

滇西河西锶矿床的陆相热水沉积成因

——天青石矿物化学和 Sr-S 同位素证据

邓邹斌^{1,2,3}, 薛传东^{1,2}, 王 维^{1,2}, 张佳慧^{1,2}, 邓 杨^{1,2}, 李政桥^{1,2}

(1. 昆明理工大学 地球科学系, 云南 昆明 650093; 2. 兰坪金顶铅锌矿盆地-油气流体成矿云南省野外科学观测研究站, 云南 兰坪 671400; 3. 四川省矿产资源勘查集团有限责任公司, 四川 成都 610051)

摘 要: 滇西河西大型锶矿床产于青藏高原东南缘兰坪中-新生代盆地北部, 矿体主要赋存于上三叠统三合洞组碳酸盐岩中, 且中新统金顶群含石膏砂泥质岩石中也多有产出, 受成矿期近 S-N 向逆断层和近 E-W 向走滑断层控制。本文通过天青石岩相学观察和矿物化学分析, 将热液期天青石分为 Cls1、Cls2 和 Cls3 三个世代, Cls1 主要为他形粒状结构, Cls2 和 Cls3 为自形柱状或板条状结构。其中, Cls2 以发育 Sr-Ba 固溶体震荡环带为特点, 指示矿石沉淀经历了快速到缓慢的结晶转换过程。Sr-S 同位素示踪结果显示, 天青石具有较均一的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值(0.707 695~0.707 792, 均值为 0.707 740), 与区域三合洞组灰岩及晚三叠世海水的 Sr 同位素组成一致; 天青石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(17.26‰~17.49‰, 均值为 17.36‰)略高于金顶群石膏岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(12.5‰~15.0‰)。分析认为, 富 Sr 流体的形成可能与三合洞组灰岩受重力压实及深部热源导致的高压脱水作用有关, 这些含矿热液早期聚集在三合洞组有利的构造圈闭空间内。在印度-欧亚大陆碰撞导致的构造应力变化和深部热源驱动下, 含矿热液沿深切盆地基底的近 S-N 向逆冲构造上升运移, 最后在浅表部与金顶群沉积期的氧化性湖相盆地卤水发生混合, 导致三合洞组热液充填交代和金顶群热水沉积成矿作用近于同步发生。因此, 河西锶矿床是一类兼具陆相热水沉积成矿特点的后生热液充填型矿床。

关键词: 天青石; 矿物化学; Sr-S 同位素; 后生热液充填型矿床; 陆相热水沉积成因; 河西锶矿床; 兰坪盆地

中图分类号: P611; P616

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)06-1411-20

Continental hydrothermal sedimentary origin of the Hexi strontium deposit in western Yunnan Province, SW China: Evidence from elemental and Sr-S isotopic compositions of celestines

DENG Zou-bin^{1,2,3}, XUE Chuan-dong^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, ZHANG Jia-hui^{1,2}, DENG Yang^{1,2} and
LI Zheng-qiao^{1,2}

(1. Department of Earth Sciences, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Observation and Research Station of Basinal Brine and Petroliferous Fluid Coupling and Metallogeny at the Jinding Zinc-Lead Deposit in Lanping, Yunnan, Lanping 671400, China; 3. Sichuan Mineral Resources Exploration Group Co., Ltd., Chengdu 610051, China)

Abstract: The Hexi large strontium deposit in western Yunnan Province is located in the northern part of the Mesozoic Lanping Basin, southeast margin of the Qinghai-Tibet Plateau. The ore bodies mainly occur in the carbonate rocks of the Upper Triassic Sanhedong Formation, and are also abundant in the gypsum-bearing sand-mudstones of the Miocene Jinding Group. They are controlled by the near S-N-extending reverse fault and the near E-W-exten-

收稿日期: 2024-06-21; 接受日期: 2024-10-30; 编辑: 尹淑萍

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究(2021QZKK0301); 国家自然科学基金项目(421630077, 41373049); 云南省新一轮找矿战略行动计划项目(Y202405)

作者简介: 邓邹斌(1996-), 男, 硕士研究生, 矿产勘查方向, E-mail: 244268786@qq.com; 通讯作者: 薛传东(1971-), 男, 教授, 从事矿床地质及区域成矿学的教学与研究, E-mail: xuechuandong@kust.edu.cn。

