, 姚书振, 何龙清, 魏君奇, 杨爱平, 黄惠兰. 云南兰坪白秧坪银多金属矿集区成矿流体研究[J]. 地质科技情报, 2004, 23(2): 45-50.
Chen Kai-xu, Yao Shu-zhen, He Long-qing, Wei Jun-qi, Yang Ai-ping, Huang Hui-lan. Ore-forming fluid in Baiyangping silver-polymetallic mineralization concentration field in Lanping. Yunnan Province[J]. Geol Sci Technol Inf, 2004, 23(2): 45-50 (in Chinese with English abstract).
- [5] 朱大岗, 孟宪刚, 冯向阳, 杨伟光, 邵兆刚, 杨爱平, 周文光, 杨美玲, 王建平. 云南白秧坪多金属成矿区构造特征及其空矿作用[J]. 地质地球化学, 2002, 30(1): 28-33.
Zhu Da-gang, Meng Xian-gang, Feng Xiang-yang, Yang Wei-guang, Shao Zhao-gang, Yang Ai-ping, Zhou Wen-guang, Yang Mei-ling, Wang Jian-ping. Characteristics of tectonic structures at Baiyangping, Yunnan and their control over the minerogenesis of polymetal deposits in the mining area[J]. Geol Geochem, 2002, 30(1): 28-33 (in Chinese with English abstract).
- [6] 邵兆刚, 孟宪刚, 冯向阳, 朱大岗. 云南白秧坪矿化集中区成矿构造动力学分析[J]. 地球学报, 2002, 23(3): 201-206.
Shao Zhao-gang, Meng Xian-gang, Feng Xiang-yang, Zhu Da-gang. Analysis on the ore-forming geodynamics of the Baiyangping ore-concentrated field, Yunnan Province[J]. Acta Geosci Sinica, 2002, 23(3): 201-206 (in Chinese with English abstract).
- [7] 龚文君, 谭凯旋, 李小明. 兰坪白秧坪铜银多金属矿床流体地球化学特征及成矿机制探讨[J]. 大地构造与成矿学, 2000, 24(2): 175-181.
Gong Wen-jun, Tan Kai-xuan, Li Xiao-ming. Geochemical characteristics of fluid and mechanism for ore formation in the Baiyangping copper-silver deposit, Yunan[J]. Geotect Metallogen, 2000, 24(2): 175-181 (in Chinese with English abstract).
- [8] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 王登红, 徐珏. 滇西北兰坪铅锌铜银矿田含烃富 CO₂ 成矿流体及其地质意义[J]. 地质学报, 2002, 76(2): 244-253.
Xue Chun-ji, Chen Yu-chuan, Yang Jian-min, Wang Deng-hong, Xu Jue. The CO₂-rich and hydrocarbon-bearing ore-forming fluid and their metallogenic role in the Lanping Pb-Zn-Ag-Cu ore field, North-western Yunan[J]. Acta Geol Sinica, 2002, 76(2): 244-253 (in Chinese with English abstract).
- [9] 刘家军, 何明勤, 李志明, 刘玉平, 李朝阳, 张乾, 杨伟光, 杨爱平. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. 矿床地质, 2004, 23(1): 2-10.
Liu Jia-jun, He Ming-qin, Li Zhi-ming, Liu Yu-ping, Li Chao-yang, Zhang Qian, Yang Wei-guang, Yang Ai-ping. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping basin of Yunnan Province and its significance[J]. Mineral Deposits, 2004, 23(1): 2-10 (in Chinese with English abstract).
- [10] 刘家军, 翟德高. 兰坪盆地白秧坪银铜多金属矿集区中银、钴、铋、镍的赋存状态与成因意义[J]. 岩石学报, 2010, 26(6): 1646-1660.
Liu Jia-jun, Zhai De-gao. Occurrence of Ag, Co, Bi and its genetic significance in the Baiyangping silver-copper polymetallic metallogenic concentration area, Lanping basin, southwestern China[J]. Acta Petrol Sinica, 2010, 26(6): 1646-1660.

- 1646–1660 (in Chinese with English abstract).
- [11] 李志明, 刘家军, 秦建中, 廖宗廷, 何明勤, 刘玉平. 兰坪盆地白秧坪铜钴银多金属矿床成矿物质来源研究[J]. 地质与勘探, 2005, 45(1): 1–6.
- Li Zhi-ming, Liu Jia-jun, Qin Jian-zhong, Liao Zong-ting, He Ming-qin, Liu Yu-ping. Ore-forming material sources of the baiyangping copper-cobalt-silver polymetallic deposit in lanping basin, Western Yunnan [J]. Geol Prospect, 2005, 45(1): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- [12] Xue Chunji, Chen Yuchuan, Wang Denghong, Yang Jianmin, Yang Weiguang Zeng Rong. Geology and isotopic composition of helium, neon, xenon and metallogenic age of the Jinding and Baiyangping ore deposits, northwest Yunnan, China[J]. Sci Chain (D), 2003, 46(8): 789–800.
