

“三江”中段两类碳酸盐岩容矿铅锌矿化成因的相关性

——来自稀土元素地球化学研究的启示

李玉龙¹, 杨竹森², 田世洪², 赵志逸¹, 卢世银¹, 张尧¹, 刘英超³

(1. 青海省地质调查院, 青海 西宁 810012; 2. 中国地质科学院 矿产资源研究所, 北京 100037;

3. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037)

摘要: 世界范围内的碳酸盐岩容矿铅锌矿带内常在区域上出现以方解石等碳酸盐矿物为主要脉石矿物的富碳酸盐型铅锌矿化和以碳酸盐+萤石为主要脉石矿物的富氟型铅锌矿化这两种矿化形式, 但不同元素组合的出现在成因上是否有相关性并不明确。青藏高原“三江”成矿带中段玉树地区同一矿集区内近同时发育了东莫扎抓富碳酸盐型和莫海拉亨富氟型铅锌矿床, 二者均为碳酸盐岩赋矿, 以逆断层为主要控矿构造, 具有层控的矿体产状特征, 矿石矿物均为方铅矿+闪锌矿, 但是, 东莫扎抓矿床以方解石+白云石等碳酸盐矿物为主要脉石矿物, 莫海拉亨则以方解石+萤石为主要脉石矿物。研究表明, 两个矿区含钙矿物的稀土元素地球化学特征存有差异。东莫扎抓矿区方解石的稀土元素具有轻重稀土元素分馏相对明显、轻稀土元素富集、Eu负异常明显的特征, 在球粒陨石标准化配分模式图上呈现右倾或轻微右倾的“V”字形曲线。莫海拉亨矿区方解石及萤石轻重稀土元素分馏不明显, 有明显的Eu负异常, 球粒陨石标准化配分模式图上呈现轻微的“M”型曲线。稀土元素总量上, 东莫扎抓($0.46 \times 10^{-6} \sim 10.79 \times 10^{-6}$)较莫海拉亨矿床($0.25 \times 10^{-6} \sim 5.88 \times 10^{-6}$)高。稀土元素地球化学特征揭示, 两个矿床的含钙矿物都沉淀自与岩浆作用无关的热液流体, 伴随硫化物沉淀, 流体盐度降低, 还原性变弱。莫海拉亨矿床除具有一套和东莫扎抓矿床来源一致的流体外, 还具有另一套来自深部变质基底的富氟流体, 这套流体控制了富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床的沉淀位置, 使其在区域上更靠近逆冲体系主逆冲带, 且多在区域上最底层的碳酸盐岩地层中发育。这一认识解释了世界上多个碳酸盐岩容矿铅锌成矿带内同一空间、时间范围内两套不同类型铅锌矿床型式共同出现的原因。

关键词: 东莫扎抓铅锌矿床; 莫海拉亨铅锌矿床; 稀土元素; 碳酸盐岩容矿铅锌矿床; “三江”成矿带

中图分类号: P618.4; P588.24⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)05-0648-17

Genetic relationship between the two types of carbonate-hosted Pb-Zn deposits in the middle part of the ‘Sanjiang’ metallogenic belt: Information from REE study

LI Yu-long¹, YANG Zhu-sen², TIAN Shi-hong², ZHAO Zhi-yi¹, LU Shi-yin¹, ZHANG Yao¹ and LIU Ying-chao³

(1. Qinghai Institute of Geological Survey, Xining 810012, China; 2. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract: Two kinds of carbonate hosted Pb-Zn deposits, namely carbonate-rich Pb-Zn deposits and fluorite-rich Pb-Zn deposits, extensively exist in the same Pb-Zn metallogenic belt in the world according to the classification

收稿日期: 2014-05-23; 修订日期: 2015-01-19

基金项目: 中央级公益性基本业务费专项基金(J1314); “973”项目(2011CB403104); 国家自然科学基金(41403043, 41320104004, 41273050, 41302067); 中国地质调查局项目(1212011220908); 国际地质对比计划(IGCP/SIDA-600)

作者简介: 李玉龙(1983-), 男, 藏族, 工程师, 主要从事地质找矿与矿床学研究, E-mail: lilong3849446@163.com; 通讯作者: 刘英超(1982-), 女, 汉族, 博士, 助理研究员, 主要从事铅锌矿床研究, E-mail: lyhappy@126.com。

based on gangue mineral assemblages. The relationship between the two kinds of deposits remains unclear. In the middle part of the ‘Sanjiang’ metallogenic belt in the Tibetan Plateau, the Dongmozhazhua carbonate-rich Pb-Zn deposit and the Mohailaheng fluorite-rich Pb-Zn deposit occur in the same carbonate-hosted Pb-Zn ore concentration area. In the two deposits, the carbonate strata are host rocks, the thrust faults are the main ore-controlling structures, the main orebody attitudes are of stratabound type, and sphalerite and galena are the main ore minerals. However, calcite and dolomite are the main gangue minerals in the Dongmozhazhua deposit while calcite and fluorite are the main gangue minerals in the Mohailaheng deposit. The geochemical features of rare earth elements (REE) in calcium-bearing minerals are different in the two deposits. The REE values of calcite in the Dongmozhazhua deposit are mainly characterized by obvious fractionation of LREE and HREE, enrichment of LREE, negative Eu anomalies and ‘V’-shaped curves of chondrite-normalized REE patterns with right deviation. In contrast, the REE values of calcite and fluorite in the Mohailaheng deposit are chiefly characterized by no obvious fractionation between LREE and HREE, negative Eu anomalies and ‘M’-shaped curves of chondrite-normalized REE patterns with right deviation. The total concentrations of REE (ΣREE) of calcite ($0.46 \times 10^{-6} \sim 10.79 \times 10^{-6}$) in the Dongmozhazhua deposit are higher than those in the Mohailaheng deposit ($0.25 \times 10^{-6} \sim 5.88 \times 10^{-6}$). The geochemistry of the REE indicates that calcium-bearing minerals in the two deposits were all precipitated from a kind of hydrothermal fluids which had nothing to do with igneous activities. The salinity and reducibility of the fluids decreased with the sulfide precipitation. The two kinds of deposits had similar hydrothermal fluids; nevertheless, there existed another kind of fluid for the Mohailaheng deposit, which was a kind of fluorine-rich fluid from deep metamorphic basement. This fluorine-rich fluid controlled the location of the fluorite-rich carbonate hosted Pb-Zn deposits and could be used to explain the phenomenon why this kind of Pb-Zn deposits were more easily precipitated near the main thrust faults and the lowest carbonate strata in the region. The result achieved by the authors could answer the question why the carbonate-rich Pb-Zn deposit and the fluorite-rich Pb-Zn deposit can occur in the same region and same time in the world.

Key words: Dongmozhazhua Pb-Zn deposit; Mohailaheng Pb-Zn deposit; REE; carbonate-hosted Pb-Zn deposit; ‘Sanjiang’ metallogenic belt

与岩浆作用无关的碳酸盐岩容矿铅锌矿床在全球广泛分布,其发现历史悠久、资源储量巨大,得到了国内外学者的广泛关注。纵观全球碳酸盐岩容矿铅锌矿床的勘查历史发现,在一些著名的碳酸盐岩容矿铅锌成矿带[如北美阿巴拉契亚逆冲体系中的铅锌成矿带(Kendrick *et al.*, 2002; Pannalal *et al.*, 2003)和伊朗扎格罗斯造山带中的铅锌成矿带(Rajabi *et al.*, 2012, 2013)]中,往往会发育两种不同类型的铅锌矿化,它们是以碳酸盐为主要脉石矿物的富碳酸盐型铅锌矿化[即传统意义上的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿化(Leach *et al.*, 2005, 2010)]和以碳酸盐和萤石为主要脉石矿物的富氟型铅锌矿化[即研究历史上存有争议的 MVT 铅锌矿床亚类(Bau *et al.*, 2003; Bouch *et al.*, 2006)]。在以往的工作中,矿床学家们往往因这两类矿化脉石矿物存在差异而分别进行研究,而对同一矿带中两类矿化同时出现的原因思考较少(Kendrick *et al.*,

2002; Böhlke and Irwin, 2002; Bouch *et al.*, 2006),也未对区域同一空间范围内存在两类矿化成因上的相关性进行研究(Kendrick *et al.*, 2002; Gonzalez-Sanchez *et al.*, 2009)。近年来,以侯增谦为首的研究团队在青藏高原东北缘“三江”逆冲推覆构造带内识别出一条上千公里长的碳酸盐岩容矿铅锌矿带(图 1a、1b,侯增谦等, 2008),带内铅锌矿床成串分布,分别集中在“三江”南段的兰坪盆地地区(Xue *et al.*, 2007; 王晓虎等, 2011),中段的昌都(陶琰等, 2011; 刘英超等, 2013a)、玉树地区(刘英超等, 2010)和北段的沱沱河地区(宋玉财等, 2009, 2013)。进一步工作发现,“三江”南段的兰坪盆地和中段的昌都、玉树地区的铅锌矿集区内都有上述富碳酸盐型和富氟型两种碳酸盐岩容矿铅锌矿床共同发育的特征,其中对玉树地区东莫扎抓富碳酸盐型和莫海拉亨富氟型铅锌矿床的定年工作也表明这两类矿化时间近于同时(成矿时间分别为 35 Ma 和 33

Ma)(田世洪等, 2009), 从而为研究这两种矿化类型成因上的相互关系提供了很好的素材。

稀土元素(REE)地球化学是反映岩浆和热液成矿作用过程中物理化学条件变化、成矿流体演化和运移、流体水岩反应等相关信息的一种有效的示踪方法(Bau, 1991, 1996; Bau and Möller, 1992; Bau and Dulski, 1995), 对合适的热液矿物开展稀土元素地球化学研究, 可以提供其结晶过程中的重要信息, 如元素的来源、流体的温度和氧逸度、流体的迁移、水岩反应和矿物沉淀过程等(Möller *et al.*, 1984; Smith *et al.*, 2000; Gagnon *et al.*, 2003), 因此, 在过去的 20 年里, 稀土元素地球化学逐渐成为一种揭示热液矿床成因信息的极为有用的地球化学工具(Bau *et al.*, 2003)。基于此, 本文选择“三江”中段玉树地区(图 1c)东莫扎抓富碳酸盐型和莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床为研究对象, 对其成矿过程中所淀积的含钙脉石矿物的稀土元素地球化学特征进行了分析, 用以探究同一时空范围内上述两种铅锌矿化的形成是否具有成因联系, 进一步探索同一矿带内两种铅锌矿化共同发育的原因, 也为揭示区域成矿规律提供一些有益认识。

