

云南富乐铅锌矿床碳酸盐矿物化学特征及其对成矿作用的指示*

梁峰^{1 2} 毕献武^{1**} 冯彩霞³ 唐永永¹ 韦东晓⁴ 戴智慧¹

LIANG Feng^{1 2}, BI XianWu^{1**}, FENG CaiXia³, TANG YongYong¹, WEI DongXiao⁴ and DAI ZhiHui¹

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 贵阳 550081
 2. 中国科学院大学 北京 100049
 3. 大陆动力学国家重点实验室 西北大学地质学系 西安 710069
 4. 中国石油杭州地质研究院 中国石油天然气集团公司碳酸盐岩储层重点实验室 杭州 310023
1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China
4. CNPC Key Laboratory of Carbonate Reservoir, PetroChina Hangzhou Research Institute of Geology, Hangzhou 310023, China
- 2016-04-20 收稿, 2016-08-22 改回.

Liang F, Bi XW, Feng CX, Tang YY, Wei DX and Dai ZH. 2016. Mineralogical and geochemical characteristics of carbonate and implications for ore-forming mechanism of the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3418–3430

Abstract The Fule Pb-Zn deposit is located in the southeastern part of the Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn mineralization district, which hosts significant Pb-Zn-Ag-dispersed elements deposits in China. Applying detailed mineralogy and elements analysis to the gangue minerals of the Fule Pb-Zn deposit, this paper reveals the characteristics and sources of ore-forming fluid, to help us understand the mechanism of mineralization. Based on the paragenesis sequence of the Fule deposit, the major elements and trace elements of gangue minerals were analyzed via Electron Probe Microanalyze (EPMA) and Laser Abrasion (LA)-ICPMS. Trace elements of carbonate in the Fule deposit reveal that there is a trend from various Eu anomaly to positive Eu anomaly and from a strong negative Ce anomaly to weak negative Ce anomaly, indicating precipitation of sulfide and dolomite are due to decreases of f_{O_2} , temperature and pH. There is a trend of decrease of Fe and Mn from early to late mineralization, indicating Fe and Mn were released in a low pH environment and incorporated into dolomite. The Sr concentration of carbonate show an increasing trend, indicating the fluid continued to react with the wall rock, incorporating more Sr. Dolomite and calcite Fe-Sr and Mn-Sr illustrate that there are mixing of two fluids. We propose that mineralization is a result of mixing of metal-rich, oxidized acidic fluid and reduced alkaline fluid.

Key words Cathodoluminescence; LA-ICPMS analyze of trace elements; Hydrothermal dolomite; Calcite; Fule Pb-Zn deposit

摘要 富乐铅锌矿床位于川滇黔铅锌矿集区东南部,该区域是我国重要的铅锌银及分散元素成矿带。该矿床的形成成分为早成矿期、主成矿期和晚成矿期。应用电子探针和 LA-ICPMS 原位分析技术,测定了不同期次白云石和方解石的主-微量元素组成。研究表明,白云石和方解石具有不显著的 Eu 异常向正 Eu 异常和强负 Ce 异常向弱负 Ce 异常演化的趋势,表明硫化物和白云石的沉淀是由于流体氧逸度和温度降低,成矿时流体环境从碱性变为中性再到弱酸性导致的。从成矿早期到成矿晚期,Fe 和 Mn 呈下降趋势,碱性环境下 Fe 和 Mn 进入到碳酸盐矿物中,而在酸性环境下 Fe 和 Mn 会被释放到流体中,说明由于交代作用的由强变弱,其成矿环境是从碱性为主向以酸性为主演变的;从早到晚 Sr 呈上升趋势,可能表示热液-围岩不断的

* 本文受国家自然科学基金项目(41230316)和国家重点基础研究发展规划项目(2014CB440906)联合资助。

第一作者简介:梁峰,男,1987年生,博士生,矿床地球化学专业,E-mail: liangfeng@mail.gyig.ac.cn

** 通讯作者:毕献武,女,1967年生,博士,研究员,矿床地球化学专业,E-mail: bixianwu@vip.gyig.ac.cn

反应使得围岩中的 Sr 不断的被释放到流体中。Fe-Sr 图解和 Mn-Sr 图解表明,成矿过程存在两种流体的混合。综合以上研究,本文认为富乐铅锌矿床可能是由氧化、酸性的富含金属的流体与还原、碱性的亏损金属的流体混合导致矿质沉淀形成的。

关键词 阴极发光; LA-ICPMS 微量元素; 热液白云石; 方解石; 富乐铅锌矿床

中图法分类号 P595; P618.42; P618.43

1 引言

川滇黔铅锌矿集区地处扬子地台西南缘,指攀西裂谷断裂带之东,由小江断裂带、垭都-紫云断裂带和弥勒-师宗断裂带所限的三角区域,是华南中生代大面积低温成矿域的重要组成部分之一(涂光炽,2002; Hu and Zhou,2012; 胡瑞忠等,2015)。该区已发现铅锌矿床(点)400多个,其中大、中型铅锌矿床10余个,是我国重要的铅锌银矿产资源基地之一(黄智龙等,2004; 柳贺昌和林文达,1999)。

富乐铅锌矿床位于川滇黔铅锌矿集区的东南部云南省罗平县富乐镇,已有300年的开采历史。1959年,云南省地质局罗平地质队提交已探明金属储量为19万吨,但经过后续近60年的探采,累计探明铅锌金属储量超过50万吨,Pb+Zn平均品位大于10%。以往的研究主要针对该矿床中分散元素的富集规律和机制(司荣军,2005)以及分散元素Cd、Ge同位素地球化学特征进行(朱传威,2014; 孟郁苗,2014; Zhu *et al.*,2013; Meng *et al.*,2015),对该矿床的成矿物质来源、成矿流体特征、矿床成因及成矿年代学等方面的研究相对薄弱(Liu *et al.*,2015)。前人研究认为,该区域铅锌矿床的形成与峨眉山玄武岩有很大的关系(Zhou *et al.*,2013,2014; Xu *et al.*,2014),峨眉山玄武岩可能提供了成矿物质(柳贺昌,1995; 韩润生等,2001)以及成矿热动力(黄智龙等,2004)。也有人认为,该区域的铅锌矿床属于MVT矿床(Ye *et al.*,2011),应为成矿卤水沿断裂等通道上升,并在有利地位置卸载成矿的(Zhou *et al.*,2001)。

脉石矿物所包含的信息可以很好的反映成矿流体的来源和物理化学特征,在矿床研究中有很广泛的应用(Lee and Wilkinson,2002; Shelton *et al.*,2009)。在系统岩相学研究的基础上,研究脉石矿物的主、微量元素地球化学特征,是揭示成矿作用过程的有力手段。LA-ICPMS(激光剥蚀等离子体质谱)原位分析方法与传统的微量元素分析方法相比更有优势,克服了由于挑选样品导致的样品污染问题,并且LA-ICPMS分析方法能有效的判断微量元素在样品中的空间分布情况(彭建堂等,2010)。国内外利用LA-ICPMS分析方法对黄铁矿、闪锌矿、萤石和方解石等矿物中的微量元素组成进行了精确测定(周涛发等,2010; Ye *et al.*,2011; Gagnon *et al.*,2003; 张东亮等,2012)。

本文选择富乐铅锌矿床脉石矿物白云石和方解石,开展了详细的矿物学、LA-ICPMS原位微量元素组成研究,探讨了该矿床脉石矿物中微量元素的组成和分布特征及其所蕴含的地质意义,以及富乐铅锌矿床的成矿机制。

2 区域地质

富乐铅锌矿床位于扬子地块西南缘川滇黔铅锌成矿域的东南部,受师宗-弥勒断裂的次级断裂控制(图1)。扬子地块西南缘具元古界结晶基底,上覆角度不整合接触的中泥盆统华宁组地层,该区的大地构造演化经历了元古界结晶基底形成和震旦系到二叠系的沉积盖层阶段,缺少震旦系到志留系地层。区内发育近SN向和近EW向的两组断裂、产状平缓的顺层断裂、走向SN向的倾伏褶皱和穹隆构造,共同控制矿床的分布和产状(司荣军,2005)。

元古界地层为上昆阳群紫红色砂质泥岩,上覆中泥盆统华宁组浅灰白色灰岩地层,石炭系地层从老到新为含煤碎屑沉积到碳酸盐地层,本区最发育的地层是二叠系地层,二叠系下统主要以海相碳酸盐岩地层为主,下部有砂岩和页岩分布,上统以峨眉山玄武岩组为主,也是该区最主要的岩浆岩,峨眉山玄武岩和辉绿岩平行不整合于二叠系下统阳新组灰岩之上。三叠系只有泥质灰岩关岭组出露于矿区南部,第四系地层主要是零星分布的褐红色、黄色砂质粘土。

控制该区地层分布和矿床产状的构造主要是一个主干断裂和一个背斜构造,以及一些次级断裂和次级褶皱。主要断裂有五条,多呈北东至南北向分布,之间形成1500m的间距,断裂带内岩石破碎,发育方解石脉,主干断裂为NE走向弥勒-师宗断裂。顺层断裂主要发育于阳新组地层中,由地层产状控制,断层呈平缓状,控制着矿床的分布、成矿流体沿着顺层断裂的运移和沉淀。次级断裂主要在阳新组灰岩中的矿体内,断距一般为十到数十米,对矿体破坏程度不大(司荣军,2005)。背斜构造是托牛-肚杂背斜,背斜枢纽走向与弥勒-师宗断裂大体一致。托牛-肚杂背斜从北东向南西穿过矿区,轴长大于9000m,走向近南北向,背斜核部地层为二叠系阳新组,富乐铅锌矿床主要赋存于此地层之中,矿体分布与地层产状一致。次级背斜也有矿体存在,为矿区的主要控矿构造之一(李连廷,2014)。