ding strike-slip fault during the metallogenic stage. After the petrography observation and mineral chemical compositions analysis, the hydrothermal celestine can be divided into three generations of Cls1, Cls2 and Cls3, respectively. Cls1 mainly has an heteromorphic granular structure, while Cls2 and Cls3 exhibit an idiomorphic columnar or lamellar structure, and Cls2 is characterized by Sr-Ba solid solution oscillating rings, revealing that the ore precipitation had undergone a rapid to slow crystallization process. The Sr and S isotopic tracing results show that the celestine has an uniform $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of 0.707 695~0.707 792, with an average value of 0.707 740, which is consistent with the Sr isotopic compositions of adjacent Sanhedong Formation limestones and the Late Triassic seawaters. The $\delta^{34}\text{S}$ value of celestine (17.26‰~17.49‰, with an average value of 17.36‰) is slightly higher than that of the Jinding Group gypsum (12.5‰~15.0‰). This indicates that the formation of Sr-rich fluid may be related to the high-pressure dehydration of the Sanhedong Formation limestone caused by gravity compaction and deep source heat flow, and the ore-bearing hydrothermal fluid concentrated at the favorable structural traps in the Sanhedong Formation during the early stage. Influenced by the regional tectonic stress changes and deep heat effect driven by the India-Eurasia collision process, these ore-bearing hydrothermal fluid migrated upward along the near S-N-extending reverse structure and mixed with the oxidizing lacustrine basin brine of the Jinding Group at the shallow surface. The hydrothermal sedimentary-type mineralization of the Jinding Group and hydrothermal filling metasomatism-type mineralization of the Sanhedong Formation simultaneously occurred. Hence, the Hexi strontium deposit is an epigenetic hydrothermal filling-type deposit with a continental hydrothermal sedimentary origin in nature.

Key words: celestine; mineral chemistry; Sr-S isotope; epigenetic hydrothermal filling-type deposit; continental hydrothermal sedimentary origin; Hexi strontium deposit; Lanping Basin

Funds support: The Second Tibetan Plateau Scientific Expedition and Research Program (2021QZKK0301); National Natural Science Foundation of China (421630077, 41373049); New Phase Plan of Resource Prospecting Strategic Project of Yunnan Province (Y202405)

锶是自然界中广泛分布的一种碱土金属族大离子亲石元素,目前已被中国、美国和欧盟等多个国家或地区组织列为了关键矿产资源(徐桂芬等, 2020)。迄今为止,全球已发现的锶矿床主要有沉积-成岩交代型和岩浆(火山)热液型,而具有经济效益的特大型-大型矿床均属前者(黄钢等, 2021)。来自国内外学者的调查发现,大部分锶矿体(脉)总是产出滨海/湖相碳酸盐岩与石膏岩的过渡层位,仅少量赋存于邻近膏岩层的碎屑岩或火山岩地层中,大多兼具海/湖水同生蒸发沉积和热液充填交代成矿特征(Hanor, 2004; Breesch and Stemmerik, 2009; Veigas *et al.*, 2015; Pourkaseb *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2022)。因此,在富硫酸盐沉积(如膏岩层)的环境中,富 Sr 外来流体的加入是形成大型锶矿床的关键因素,如沿断裂运移排泄的富 Sr 盆地流体与石膏发生交代作用,或与浓缩海/湖水发生混合而沉淀成矿(Fontes and Matray, 1993; Palmer *et al.*, 2004; Lowenstein and Risacher, 2009; García-Aguilar

et al., 2014; Musgrove, 2021; Zou *et al.*, 2022)。

在青藏高原东南缘的兰坪中-新生代盆地内,发育有金顶白草坪、河西大三界等大型锶矿床,锶矿体主要赋存于上三叠统三合洞组碳酸盐岩(T_3s)与一套含石膏弱固结砂泥质岩建造中。目前,关于该类矿床的成矿物质源区仍有分歧,最可能的源区被认为是上三叠统三合洞组和古新统云龙组(E_1y)(李以科等, 2012; 胡古月等, 2013; 王晓虎等, 2016; 黄钢, 2022)。我们通过详细的地质调查,并结合最新的区域沉积-构造解析资料(Liang *et al.*, 2022; 信迪等, 2022; 薛力鹏等, 2022),提出区内与锶成矿密切相关的含石膏弱固结砂泥质岩建造与王宇等(2022)所厘定的中新统金顶群(N_1J)相一致。在河西地区,这套富含石膏的砂泥质岩总体表现出高硫、钙、镁和铅锌的元素组合异常,普遍发育(硬)石膏、天青石和钙华等热水沉积物,且现今局部地方仍有热泉断续流出(云南南方地勘工程总公司, 2008^①)。因此,金顶群这样一个富含热水沉积物的

① 云南南方地勘工程总公司. 2008. 云南省兰坪县河西锶矿区资源储量核实报告.