- [13] 何明勤, 刘家军, 李朝阳, 李志明, 刘玉平, 杨爱平, 桑海清. 云南兰坪白秧坪铜钴多金属矿集区矿石中石英的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄[J]. 地质科学, 2006, 41(4): 688–693.
- He Ming-qin, Liu Jia-jun, Li Chao-yang, Li Zhi-ming, Liu Yu-ping, Yang Ai-ping, Sang Hai-qing. ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of ore quartz from the Baiyangping Cu-Co polymetallic mineralized concentration area, Lanping, Yunnan[J]. Chinese J Geol, 2006, 41(4): 688–693 (in Chinese with English abstract).
- [14] 张尔新. 兰坪白秧坪铜银多金属矿集区西矿带矿床成因[J]. 云南地质, 2005, 24(3): 282–289.
- Zhang Er-xin. On the genesis of ore deposits in west metallogenic zone of Baiyangping Cu-Ag polymetallic deposit concentration area, Lanping[J]. Yunan Geol, 2005, 24(3): 282–289 (in Chinese with English abstract).
- [15] 侯增谦. 大陆碰撞成矿论[J]. 地质学报, 2010, 84(1): 30–58.
- Hou Zeng-qian. Metallogensis of continental collision[J]. Acta Geol Sinica, 2010, 84(1): 30–58 (in Chinese with English abstract).
- [16] 侯增谦, 宋玉财, 李政. 青藏高原碰撞造山带 Pb-Zn-Ag-Cu 矿床新类型: 成矿基本特征与构造控矿模型[J]. 矿床地质, 2008, 27(2): 124–144.
- Hou Zeng-qian, Song Yu-cai, Li Zheng. Thrust controlled, sediments hosted Pb Zn Ag Cu deposits in eastern and northern margins of Tibetan orogenic belt: Geological features and tectonic model[J]. Mineral Deposits, 2008, 27(2): 124–144 (in Chinese with English abstract).
- [17] Huston D L, Sie S H, Suter G F, Cooke D R, Both R A. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II. Selenium levels in pyrite: Comparison with $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. Econ Geol, 1995, 90(5): 1167–1196.
- [18] Beaudoin G. Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within colour banded sphalerite from the Kokanee Range, BC[J]. Can Mineral, 2000, 38(6): 1387–1398.
- [19] Di Benedetto F, Bernardini G P, Costagliola P, Plant D, Vaughan D J. Compositional zoning in sphalerite crystals[J]. Am Mineral, 2005, 90: 1384–1392.
- [20] Ishihara S, Hoshino K, Murakami H, Endo Y. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits[J]. Resour Geol, 2006, 56(3): 347–364.
- [21] Martin J D, Gil A S I. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850 and up to 1 GPa[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2005, 69(4): 995–1006.
- [22] Monteiro L V S, Bettencourt J S, Juliani C, Oliveira T F. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil[J]. Ore Geol Rev, 2006, 28(2): 201–234.
- [23] Gottesmann W, Kampe A. Zn/Cd ratios in calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia[J]. Chemie der Erde, 2007, 67(4): 323–328.
- [24] Wang Chang-ming, Deng Jun, Zhang Shou-ting, Xue Chun-ji, Yang Li-qiang, Wang Qing-fei, Sun Xiang. Sediment-hosted Pb-Zn deposits in Southwest Sanjiang Tethys and Kangdian area on the western margin of Yangtze Craton[J]. Acta Geol Sinica, 2010, 84(6): 1428–1438.
- [25] 韩吟文, 马振东, 张宏飞. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 181–211.
- Han Yin-wen, Ma Zhen-dong, Zhang Hong-fei. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 181–211 (in Chinese).
- [26] 毕献武, 胡瑞忠. 哀牢山金矿带成矿流体稀土元素地球化学[J]. 地质论评, 1998, 44(3): 264–269.
- Bi Xian-wu, Hu Rui-zhong. REE Geochemistry of ore-forming fluids of the Ailaoshan gold metallogenic belt[J]. Geol Rev, 1998, 44(3): 264–269 (in Chinese with English abstract).
- [27] 陈骏, 王鹤年. 地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 35–136.
- Chen Jun, Wang He-nian. Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2004: 35–136 (in Chinese).
- [28] 阙梅英, 程敦模, 张立生, 夏文杰, 朱创业. 兰坪-思茅盆地铜矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 1–46.