3 矿床地质

矿区地层主要包括下二叠统阳新组灰岩夹白云岩、上二叠统峨眉山玄武岩以及宣威组含煤层系、下三叠统灰岩和白云岩,岩层倾角平缓,一般为 $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$ 。富乐铅锌矿床赋矿围岩为下二叠统阳新组灰岩,该地层是一套浅灰色中厚层灰岩到青灰色中厚层结晶灰岩夹杂少量白云质灰岩及白云岩,分为三个岩性段:下段为浅灰色中厚-层灰岩夹白云质灰岩,局

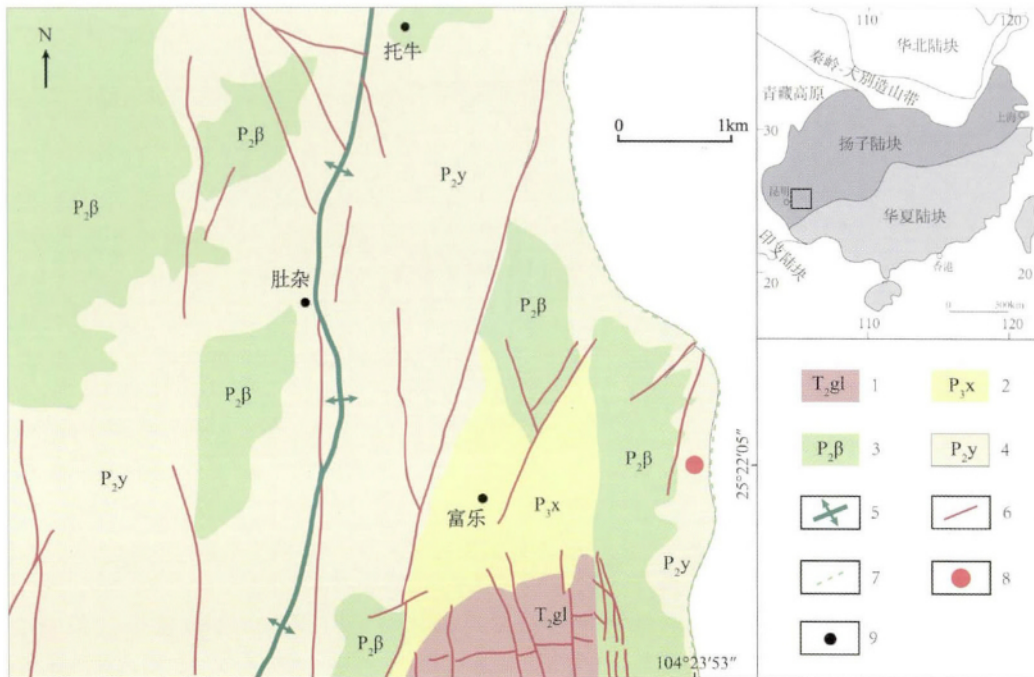


图1 富乐铅锌矿床区域地质图(据司荣军 2005; 李珍立 2016 修改)

1-三叠系中统关岭组 (T₂gl); 2-二叠系上统宣威组 (P₃x); 3-二叠系峨眉山玄武岩组 (P₂β); 4-二叠系中统阳新组 (P₂y); 5-托牛-肚杂背斜; 6-断裂; 7-河流; 8-富乐铅锌矿床; 9-城/镇

Fig.1 Sketch region geological map of the Fule Pb-Zn deposit (modified after Si, 2005; Li, 2016)

1-Triassic Guanling Fm.; 2-Permian Xuanwei Fm.; 3-Permian Emeishan Fm.; 4-Permian Yangxin Fm.; 5-Tuoniu-Duza anticline; 6-faults; 7-river; 8-Fule Pb-Zn deposit; 9-city/county

矿物	早成矿期	主成矿期	晚成矿期
D1 白云岩	—————		
D2 白云岩		—————	
闪锌矿	—	—————	—————
方铅矿		—————	—————
HD3 白云石		—————	
HD4 白云石			—————
C5 方解石			—————

图2 富乐铅锌矿床成矿期次

Fig.2 Summary of paragenesis sequence for the Fule Pb-Zn deposit

部有铜矿化; 中段为浅灰色灰岩与灰黑色、灰白色白云岩互层, 白云石化和方解石化强烈, 是主要的赋矿围岩; 上段为青灰色中-厚层细晶灰岩夹白云质灰岩及白云岩, 并且分布有结核及条带状燧石, 偶尔可见黄铁矿化, 有少量铅锌矿化(李连廷 2014)。矿化对围岩的选择性主要表现在该矿床主要赋存于成矿流体交代热液蚀变形成的白云岩和白云石化的灰岩中, 而在原生的白云岩以及顶部的含燧石灰岩中一般不

成矿。矿区的围岩蚀变以白云石化为主, 以角砾化、褪色化和方解石化次之。

矿区已探明矿段主要为老君台、新君台和托牛等 3 个矿段, 矿体走向延伸 30 ~ 1200m, 倾向延伸 15 ~ 770m。老君台矿段沿走向厚度 0.72 ~ 7.89m, 沿倾向厚度 1 ~ 12.25m。新君台矿段沿走向厚度 0.9 ~ 6.38m, 沿倾向厚度 1.05 ~ 5.75m。矿石中 Zn 和 Pb 含量在 0.53% ~ 25.24% 和 0.04%

~18.22% 之间(李连廷, 2014)。矿体形态以似层状和透镜状为主, 以脉状次之, 矿体产状受控于区域地层产状。矿石构造包括块状、浸染状、条带状和角砾状等(贵州省 108 地质队, 1973^①)。

4 矿物学及成矿期次

富乐铅锌矿床的矿物组成比较简单, 以闪锌矿和方铅矿为主, 其次为黄铁矿, 矿石矿物呈致密块状、脉状和浸染状产出。其中, 闪锌矿的颜色变化大, 从浅黄色、浅红棕色到深红棕色、黑色都有分布, 以红棕色闪锌矿为主。方铅矿主要呈浅灰色自形立方体形状。脉石矿物以白云石和方解石为主, 呈脉状胶结矿石矿物。根据矿床的地质产出特征、穿插关系以及蚀变规律, 结合室内外研究, 富乐铅锌矿的形成过程可划分为三个阶段: 早成矿期、主成矿期和晚成矿期(图 2)。

早成矿期: 早成矿期在矿区主要以热液蚀变白云石化为特征。早成矿期所形成的白云岩分为两期, 分别为 D1 期和 D2 期, D1 期白云岩呈灰黑色细晶他型产出, 闪锌矿和方铅矿多填充于其角砾间隙(图 3a)。该类白云岩在阴极发光下为不发光或暗深红色发光, 常被成矿期灰色白云石胶结。D2 期白云岩由自形白色核部和深灰-灰色边部组成(图 3b, c), 颗粒较粗, 粒度可达到 2mm, 孔隙度大, 阴极发光下呈深红色到亮红色, 闪锌矿和方铅矿呈浸染状或团斑状分布于其中。

主成矿期: 主成矿期矿体呈似层状或透镜状沿地层展布, 多发育于破碎带或者层间裂隙带内, 产状与地层基本一致。该阶段形成的闪锌矿主要以红棕色到棕黑色为主, 闪锌矿颗粒以半自形到自形为主。与闪锌矿共生的灰白色细到中晶白云石包裹前期蚀变的白云岩(图 3d), 蚀变白云岩中分布有浸染状、斑点状、团斑状闪锌矿颗粒。方铅矿呈立方晶型, 在镜下可看到与黝铜矿共生。在矿区可以识别出与成矿相关的白云石共两期: 灰色白云石(HD3)和白色白云石(HD4)。这两种白云石为热液亮晶白云石胶结物, 与矿石紧密联系, 在矿体周围形成白云石晕圈(图 4a, b)。成矿期灰色白云石(HD3)呈灰白色中-粗晶半自型, 颗粒大小 0.1mm 到 0.8mm 之间, 沿着闪锌矿和方铅矿的边缘分布, 该期白云岩铁含量高, 与硫化物同期形成。第二期白色白云石(HD4)呈鞍状自型粗晶, 颜色为白色-乳白色, 在开放空间充填或胶结在裂隙之中。其中灰色白云石(HD3)直接与围岩接触或交代围岩, 而白色白云石(HD4)多与灰色白云石接触, 形成时间晚于灰色白云石。灰色白云石和白色白云石在阴极发光下区分不明显, 灰色白云石大致为亮红色发光, 而白色白云石总体呈暗红色发光。

晚成矿期: 浅红棕色到浅黄棕色闪锌矿呈裂隙充填主成矿期矿物, 放射状的半自形到自形方铅矿充填于主成矿期红棕色闪锌矿中。方解石脉(C5)为最后一期脉石矿物, 呈块状粗脉, 包裹主成矿期闪锌矿和方铅矿(图 4c)。晚期方解石呈自形晶, 阴极发光下不发光或发暗深红色光。