含膏岩地层是否可以作为盆地内锑矿的有效物源区,还需要进一步的验证。

本文基于系统的区域和矿区地质调查,利用天青石矿物化学与 S-Sr 同位素示踪手段,探究河西锑矿床的成矿物质来源及成因机制,以期为深入理解大陆碰撞作用下陆内盆地热水沉积成矿作用和锑矿找矿勘查提供新依据。

1 地质背景

1.1 区域地质

滇西兰坪中-新生代盆地位于青藏高原东南缘三江造山带中南段(图 1a),受特提斯洋从晚古生代到中生代的多期开合和新生代印度-欧亚大陆碰撞作用的影响,历经了复杂的构造演化历程。古特提斯洋阶段,盆地边缘发育了二叠-三叠纪弧岩浆岩(杨天南等, 2019),随后在中-晚三叠世形成了代表古特提斯洋残余的裂谷盆地和前陆盆地,沉积了浅海相碳酸盐岩及海陆交互相碎屑岩组合,并构成新生代盆地的重要基底岩石(梁明娟, 2016)。晚三叠世古特提斯洋的最终闭合使区域构造环境转变为挤压性质的拗陷盆地,并陆续沉积了陆相红层建造(图 1b)。新生代的构造活动始于 60~50 Ma 的印度-欧亚大陆碰撞过程(Hou *et al.*, 2007),其构造变形主要表现为陆内弥散状挤压变形与刚性块体旋转而成的边部压扭性剪切变形带(史鹏亮等, 2015);同时,区域构造环境转换使兰坪地区演化为第三纪周缘前陆盆地,以红色浅湖相沉积物为主并发育蒸发岩(Wang *et al.*, 2021; 王宇等, 2022)。此外,盆地边缘及内部局部发育始新世末-渐新世富碱岩浆侵入及喷发活动(杜斌等, 2018; 沈阳等, 2019)。

在兰坪盆地北部的河西地区,已发现有区五铜-银、大三界铜-铅-锌-银及河西、河东和刺角锑-石膏-铜-铅-锌-银等多个规模不等的多金属与非金属盐类矿床(图 1c)。结合前期完成的区域调查(Liang *et al.*, 2022; 王宇等, 2022; 信迪等, 2022; 薛力鹏等, 2022)与本次补充调查,河西地区金顶群多不整合上覆于古新统云龙-果郎组(E_{1y-g})及更老红层之上,局部不整合上覆于三合洞组碳酸盐岩之上,主要沿近 S-N 走向的逆冲断层前锋带处断续出露。同时发现,石膏矿(化)体主要发育于金顶群内,

铜-银-铅-锌多金属矿(化)体集中发育于三合洞组灰岩中,而锑矿(化)体则在三合洞组和与其呈逆断层接触的金顶群中均有发育。

1.2 矿床地质特征

河西锑矿床现已累计探明天青石矿石资源量 50 万 t 以上,天青石平均品位 56%,属优质大型天青石矿床(云南南方地勘工程总公司, 2008^①)。矿区出露地层自下而上依次为:三合洞组二段一层(T_3s^{2-1})为浅灰色中-厚层状含燧石结核细晶灰岩夹薄层状钙质泥岩,灰岩中多发育热液方解石脉及团块(图 2a),近矿端灰岩常伴有强烈的褪色蚀变现象(图 2b);三合洞组二段二层(T_3s^{2-2})为深灰色富含有机质和 H_2S 的薄-中厚层状纹层灰岩,受构造和后期热液活动的影响,该层岩石多以角砾状产出并被大量富含天青石的碳酸盐脉胶结,是区内主要的天青石含矿层位;古新统云龙-果郎组(E_{1y-g})为紫红色中-厚层状泥质粉砂岩夹薄层状细砂岩;中新统金顶群(N_1j)为一套紫红色富含(硬)石膏、天青石和钙华的弱固结砂泥质岩(图 2c~2f),局部夹有三合洞组灰岩岩块及角砾。

由于河西锑矿区地势较陡且岩层破碎,多年前大量的民采矿洞使山体严重垮塌并发育较大规模的滑坡体,现今地表覆盖较为严重。结合本次地表调查和早期勘查资料(云南南方地勘工程总公司, 2008^①)分析,该矿床的控矿构造主要为近 S-N 向逆断层和同期近 E-W 向走滑断层,逆断层下盘为金顶群砂泥质岩,上盘为三合洞组灰岩(图 2c、3a)。其中,近 S-N 向逆断层为成矿期的控矿断层,其深切盆地基底三叠纪地层,为沟通含矿热卤水向上运移的重要通道。以往钻孔和探槽工程揭露,三合洞组与金顶群的断层接触带上发育有 2.5~3 m 宽的断层破碎带,破碎带内可见大量呈棱角状和次棱角状的灰岩角砾,主要由钙质砂泥质胶结,断续见强烈的天青石及石膏矿化,且断层附近常有热泉流出并发育不规则条带状分布的含天青石钙华(云南南方地勘工程总公司, 2008^①)。锑矿体主要发育于邻近断层的三合洞组构造裂隙和金顶群砂泥质岩中(图 3b),其中三合洞组二段纹层灰岩中发育似层状、透镜状和(网)脉状矿体,具有热液充填成矿的特点,矿化连续且延伸较为稳定;金顶群砂泥质岩中锑矿(化)体以囊状和不规则透镜状矿体为主,或以小规模条带状