1 区域地质背景

东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床所在的玉树地区位于青海省中南部, 在大地构造位置上属印度-欧亚大陆碰撞造山带内羌塘地体东北缘, 其北侧隔可可西里-金沙江晚古生代-早中生代缝合带与松潘-甘孜-可可西里地体相邻, 南侧隔班公湖-怒江中生代缝合带与拉萨地体相望, 为“三江”构造带北北西转向后的最东缘(图 1a)。区内地层以古生代至新生代盆地沉积为主, 地层序列主要由石炭系到新近系的沉积岩和火山岩组成, 从早到晚表现为从泥盆系-石炭系-侏罗系的海相沉积-火山沉积到白垩系-新近系的陆相沉积演化, 局部有老变质岩系出露(图 1b)。由于地处“三江”构造带南北走向向北西走向转换的大拐弯位置, 区内中新世碰撞造山活动异常强烈, 现存构造变形尤以新生代逆冲推覆构造和走滑构造最为显著。其中逆冲推覆构造规模宏大, 以结扎附近的石炭系杂多群与上三叠统之间的囊谦断裂带(NT)为主断面(图 1c), 在区域上沿北西向延伸, 前锋带沿走向向西可延至风火山地区(李亚林等, 2006), 根带吉塘断裂(JTT)(图 1c)沿走向向东可延

至左贡、类乌齐地区, 与澜沧江逆冲带相接(王召林, 2009), 在空间上至少吸收了 61 km 北东向挤压产生的压缩量(Spurlin *et al.*, 2005)。大型走滑构造包括车所右行走滑断裂和妥坝左行走滑断裂(图 1a), 且沿上述断裂发育囊谦、下拉秀等走滑拉分盆地(刘增乾等, 1993), 盆地内沉积了巨厚的陆相含盐建造和磨拉石建造(王世锋等, 2002; 周江羽等, 2002), 是盆地卤水的潜在储库。钾质岩浆活动活跃, 在上述盆地内广泛发育 30~40 Ma 的钾质火山岩及次火山岩(邓万明等, 2001; Spurlin *et al.*, 2005; 朱丽等, 2006), 在区域上则有多个富钾斑岩体的存在(王召林等, 2008)。区内矿产资源丰富, 发育海底喷流型 Fe-Cu 多金属(王生龙等, 2009; 李欢等, 2011)、斑岩型 Cu-Mo(Yang *et al.*, 2013)、矽卡岩型 Cu 多金属(张启龙等, 2012)、脉状 Cu(刘英超等, 2013b)以及与岩浆作用无关的碳酸盐岩容矿 Pb-Zn(刘英超等, 2009; 王进寿等, 2011; 李玉龙等, 2011)等多种矿化类型。其中, 碳酸盐岩容矿 Pb-Zn 矿化是区内最大的铅锌资源储库, 属于该类的东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床均位于区域逆冲推覆构造系统中, 紧邻逆冲断层发育(图 1c)。

2 矿床地质特征

在地理位置上, 东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床分别位于杂多县城东北和东南, 二者近南北向发育, 直线距离约 25 km(图 1c)。根据已有的勘探程度, 二者的铅锌资源矿石量都已达到大型规模, 共同构成了玉树地区最重要的碳酸盐岩容矿铅锌矿集区(东莫扎抓-莫海拉亨铅锌矿集区)。二者在赋矿围岩及矿化产出形式等方面都具有极大相似性, 但是, 其脉石矿物组合却出现一定差异: 东莫扎抓矿区以方解石、白云石等碳酸盐矿物为主要脉石矿物, 是富碳酸盐型碳酸盐岩容矿铅锌矿床; 而莫海拉亨矿区主要脉石矿物除方解石外, 还出现约 20% 左右的萤石, 为富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床。

2.1 东莫扎抓富碳酸盐型碳酸盐岩容矿铅锌矿床

东莫扎抓富碳酸盐型碳酸盐岩容矿铅锌矿床位于矿集区北侧, 在构造位置上为区域逆冲推覆系统前缘冲断带(前锋带)的下拉秀逆冲断层附近(图 1c)。矿区自老至新出露中下二叠统九十道班组微晶灰岩和生物碎屑灰岩、上二叠统那益雄组碎屑岩夹灰岩和中基性火山岩、上三叠统结扎群甲丕拉组

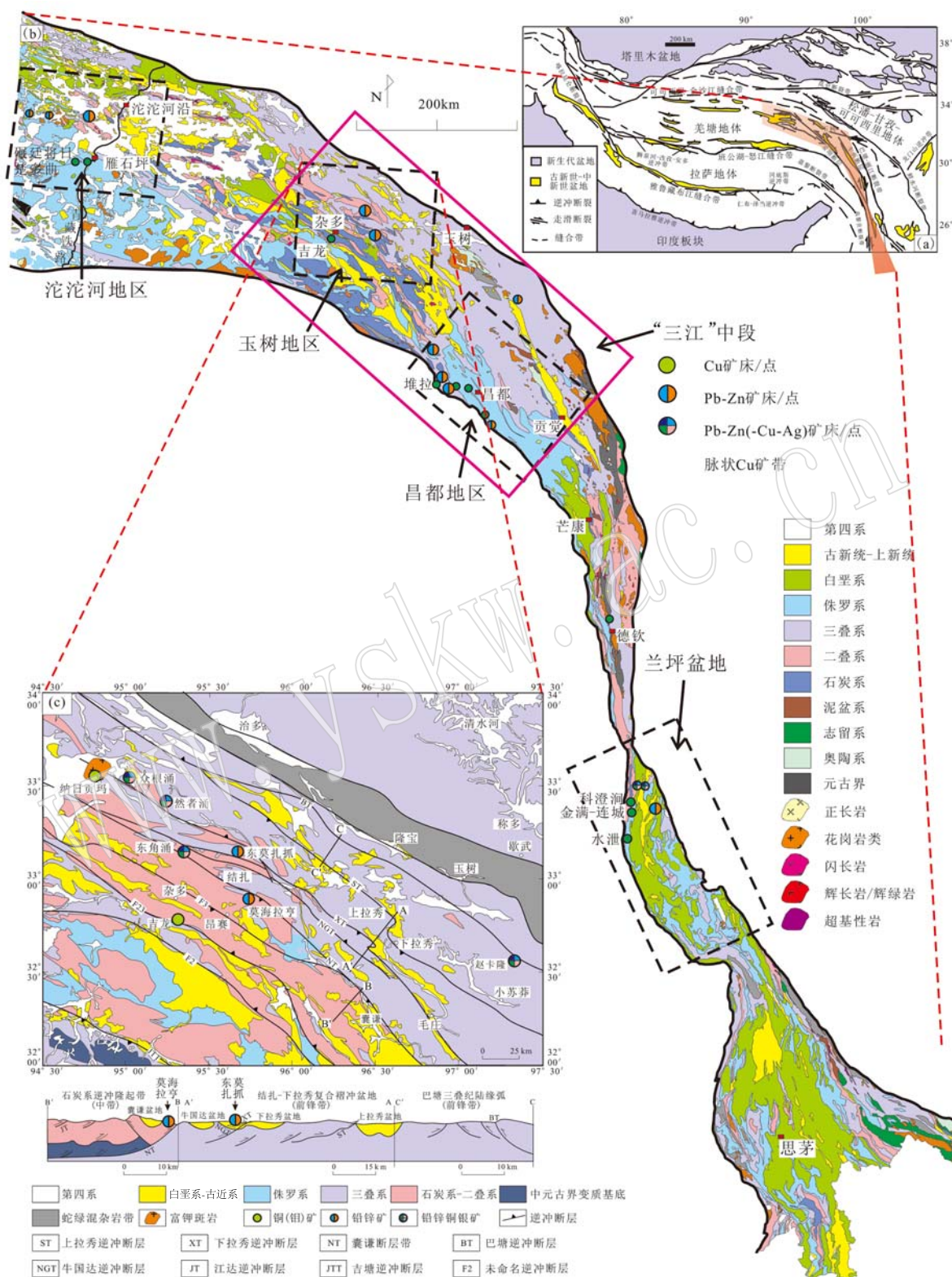


图 1 青藏高原简要构造格架图[a, 据 Yin 和 Harrison (2000) 修改]、“三江”喜马拉雅期沉积岩容矿贱金属矿床分布区域地质简图[b, 引自宋玉财等 (2011)]和玉树地区区域构造及矿点分布图[c, 引自侯增谦等 (2008)]

Fig. 1 Geological sketch map of the Tibetan Plateau (a, modified after Yin and Harrison, 2000), simplified geological map of the 'Sanjiang' region showing the distribution of sediments-hosted Himalayan base metal deposits (b, modified after Song Yucai *et al.*, 2011) and the map of regional structure in Yushu area showing the distribution of deposits (c, after Hou Zengqian *et al.*, 2008)

紫红色砾岩及波里拉组砂屑灰岩、生物碎屑灰岩等4套地层(图2a)。矿区发育褶皱和断裂构造,其中褶皱构造发育在前新生代,并至少经历了北东-南西向和近东西向两次叠加变形(Yang *et al.*, 2011)。断裂构造以北西-南东向逆(冲)断层为主($F_1 \sim F_6$),为主要的控矿构造。此外,小型走滑断层在矿区内主逆冲断层南侧发育(图2a)。矿区岩浆岩发育极少,仅有一个244 Ma的小型花岗岩株出露(图2a),侵位于二叠系中(Yang *et al.*, 2011)。目前矿床矿石储量超过80万吨,圈定铅锌矿体16条,其中最大的4

条矿体位于 F_2 逆冲断层上盘的MI矿化带内(图2a),矿体长1730~1820 m,平均厚度9.22~17.45 m,铅平均品位0.76%~1.49%,最高达13.5%;锌平均品位2.10%~2.62%,最高达29.10%。矿体倾向 $340^\circ \sim 15^\circ$,倾角 $40^\circ \sim 55^\circ$,产状与地层产状及 F_2 逆冲断层主断面产状基本一致,形态以似层状、条带状和透镜体状为主(图3a),呈东西向展布(图3a),向深部有稳定延伸。矿物组合简单,矿石矿物为闪锌矿、方铅矿,脉石矿物的硫化物包括黄铁矿、白铁矿和极少黄铜矿、砷黝铜矿,非硫化物以白云石、方