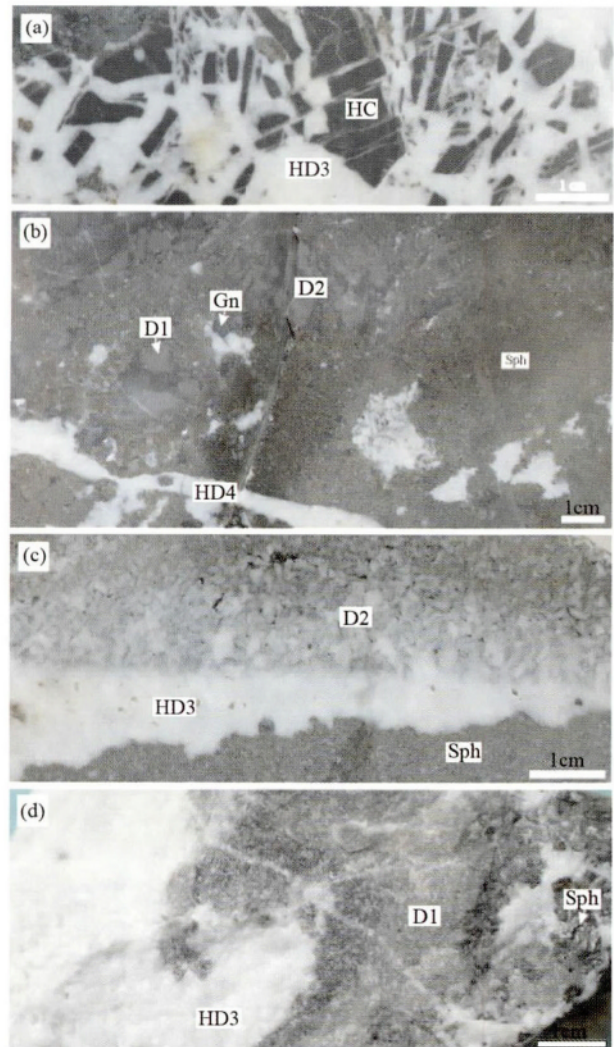


图 3 富乐铅锌矿床白云石胶结早期白云岩角砾

(a) 热液灰色白云石胶结围岩和闪锌矿角砾, 同时又被后期方解石穿切; (b) 闪锌矿和方铅矿浸染分布在 D1 和 D2 白云岩内部, HD3 灰色白云石与闪锌矿和方铅矿共生, D2 强蚀变白云岩沿着 D1 灰色白云岩的边部生长, HD4 期热液白色白云石切穿矿石; (c) 闪锌矿浸染状分布于 D2 白云岩中, 被 HD3 灰色白云石切穿; (d) HD3 期灰色白云石与闪锌矿共生, 包裹并切穿 D1 期灰色白云岩。缩写代号: HC-围岩; Sph-闪锌矿; Gn-方铅矿; D1-灰色白云岩; D2-蚀变白云岩; HD3-灰色热液白云石; HD4-白色热液白云石

Fig. 3 Occurrences of breccia in the Fule Pb-Zn deposit

(a) hydrothermal dolomite cement host rock and sphalerite clasts, both were cut by late calcite; (b) D1 grey dolomite and D2 altered dolomite, disseminated by sphalerite and galena, HD3 grey dolomite coexist with sphalerite and galena; (c) D2 altered dolomite disseminated by sphalerite, both are cut by HD3 grey dolomite; (d) HD3 grey dolomite coexist with sphalerite, postdated in D1 grey dolomite. Abbreviations: HC-host carbonate; Sph-sphalerite; Ga-galena; D1-grey dolomite; D2-altered dolomite; HD3-grey hydrothermal dolomite; HD4-white hydrothermal dolomite

① 贵州省 108 地质队. 1973. 盘县幅区域地质调查报告(下册)

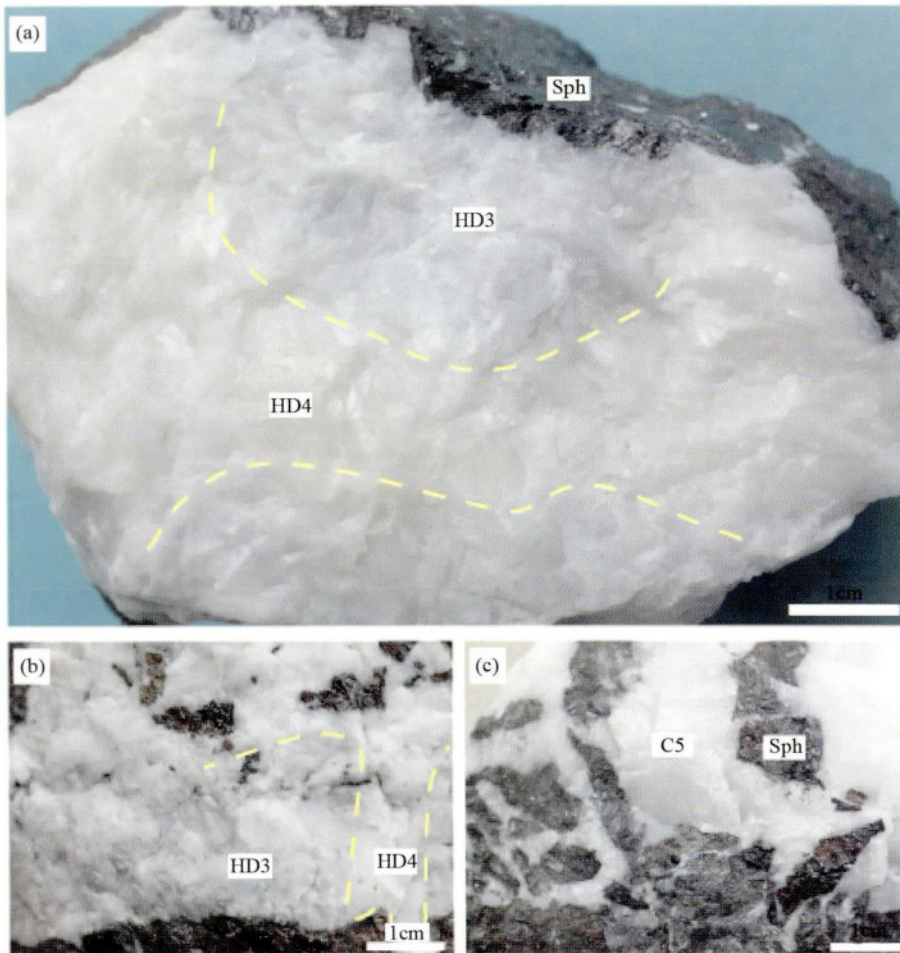


图4 富乐铅锌矿床成矿期矿石照片

(a) HD4 白色白云石包裹 HD3 灰色白云石, 与闪锌矿共生; (b) HD4 白色白云石切穿早期共生的闪锌矿和 HD3 灰色白云石; (c) 后期 C5 方解石包裹早期闪锌矿角砾. 缩写代号: C5-方解石

Fig. 4 Photograph of ore-stage samples from the Fule Pb-Zn deposit

(a) HD4 white dolomite coexist with sphalerite, replacing HD3 grey dolomite; (b) sphalerite and HD3 grey dolomite, crosscut by HD4 white dolomite; (c) sphalerite, cut by late C5 calcite; Abbreviations: C5-late calcite

5 分析方法

本次研究对采自地下坑道的样品磨制薄片进行透射光和反射光显微镜观察, 磨制探针片进行扫描电镜和电子探针分析, 并用阴极发光研究其成矿期次。阴极发光 (CL) 测试在中国石油杭州地质研究院 CL8200 MK5-1 阴极发光仪上完成, 工作电压为 15.3 kV, 电流为 320 ~ 370 μ A, 仪器工作环境为真空状态, 图像获取采用同一曝光方式便于直接观察对比。电子探针分析测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成, 测试仪器为岛津 EPMA-1600 电流束为 10 nA, 电压为 25 kV, 束斑为 10 μ m, 所得数据的分析误差小于 5%。碳酸盐微量元素测试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 LA-ICPMS 上完成, 所使用的仪器为 ArF excimer laser 193 nm 激光系统和

Agilent 7700x 等离子体质谱, 用 NIST SRM 612 作为外标、电子探针测定的 CaO 换算得 ^{42}Ca 作为内标, 用 BCR2-G 监控数据质量, 频率为 5 Hz, 束斑为 44 μ m。单次测量时间为 45 s, 背景测量时间为 8 s, 每完成 6 个点的分析就加测一次标样。考虑到标样推荐值存在的误差, 本次测试的分析误差小于 10%。数据用 ICPMSDataCal 软件处理 (Chen *et al.*, 2011)。

6 分析结果

6.1 主量元素和阴极发光特征

通过综合运用阴极发光和透射光观察不同期次白云石的内部结构特征, 并用电子探针分析可以看出, D1 期白云岩和 D2 期白云岩是围岩弱白云岩化的产物, 主要区别在于流体对围岩蚀变的强弱不同。D1 期白云岩 Ca/Mg 比值为 0.975 ~ 1.043 之间, 白云石颗粒较小, 在阴极发光下为不发