① 云南南方地勘工程总公司, 2008. 云南省兰坪县河西锑矿区资源储量核实报告。

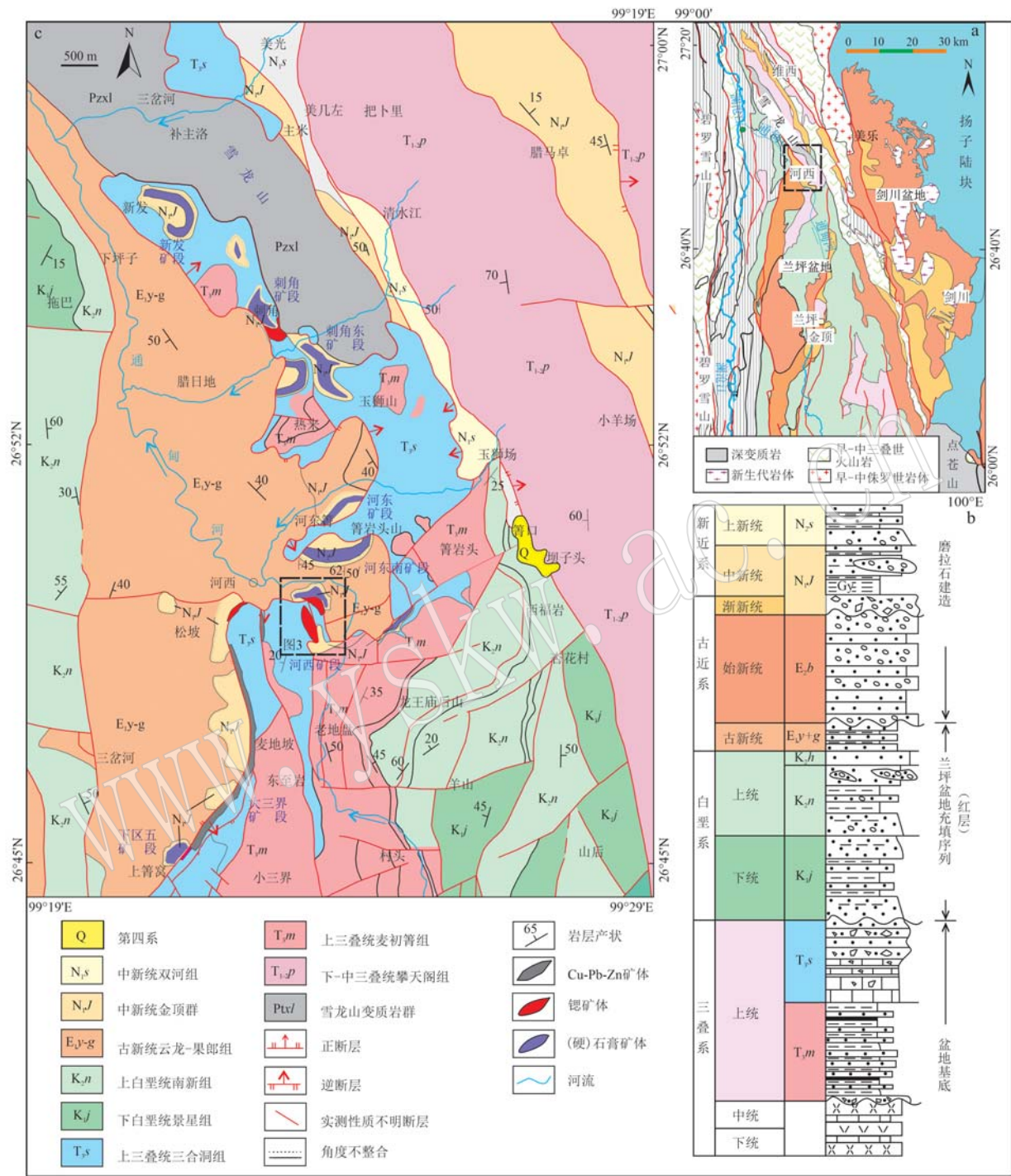


图 1 兰坪盆地区域地质简图(a, 据云南省地矿局, 1974^①, 1984^②修改)、地层柱状图(b)和河西锶矿区地质图(c, 据云南省地质调查院第三地质调查所, 2003^③修改)

Fig. 1 Regional geological map (a is modified after the Yunnan Provincial Bureau of Geology and Mineral Resources, 1974^①, 1984^②), stratigraphic column of the Lanping Basin (b), and regional geological map of the Hexi strontium ore field (c is modified after the Third Geological Survey Institute of Yunnan Geological Survey, 2003^③)

① 云南省地矿局. 1974. 兰坪幅 1:20 万区域地质图.
② 云南省地矿局. 1984. 维西幅 1:20 万区域地质图.
③ 云南省地质调查院第三地质调查所. 2003. 云南兰坪白秧坪铜银铅锌钴矿化集中区 1:5 万区域地质矿产图.