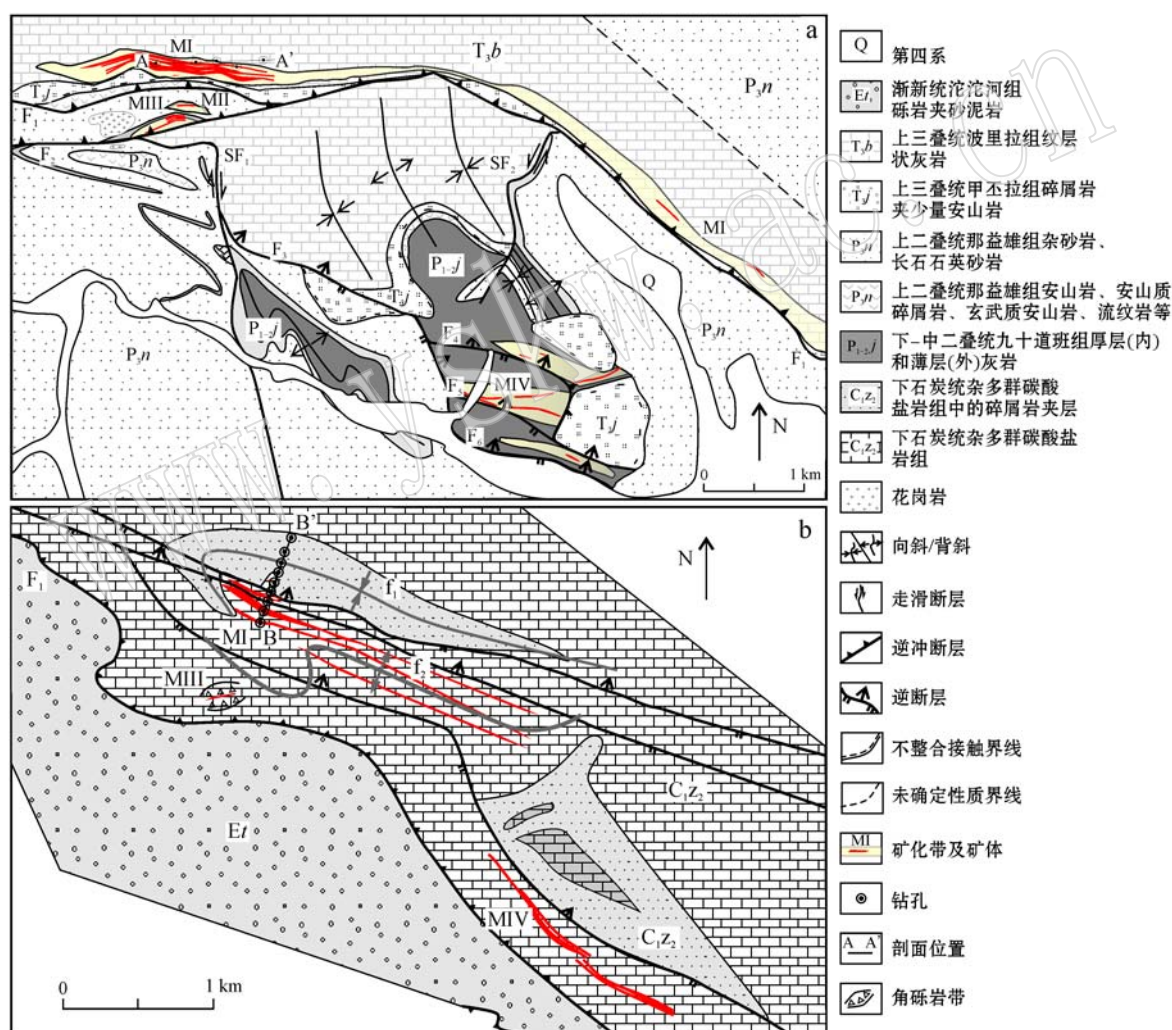


图2 东莫扎抓[a,据青海省地质调查院(2007)^①和 Yang 等(2011)修编]和莫海拉亨[b,据张洪瑞(2010)修编]铅锌矿区地质简图

Fig. 2 Geological sketch maps of Dongmohazhua (a, modified after Qinghai Geological Survey Institute, 2007^① and Yang *et al.*, 2011) and Mohailaheng (b, modified after Zhang Hongrui, 2010) Pb-Zn deposits

① 青海省地质调查院, 2007. 青海省杂多县东莫扎抓铅锌矿普查设计.

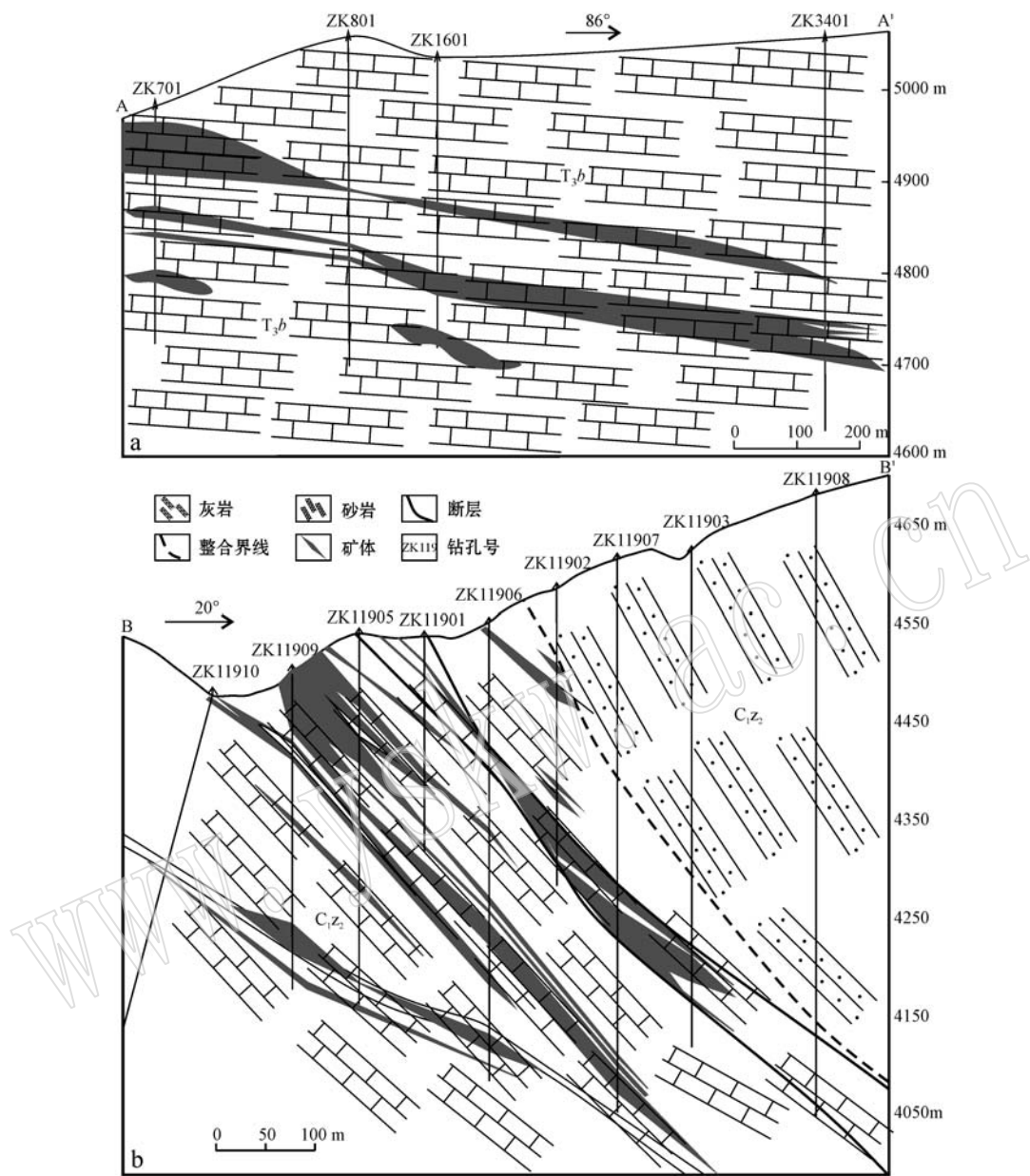


图 3 东莫扎抓 MI 矿带(a, 据 Liu 等, 2011)和莫海拉亨 MI 矿带[b, 据青海地质调查研究院(2013)^①修编]矿体纵剖面图 (具体位置见图 2)

Fig. 3 Geological cross-section of orebodies in the Dongmozhashua MI ore belt (a, after Liu *et al.*, 2011) and Mohailaheng MI ore belt (b, modified after Qinghai Geological Survey Institute, 2013^①) (for the location see Fig. 2)

解石为主, 见少量重晶石和少量石英。矿石类型包括浸染状和角砾状两种, 矿石结构则有草莓状、皮壳状、球状、它形粒状、自形粒状和交代等多种, 矿石构造出现浸染状、脉状、团块状和角砾状。根据矿物之间的穿插关系, 其热液活动可以划分为硫化物沉淀

前的白云石化阶段(DS1)和重晶石化阶段(DS2)、硫化物沉淀时的多金属硫化物阶段(DS3)和重晶石硫化物阶段(DS4)以及硫化物沉淀后的方解石化阶段(DS5)等 5 个阶段, 其中 DS3 阶段为铅锌硫化物沉淀的最主要阶段。各阶段矿物组合见图 4。

① 青海省地质调查院. 2013. 青海省杂多县莫海拉亨-叶龙达地区铅锌矿普查 2011~2012 年工作总结.

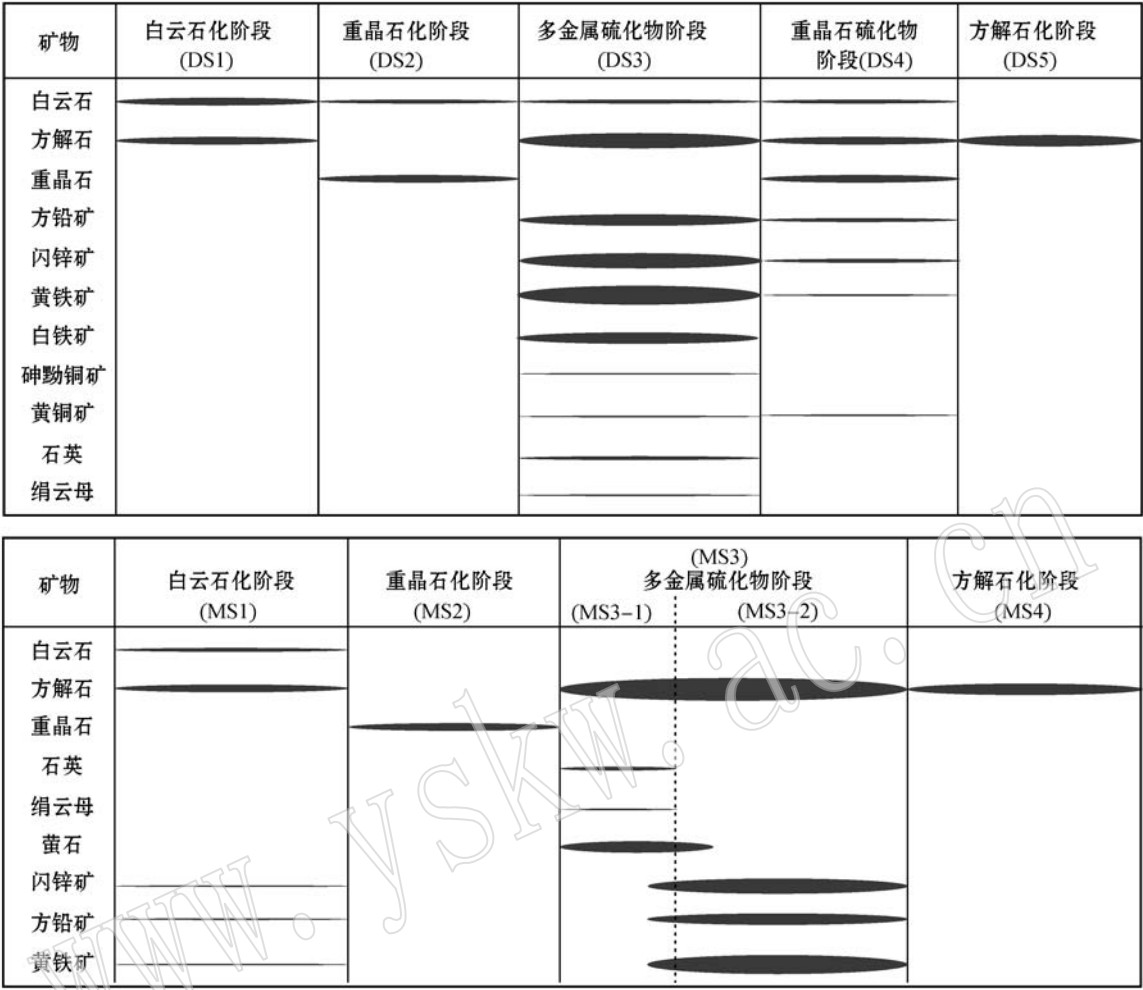


图 4 东莫扎抓(DS1~DS5)和莫海拉亨(MS1~MS4)铅锌矿床热液矿物共生组合与生成顺序
Fig. 4 Paragenetic assemblage and sequence of hydrothermal minerals in the Dongmohazhua (DS1-DS5) and Mohailaheng (MS1-MS4) Pb-Zn ore deposit