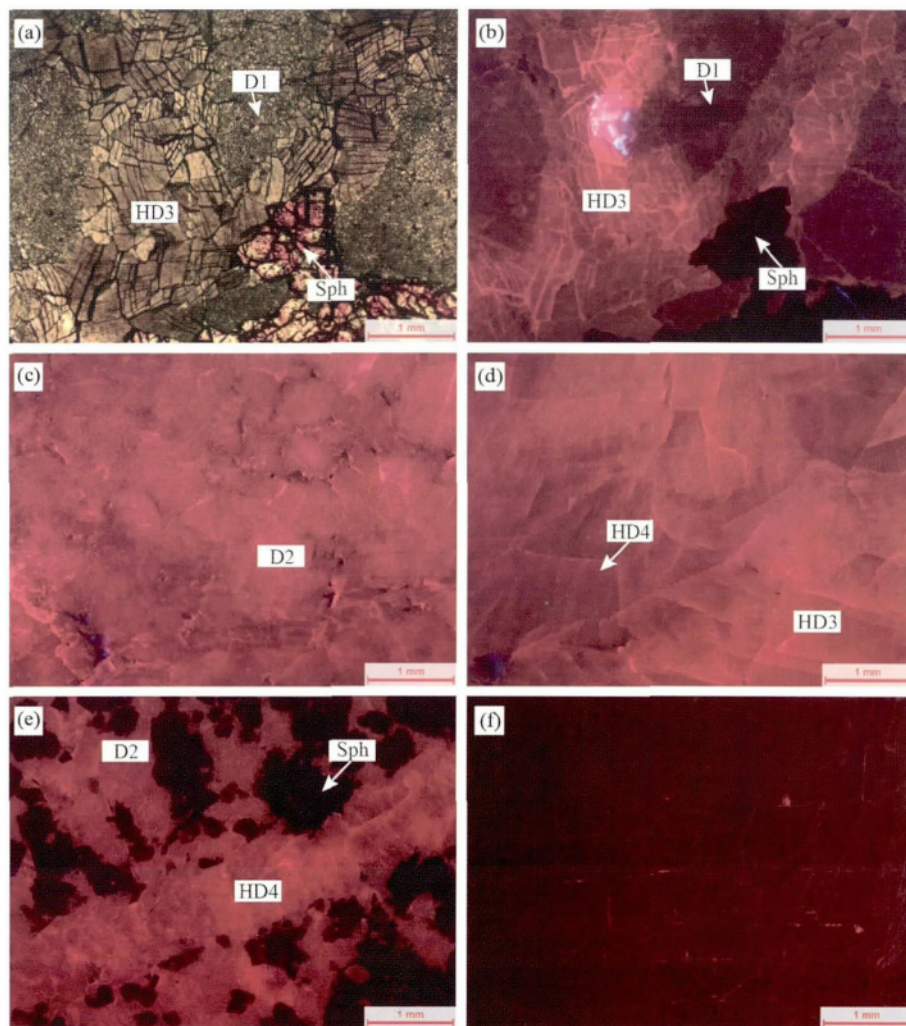


图5 富乐铅锌矿床碳酸盐透射光和阴极发光照片

(a,b) HD3 灰色白云石显示深红-亮红色发光,包裹暗色发光的D1白云岩角砾; (c) D2白云岩,孔隙度高; (d) 亮色发光为HD3灰色白云石,中间暗色发光的为HD4白色白云石; (e) 闪锌矿交代D2白云岩,被HD4白色白云石切穿; (f) 后期C5方解石,显示不发光-暗发光

Fig.5 Transmitted light and CL photomicrographs of carbonate in the Fule Pb-Zn deposit

(a, b) transmitted light and CL photomicrographs of dark CL, cut by dull to moderately bright CL HD3 grey dolomite; (a) D2 altered dolostone with high porosity; (d) bright CL HD3 grey dolomite, dull CL HD4 white dolomite; (e) sphalerite replacing D2 dolostone, cut by HD4 white dolomite; (f) late C5 calcite, nonluminescence-dull CL

光或暗深红色发光(图5a,b); D2期白云岩Ca/Mg比值在0.956~0.976之间,白云石颗粒较粗,呈自形晶,阴极发光下呈深红色到亮红色发光(图5c)。

富乐铅锌矿床的热液白云石包括HD3灰色白云石和HD4白色白云石。HD3白云石Ca/Mg比值在0.917~1.284之间,含FeCO₃最大为0.006mol%,灰色白云石相对于其他的白云石Fe含量较高。HD4白云石Ca/Mg比值在0.908~1.054之间(表1、图6),大部分含FeCO₃低于检测限,最大为0.001mol%。灰色白云石和白色白云石在阴极发光下区分不明显,绝大部分灰色白云石和白色白云石都呈现暗红色到亮红色的阴极发光特征,局部可以观察到灰色白云石为亮红色发光,而白色白云石呈紫红色发光(图5d,e)。

晚期方解石呈自形粗晶,含FeCO₃低于检测限,阴极发

光下不发光(图5f)。

6.2 LA-ICPMS原位微量元素特征

从富乐矿床碳酸盐的LA-ICPMS原位微量元素分析结果(表2)可以看出,富乐矿床D1白云岩(n=5)Mn含量在55.67×10⁻⁶到91.27×10⁻⁶之间,平均68.18×10⁻⁶;Fe含量最小为326.4×10⁻⁶,最大值为657.6×10⁻⁶,平均为437.8×10⁻⁶;Sr含量最小为6.983×10⁻⁶,最大为49.25×10⁻⁶,平均为26.15×10⁻⁶。D2白云岩(n=5)Mn含量范围为71.24×10⁻⁶到98.40×10⁻⁶,平均值82.49×10⁻⁶;Fe含量最小为340.7×10⁻⁶,最大为503.6×10⁻⁶,平均为391.8×10⁻⁶。HD3灰色白云石(n=14)的Mn含量在68.03×10⁻⁶到134.7×10⁻⁶之间,平均95.22×10⁻⁶;Fe含量最小142.1×10⁻⁶,

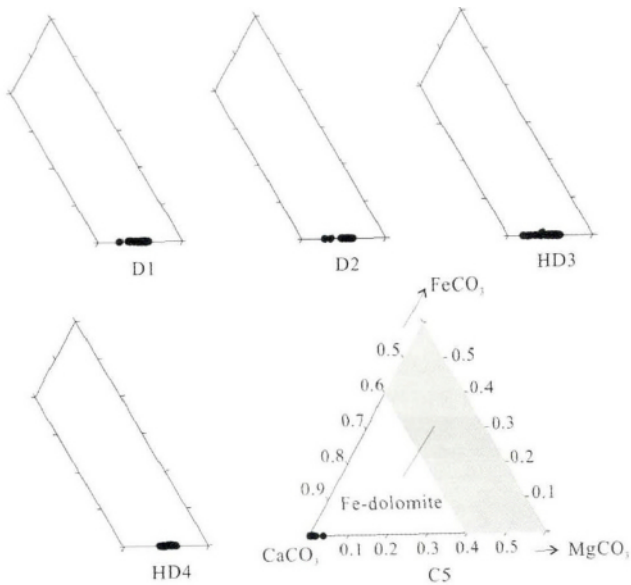


图6 富乐铅锌矿床碳酸盐 $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$ 三角图解
Fig.6 Ternary diagrams showing the composition of carbonates (mol%) in the system $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3\text{-FeCO}_3$

表1 富乐铅锌矿床碳酸盐电子探针 Ca、Mg、Fe、Mn 数据

Table 1 Summary of electron microprobe analyses of carbonate in the Fule Pb-Zn deposit

碳酸盐期次	D1	D2	HD3	HD4	C5	
分析点数	42	49	102	107	42	
X CaCO_3	平均值	0.502	0.491	0.494	0.493	0.993
	方差	0.013	0.012	0.015	0.006	0.006
	最小值	0.484	0.479	0.478	0.476	0.964
	最大值	0.549	0.546	0.562	0.513	0.998
X MgCO_3	平均值	0.498	0.508	0.505	0.506	0.007
	方差	0.013	0.012	0.015	0.006	0.006
	最小值	0.450	0.453	0.437	0.487	0.002
	最大值	0.515	0.520	0.521	0.524	0.036
X FeCO_3	平均值	0.001	0.001	0.001	-	-
	方差	-	-	0.001	-	-
	最小值	-	-	-	-	-
	最大值	0.002	0.001	0.006	0.001	-

注: X 为摩尔分数; - 代表低于检测限 表 2 同

最高可达到 708.7×10^{-6} , 平均 452.7×10^{-6} , HD3 灰色白云石相比于其他期次碳酸盐更富 Mn 和 Fe; Sr 含量最小为 7.777×10^{-6} , 最大为 36.99×10^{-6} , 平均为 19.50×10^{-6} . HD4 白色白云石 ($n=10$) Mn 含量在 61.1×10^{-6} 到 119.1×10^{-6} 之间, 平均 81.21×10^{-6} ; Fe 含量最小 127.0×10^{-6} , 最高可达到 471.5×10^{-6} , 平均 176.5×10^{-6} ; Sr 含量最小为 52.65×10^{-6} , 最大为 87.02×10^{-6} , 平均为 63.04×10^{-6} . 晚期方解石 ($n=12$) Mn 含量在 11.11×10^{-6} 到 65.20×10^{-6} 之间, 平均 42.02×10^{-6} ; Fe 含量最小为 115×10^{-6} , 最大为

276.7×10^{-6} , 平均为 233.6×10^{-6} ; Sr 含量最小值为 48.69×10^{-6} , 最大值为 418.9×10^{-6} , 平均值为 206.3×10^{-6} .

6.3 LA-ICPMS 原位稀土元素特征

D1 白云石 $\Sigma \text{REE} = (3.975 \sim 6.453) \times 10^{-6}$, Eu 异常不显著 ($\delta \text{Eu} = 0.60 \sim 1.42$), 具强的负 Ce 异常 ($\delta \text{Ce} = 0.60 \sim 0.75$). D2 白云石 $\Sigma \text{REE} = (4.863 \sim 5.388) \times 10^{-6}$, Eu 异常不显著 ($\delta \text{Eu} = 0.26 \sim 1.47$, 平均 0.75), 具强的负 Ce 异常 ($\delta \text{Ce} = 0.59 \sim 0.65$, 平均 0.63). 灰色 HD3 白云石的稀土总量介于 $4.571 \times 10^{-6} \sim 12.58 \times 10^{-6}$ 之间, 平均 7.804×10^{-6} , 主要呈现正 Eu 异常 ($\delta \text{Eu} = 0.40 \sim 1.53$, 平均 1.01), 具强的负 Ce 异常 ($\delta \text{Ce} = 0.54 \sim 0.73$, 平均 0.64). 白色 HD4 白云石的 $\Sigma \text{REE} = (2.66 \sim 7.263) \times 10^{-6}$, 平均 4.556×10^{-6} , Eu 异常不显著 ($\delta \text{Eu} = 0.53 \sim 1.70$, 平均 1.12), 呈现弱的负 Ce 异常 ($\delta \text{Ce} = 0.68 \sim 0.84$, 平均 0.75). 晚期方解石的 ΣREE 最低 1.217×10^{-6} , 最高 9.967×10^{-6} , 平均 6.367×10^{-6} , 弱正 Eu 异常 ($\delta \text{Eu} = 0.56 \sim 1.62$, 平均 1.18), 呈现弱的负 Ce 异常 ($\delta \text{Ce} = 0.65 \sim 0.83$, 平均 0.73). 从表 3 和图 7 可见, 富乐矿床脉石矿物的稀土总量较低, HD3 灰色白云石具有相对较高的稀土总量。