图2 河西锶矿区典型露头

Fig. 2 Typical outcrops of the Hexi strontium ore field

a—灰岩中的热液方解石脉; b—灰岩的褪色蚀变; c—逆断层上盘为三合洞组,下盘为金顶群; d—钙华层,底部为含三合洞组灰岩角砾的弱固结砂泥质岩; e—金顶群砂泥质岩中的膏泥质岩层; f—金顶群砂泥质岩中的硬石膏透镜体

a—hydrothermal calcite veins in the limestone; b—fading alteration in limestone; c—the hanging Sanhedong Formation limestones of the reverse fault, and the footwall rock of the Jinding Group; d—travertine, the bottom is weakly consolidated sandy mudstone containing the Sanhedong Formation limestone breccias; e—paste muddy stone interbedded with the sandy mudstone of the Jinding Group; f—anhydrite lens hosting in sandy mudstone of the Jinding Group

产于钙华层中,大多混杂有滑塌成因的三合洞组灰岩岩块和灰岩角砾,具有热水沉积成矿的特点,矿化连续性和稳定性较差。

矿石矿物主要为天青石及少量菱锶矿、石膏/硬石膏、方铅矿和闪锌矿,脉石矿物有方解石、重晶石等,表现为典型的低温热液矿物组合。矿石构造主要有致密块状构造(图4a)、角砾状构造(图4b)和稠密浸染状构造(图4c)。其中,热液成矿期主要沉淀块状矿石,该类矿石发育有 Cls1、Cls2 和 Cls3 三个世代的天青石。Cls1 为他形粒状晶,矿物颗粒较小,具有快速结晶的特点(图4d); Cls2 和 Cls3 为自形板状或柱状晶(图4e),背散射电子图像(BSE)中可见 Cls2 发育有明暗域交替的震荡生长环带,Cls3 主要沿 Cls2 的边部生长,局部横切 Cls2 并破坏了 Cls2 的生长环带(图4h)。角砾状矿石主要为富含天青石的碳酸盐脉胶结三合洞组二段纹层状灰岩质角砾,角砾大小不一,以棱角状为主,热液脉中可见具叶片状结构的 Cls1 垂直脉壁生长(图4f)。此外,成矿期部分方解石和方铅矿早于 Cls1,呈现出交代残余结构(图4g),而少量 Cls2 和 Cls3 又被方铅矿交代(图

4h),表明铅锌硫化物在热液成矿期早晚阶段均有少量沉淀(图5)。稠密浸染状矿石主要为金顶群局部产出的含天青石砂泥质岩与砾岩,砾岩中含大量经溶蚀作用后的浅白色天青石砾和三合洞组灰岩砾,胶结物中见大量的石英、泥晶方解石和细粒状天青石,岩石裂隙被石膏细脉充填(图4i)。

2 样品及测试

本文系统采集了河西锶矿区的块状矿石,以及相邻的大三界、河东、刺角矿床的灰岩和石膏样品(表1)。在显微镜观察基础上,针对不同世代天青石进行电子探针主量元素分析和元素微区扫描,并对块状矿石中的天青石单矿物进行了 Sr、S 同位素分析。Sr 同位素测试在武汉上谱分析科技有限责任公司完成。采用酸溶法,经离子交换树脂分离后测定 Sr 含量和 Sr 同位素比值, Sr 同位素比值质谱测试采用德国 Thermo Fisher Scientific 公司的 MC-ICP-MS (NeptunePlus) 进行分析,BCR-2(玄武岩)和 RGM-2(流纹岩)(USGS)被选择作为流程监控标样, Sr 同位