- Que Mei-ying, Chen Dun-mo, Zhang Li-sheng, Xia Wen-jie, Zhu Chuang-ye. Copper Deposits in Lanping-Simao Basin[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998: 1–46 (in Chinese with English abstract).
- [29] 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 王登红, 杨伟光, 杨清标. 滇西兰坪盆地构造体制和成矿背景分析[J]. 矿床地质, 2002, 21(1): 36–44.
- Xue Chun-ji, Chen Yu-chuan, Yang Jian-min, Wang Deng-hong, Yang Wei-guang, Yang Qing-biao. Analysis of ore-forming background and tectonic system of Lanping basin, western Yunnan Province[J]. Mineral Deposits, 2002, 21(1): 36–44 (in Chinese with English abstract).
- [30] 何龙清, 季玮, 陈开旭, 余凤鸣, 魏君奇, 杨爱平, 杨伟光.

- 滇西兰坪盆地白秧坪地区东矿带推覆构造的控矿作用[J]. 地质力学学报, 2007 (2): 110–118.
- He Long-qing, Ji Wei, Chen Kai-xu, Yu Feng-ming, Wei Jun-qi, Yang Ai-ping, Yang Wei-guang. Ore-controlling effect of nappes structure in the east ore cone of the Biyangping area, Lanping basin, Yunan[J]. J Geomech, 2007 (2): 110–118 (in Chinese with English abstract).
- [31] 王晓虎, 侯增谦, 宋玉财, 杨天南, 张洪瑞. 兰坪盆地白秧坪铅锌铜银多金属矿床: 成矿年代及区域成矿作用[J]. 岩石学报, 2011, 27(9): 2625–2634.
- Wang Xiao-hu, Hou Zeng-qian, Song Yu-cai, Yang Tian-nan, Zhang Hong-rui. Baiyangping Pb-Zn-Cu-Ag polymetallic deposit in Lanping basin: Metallogenic chronology and regional mineralization[J]. Acta Petrol Sinica, 2011, 27(9): 2625–2634 (in Chinese with English abstract).
- [32] 侯增谦, 吕庆田, 王安建, 李晓波, 王宗起, 王二七. 初论陆-陆碰撞与成矿作用——以青藏高原造山带为例[J]. 矿床地质, 2003, 22(4): 319–333.
- Hou Zeng-qian, Lü Qing-tian, Wang An-jian, Li Xiao-bo, Wang Zong-qi, Wang Er-qi. Continental Collision and Related Metallogeny: A Case Study of Mineralization in Tibetan Orogen[J]. Mineral Deposits, 2003, 22(4): 319–333 (in Chinese with English abstract).
- [33] 何明勤, 刘家军, 李朝阳, 李志明, 刘玉平. 兰坪白秧坪铅锌铜大型矿集区的流体成矿作用机制——以白秧坪铜钴多金属地区为例[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1–108.
- He Ming-qin, Liu Jia-jun, Li Chao-yang, Li Zhi-ming, Li Yu-ping. Mechanism of Ore-Forming Fluid of the Lanping Pb-Zn-Cu Polymetallic Mineralized Concentration Area: An Example Study on the Baiyangping Ore District[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 1–108 (in Chinese with English abstract).
- [34] Cook N J, Ciobanu C L, Skinner A P W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2009, 73(16): 4761–4791.
- [35] Ye Lin, Cook J N, Ciobanu L C, Liu Yuping, Zhang Qian, Liu Tie-geng, Gao Wei, Yang Yulong, Danyushevskiy L. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. Ore Geol Rev, 2011, 39(4): 188–217.
- [36] 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化[J]. 中国地质, 2010, 37(5): 1457–1468.
- Liu Tie-geng, Ye Lin, Zhou Jia-xi, Shao Shu-xun. The variation of Fe and Cd correlativity in sphalerite with the variation of the mineral color[J]. Geol China, 2010, 37(5): 1457–1468 (in Chinese with English abstract).
- [37] 张乾. 利用方铅矿、闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型[J]. 地质地球化学, 1987 (9): 64–66.
- Zhang Qian. Distinguish the genetic type of lead-zinc deposits by trace-element diagrams of galena and sphalerite [J]. Geol Geochem, 1987 (9): 64–66 (in Chinese).
- [38] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: meteorite studies[M]//Henderson P. Rare Earth Element Geochemistry[J]. Amsterdam: Elsevier, 1984: 63–114.
- [39] 肖晓牛, 喻学惠, 杨贵来, 杨伟光, 莫宣学, 曾普胜. 滇西沧源铅锌多金属矿集区成矿地球化学特征[J]. 岩石学报, 2008, 24(3): 589–599.