2.2 莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床

莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床位于矿集区南侧,在区域构造位置上为逆冲推覆系统主逆冲带的囊谦断层带内(中部带,图 1c)。矿区内自老至新出露下石炭统杂多群碳酸盐岩组的纹层灰岩、瘤状灰岩、礁灰岩夹长石石英砂岩和渐新统沱沱河组砾岩夹砂岩两套地层。矿区主体构造格架为由石炭系向南逆冲至始新统沱沱河组之上形成的北西-南东向 F₁ 逆冲断层(图 2b)。该断层下盘地层产状明显变陡,上盘地层则变形复杂,在宏观上表现为“背向斜相间”的叠加褶皱样式。目前矿床矿石储量超过 100 万吨,圈定矿体 7 条,规模最大的 MI-3 主矿体位于 MI 矿带内,长约 1 100 m,厚 2.86~11.67 m,Pb+Zn 平均品位 2.18%,最高品位 18.40%。其

在地表呈长条状北西-南东向展布,具分枝复合、局部膨大等现象,产状 15°~40°<35°~55°,与地层及 F₁ 逆冲断层面一致,在纵向上呈透镜状或似层状分布(图 3b)。矿物组合也相对简单,矿石矿物为闪锌矿和方铅矿,脉石矿物硫化物主要为黄铁矿,非硫化物以方解石和萤石为主,见少量重晶石、白云石和石英。总体来说,莫海拉亨矿床和东莫扎抓矿床矿物组合最大的区别是萤石的大量出现。主要矿石类型为网脉状和角砾状两种,矿石结构包括皮壳状、球状、它形粒状、自形-半自形粒状等多种,矿石构造包括浸染状、脉状、团块状和胶结角砾状 4 种。根据矿物之间的穿插关系,其热液活动可以划分为硫化物沉淀前的白云石化阶段(MS1)和重晶石化阶段(MS2)、硫化物沉淀时的多金属硫化物阶段(MS3)

以及硫化物沉淀后的方解石化阶段(MS4)等4个阶段,各阶段矿物组合情况见图4。其中,MS3阶段为铅锌硫化物沉淀的最主要阶段,根据其硫化物沉淀的多少,又可以划分为以萤石-方解石为主、硫化物相对较少的早阶段(萤石-方解石-硫化物亚阶段,MS3-1)和以硫化物-方解石为主、萤石相对较少的晚阶段(硫化物-方解石-萤石亚阶段,MS3-2)。手标本中可见MS3-2亚阶段的方解石中发育MS3-1亚阶段萤石角砾,实际样品选择中主要通过手标本上萤石发育的多少来判断其阶段归属。

3 样品选择与测试方法

本次工作选择了东莫扎抓富碳酸盐型铅锌矿床的DS1、DS3、DS4、DS5这4个阶段的14件方解石样品和莫海拉亨富氟型铅锌矿床MS3-1、MS3-2、MS4这3个(亚)阶段的10件方解石和萤石样品进行了稀土元素含量的分析工作。其中,东莫扎抓矿床DS1阶段方解石多为浅肉红色、较浑浊白色的粗脉或团块;DS3阶段方解石主要呈较透明白色,结晶粗大,且和硫化物伴生;DS4阶段方解石和DS1阶段有些类似,表现为混浊白色的粗脉,但明显和重晶石伴生;DS5阶段方解石则呈乳黄色或纯白色方解石脉或灰岩晶洞中的充填物。总体来说,各阶段方解石样品的差异较大,阶段特征较为明显。对于莫海拉亨矿床,由于其MS1阶段的方解石和白云石发育较少且颗粒较小,未能采集到合适样品。但是,其MS3阶段样品较为丰富,其中MS3-1亚阶段的萤石呈透明的紫色,结晶粗大,方解石则呈较透明的白色,粒度和萤石相当;MS3-2亚阶段萤石极少,呈紫色,但粒度较小,方解石则和MS3-1亚阶段相似;MS4阶段方解石则多呈纯白色方解石细脉发育。样品采集过程中,MS3两个亚阶段的选择基本以萤石发育的多少为标志,其中萤石发育多且有硫化物共生的定为MS3-1亚阶段,萤石基本未见,但方解石和硫化物共生的,定为MS3-2亚阶段。由于两个亚阶段都具有方解石,易于对比,所以在样品分析中选择了较多的方解石,萤石样品选择较少。

具体测试工作应用国家地质实验测试中心等离子质谱法(ICP-MS)完成,以国际标准样品AMH-1(安山岩)为标样,分析误差小于10%。具体分析方法为:将要测定的样品粉碎并研磨至200目以下,称

取40 mg研磨的样品并加入1 mL HF和0.3 mL 1:1 HNO₃,在150℃电热板上反复蒸至近干;随后加入2 mL 1:1 HNO₃浸出,于150℃电热板上反复蒸至近干,确保样品全溶。将样品用5% HNO₃稀释至6 mL,加入 1×10^{-9} Rh做内标,并以标准样品和重复测试的样品数据控制分析质量。

4 稀土元素地球化学特征

24件样品的稀土元素测试结果及参数见表1。稀土元素标准化配分模式能够显示“归一”后的稀土元素浓集程度、轻重稀土元素分馏程度以及Ce、Eu等元素的含量异常,可以用来解释沉淀矿物的热液流体的某些组成以及矿物形成时的物理化学环境(Bau and Möller, 1992),是一种有效的地球化学工具。将本次分析结果利用C1球粒陨石(Sun and McDonough, 1989)进行标准化,得到了不同阶段样品中稀土元素配分模式,如图5、图6所示。

东莫扎抓铅锌矿床不同阶段方解石稀土元素含量及参数存在一定变化(表1)。DS1阶段方解石样品稀土元素总量为 $0.77 \times 10^{-6} \sim 7.14 \times 10^{-6}$, LREE/HREE值为1.48~6.77, $(La/Yb)_N$ 为1.43~10.66, δEu 为0.95~1.00, δCe 为0.84~1.18,在球粒陨石标准化配分模式图(图5a)上具明显Eu负异常和轻微的轻稀土元素富集,总体呈轻微右倾的“V”字形曲线。DS3阶段方解石稀土元素总量为 $7.05 \times 10^{-6} \sim 10.79 \times 10^{-6}$, LREE/HREE值为7.02~28.00, $(La/Yb)_N$ 为13.50~48.24, δEu 为0.19~0.63, δCe 为0.79~0.99,在球粒陨石标准化配分模式图(图5b)上具明显Eu负异常和轻稀土元素富集,总体呈右倾的“V”字形曲线。DS4阶段方解石, ΣREE 为 $1.33 \times 10^{-6} \sim 7.03 \times 10^{-6}$, LREE/HREE值为0.96~3.82, $(La/Yb)_N$ 为0.64~15.88, δEu 为0.52~1.00, δCe 为0.57~0.69,在球粒陨石标准化配分模式图(图5c)上具明显Eu负异常,轻重稀土元素分馏不明显,总体呈“V”字形曲线。DS5阶段方解石样品, ΣREE 为 $0.46 \times 10^{-6} \sim 1.18 \times 10^{-6}$, LREE/HREE值为2.83~3.37, $(La/Yb)_N$ 为3.59~5.50, δEu 为0.30~1.00, δCe 为0.67~0.74,在球粒陨石标准化配分模式图(图5d)上具明显Eu负异常和极轻微的轻稀土元素富集,总体呈微右倾的“V”字形曲线。

表 1 东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床矿石中方解石和萤石稀土元素含量表

Table 1 Rare earth elements values of calcite and fluorite from the Dongmozahua and Mohailaheng Pb-Zn deposits