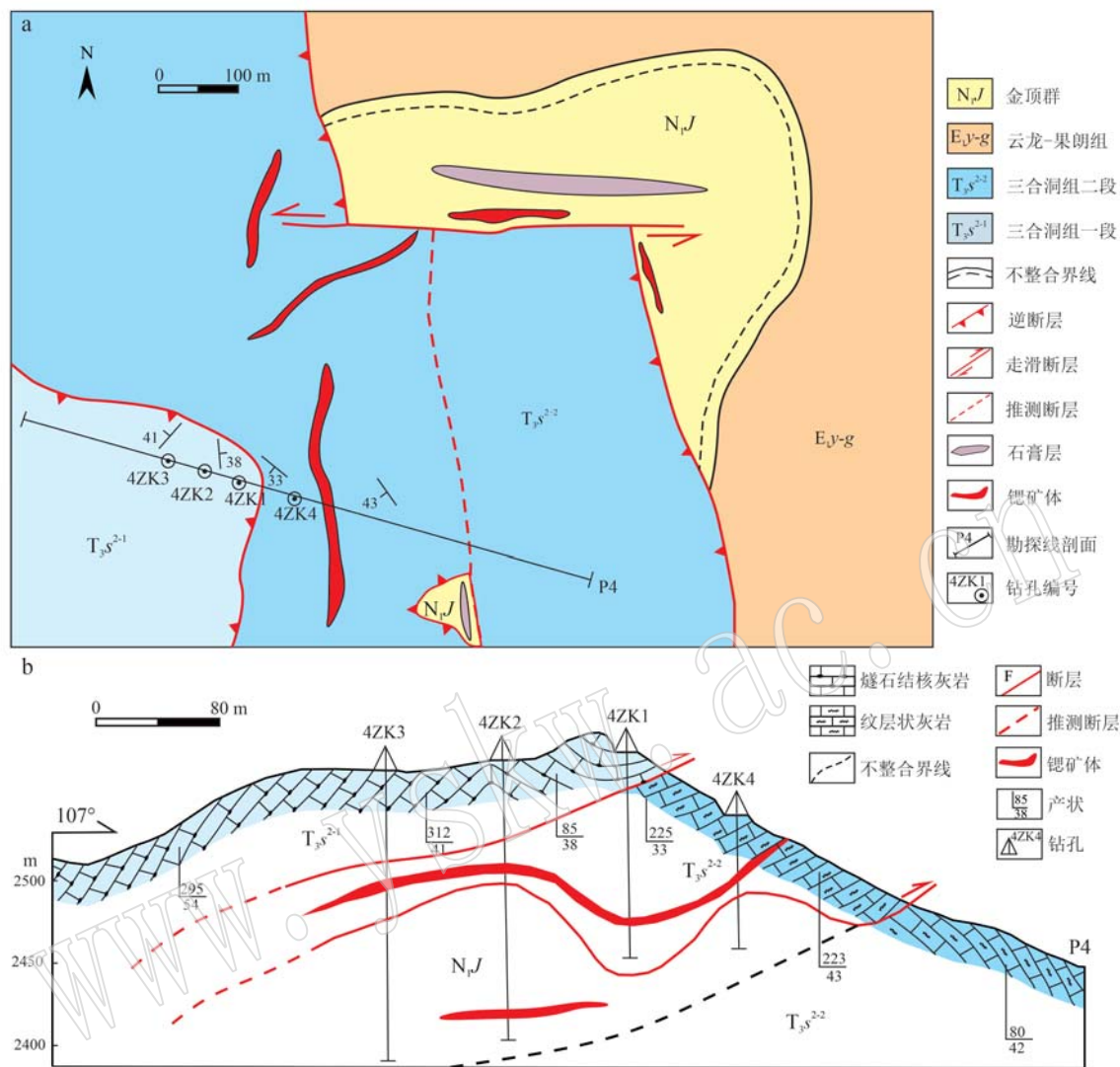


图 3 河西锶矿区地质图(a)及 P4 勘探线剖面图(b, 据云南南方地勘工程总公司, 2008^①修改)
Fig. 3 Geological map of the Hexi strontium ore field (a) and section map of the P4 exploration line (b is modified after the Yunnan Southern Geological Prospecting Engineering Corporation, 2008^①)

素的仪器质量分馏采用内标指数法则校正,分析准确度和精密度满足高精度的 Sr 同位素分析,测试误差(2σ)小于 0.02‰。

天青石的 S 同位素测试在北京地时科技有限公司完成,仪器设备为美国热电公司的 253plus、Flash EA 元素分析仪和 Conflo IV 多用途接口。以 IAEA-SO-5 (0.49‰)、IAEA-SO-6 (-34.05‰)、NBS127 (21.12‰) 为标样校正,测试误差小于 0.2‰。

电子探针主量元素分析、BSE 图像及元素扫描在武汉上谱分析科技有限责任公司完成,仪器型号

为日本电子 (JEOL) JXA-8230,测试条件为:电流 5×10^{-9} A、电压 15 kV、束斑 5 μ m,数据校正采用日本电子 (JEOL) 的 ZAF 校正方法进行修正,测试误差 (2σ) 小于 0.02‰。

3 分析结果

3.1 天青石化学组成

48 个点位的天青石 EMPA 测试数据 (表 2) 显示, BaO 在不同世代天青石中的含量大致在 0~5%

① 云南南方地勘工程总公司. 2008. 云南省兰坪县河西锶矿区资源储量核实报告.