- Xiao Xiao-niu, Yu Xue-hui, Yang Gui-lai, Yang Wei-guang, Mo Xuan-xue, Zeng Pu-sheng. Metallogenic geochemistry characteristics of the lead-zinc polymetallic mineralization concentration area in Cangyuan, western Yunnan[J]. Acta Petrol Sinica, 2008, 24(3): 589–599 (in Chinese with English abstract).
- [40] 黄智龙, 李文博, 陈进, 吴静, 韩润生, 刘从强. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. 矿床地质, 2003, 22(2): 199–207.
- Huang Zhi-long, Li Wen-bo, Chen Jin, Wu Jing, Han Run-sheng, Liu Cong-qiang. REE Geochemistry of calcites from fault zone of Huize superlarge Pb-Zn deposits in Yunnan Province[J]. Mineral Deposits, 2003, 22(2): 199–207 (in Chinese with English abstract).
- [41] 邓万明, 黄萱, 钟大赉. 滇西新生代富碱斑岩的岩石特征与成因[J]. 地质科学, 1998, 33(4): 412–425.
- Deng Wan-ming, Huang Xuan, Zhong Da-lai. Petrological characteristics and Genesis of Cenozoic alkali-rich porphyry in west Yunnan, China[J]. Sci Geol Sinica, 1998, 33(4): 412–425 (in Chinese with English abstract).
- [42] Sverjensky D A. Prediction of Cibbs free energies calcite-type carbonates and the equilibrium distribution of trace elements between carbonates and aqueous solution[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1984, 48(5): 1127–1134.
- [43] Hall W E, Heyl A V. Distribution of minor elements in ore and host rock, Illinois-Kentucky fluorite district and Upper Mississippi Valley zinc-lead district[J]. Econ Geol, 1968, 63(6): 655–670.
- [44] Möller P. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures[J]. Chem Geol, 1987, 61(1-4): 153–159.
- [45] Ishihara S, Endo Y. Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulphide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan [J]. Bull Geol Surv Japan, 2007, 58(1/2): 7–22.
- [46] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 242–415.
- Liu Ying-jun, Cao Li-ming, Li Zhao-lin, Wang He-nian, Chu Tong-qing, Zhang Jing-rong. Element Geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 242–415 (in Chinese).
- [47] 朱赖民, 袁海华, 栾世伟. 金阳底苏会东大梁子铅锌矿床内闪锌矿微量元素标型特征及其研究意义[J]. 四川地质学报, 1995, 15(1): 49–55.
- Zhu Lai-min, Yuan Hai-hua, Luan Shi-wei. Typomorphic characteristics and their significance of minor elements of

- sphalerite from Disu and Daliangzi Pb-Zn deposits, Sichuan[J]. Acta Geol Sichuan, 1995, 15(1): 49–55 (in Chinese with English abstract).
- [48] 薛伟, 薛春纪, 池国祥. 滇西北兰坪盆地白秧坪多金属矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2010, 26(6): 1773–1784.
Xue Wei, Xue Chun-ji, Chi Guo-xiang. Study on the fluid inclusion of Baiyangping poly-metallic deposit in Lanping Basin, northwestern Yunnan, China[J]. Acta Petrol Sinica, 2010, 26(6): 1773–1784 (in Chinese with English abstract).
- [49] Wood S A. Rare earth element systematics of acidic geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand[J]. J Geochem Explor, 2006, 89(1-3): 424–427.
- [50] Mills R A, Elderfield H. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(17): 3511–3524.
- [51] Douville E, Bienvenu P, Charlou J I. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1999, 63(5): 627–643.
- [52] Bau M, Dulski P. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater [J]. Chem Geol, 1999, 155(1/2): 77–90.
- [53] 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): 27–35.
Ding Zhen-ju, Liu Cong-qiang, Yao Shu-zhen, Zhou Zong-gui. REE composition and implication of hydrothermal sedimentation of sea-floor [J]. Geol Sci Technol Inf, 2000, 19(1): 27–35 (in Chinese with English abstract).
- [54] 任云生, 赵华雷, 雷恩, 王辉, 鞠楠, 吴昌志. 延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征与矿床成因[J]. 岩石学报, 2010, 26(12): 3720–3726.
Ren Yun-sheng, Zhao Hua-lei, Lei En, Wang Hui, Ju Nan, Wu Chang-zhi. Trace element and rare earth element geochemistry of the scheelite and ore genesis of the Yangjingou large scheelite deposit in Yanbian area, northeastern China[J]. Acta Petrol Sinica, 2010, 26(12): 3720–3726 (in Chinese with English abstract).
- [55] Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gutzmer J, Walters S G. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. Econ Geol, 2005, 100th Anniversary Volume: 561–607.