矿区	样品号	阶段	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	(La/Yb) _N	δEu	δCe
东莫扎抓	ZK1502-13	DS1	0.11	0.26	0.03	0.09	0.04	<0.01	0.09	0.01	0.06	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01	0.68	0.79	0.53	0.26	2.04	2.63	0.00	1.09
	ZK1502-16	DS1	0.10	0.19	0.03	0.10	0.04	<0.01	0.10	0.01	0.07	0.02	0.04	0.01	0.05	0.01	0.66	0.77	0.46	0.31	1.48	1.43	0.00	0.84
	ZK801-26	DS1	1.34	3.15	0.29	1.14	0.23	<0.01	0.33	0.05	0.29	0.05	0.12	0.02	0.11	0.02	1.62	7.14	6.15	0.99	6.21	8.74	0.00	1.18
	ZK801-22	DS1	1.04	1.96	0.21	0.81	0.18	<0.01	0.17	0.04	0.18	0.04	0.10	0.01	0.07	0.01	0.93	4.82	4.20	0.62	6.77	10.66	0.00	0.97
	ZK1502-47	DS3	2.69	4.26	0.35	1.17	0.20	0.01	0.10	0.02	0.09	0.01	0.03	0.01	0.04	0.01	0.46	8.99	8.68	0.31	28.00	48.24	0.19	0.93
	ZK701-7	DS3	2.07	4.14	0.47	1.97	0.45	0.10	0.52	0.08	0.38	0.09	0.10	0.02	0.11	0.01	2.21	10.51	9.20	1.31	7.02	13.50	0.63	0.99
	ZK701-33	DS3	1.85	2.66	0.30	1.22	0.25	0.04	0.32	0.04	0.19	0.03	0.06	0.01	0.07	0.01	1.02	7.05	6.32	0.73	8.66	18.96	0.43	0.79
	ZK701-32	DS3	2.45	4.34	0.48	1.89	0.35	0.05	0.51	0.07	0.35	0.06	0.13	0.01	0.09	0.01	1.82	10.79	9.56	1.23	7.77	19.53	0.36	0.92
	DM025-1	DS4	1.55	1.70	0.31	1.48	0.43	0.10	0.63	0.09	0.37	0.08	0.19	0.02	0.07	0.01	3.00	7.03	5.57	1.46	3.82	15.88	0.59	0.57
	DM041-1	DS4	0.78	0.95	0.18	0.89	0.38	0.12	1.11	0.19	0.92	0.18	0.44	0.05	0.32	0.05	6.43	6.56	3.30	3.26	1.01	1.75	0.52	0.60
	DM016-2	DS4	0.08	0.16	0.04	0.23	0.14	<0.01	0.21	0.04	0.17	0.03	0.11	0.01	0.09	0.02	1.58	1.33	0.65	0.68	0.96	0.64	0.00	0.69
	DTC82-5	DS5	0.23	0.34	0.05	0.22	0.06	0.01	0.09	0.01	0.07	0.02	0.04	0.01	0.03	<0.01	0.64	1.18	0.91	0.27	3.37	5.50	0.42	0.74
	DCM01-5	DS5	0.39	0.56	0.07	0.30	0.08	0.01	0.13	0.02	0.11	0.03	0.06	0.01	0.06	0.01	0.82	1.84	1.41	0.43	3.28	4.66	0.30	0.77
	CM01-H42	DS5	0.10	0.13	0.02	0.06	0.03	<0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.02	<0.01	0.02	<0.01	0.25	0.46	0.34	0.12	2.83	3.59	0.00	0.67
莫海拉亨	MTC33-H23y	MS3-1	0.04	0.06	0.01	0.08	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.03	<0.01	0.01	0.01	0.83	0.42	0.25	0.17	1.47	2.87	0.60	0.72
	MTC25H5-2	MS3-1	0.05	0.22	0.06	0.38	0.12	0.01	0.22	0.03	0.20	0.03	0.13	0.02	0.14	0.02	1.16	1.63	0.84	0.79	1.06	0.26	0.19	0.85
	MTC30-H5	MS3-1	0.53	1.00	0.22	1.19	0.38	0.01	0.82	0.11	0.71	0.13	0.40	0.05	0.27	0.06	3.76	5.88	3.33	2.55	1.31	1.41	0.05	0.72
	MTC33-H23f	MS3-2	0.02	0.05	0.01	0.06	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.06	0.25	0.16	0.09	1.78	1.43	3.02	0.86
	MTC27-H10-1	MS3-2	0.09	0.15	0.02	0.08	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.07	0.46	0.36	0.10	3.60	6.46	1.63	0.83
	MTC25-H3	MS3-2	0.09	0.19	0.02	0.12	0.01	0.01	0.05	0.01	0.04	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.31	0.60	0.44	0.16	2.75	6.46	1.12	1.05
	MTC30-H37	MS4	0.19	0.42	0.12	0.75	0.30	0.06	0.46	0.08	0.40	0.09	0.24	0.03	0.24	0.04	2.77	3.42	1.84	1.58	1.16	0.57	0.49	0.66
	MTC33-H24	MS4	0.13	0.52	0.09	0.59	0.29	0.04	0.44	0.05	0.32	0.07	0.19	0.03	0.17	0.02	1.96	2.95	1.66	1.29	1.29	0.55	0.34	1.14
	MTC27-H9-2	MS4	0.03	0.06	0.01	0.05	0.04	0.01	0.03	0.01	0.07	0.01	0.05	0.01	0.03	0.01	0.32	0.42	0.20	0.22	0.91	0.72	0.85	0.85
	MTC33-H14-1	MS4	0.20	0.73	0.13	0.70	0.20	0.02	0.22	0.04	0.21	0.04	0.14	0.02	0.19	0.03	0.77	2.87	1.98	0.89	2.22	0.76	0.29	1.08
注: MTC33-H23y 为萤石, 其它矿物均为方解石; δEu = 2(Eu _矿 /Eu _基)/(Sm _基 /Sm _矿 + Gd _基 /Gd _矿); δCe = 2(Ce _矿 /Ce _基)/(La _基 /La _矿 + Pr _基 /Pr _矿)。																								

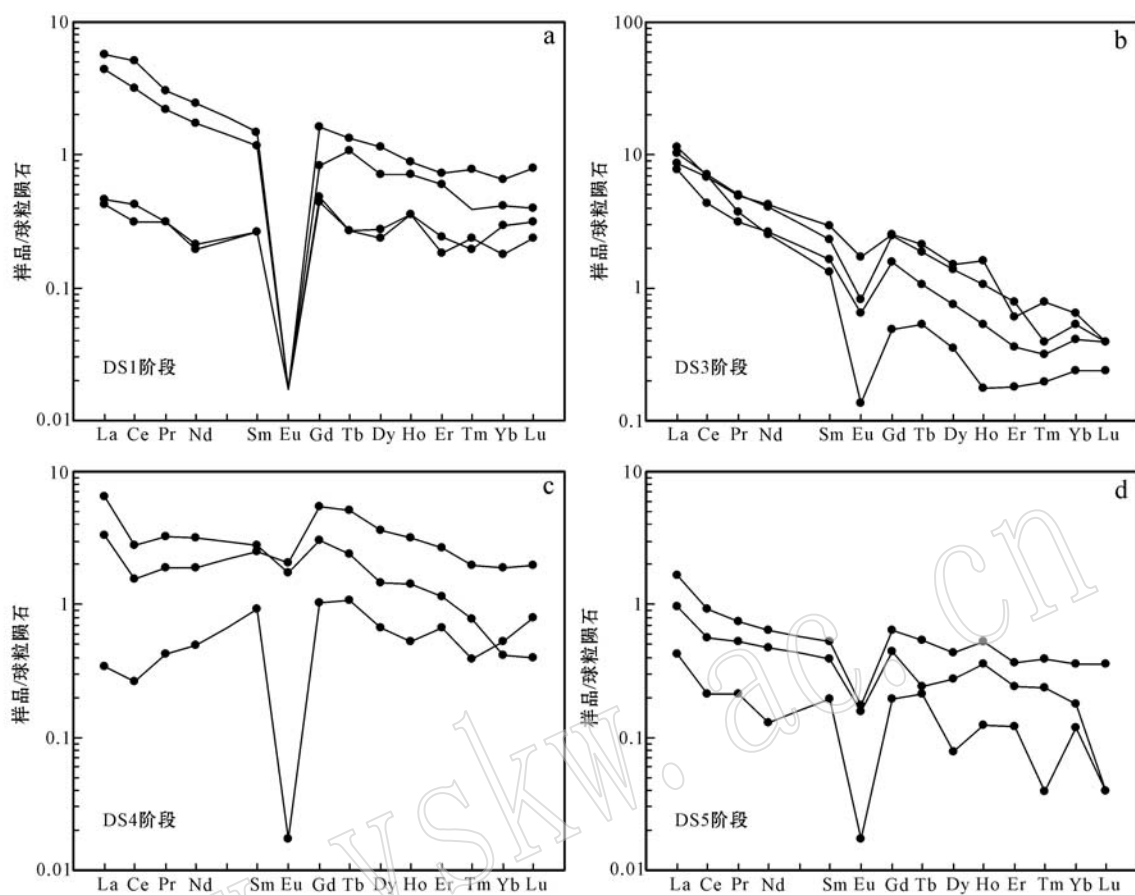


图5 东莫扎抓铅锌矿床方解石稀土元素球粒陨石标准化分布型式图(标准化数据据 Sun and McDonough, 1989)
Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of calcites from the Dongmohazhua Pb-Zn deposit (chondrite-normalized data after Sun and McDonough, 1989)

莫海拉亨铅锌矿床不同阶段方解石及萤石稀土元素含量及参数也存在一定变化。MS3阶段早期的萤石-方解石-硫化物亚阶段(MS3-1阶段)的方解石(及萤石)样品,稀土元素总量为 $0.42 \times 10^{-6} \sim 5.88 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值为 1.06~1.47, $(La/Yb)_N$ 为 0.26~1.41, δEu 为 0.05~0.60, δCe 为 0.72~0.85,在球粒陨石标准化配分模式图(图 6a)上具明显 Eu 负异常,轻重稀土元素分馏不明显。MS3阶段晚期硫化物-方解石-萤石沉淀亚阶段(MS3-2阶段)方解石样品, ΣREE 为 $0.25 \times 10^{-6} \sim 0.60 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值为 1.78~3.60, $(La/Yb)_N$ 为 1.43~6.46, δEu 为 1.12~3.02, δCe 为 0.83~1.05,在球粒陨石标准化配分模式图(图 6b)上呈现轻稀土元素轻微富集,中-重稀土元素呈锯齿状分布的特征。MS4阶段方解石样品, ΣREE 为 $0.42 \times 10^{-6} \sim 3.42 \times 10^{-6}$, LREE/HREE 值为 0.91~

2.22, $(La/Yb)_N$ 为 0.55~0.76, δEu 为 0.29~0.85, δCe 为 0.85~1.14,在球粒陨石标准化配分模式图(图 6c)上具明显的 Eu 负异常,轻重稀土元素分馏不明显,曲线较平缓。

总体来说,东莫扎抓富碳酸盐型碳酸盐岩容矿铅锌矿床方解石,具有相对明显的轻重稀土元素分馏特征,轻稀土元素富集, Eu 负异常明显,球粒陨石标准化配分模式图上呈现右倾或轻微右倾的“V”字形曲线。莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床方解石(及萤石),轻重稀土元素分馏不明显,除个别阶段外,有明显的 Eu 负异常,球粒陨石标准化配分模式图上呈现轻微的“M”型曲线。对硫化物沉淀阶段(东莫扎抓矿床的 DS3、DS4 阶段与莫海拉亨的 MS3 阶段)进行比较,莫海拉亨该阶段稀土元素总量较东莫扎抓矿床低。

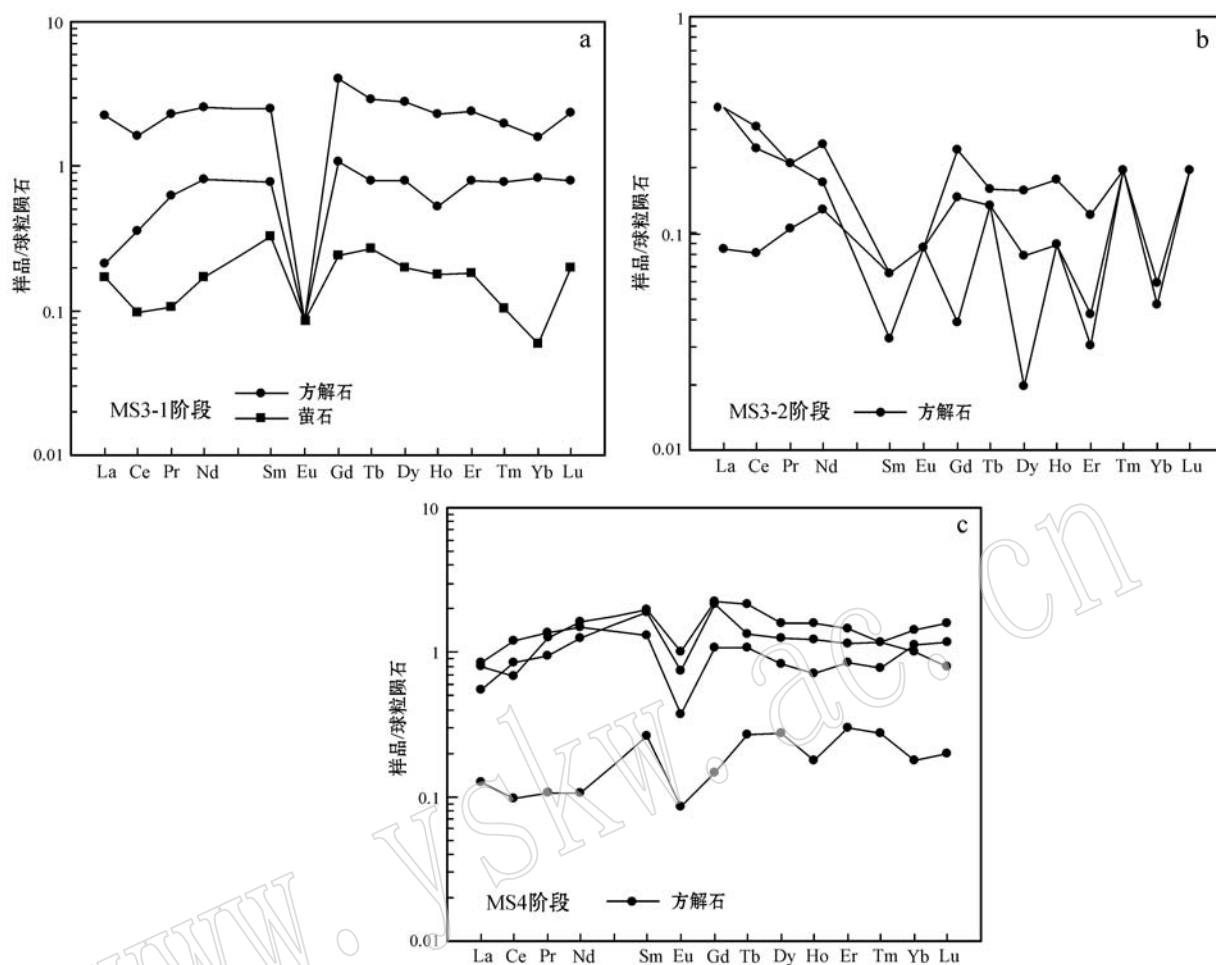


图6 莫海拉亨铅锌矿床方解石及萤石稀土元素球粒陨石标准化分布型式图(标准化数据据 Sun and McDonough, 1989)

Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of calcite and fluorite from the Mohailaheng Pb-Zn deposit (chondrite-normalized data after Sun and McDonough, 1989)

4 讨论

4.1 成矿流体来源

成矿流体中的稀土元素主要以络合物形式存在,因 REE^{3+} 离子半径与 Ca^{2+} 半径相似,所以 REE^{3+} 易于置换 Ca^{2+} 进入含钙矿物(如方解石、萤石等)(Wood, 1990; Haas *et al.*, 1995),而含钙矿物就成为流体中 REE 的主要归宿,含钙矿物的 REE 含量也成为判断成矿流体来源的一个重要指标。根据经验性认识,岩浆热液成因方解石的 ΣREE 通常较高,一般大于 100×10^{-6} ,而非岩浆热液成因方解石的 ΣREE 则变化较大,但一般不超过上述数值(Graf Jr, 1984)。东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床含钙样品的 ΣREE 都较低(表 1, $< 10.79 \times 10^{-6}$),且

变化较大,具有非岩浆热液成因特征。已有研究表明,东莫扎抓富碳酸盐型铅锌矿床成矿流体热液具有低温度、高盐度的盆地卤水特征(刘英超等, 2010),其流体来源与岩浆作用无关,而根据含钙矿物中稀土元素总量(表 1)对比发现,莫海拉亨矿区 $\Sigma\text{REE}(0.25 \times 10^{-6} \sim 5.88 \times 10^{-6})$ 较之东莫扎抓矿区 $\Sigma\text{REE}(0.46 \times 10^{-6} \sim 10.79 \times 10^{-6})$ 更低,因此推测莫海拉亨富氟型铅锌矿床成矿流体也应为与岩浆作用无关的一套热液流体。根据已有的流体包裹体和 H-O 同位素工作来看,莫海拉亨铅锌矿床的成矿流体主要来自于盆地卤水和区域变质流体,确实同岩浆作用无关,同上述推论的结果一致(Liu *et al.*, 2014)。

4.2 成矿流体演化

热液矿物中 REE 含量配分曲线是判断流体盐

度变化的一个可用指标,一般而言,如果轻稀土元素富集,则说明热液中 CO_3^{2-} 、 Cl^- 是热液流体的重要组成部分,流体盐度应相对较高(赵振华, 1997)。分析东莫扎抓铅锌矿床各阶段方解石的 REE 配分曲线(图 5)发现,其各阶段轻稀土元素都相对富集,但程度有所不同,轻重稀土元素分馏程度按照 DS3 阶段 > DS1 阶段 > DS4 阶段 \approx DS5 阶段的顺序排列,而对应的成矿流体盐度演化则可以理解为,在硫化物沉淀前的 DS1 阶段,成矿流体已经有一定盐度,而在硫化物的最主要沉淀阶段(DS3 阶段)其成矿流体盐度最高,随后随着硫化物沉淀的减少(DS4 阶段)和慢慢消失(DS5 阶段),流体盐度又趋于降低。这种流体的演化特征可以用如下认识解释:在硫化物沉淀之前矿区可能存在一个较高盐度的流体储库,随后储库中汇入了具更高盐度的热液流体,这一流体的到来使硫化物快速沉淀,并伴随着硫化物以及含钙等矿物的沉淀,流体盐度逐渐降低。莫海拉亨铅锌矿床各阶段方解石(及萤石)REE 配分曲线(图 6)较之东莫扎抓矿床相比更为平直,其轻重稀土元素分馏较弱,表明流体盐度相对较低,但是在硫化物沉淀的最主要阶段(MS3-2 亚阶段)仍表现出轻稀土元素的相对富集,表明和东莫扎抓相似,其流体盐度具有随硫化物沉淀而逐渐降低的演化特征。

Eu 异常主要与发生水岩反应的氧化-还原条件有关,常常可以作为讨论流体物理化学特征的重要参数(Haas *et al.*, 1995; 丁振举等, 2000)。稀土元素一般呈正三价状态,但 Eu 则可在正三价与正二价间变化,在常温常压条件下,溶液中 Eu 主要以 Eu^{3+} 为主,当温度足够高时,即便在中等还原环境下 Eu 也主要以 Eu^{2+} 形式出现,从而与其他稀土元素发生分异,产生 Eu 的负异常(丁振举等, 2000),当其氧化-还原环境发生改变时, Eu 异常则会发生变化, δEu 也会随之改变(Haas *et al.*, 1995; 丁振举等, 2000)。分析东莫扎抓铅锌矿床各阶段方解石 REE 含量的配分曲线可以发现,其各阶段都表现出明显的 Eu 负异常特征, δEu 值的平均值在硫化物沉淀前后也出现不同变化(DS1 阶段 0.00 \rightarrow DS3 阶段 0.40 \rightarrow DS4 阶段 0.37 \rightarrow DS5 阶段 0.23)。总体来说在硫化物沉淀前后阶段,其 δEu 值更低,表现了更高的还原性,推测是在硫化物沉淀阶段,还原 S 发生沉淀,导致流体的还原性变弱所致。莫海拉亨铅锌矿床含钙矿物稀土元素的配分曲线则表现出硫化物沉淀阶段早期(MS3-1 阶段)和硫化物沉淀之后(S4 阶

段)的 Eu 的负异常,但硫化物沉淀主要阶段(MS3-2 阶段)则并未出现 Eu 异常,总体表现出了 MS3-2 阶段流体的差异,推测在该阶段携带了大量金属物质的温度较高的深部流体的混入以及硫化物的沉淀导致了流体总体向氧化性方向的转变。但总体来说,莫海拉亨和东莫扎抓矿区相似,成矿流体本身应为还原性质,但是在硫化物快速沉淀阶段发生了氧化还原性质的轻微变化,即流体还原性变弱,氧化性增强。

4.3 两类碳酸盐岩容矿铅锌矿化型式的相互关系

Y 与 Ho 在自然界中一般以三价态存在,其离子半径非常接近,在地球化学过程中具有相似的地球化学行为,在同一热液体系中 Y/Ho 值维持稳定。而当体系受到干扰变化时(如热液与岩石间发生水岩反应)或者热液体系不同时(不同热液系统间络合介质存有差异), Y/Ho 值则表现出差异性(Bau and Dulski, 1995)。当热液体系中伴随着矿物沉淀过程发生轻稀土元素分馏时, La/Ho 值则会出现较大变化,但是同源流体中 Y/Ho 值变化相对 La/Ho 值变化一般都可忽略不计(Bau and Dulski, 1995)。前人曾对德国 Tannenboden 矿床和 Beihilfe 矿床中萤石的稀土元素地球化学行为进行研究,发现同源流体所沉淀萤石的 Y/Ho - La/Ho 呈水平分布(Bau and Dulski, 1995),这一认识也在随后多个研究中被发现同样适用于其它同源(可不同种)矿物的 Y/Ho - La/Ho 值特征(杨富全等, 2007; 王加昇等, 2010)。分析东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床方解石的稀土元素成分发现,在 Y/Ho - La/Ho 图(图 7)上,除两个样品以外,东莫扎抓矿区所有样品基本都呈现出水平分布趋势,表现出了各阶段流体的同源性;莫海拉亨矿床大部分样品出现在相同的水平分布范围内,但也有部分样品出现在该范围的上下两侧,反映了莫海拉亨铅锌矿床成矿流体和东莫扎抓成矿流体具有一致来源的同时也具有其它来源。而分析两个矿床稀土元素的变异图解(图 8)可以发现,二者不管在 LREE/HREE - Sm/Nd 相关性上还是在 ΣREE - Sm/Nd 相关性上都具有一定的重合区域,但又存有差异,也反映出了二者成矿流体具有相似来源但莫海拉亨矿区又具有其它来源的特征。前已述及,已有的研究表明,东莫扎抓富碳酸盐型铅锌矿床成矿流体总体表现为一套混合了大气降水和碳酸盐岩地层封存水的盆地卤水(刘英超等, 2010)。根据上述稀土元素特征可以判断,莫海拉亨矿床成矿流

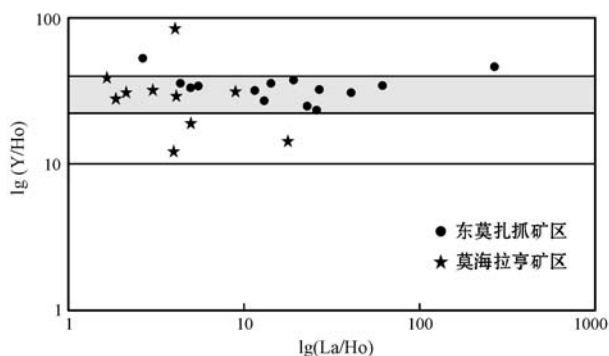


图7 东莫扎抓和莫海拉亨矿床方解石及萤石的Y/Ho-La/Ho图(据Bau and Dulski, 1995)

Fig. 7 Y/Ho-La/Ho diagram of calcites and fluorites in the Dongmohazhuang and Mohailaheng deposits (after Bau and Dulski, 1995)

体同样有这套流体的特征,但是它应还有一套其它性质的流体发挥作用,这也可能是莫海拉亨矿区富含萤石的原因,即莫海拉亨矿化流体中应还存在一套富氟流体,这套流体的富氟且同岩浆作用无关的性质要求它并非同上述流体一样来自浅表地层,而更多的可能是来自深部变质基底。这套富氟流体可能曾在区域逆冲断层系统的主滑脱带中迁移,并在其遇到的第一套碳酸盐岩地层时因其富钙而沉淀。推测这也是莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床在区域逆冲体系中更靠近主逆冲带和根部带的原因。这一认识和已有的流体包裹体和稳定同位素工作获得的认识一致,后者认为莫海拉亨矿床成矿流体包含两种来源,分别为来自古近系盆地沉积的低温、高盐度盆地卤水和来自深部基底的低中温、中高