7 讨论

7.1 成矿流体性质

含 Ca 的矿物中 REE 易与 Ca^{2+} 进行交换, 所以 REE 在碳酸盐矿物中富集, 其稀土元素组成代表成矿流体的稀土特征, 反映了成矿流体的演化规律, 被广泛地运用于研究水岩反应的物理化学条件 (Bau *et al.*, 2003; 黄智龙等 2003)。

Eu 异常和 Ce 异常可以很好的反映成矿流体的氧化还原条件。Eu 在自然界有两种离子状态: Eu^{3+} 和 Eu^{2+} , Eu^{3+} 跟其他 REE 为三价离子一样, 其性质相似, Eu^{2+} 离子相对活跃, 常进入含钙矿物的钙离子晶格, 使得矿物呈 Eu 正异常 (王中刚等, 1989)。Eu 异常由成矿流体的温度、压力、pH 和稀土元素的赋存状态共同决定, 且对温度更为敏感 (Lüders *et al.*, 1993), 一般随着温度增加, Eu^{3+} 常被还原为 Eu^{2+} , Eu^{2+} 倾向进入流体, 矿物就表现出 Eu 负异常, 反之如果温度降低, Eu^{2+} 被氧化为 Eu^{3+} , Eu^{3+} 离子半径为 0.99, 与 Ca^{2+} 接近, 易于置换 Ca^{2+} 进入矿物晶格, 矿物表现为 Eu 正异常 (Sverjensky, 1984; Wood, 1990)。富乐矿床 D1 白云岩和 D2 白云岩 Eu 异常不显著, 表明此时的流体由低温、氧逸度较高的流体主导; HD3 灰色热液白云石呈现 Eu 正异常 (图 7), 可能表明随着成矿作用的进行, 成矿流体的温度逐渐降低, 流体逐渐富集 Eu^{2+} , 硫化物沉淀和热液白云石的形成伴随着 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} 的过程, 说明硫化物和白云石的沉淀可能是由于流体的氧逸度和温度降低导致的, Eu 正异常反映相对还原的环境。Ce 异常由成矿流体的 pH 和 f_{O_2} 决定, 并

表2 富乐铅锌矿床 LA-ICPMS 碳酸盐微量元素组成 ($\times 10^{-6}$)Table 2 Summary of LA-ICPMS carbonate trace element concentration ($\times 10^{-6}$) of the Fule Pb-Zn deposit

样品号	期次	Na	Al	Si	K	Mn	Fe	Zn	Sr	Ba	Pb
f16lgd1-1	D1	111.9	146.8	687.2	54.84	56.96	467.3	4.445	45.70	0.805	0.765
f16lgd1-2	D1	130.7	55.13	378.5	27.35	61.65	402.7	1.966	20.53	0.380	0.114
f16lgd1-3	D1	93.35	69.14	504.7	9.091	55.67	334.8	4.424	49.25	0.431	0.140
f49dgd1-17	D1	250.7	23.33	688.7	35.12	75.34	326.4	7.372	8.297	0.205	0.051
f49dgd1-18	D1	159.8	233.3	1150	143.6	91.27	657.6	8.160	6.983	0.916	0.414
f58bred2-5	D2	75.65	27.50	661.7	11.83	78.02	340.7	1.385	17.73	0.266	0.063
f58bred2-6	D2	108.6	39.75	767.5	32.88	82.21	383.1	1.941	9.971	0.708	1.430
f58bred2-7	D2	115.7	238.4	1221	126.4	82.57	358.0	1.183	16.42	0.928	-
f64disd2-10	D2	166.2	91.67	682.4	54.21	98.40	503.6	1.815	15.75	0.202	0.027
f64disd2-7	D2	157.2	28.38	674.4	43.69	71.24	373.4	1.248	4.674	0.093	-
f07hd1-1	HD3	218.2	15.08	611.3	17.74	129.6	708.7	3.461	8.835	0.155	0.298
f07hd1-23	HD3	151.6	66.97	377.0	11.31	101.5	142.1	0.589	33.17	0.246	0.019
f140hd1-10	HD3	101.9	24.74	757.1	8.605	81.64	408.5	1.398	21.75	0.268	0.055
f140hd1-6	HD3	164.7	28.95	589.1	16.15	104.2	440.7	1.014	23.40	0.315	0.172
f140hd1-8	HD3	203.2	23.89	723.7	20.63	96.85	542.8	0.939	21.19	0.591	0.070
f42hd1-14	HD3	249.0	16.23	685.0	20.75	91.96	469.6	1.464	8.884	0.286	0.125
f42hd1-16	HD3	132.0	24.57	693.9	15.36	75.02	428.8	1.462	17.41	0.263	0.104
f42hd1-17	HD3	186.8	29.69	824.9	23.00	97.28	610.4	1.116	10.33	0.424	0.097
f42hd1-18	HD3	302.6	23.35	682.1	49.67	95.22	673.6	0.804	8.365	0.331	0.004
f45hd1-19	HD3	123.4	25.08	524.7	11.67	80.41	322.8	2.880	25.99	0.591	0.262
f45hd1-20	HD3	88.37	22.10	487.5	9.404	93.87	423.8	1.640	17.49	0.521	0.031
f45hd1-21	HD3	32.03	40.47	844.3	0.838	134.8	491.7	9.617	31.43	0.464	0.088
f84hd1-5	HD3	155.3	17.86	504.0	22.39	68.03	341.4	3.862	7.777	0.382	0.174
f84hd1-6	HD3	112.6	66.71	537.2	8.155	82.81	333.2	1.031	36.99	0.710	0.132
f07hd2-14	HD4	115.7	136.0	222.8	11.83	75.60	144.3	0.911	64.57	0.267	0.067
f07hd2-16	HD4	128.1	207.1	483.0	12.97	61.10	158.3	1.647	53.36	0.523	0.024
f07hd2-20	HD4	85.86	181.9	506.2	12.53	88.13	142.6	0.593	67.83	-	0.050
f110hd2-5	HD4	122.6	84.71	600.1	12.21	74.51	140.6	0.830	52.65	0.275	0.024
f110hd2-6	HD4	187.6	137.1	745.2	17.97	71.40	127.2	0.908	63.73	0.370	0.044
f110hd2-7	HD4	181.7	151.2	504.8	18.88	68.23	127.0	1.100	63.52	0.338	0.185
f140hd2-18	HD4	137.9	111.1	857.5	10.21	72.39	134.4	0.595	54.88	-	-
f140hd2-19	HD4	31.52	199.8	517.9	1.413	115.8	142.1	1.062	87.02	0.493	0.057
f45hd2-17	HD4	144.8	165.5	749.7	12.14	65.76	177.3	0.974	60.22	0.249	0.005
f45hd2-19	HD4	54.65	106.7	648.9	8.292	119.1	471.5	9.890	62.64	0.693	0.143
f110cal-2	C5	7.967	4.225	541.1	2.396	20.70	213.3	0.377	290.3	0.292	0.085
f110cal-5	C5	4.893	3.744	491.8	0.278	11.11	115.0	0.011	185.8	0.103	0.016
f110cal-8	C5	3.997	7.943	700.0	0.322	24.12	209.3	-	410.9	0.383	0.002
f43cal-3	C5	16.55	0.138	903.9	1.934	65.20	259.2	2.545	66.31	0.023	0.081
f43cal-6	C5	46.60	0.817	800.8	1.407	50.24	238.8	0.332	87.78	0.229	0.075
f43cal-7	C5	177.2	-	513.4	12.99	64.15	260.8	0.102	81.19	0.495	0.046
f45cal-1	C5	0.510	6.719	673.2	-	26.14	262.6	0.424	418.9	0.226	0.020
f45cal-7	C5	5.174	5.443	745.2	2.584	26.81	254.1	0.560	384.0	0.178	0.062
f45cal-8	C5	0.390	7.667	693.0	0.357	27.88	276.7	2.529	395.0	0.168	0.727
f67cal-6	C5	370.6	-	541.5	31.23	59.00	230.5	0.455	57.40	0.683	0.078
f67cal-7	C5	157.1	0.205	896.9	14.80	63.91	228.6	0.443	48.69	0.101	0.065
f67cal-8	C5	44.21	0.288	767.4	4.314	64.95	254.6	0.496	49.52	-	0.031