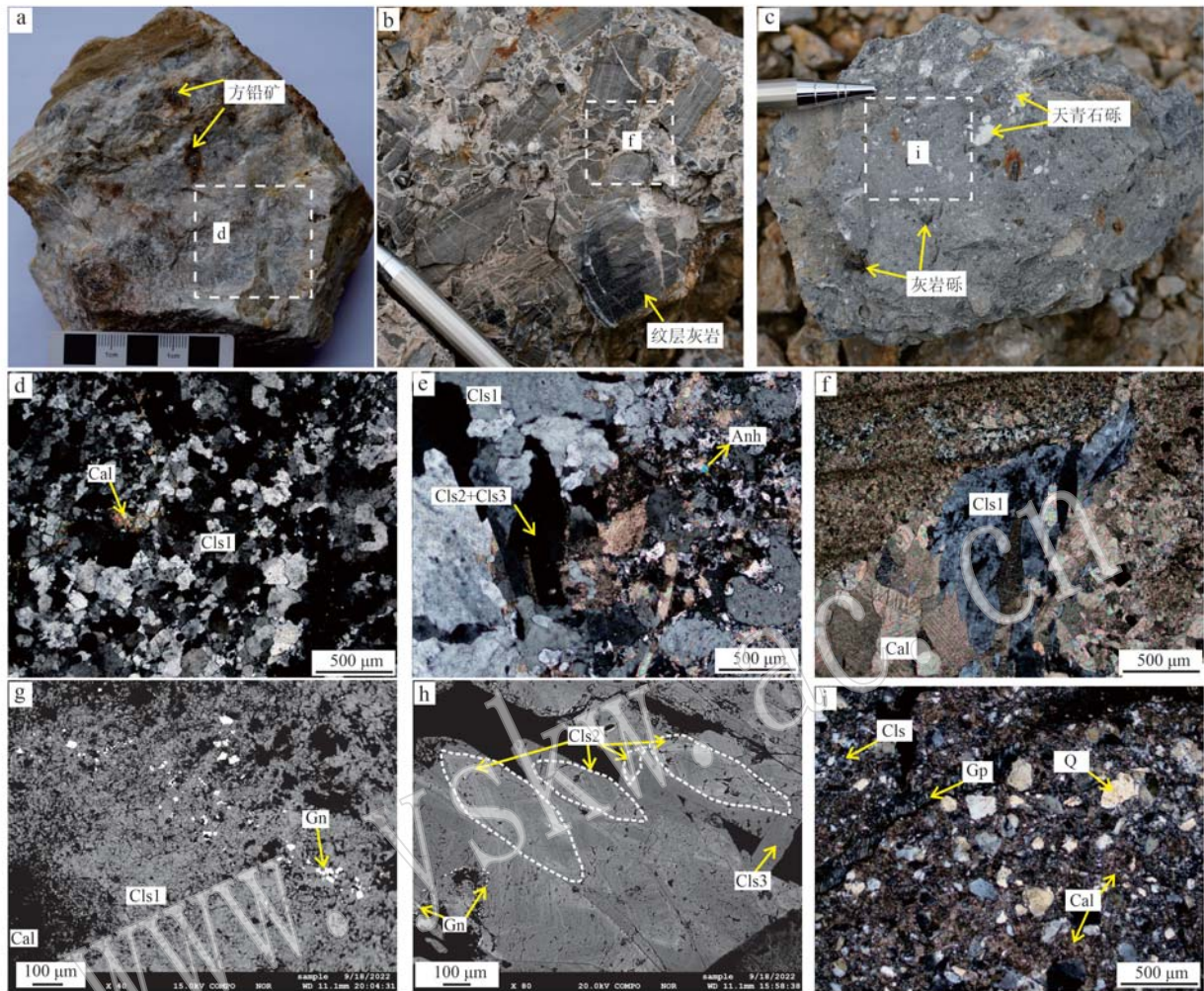


图 4 河西锶矿床典型矿石组构特征

Fig. 4 Typical ore fabrics from the Hexi strontium deposit

a—块状锶矿石；b—含天青石碳酸盐脉胶结纹层灰岩角砾；c—金顶群砾岩，含浅白色天青石砾和三合洞组灰岩砾；d—他形粒状结构 Cls1；e—Cls1 边部发育 Cls2 和 Cls3，早期方解石呈交代残余结构；f—含天青石碳酸盐脉胶结纹层灰岩，发育叶片状结构 Cls1；g—块状矿石中的 Cls1 和 Gn，后者呈交代残余结构（BSE）；h—Cls3 沿 Cls2 边部生长或切穿 Cls2，被后期 Gn 交代（BSE）；i—砾岩胶结物中的泥晶方解石、细粒状天青石和陆源碎屑，裂隙中发育石膏脉；Cal—方解石；Cls—天青石；Gn—方铅矿；Gp—石膏；Q—石英

a—massive strontium ore；b—celestine carbonate vein cemented laminated limestone breccia；c—conglomerate rock of the Jinding Group, containing light white celestine and Sanhedong Formation limestone gravel；d—Cls1 with allotriomorphic granular texture；e—Cls2 and Cls3 precipitate along the edges of Cls1, and the early calcite showed metasomatic residual structure；f—celestine-hosting carbonate veins cemented laminaceous limestone with bladed structure Cls1；g—massive ore hosting Cls1 and Gn, and the later shows metasomatic residual structure (BSE)；h—Cls3 grows along the edge of Cls2 or cuts through Cls2, and is replaced by later Gn (BSE)；i—micrite calcite, fine granular celestine and terrigenous debris in conglomerate cement, gypsum veins occur in fissure；Cal—calcite；Cls—celestine；Gn—galena；Gp—gypsum；Q—quartz