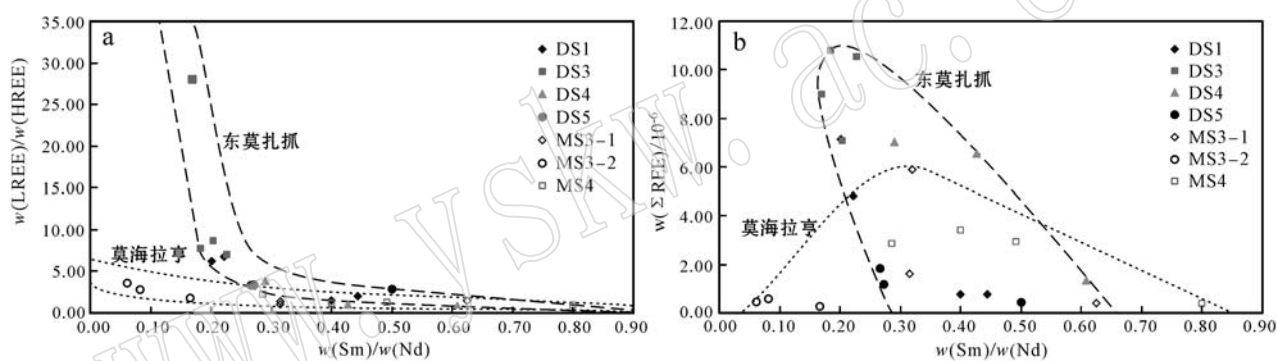


图8 东莫扎抓和莫海拉亨矿床方解石及萤石稀土元素变异图

Fig. 8 Variation diagram of REE in calcite and fluorite in the Dongmohazhuang and Mohailaheng Pb-Zn deposits

盐度变质流体,而这套变质流体则为富氟流体(Liu *et al.*, 2014)。

因此,推测发育在同一区域内且近于同时沉淀的东莫扎抓富碳酸岩型和莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床共同存在的原因,可能是因为它们所在的矿区都有一套来自区域浅表的混合了大气降水和碳酸盐岩地层封存水的盆地卤水的存在,而其矿物组合的差异则是由是否有另一套深部富氟流体的注入决定的,其中区域上更接近基底的第一套碳酸盐岩地层因为最早接触富氟流体而更易于发育富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床。而扩展到世界上其它碳酸盐岩容矿铅锌矿床来说,这一认识仍应有效。

5 结论

(1) 东莫扎抓富碳酸盐型和莫海拉亨富氟型碳

酸盐岩容矿铅锌矿床含钙矿物的稀土元素地球化学特征具有一定差异,其中东莫扎抓矿床稀土元素含量相对较高,轻稀土元素相对富集,轻重稀土元素分馏相对明显,并呈现明显的Eu负异常;莫海拉亨铅锌矿床稀土元素含量相对较低,轻重稀土元素分馏不明显,有较明显的Eu负异常。

(2) 东莫扎抓富碳酸盐型和莫海拉亨富氟型碳酸盐岩容矿铅锌矿床中的含钙矿物都应沉淀自与岩浆作用无关的热液流体,在流体演化过程中,伴随着硫化物的沉淀,其流体盐度降低,还原性变弱。

(3) 莫海拉亨富氟型和东莫扎抓富碳酸盐型碳酸盐岩容矿铅锌矿床都存在一套相似的成矿流体来源,即混合了地层封存水和大气降水的浅表盆地卤水,但同时莫海拉亨矿区又具有另一套可能来自深部基底变质岩的富氟流体,这套流体可能在区域逆冲推覆体系底部滑脱带中运移,并在其遇到的区域

上第一套碳酸盐岩地层时沉淀,控制了富氟铅锌矿床的沉淀位置。这一认识解释了世界上多个碳酸盐岩容矿铅锌成矿带内同一时空范围内两套不同类型铅锌矿床型式共同出现的原因。

致谢 野外工作得到了东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿区全体工作人员的大力支持,室内工作阶段得到了中国地质科学院地质研究所侯增谦研究员的有益建议,国土资源部同位素地质重点实验室相关老师帮助完成了同位素分析工作,两位审稿专家提出了大量建设性意见,在此对上述个人及单位一并表示感谢。

References

- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium[J]. *Chemical Geology*, 93(3~4): 219~230.
- Bau M. 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323~333.
- Bau M and Dulski P. 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119(2): 213~223.
- Bau M and Möller P. 1992. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite[J]. *Mineralogy and Petrology*, 45(3): 231~246.
- Bau M, Romer R L, Lüders V, *et al.* 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[J]. *Mineralium Deposita*, 38(8): 992~1 008.
- Böhlke J and Irwin J. 1992. Brine history indicated by argon, krypton, chlorine, bromine, and iodine analyses of fluid inclusions from the Mississippi Valley type lead-fluorite-barite deposits at Hansonburg, New Mexico[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 110(1): 51~66.
- Bouch J E, Naden J, Shepherd T J, *et al.* 2006. Direct evidence of fluid mixing in the formation of stratabound Pb-Zn-Ba-F mineralisation in the Alston Block, North Pennine Orefield (England)[J]. *Mineralium Deposita*, 41 (8): 821~835.
- Deng Wanming, Sun Hongjuan and Zhang Yuquan. 2001. Petrogenesis of Cenozoic potassic volcanic rocks in Nangqen Basin[J]. *Chinese Journal of Geology*, 36(3): 304~318(in Chinese with English abstract).
- Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, *et al.* 2000. REE composition and implication of hydrothermal sedimentation of sea-floor[J]. *Geological Science and Technology Information*, 19(1): 27~30(in Chinese with English abstract).
- Gagnon J E, Samson I M, Fryer B J, *et al.* 2003. Compositional heterogeneity in fluorite and the genesis of fluorite deposits: insights from LA-ICP-MS analysis[J]. *The Canadian Mineralogist*, 41(2): 365~382.
- Gonzalez-Sanchez F, Camprubi A, Gonzalez-Partida E, *et al.* 2009. Regional stratigraphy and distribution of epigenetic stratabound celestine, fluorite, barite and Pb-Zn deposits in the MVT province of northeastern Mexico[J]. *Mineralium Deposita*, 44(3): 343~361.
- Graf Jr J L. 1984. Effects of Mississippi Valley-type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum Trend, southeast Missouri[J]. *The Journal of Geology*, 307~324.
- Haas J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4 329~4 350.
- Hou Zengqian, Song Yucai, Li Zheng, *et al.* 2008. 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*, 27(2): 420~441(in Chinese with English abstract).
- Kendrick M, Burgess R, Leach D, *et al.* 2002. Hydrothermal fluid origins in Mississippi valley-type ore districts: combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the Illinois-Kentucky fluorspar district, Viburnum Trend, and Tri-State districts, midcontinent United States[J]. *Economic Geology*, 97(3): 453~469.
- Leach D L, Bradley D C, Huston D, *et al.* 2010. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History[J]. *Economic Geology*, 105 (3): 593~625.
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, *et al.* 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. *Economic Geology*, 100: 561~607.
- Li Huan, Xi Xiaoshuang, Wu Chengming, *et al.* 2011. Geology and metallogenesis of the Zhaokalong iron-copper-polymetallic ore deposit in Yushu, Qinghai Province[J]. *Geology and Exploration*, 47

- (3): 380~387 (in Chinese with English abstract).
- Li Yalin, Wang Chengshan, Yi Haisheng, *et al.* 2006. Cenozoic thrust system and uplifting of the Tanggula Mountain, Northern Tibet [J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(8): 1 118~1 130 (in Chinese with English abstract).
- Li Yulong, Xia Chulin, Lu Haifeng, *et al.* 2011. The exploration prospect and geological character of the Mohailaheng Pb-Zn deposit in Qinghai Province[J]. *Gansu Science and Technology*, 27(1): 35~38 (in Chinese).
- Liang Ting, Wang Denghong, Qu Wenjun, *et al.* 2008. REE geochemistry of calcites in the Dachang tin-polymetallic deposit, Guangxi[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2 493~2 503 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingchao, Hou Zengqian, Yang Zhusen, *et al.* 2010. Fluid inclusion constraints on the origin of Dongmohazhua Pb-Zn ore deposit, Yushu area, Qinghai Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 26(6): 1 805~1 819 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y C, Hou Z Q, Yang Z S, *et al.* 2011. Formation of the Dongmohazhua Pb-Zn deposit in the thrust-fold setting of the Tibetan plateau, China: Evidence from fluid inclusion and stable isotope data [J]. *Resource Geology*, 61(4): 384~406.
- Liu Yingchao, Hou Zengqian, Yu Yushuai, *et al.* 2013a. Characteristics and genesis of Lalongla MVT-like deposit in Changdu region, Tibet[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(4): 1 407~1 426 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingchao, Yang Zhusen, Hou Zengqian, *et al.* 2009. Geology and hydrogen, oxygen and carbon isotope geochemistry of Dongmohazhua Pb-Zn ore deposit, Yushu area, Qinghai Province[J]. *Mineral Deposits*, 28(6): 770~784 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yingchao, Yang Zhusen, Tian Shihong, *et al.* 2013b. Metallogeny of Jilong sediment-hosted vein type Cu deposit in the central part of the 'Sanjiang' belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(11): 3 852~3 870 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y C, Yang Z S, Tian S H, *et al.* 2014. Fluid origin of fluorite-rich carbonate-hosted Pb-Zn mineralization of the Himalayan-Zagros collisional orogenic system: A case study of the Mohailaheng deposit, Tibetan Plateau, China[J]. *Ore Geology Reviews*: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.1008.1004>.
- Liu Zengqian, Li Xingzhen, Ye Qingtong, *et al.* 1993. Division of Tectono-Magmatic Zones and the Distribution of Deposits in the Sanjiang Area[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~246 (in Chinese).
- Möller P, Morteani G and Dulski P. 1984. The origin of the calcites from Pb-Zn veins in the Harz Mountains, Federal Republic of Germany[J]. *Chemical Geology*, 45(1): 91~112.
- Pannalal S J, Symons D T A and Misra K C. 2003. Sweetwater Ba-F-Zn district, eastern Tennessee: a paleomagnetic age for dolomitisation from fluid flow[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 78~79: 235~241.
- Rajabi A, Rastad E and Canet C. 2012. Metallogeny of Cretaceous carbonate-hosted Zn-Pb deposits of Iran: geotectonic setting and data integration for future mineral exploration[J]. *International Geology Review*, 54(14): 1 649~1 672.
- Rajabi A, Rastad E and Canet C. 2013. Metallogeny of Permian-Triassic carbonate-hosted Zn-Pb and F deposits of Iran: A review for future mineral exploration[J]. *Australian Journal of Earth Sciences*, 60(2): 197~216.
- Smith M, Henderson P and Campbell L. 2000. Fractionation of the REE during hydrothermal processes: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(18): 3 141~3 160.
- Song Yucai, Hou Zengqian, Li Zheng, *et al.* 2009. The Chaupacha Pb (-Zn) deposit in Tuotuo river: The production of basin brine in the continent-continent collision[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(21): 186~187 (in Chinese).
- Song Yucai, Hou Zengqian, Yang Tiannan, *et al.* 2011. Sediment-hosted Himalayan base metal deposits in Sanjiang region: Characteristics and genetic types[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(3): 355~380 (in Chinese with English abstract).
- Song Yucai, Hou Zengqian, Yang Tiannan, *et al.* 2013. Mineral prospecting and its related approaches in Duocaima Pb-Zn deposit in Tuotuohe, Qinghai Province[J]. *Mineral Deposits* 32(4): 744~756 (in Chinese with English abstract).
- Spurlin M S, Yin A, Horton B K, *et al.* 2005. Structural evolution of the Yushu-Nangqian region and its relationship to syncollisional igneous activity, east-central Tibet[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 117(9~10): 1 293~1 317.
- Sun S and McDonough W. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes [J]. *Geological Society London Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Tao Yan, Bi Xianwu, Xin Zhonglei, *et al.* 2011. Geology, geochemistry and origin of Lanuoma Pb-Zn-Sn deposit in Changdu area, Tibet[J]. *Mineral Deposits*, 30(4): 599~615 (in Chinese with English abstract).