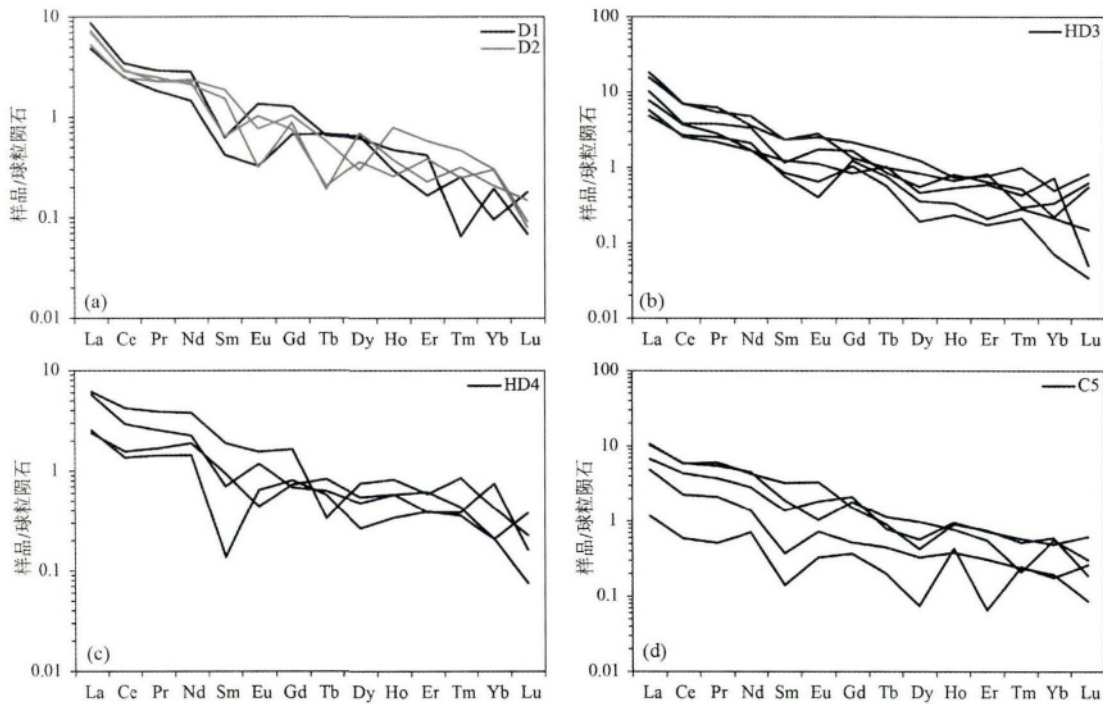


图7 富乐铅锌矿床不同期次碳酸盐球粒陨石标准化稀土配分曲线(标准化值据 McDonough and Sun, 1995)

D1-灰色白云岩; D2-蚀变白云岩; HD3-灰色热液白云石; HD4-白色热液白云石; C5-晚期方解石. 图8同

Fig.7 Chondrite-normalized REE patterns of LA-ICPMS data in the Fule Pb-Zn deposit (normalization values after McDonough and Sun, 1995)

D1-grey dolostone; D2-altered dolostone; HD3-grey hydrothermal dolomite; HD4-white hydrothermal dolomite; C5-late stage calcite. Abbreviations in Fig. 8 are same as in this figure

且对 pH 更为敏感 (Elderfield and Sholkovitz, 1987)。Ce³⁺ 被氧化成 Ce⁴⁺, Ce⁴⁺ 的溶解度很低容易被氢氧化物吸附从成矿流体中流失,使得矿物表现为 Ce 负异常 (Lottermoser, 1992)。富乐矿床 D1 白云岩和 D2 白云岩负 Ce 异常显著,成矿流体存在氢氧化物吸附 Ce⁴⁺ 的现象发生,表明围岩受热液蚀变时流体为碱性环境;从 HD3 灰色热液白云石呈现强负 Ce 异常到 HD4 白色热液白云石和 C5 晚期方解石呈现弱负 Ce 异常(图 7)说明成矿环境的碱性变弱,进而向中性和弱酸性演化。

从图 8 可以看到,富乐矿床 D1 白云岩和 D2 白云岩富集 Fe 和 Mn,从 HD3 灰色热液白云石到 HD4 白色热液白云石再到晚期方解石,Fe 和 Mn 呈现下降趋势,碱性环境下 Fe 和 Mn 进入到碳酸盐中,而在酸性环境下 Fe 和 Mn 会被释放到流体中,说明由于交代作用的由强变弱,其成矿环境是从碱性主导向酸性主导演变的。Sr 含量从 D1 白云岩和 D2 白云岩向 HD3 灰色热液白云石、HD4 白色热液白云石呈上升趋势,可能表示热液-围岩不断的反应使得围岩中的 Sr 不断的被释放到流体中。Fe、Mn 和 Sr 含量的变化表明成矿作用可能是两种流体混合的结果。

Fe、Mn 和 Sr 含量的变化也体现在碳酸盐在阴极发光下的发光明暗上。阴极发光是用阴极射线轰击碳酸盐中的 Mn 发出的光线,决定碳酸盐在阴极发光下发光亮暗的主要原因

是碳酸盐矿物的 Fe-Mn 化学特征, Mn²⁺ 会激发阴极发光,而 Fe²⁺ 抑制阴极发光 (Vaughan *et al.*, 2016)。Mn 含量高于 $\sim 20 \times 10^{-6}$ 会出现阴极发光, Mn 含量高于 $\sim 225 \times 10^{-6}$ 则发亮光, Mn 含量在 $\sim 20 \times 10^{-6}$ 到 $\sim 225 \times 10^{-6}$ 之间则阴极发光介于不发光与发亮光之间 (Savard *et al.*, 1995)。富乐矿床除部分方解石 Mn 含量很低致使在阴极发光下不发光或者暗色发光,其他的白云石的 Mn 含量介于 $\sim 20 \times 10^{-6}$ 到 $\sim 225 \times 10^{-6}$ 之间(图 8),在阴极发光下表现为暗色到亮色发光,以亮色发光为主。从早期白云石到晚期方解石,其阴极发光呈现从亮色发光到暗色发光的过渡特征。

7.2 成矿作用机制

导致硫化物沉淀的机制有三种:还原硫模式、硫酸盐还原模式和混合模式。其中,还原硫模式强调成矿金属和还原硫共同存在于同一流体中,最终由于流体的 pH 改变、冷却或稀释作用使得硫化物沉淀 (Anderson, 1975; Sverjensky, 1986; Spirakis and Heyl, 1995),但这一模式最关键的问题是硫化物在此流体中的溶解度很低,共存金属和还原硫的流体难以携带大量的金属。硫酸盐还原模式需要成矿金属以硫酸盐的形式被搬运到成矿区,最终由于硫酸盐的细菌还原或热化学还原形成还原硫,成矿金属和还原硫反应沉淀 (Machel 2001; Anderson and Thom, 2008; Thom and Anderson,

表3 富乐铅锌矿床 LA-ICPMS 碳酸盐稀土元素组成 ($\times 10^{-6}$)
 Table 3 Summary of LA-ICPMS carbonate REE concentration ($\times 10^{-6}$) of the Fule Pb-Zn deposit

样品号	期次	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE	δ Eu	δ Ce
f149lged1-18	D1	1.140	1.532	0.169	0.667	0.062	0.018	0.133	0.025	0.159	0.016	0.026	0.006	0.015	0.004	1.417	3.975	0.60	0.75
f149lged1-19	D1	2.052	2.113	0.270	1.294	0.093	0.076	0.253	0.024	0.151	0.026	0.067	0.002	0.031	0.002	1.599	6.453	1.42	0.60
f158bred2-6	D2	1.727	1.765	0.231	0.964	0.227	0.018	0.176	0.007	0.172	0.021	0.036	0.008	0.034	0.004	1.259	5.388	0.26	0.59
f158bred2-7	D2	1.648	1.819	0.210	1.023	0.095	0.058	0.149	0.007	0.088	0.014	0.062	0.006	0.048	0.002	1.461	5.230	1.47	0.64
f164disd2-10	D2	1.244	1.506	0.212	1.079	0.278	0.043	0.208	0.021	0.074	0.043	0.093	0.012	0.049	0.002	1.726	4.863	0.53	0.65
f142hd1-16	HD3	1.358	1.559	0.201	0.765	0.182	0.063	0.166	0.037	0.113	0.029	0.095	0.011	0.117	0.001	2.115	4.696	1.08	0.64
f142hd1-17	HD3	4.313	4.321	0.505	2.182	0.345	0.158	0.267	0.036	0.205	0.036	0.131	0.007	0.054	0.015	3.301	12.58	1.53	0.60
f142hd1-18	HD3	2.423	2.338	0.352	1.529	0.173	0.098	0.331	0.031	0.136	0.044	0.103	0.013	0.036	0.013	2.549	7.621	1.23	0.54
f184hd1-5	HD3	1.823	2.268	0.262	0.777	0.125	0.036	0.208	0.021	0.047	0.013	0.028	0.005	0.011	0.001	1.088	5.625	0.68	0.70
f184hd1-6	HD3	1.145	1.637	0.235	0.963	0.112	0.023	0.245	0.027	0.087	0.018	0.033	0.007	0.034	0.004	1.262	4.571	0.40	0.73
f184hd1-8	HD3	3.687	4.254	0.583	1.643	0.346	0.141	0.429	0.060	0.305	0.040	0.123	0.024	0.080	0.020	3.271	11.74	1.12	0.64
f107hd2-20	HD4	1.454	2.590	0.361	1.730	0.281	0.088	0.327	0.012	0.185	0.045	0.094	0.021	0.069	0.006	2.253	7.263	0.88	0.84
f1140hd2-18	HD4	1.366	1.802	0.236	1.028	0.104	0.066	0.136	0.023	0.118	0.032	0.098	0.011	0.034	0.002	1.034	5.055	1.70	0.71
f1140hd2-19	HD4	0.567	0.958	0.156	0.864	0.139	0.025	0.146	0.030	0.135	0.032	0.062	0.010	0.120	0.004	1.212	3.247	0.53	0.77
f145hd2-19	HD4	0.603	0.833	0.132	0.655	0.020	0.036	0.160	0.021	0.066	0.019	0.063	0.009	0.034	0.009	0.770	2.660	1.37	0.68
f145cal-8	C5	1.596	2.665	0.343	1.286	0.203	0.103	0.417	0.028	0.140	0.051	0.116	0.014	0.078	0.015	2.379	7.057	1.39	0.70
f1110cal-2	C5	2.510	3.575	0.558	1.946	0.476	0.185	0.298	0.033	0.104	0.049	0.119	0.013	0.095	0.005	3.072	9.967	1.62	0.65
f1110cal-5	C5	1.141	1.379	0.195	0.627	0.055	0.040	0.103	0.016	0.080	0.021	0.049	0.006	0.031	0.002	0.855	3.746	1.05	0.83
f167cal-6	C5	0.276	0.360	0.047	0.322	0.021	0.018	0.073	0.007	0.018	0.023	0.010	0.006	0.028	0.006	0.567	1.217	1.30	0.70
f167cal-8	C5	2.454	3.629	0.505	2.057	0.278	0.058	0.356	0.041	0.238	0.042	0.088	0.005	0.089	0.007	2.344	9.847	0.56	0.75

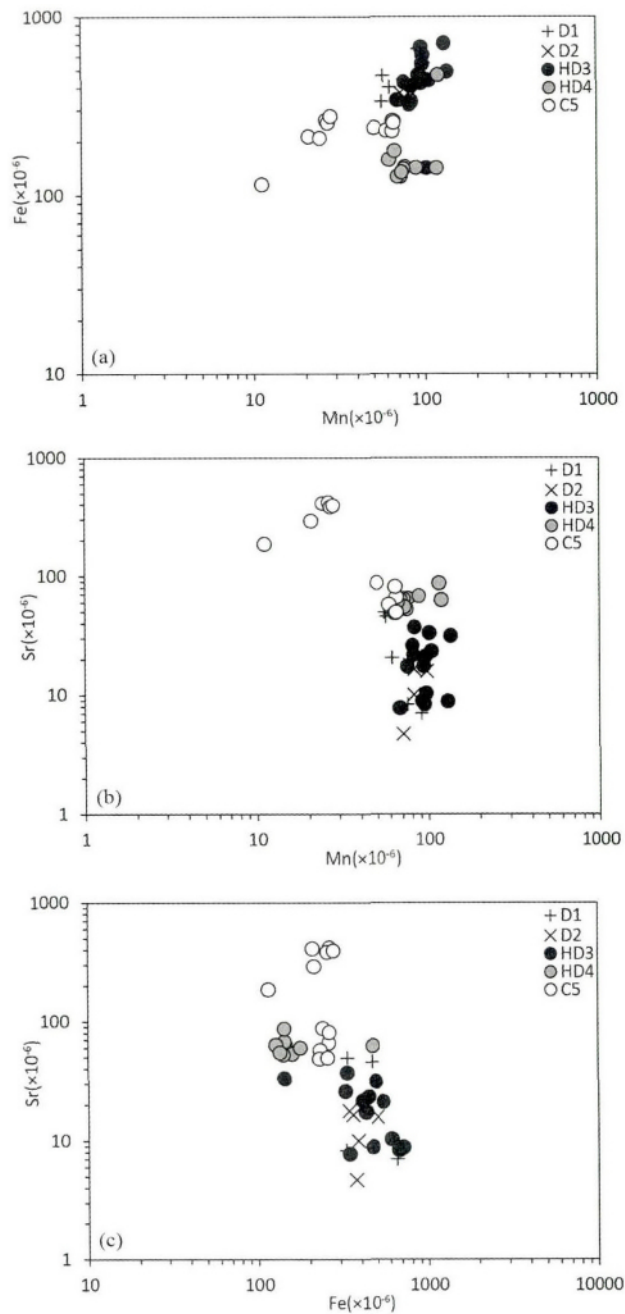


图8 富乐铅锌矿床碳酸盐 Mn, Fe, Sr 关系图

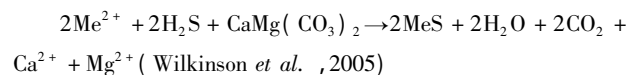
Fig. 8 Plots of LA-ICPMS data from carbonate, showing relative changes in Mn, Fe, and Sr in the Fule Pb-Zn deposit

2008)。而混合模式需要一种流体搬运成矿金属,另一种流体搬运还原硫,两种流体混合导致金属硫化物沉淀 (Anderson, 1983; Taylor *et al.*, 1983; Plumlee *et al.*, 1994; Grandia *et al.*, 2003a, b; Gleeson and Turner 2007; Vandeginste *et al.*, 2007; Pfaff *et al.*, 2010)。

二叠系阳新组为灰岩夹杂白云岩地层,其层间存在封存的建造水和碳酸钙保持平衡。灰岩夹白云岩地层含有大量

有机物和沉积期形成的黄铁矿,故建造水流体为碱性环境,其氧逸度和温度较低。由成矿时的流体环境氧逸度和温度降低、从碱性变为中性再到弱酸性可以推断得出,成矿作用可能是含金属元素的流体与地层中的沉积建造水混合的结果,前人的流体包裹体研究表明,富乐铅锌矿床闪锌矿的流体包裹体的均一温度分布在 120 ~ 230°C 之间,盐度分布有两个区间,分别为 4% ~ 10% NaCleqv 之间和 16% ~ 22% NaCleqv 之间,成矿流体可能是中低温低盐度和中低温高盐度的流体的混合(李珍立, 2016)。司荣军(2005)测得闪锌矿和方解石中包裹体的均一温度分布在 160 ~ 240°C 之间,盐度分布在 4.5% ~ 10% NaCleqv 之间,可能代表了中低温低盐度的流体包裹体的均一温度和盐度范围。从上面的讨论可知,含金属元素的流体可能是酸性、氧逸度高、温度较高的流体。流体从早期到晚期由高氧逸度变为低氧逸度,成矿环境从碱性变为中性-弱酸性,成矿流体的物理化学条件的改变使得成矿作用发生。

我们提出富乐铅锌矿床可能是由于富含金属的酸性流体与富含还原硫的中性-碱性流体的混合形成的。



其中, Me 为成矿金属 Zn 或 Pb, 代表富含金属、氧化、酸性流体; H_2S 为还原、中性-碱性的流体; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 是赋矿围岩阳新组灰岩、白云岩。

8 结论

(1) 阴极发光可以揭示碳酸盐的内部结构特征,并与矿物化学成分有关, Mn 含量高可使碳酸盐呈现亮色阴极发光,反之 Mn 含量低,呈现暗色阴极发光。

(2) 碳酸盐的 LA-ICPMS 原位分析微量元素显示富乐铅锌矿白云石和方解石由不显著的 Eu 异常向 Eu 正异常和强负 Ce 异常向弱负 Ce 异常演化的趋势,表明硫化物和白云石的沉淀是由于流体的氧逸度和温度降低,成矿时的流体环境从碱性变为中性再到弱酸性导致的。Fe-Sr 图解和 Mn-Sr 图解表明成矿过程可能存在两种流体的混合。

(3) 富乐铅锌矿可能是由氧化、酸性的富含金属的流体与还原、碱性的亏损金属的流体混合导致矿质沉淀形成的。

致谢 作者诚挚感谢云南省富乐铅锌矿床地质人员在野外工作中的大力支持以及中国科学院地球化学研究所郑文勤老师在分析测试过程中给予的帮助和指导;同时感谢审稿人提出的宝贵的修改意见。

References

- Anderson GM. 1975. Precipitation of Mississippi Valley-type ores. *Economic Geology*, 70(5): 937-942