- Tian Shihong, Yang Zhusen, Hou Zengqian, *et al.* 2009. Rb-Sr and Sm-Nd isochron ages of Dongmohazhua and Mohailaheng Pb-Zn ore deposits in Yushu area, southern Qinghai and their geological implications[J]. *Mineral Deposits*, 28(6): 747~758(in Chinese with English abstract).
- Wang Jiaoheng, Wen Hanjie and Shi Shaohua. 2010. Characteristics and implications of REE, carbon and oxygen isotopes of hydrothermal calcite from the Mercury Metallogenic Belt in Hunan and Guizhou Provinces, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 185~193(in Chinese with English abstract).
- Wang Jinshou, Zheng Youye, Wang Binzhang, *et al.* 2011. Review on study of MVT-type Pb-Zn deposit in southern region of Qinghai[J]. *China Mining Magazine*, 20(12): 68~71(in Chinese with English abstract).
- Wang Shenglong and Guan Bo. 2009. Geological features and prospecting potential of Zhaokalong iron-copper polymetallic deposit, Qinghai Province[J]. *Jilin Geology*, 28(4): 60~63(in Chinese with English abstract).
- Wang Shifeng, Yi Haisheng and Wang Chengshan. 2002. Sediments and structural features of Nangqian Tertiary basin in Eastern of Tibet-Qingzang plateau[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 38(1): 109~114(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaohu, Song Yucui, Hou Zengqian, *et al.* 2011. Characteristics of trace elements and S-Pb isotopes in sphalerites from lead-zinc polymetallic deposits in Fulongchang area, Lanping Basin, western Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 45~59(in Chinese with English abstract).
- Wang Zhaolin. 2009. Study of Multiple Orogeny and Metallogenesis in Yushu Area, Northern Segment of Sanjiang[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1~122(in Chinese with English abstract).
- Wang Zhaolin, Yang Zhiming, Yang Zhusen, *et al.* 2008. Narigongma porphyry molybdenite copper deposit, northern extension of Yulong copper belt: Evidence from the age of Re-Os isotope[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(3): 503~510(in Chinese with English abstract).
- Wood S A. 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 [J]. *Chemical Geology*, 82: 159~186.
- Xue C J, Zeng R, Liu S W, *et al.* 2007. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 31(1~4): 337~359.
- Yang Fuquan, Mao Jingwen, Xu Lingang, *et al.* 2007. REE geochemistry of the Mengku iron deposit, Xinjiang, and its indication for iron mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2443~2456 (in Chinese with English abstract).
- Yang T N, Zhang H R, Liu Y X, *et al.* 2011. Permo-Triassic arc magmatism in central Tibet: Evidence from zircon U-Pb geochronology, Hf isotopes, rare earth elements, and bulk geochemistry[J]. *Chemical Geology*, 284(3~4): 270~282.
- Yang Z M, Hou Z Q, Xu J F, *et al.* 2013. Geology and origin of the post-collisional Narigongma porphyry Cu-Mo deposit, southern Qinghai, Tibet[J]. *Gondwana Research*: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gr.2013.1007.1012>.
- Yin A and Harrison T M. 2000. Geologic evolution of the Himalayan-Tibetan orogen[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 28(1): 211~280.
- Zhang Hongrui. 2010. Deformational Structures and Metallogenetic Model of Sediment-Hosted Pb-Zn Deposits in Northern Segment of the Sanjiang Orogenic Belt, Southwest China[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1~112(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qilong, Xia Chulin, Lu Shiyin, *et al.* 2012. The exploration prospect and geological character of the Zhonggenyong polymetallic deposit in Qinghai Province[J]. *Gansu Science and Technology*, 28(10): 20~22(in Chinese).
- Zhao Zhenhua. 1997. Trace Element Geochemical Principle[M]. Beijing: Science Press, 84~85(in Chinese).
- Zhou Jiangyu, Wang Jianghai, Yin An, *et al.* 2002. Depositional patterns and tectonic setting of early Tertiary basins in the NE margin of the Tibetan plateau[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 20(1): 85~91(in Chinese with English abstract).
- Zhu Li, Zhang Huihua, Wang Jianghai, *et al.* 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ chronology of high-k magmatic rocks in Nangqian basins at the Northern segment of the Jinsha-Red river shear zone (JRRSZ)[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(2): 241~247 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 邓万明, 孙宏娟, 张玉泉. 2001. 囊谦盆地新生代钾质火山岩成因岩石学研究[J]. *地质科学*, 36(3): 304~318.
- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 等. 2000. 海底热液沉积物稀土元素组成

- 及其意义[J]. 地质科技情报, 19 (1): 27~30.
- 侯增谦, 宋玉财, 李 政, 等. 2008. 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, 27 (2): 420~441.
- 李 欢, 奚小双, 吴城明, 等. 2011. 青海玉树赵卡隆铁铜多金属矿床地质特征及成因探讨[J]. 地质与勘探, 47 (3): 380~387.
- 李亚林, 王成善, 伊海生, 等. 2006. 西藏北部新生代大型逆冲推覆构造与唐古拉山的隆起[J]. 地质学报, 80 (8): 1 118~1 130.
- 李玉龙, 夏楚林, 鲁海峰, 等. 2011. 青海莫海拉亨锌铅矿床地质特征及找矿前景分析[J]. 甘肃科技, 27 (1): 35~38.
- 梁 婷, 王登红, 屈文俊, 等. 2008. 广西大厂锡多金属矿床方解石的 REE 地球化学特征[J]. 岩石学报, 23 (10): 2 493~2 503.
- 刘英超, 侯增谦, 杨竹森, 等. 2010. 青海玉树东莫扎抓铅锌矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 26 (6): 1 805~1 819.
- 刘英超, 侯增谦, 于玉帅, 等. 2013a. 西藏昌都地区拉拢拉类 MVT 铅锌矿床矿化特征与成因研究[J]. 岩石学报, 29 (4): 1 407~1 426.
- 刘英超, 杨竹森, 侯增谦, 等. 2009. 青海玉树东莫扎抓铅锌矿床地质特征及碳氢氧同位素地球化学研究[J]. 矿床地质, 28 (6): 770~784.
- 刘英超, 杨竹森, 田世洪, 等. 2013b. 三江中段青海玉树吉龙沉积岩容矿脉状铜矿成矿作用研究[J]. 岩石学报, 29 (11): 3 852~3 870.
- 刘增乾, 李兴振, 叶庆同, 等. 1993. 三江地区构造岩浆带的划分与矿产分布规律[M]. 北京: 地质出版社, 1~246.
- 宋玉财, 侯增谦, 李 政, 等. 2009. 沱沱河茶曲帕查 Pb (-Zn) 矿: 大陆碰撞背景下盆地流体活动的产物[J]. 矿物学报, 29 (z1): 186~187.
- 宋玉财, 侯增谦, 杨天南, 等. 2011. “三江”喜马拉雅期沉积岩容矿贱金属矿床基本特征与成因类型[J]. 岩石矿物学杂志, 30 (3): 355~380.
- 宋玉财, 侯增谦, 杨天南, 等. 2013. 青海沱沱河多才玛特大型 Pb-Zn 矿床——定位预测方法与找矿突破过程[J]. 矿床地质, 32 (4): 744~756.
- 陶 琰, 毕献武, 辛忠雷, 等. 2011. 西藏昌都地区拉诺玛铅锌锡多金属矿床地质地球化学特征及成因分析[J]. 矿床地质, 30 (4): 599~615.
- 田世洪, 杨竹森, 侯增谦, 等. 2009. 玉树地区东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床 Rb-Sr 和 Sm-Nd 等时线年龄及其地质意义[J]. 矿床地质, 28 (6): 747~758.
- 王加昇, 温汉捷, 石少华. 2010. 湘黔汞矿带脉石矿物方解石稀土元素, 碳氧同位素特征及其指示意义[J]. 矿物学报, 30 (2): 185~193.
- 王进寿, 郑有业, 王秉璋, 等. 2011. 青海南部地区 MVT 型 Pb-Zn 矿床研究回顾[J]. 中国矿业, 20 (12): 68~71.
- 王生龙, 管 波. 2009. 青海赵卡隆铁铜多金属矿床地质特征及找矿前景[J]. 吉林地质, 28 (4): 60~63.
- 王世锋, 伊海生, 王成善. 2002. 青藏高原东部囊谦第三纪盆地沉积构造特征[J]. 北京大学学报(自然科学版), 38 (1): 109~114.
- 王晓虎, 宋玉财, 侯增谦, 等. 2011. 滇西兰坪盆地富隆厂一带铅锌多金属矿床中闪锌矿的微量元素、S-Pb 同位素特征及意义[J]. 岩石矿物学杂志, 30 (1): 45~59.
- 王召林. 2009. 三江北段玉树地区复合造山与成矿作用研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 1~122.
- 王召林, 杨志明, 杨竹森, 等. 2008. 纳日贡玛斑岩铜矿床: 玉龙铜矿带的北延——来自辉钼矿 Re-Os 同位素年龄的证据[J]. 岩石学报, 24 (3): 503~510.
- 杨富全, 毛景文, 徐林刚, 等. 2007. 新疆蒙库铁矿床稀土元素地球化学及对铁成矿作用的指示[J]. 岩石学报, 23 (10): 2 443~2 456.
- 张洪瑞. 2010. 三江北段沉积岩容矿铅锌矿床矿区构造变形与控矿模型[D]. 北京: 中国地质科学院, 1~112.
- 张启龙, 夏楚林, 卢世银, 等. 2012. 青海省杂多县众根涌铜多金属矿成矿地质特征及找矿前景浅析[J]. 甘肃科技, 28 (10): 20~22.
- 赵振华. 1997. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 84~85.
- 周江羽, 王江海, 尹安, 等. 2002. 青藏东北缘早第三纪盆地充填的沉积型式及构造背景——以囊谦和下拉秀盆地为例[J]. 沉积学报, 20 (1): 85~91.
- 朱 丽, 张会化, 王江海, 等. 2006. 金沙江-红河构造带北段囊谦盆地新生代高钾岩石 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代学研究[J]. 大地构造与成矿学, 30 (2): 241~247.