- Anderson GM. 1983. Some geochemical aspects of sulfide precipitation in carbonate rocks. In: Kisvarsanyi G, Grant SK, Pratt WP and Koenig JW (eds.). International Conference on Mississippi Valley-type Lead-zinc Deposits: Proceedings Volume. Rolla, MO: University of Missouri-Rolla, 61 - 76
- Anderson GM and Thom J. 2008. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-Type deposits. II. Carbonate-sulfide relationships. *Geofluids*, 8(1): 27 - 34
- Bau M, Romer RL, Lüders V and Dulski P. 2003. Tracing element sources of hydrothermal mineral deposits: REE and Y distribution and Sr-Nd-Pb isotopes in fluorite from MVT deposits in the Pennine Orefield, England. *Mineralium Deposita*, 38(8): 992 - 1008
- Chen L, Liu YS, Hu ZC, Gao S, Zong KQ and Chen HH. 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology*, 284(3-4): 283 - 295
- Elderfield H and Sholkovitz ER. 1987. Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 82(3-4): 280 - 288
- Gagnon JE, Samson IM, Fryer BJ and Williams-Jones AE. 2003. Compositional heterogeneity in fluorite and the genesis of fluorite deposits: Insights from LA-ICP-MS analysis. *Canadian Mineralogist*, 41(2): 365 - 382
- Gleeson SA and Turner WA. 2007. Fluid inclusion constraints on the origin of the brines responsible for Pb-Zn mineralization at Pine Point and coarse non-saddle and saddle dolomite formation in southern Northwest Territories. *Geofluids*, 7(1): 51 - 68
- Grandia F, Canals A, Cardellach E, Banks DA and Perona J. 2003a. Origin of ore-forming brines in sediment-hosted Zn-Pb deposits of the Basque-Cantabrian basin, northern Spain. *Economic Geology*, 98(7): 1397 - 1411
- Grandia F, Cardellach E, Canals A and Banks DA. 2003b. Geochemistry of the fluids related to epigenetic carbonate-hosted Pb-Zn deposits in the Maestrat basin, eastern Spain: Fluid inclusion and isotope (Cl, C, O, S, Sr) evidence. *Economic Geology*, 98(5): 933 - 954
- Han RS, Liu CQ, Huang ZL, Chen J, Ma DY and Li Y. 2001. Genesis modeling of Huize lead-zinc ore deposit in Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 674 - 680 (in Chinese with English abstract)
- Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579 - 588
- Hu RZ, Mao JW, Hua RM and Fan WM. 2015. Intra-Continental Mineralization of South China Craton. Beijing: Science Press, 1 - 903 (in Chinese)
- Huang ZL, Li WB, Chen J, Wu J, Han RS and Liu CQ. 2003. REE geochemistry of calcites from fault zone of the Huize superlarge Pb-Zn deposits in Yunnan Province. *Mineral Deposits*, 22(2): 199 - 207 (in Chinese with English abstract)
- Huang ZL, Chen J, Han RS, Li WB, Liu CQ, Zhang ZL, Ma DY, Gao DR and Yang HL. 2004. Geochemistry and Ore-formation of the Huize Giant Lead-zinc Deposit, Yunnan Province, China: Discussion on the Relationship between Emeishan Flood Basalts and Lead-zinc Mineralization. Beijing: Geological Publishing House, 1 - 187 (in Chinese)
- Lüders V, Möller P and Dulski P. 1993. REE fractionation in carbonates and fluorite. *Monograph Series on Mineral Deposits*, 30: 133 - 150
- Lee MJ and Wilkinson JJ. 2002. Cementation, hydrothermal alteration, and Zn-Pb mineralization of carbonate breccias in the Irish Midlands: Textural evidence from the Cooleen zone, near Silvermines, County Tipperary. *Economic Geology*, 97(3): 653 - 662
- Li LT. 2014. The geological feature of Fulechang Pb-Zn deposit and inference of deep prospecting in Luoping, Yunnan. *Yunnan Geology*, 33(2): 240 - 244 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL. 2016. Geological geochemical characteristics and prospecting directions in the Fule lead-zinc deposit, Yunnan Province. Master Degree Thesis. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 1 - 75 (in Chinese with English summary)
- Liu HC. 1995. Emeishan basalt and Pb-Zn metallogenesis. *Geology and Exploration*, 31(4): 1 - 6 (in Chinese with English abstract)
- Liu HC and Lin WD. 1999. Regularity Research of Ag, Zn, Pb Ore Deposits North-East Yunnan Province. Kunming: Yunnan University Press, 455 (in Chinese)
- Liu YY, Qi L, Gao JF, Ye L, Huang ZL and Zhou JX. 2015. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan Province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 343 - 351
- Lottermoser BG. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7(1): 25 - 41
- Machel HG. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights. *Sedimentary Geology*, 140(1-2): 143 - 175
- McDonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3-4): 223 - 253
- Meng YM. 2014. Application of Ge isotopes to mineral deposits: Examples from the Wulantuga Ge deposit of Inner Mongolia, the Huize and other Pb-Zn deposits of SW China. Ph. D. Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 1 - 130 (in Chinese with English summary)
- Meng YM, Qi HW and Hu RZ. 2015. Determination of germanium isotopic compositions of sulfides by hydride generation MC-ICP-MS and its application to the Pb-Zn deposits in SW China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1095 - 1109
- Peng JT, Zhang DL, Hu RZ, Wu MJ, Liu XM, Qi L and Yu YG. 2010. Inhomogeneous distribution of Rare Earth Elements (REEs) in Scheelite from the Zhazixi W-Sb deposit, western Hunan and its geological implications. *Geological Review*, 56(6): 810 - 819 (in Chinese with English abstract)
- Pfaff K, Hildebrandt LH, Leach DL, Jacob DE and Markl G. 2010. Formation of the Wiesloch Mississippi Valley-Type Zn-Pb-Ag deposit in the extensional setting of the Upper Rhinegraben, SW Germany. *Mineralium Deposita*, 45(7): 647 - 666
- Plumlee GS, Leach DL, Hofstra AH, Landis GP, Rowan EL and Viets JG. 1994. Chemical reaction path modeling of ore deposition in Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits of the Ozark region, U. S. Midcontinent. *Economic Geology*, 89(6): 1361 - 1383
- Savard MM, Veizer J and Hinton R. 1995. Cathodoluminescence at low Fe and Mn concentrations: A SIMS study of zones in natural calcites. *Journal of Sedimentary Research*, 65A(1): 208 - 213
- Shelton KL, Gregg JM and Johnson AW. 2009. Replacement dolomites and ore sulfides as recorders of multiple fluids and fluid sources in the Southeast Missouri Mississippi Valley-type district: Halogen-⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-¹⁸O-³⁴S systematics in the Bonnetterre Dolomite. *Economic Geology*, 104(5): 733 - 748
- Si RJ. 2005. Ore deposit geochemistry of the Fule dispersed element-polymetallic deposit, Yunnan Province. Ph. D. Dissertation. Beijing: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1 - 122 (in Chinese with English summary)
- Spirakis CS and Heyl AV. 1995. Evaluation of proposed precipitation mechanisms for Mississippi Valley-type deposits. *Ore Geology Reviews*, 10: 1 - 17
- Sverjensky DA. 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and Planetary Science Letters*, 67(1): 70 - 78
- Sverjensky DA. 1986. Genesis of Mississippi valley-type lead-zinc deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 14: 177 - 199
- Taylor M, Kesler SE, Cloke PL and Kelly WC. 1983. Fluid inclusion evidence for fluid mixing, Mascot-Jefferson City zinc district, Tennessee. *Economic Geology*, 78(7): 1425 - 1439
- Thom J and Anderson GM. 2008. The role of thermochemical sulfate reduction in the origin of Mississippi Valley-type deposits. I. Experimental results. *Geofluids*, 8(1): 16 - 26
- Tu GC. 2002. Two unique mineralization areas in Southwest China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21(1): 1 - 2 (in Chinese with English abstract)

- Vandeginste V, Swennen R, Gleeson SA, Ellam RM, Osadetz K and Roure F. 2007. Geochemical constraints on the origin of the Kicking Horse and Monarch Mississippi Valley-type lead-zinc ore deposits, southeast British Columbia, Canada. *Mineralium Deposita*, 42(8): 913–935
- Wang ZG, Yu XY and Zhao ZH. 1989. Rare Earth Element Geochemistry. Beijing: Science Press, 1–535 (in Chinese)
- Vaughan JR, Hickey KA and Barker SLL. 2016. Isotopic, chemical, and textural evidence for pervasive calcite dissolution and precipitation accompanying hydrothermal fluid flow in low-temperature, carbonate-hosted, Gold systems. *Economic Geology*, 111(5): 1127–1157
- Wilkinson JJ, Eyre SL and Boyce AJ. 2005. Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: Evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen mine. *Economic Geology*, 100(1): 63–86
- Wood SA. 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82: 159–186
- Xu YK, Huang ZL, Zhu D and Luo TY. 2014. Origin of hydrothermal deposits related to the Emeishan magmatism. *Ore Geology Reviews*, 63: 1–8
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Liu YP, Zhang Q, Liu TG, Gao W, Yang YL and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICP-MS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217
- Zhang DL, Peng JT, Fu YZ and Peng GX. 2012. Rare-earth element geochemistry in Ca-bearing minerals from the Xianghuapu tungsten deposit, Hunan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 65–74 (in Chinese with English abstract)
- Zhou CX, Wei CS and Guo JY. 2001. The source of metals in the Qilinchang Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constraints. *Economic Geology*, 96(3): 583–598
- Zhou JX, Huang ZL, Zhou MF, Li XB and Jin ZG. 2013. Constraints of C-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China. *Ore Geology Reviews*, 53: 77–92
- Zhou JX, Huang ZL, Lv ZC, Zhu XK, Gao JG and Mirnejad H. 2014. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 63: 209–225
- Zhou TF, Zhang LJ, Yuan F, Fan Y and Cooke DR. 2010. LA-ICP-MS in situ trace element analysis of pyrite from the Xinqiao Cu-Au-S deposit in Tongling, Anhui, and its constraints on the ore genesis. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 306–319 (in Chinese with English abstract)
- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX, Fan HF, Fu SH, Xu J and Qin TR. 2013. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China. *Science China (Earth Sciences)*, 56(12): 2056–2065
- Zhu CW. 2014. Geochemistry of Cd and Ge, and their isotope in carbonate-hosted lead-zinc ore deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 1–123 (in Chinese with English summary)
- 附中文参考文献
- 韩润生, 刘丛强, 黄智龙, 陈进, 马德云, 李元. 2001. 论云南会泽富铅锌矿床成矿模式. *矿物学报*, 21(4): 674–680
- 胡瑞忠, 毛景文, 华仁民, 范蔚茗. 2015. 华南陆块陆内成矿作用. 北京: 科学出版社, 1–903
- 黄智龙, 李文博, 陈进, 吴静, 韩润生, 刘丛强. 2003. 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. *矿床地质*, 22(2): 199–207
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京: 地质出版社, 1–187
- 李连廷. 2014. 云南罗平富乐厂铅锌矿床地质特征及深部找矿推测. *云南地质*, 33(2): 240–244
- 柳贺昌. 1995. 峨眉山玄武岩与铅锌成矿. *地质与勘探*, 31(4): 1–6
- 李珍立. 2016. 云南富乐铅锌矿床成矿地质地球化学及找矿方向. 硕士学位论文. 中国科学院大学, 1–75
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社, 455
- 孟郁苗. 2014. 锆同位素在矿床学中的应用研究——以内蒙古乌兰图嘎锆矿床和云南会泽等铅锌矿床为例. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 1–130
- 彭建堂, 张东亮, 胡瑞忠, 吴梦君, 柳小明, 漆亮, 虞有光. 2010. 湘西渣滓溪锆矿床白钨矿中稀土元素的不均匀分布及其地质意义. *地质论评*, 56(6): 810–819
- 司荣军. 2005. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院地球化学研究所, 1–122
- 涂光炽. 2002. 我国西南地区两个别具一格的成矿带(域). *矿物岩石地球化学通报*, 21(1): 1–2
- 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1–535
- 张东亮, 彭建堂, 符亚洲, 彭光雄. 2012. 湖南香花铺钨矿床含钙矿物的稀土元素地球化学. *岩石学报*, 28(1): 65–74
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 范裕, Cooke DR. 2010. 安徽铜陵新桥 Cu-Au-S 矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS 原位测定及其对矿床成因的制约. *地学前缘*, 17(2): 306–319
- 朱传威. 2014. 川滇黔地区铅锌矿床中分散元素锆和锆同位素地球化学及其应用. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 1–123