期次/阶段 矿物	成矿前	热液成矿期		表生期
		早阶段	晚阶段	
Cls1		—		
Cls2			—	
Cls3			—	
方铅矿			—	
闪锌矿		—		
方解石	—	—	—	—
菱锶矿				—

图 5 河西锶矿床矿物共生顺序

Fig. 5 Mineral paragenesis of the Hexi strontium deposit

之间变化,而 SrO 的含量集中在 51.16%~56.46%,表现为天青石中 Ba 含量升高则 Sr 含量相对降低(图 6)。通过计算天青石中 Sr 和 Ba 的相对含量得到了不同世代天青石的固溶体分子式,进一步的统计分析表明,三个世代天青石具有显著不同的 BaO 和 SrO 含量分布范围: Cls1, $(\text{Sr}_{0.99-1}\text{Ba}_{0-0.01})\text{SO}_4$; Cls2, $(\text{Sr}_{0.915-0.991}\text{Ba}_{0.038-0.085})\text{SO}_4$; Cls3, $(\text{Sr}_{0.962-0.991}\text{Ba}_{0.009-0.038})\text{SO}_4$ 。其中, Cls1 显示出最低的 BaO 含量, BaO 为 0.003%~0.88%,平均为 0.23%;而 Cls2 的 BaO 含量最高, BaO 为 0.80%

表 1 样品采集及测试项目
Table 1 Sample collection and tested items

样品编号	岩性	测试项目	层位	采样地点
21HX43-6	天青石	Sr 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX48-3	天青石	Sr、S 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX48-4	天青石	Sr、S 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX48-6-3	天青石	Sr、S 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX48-7	天青石	Sr、S 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX43-10	天青石	Sr 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX43-3	天青石	Sr 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX40-3	灰岩	Sr 同位素	T ₃ s	大三界
21PHX2-3	灰岩	Sr 同位素	T ₃ s	大三界
21PHX1-1	灰岩	Sr 同位素	T ₃ s	大三界
21PHX3-16	石膏岩	Sr 同位素	N ₁ J	河东石膏矿区
21PHX3-2	石膏岩	Sr 同位素	N ₁ J	河东石膏矿区
21HX62-2	石膏岩	Sr 同位素	N ₁ J	刺角石膏矿区
21HX43-8	灰岩	Sr 同位素	T ₃ s	河西锇矿区
21HX58-1	灰岩	Sr 同位素	T ₃ s	刺角石膏矿区
21HX58-5	灰岩	Sr 同位素	T ₃ s	刺角石膏矿区
21HX43-11-1	天青石	电子探针主量元素	T ₃ s	河西锇矿区
22HX6-10-13	天青石	电子探针主量元素	T ₃ s	河西锇矿区
22HX6-9-6	天青石	电子探针主量元素	T ₃ s	河西锇矿区
22HX6-9-5	天青石	电子探针主量元素	T ₃ s	河西锇矿区
22HX6-9-4	天青石	电子探针主量元素	T ₃ s	河西锇矿区
22HX43-11-2	天青石	电子探针主量元素	T ₃ s	河西锇矿区

~4.37%, 平均为 2.84%; Cls3 的 BaO 为 0.10% ~ 2.43%, 平均为 0.99%。同时, Cls1 和 Cls3 具有显著高于 Cls2 的 SrO 含量, Cls1 的 SrO 平均为 55.61%, Cls2 的 SrO 平均为 52.80%, Cls3 的 SrO 平均为 55.25%。这三个世代天青石中, CaO、TiO₂、K₂O、FeO、MgO 含量均较低, 且未显示出明显的相关关系。

3.2 Sr 及 S 同位素组成

选取河西锇矿区以及邻近的刺角、河东等地的 7 件天青石样品、6 件灰岩样品和 3 件石膏样品进行了 Sr 同位素测试, 分析结果见表 3。天青石的 Sr 同位素比值范围较窄 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707\,695 \sim 0.707\,792$, 平均值 0.707 740)。灰岩的 Sr 同位素组成为 0.707 765 ~ 0.708 181, 平均为 0.708 039。石膏的 Sr 同位素组成为 0.707 697 ~ 0.707 925, 平均为 0.707 797。

河西锇矿区的 4 件天青石硫同位素测试结果 (表 4) 显示出较为均一的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (17.26‰ ~ 17.49‰), 平均值为 17.36‰, 富集重硫的特征显著。

4 讨论

4.1 Sr 的来源

由于天青石中的 Sr 是主量元素且 Rb 的含量相

对极低, ^{87}Rb 放射性衰变为 ^{87}Sr 对天青石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的影响极小, 所以通常利用天青石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成特征追溯其成矿物源 (Kesler and Jones, 1981; Hanor, 2004; Veigas *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2022)。在兰坪盆地, 已有学者利用天青石 Sr 同位素对金顶和河西地区的锇矿床做过物源示踪研究, 如胡古月等 (2013) 认为金顶矿区的 Sr 主要来源于三合洞组并存在碎屑岩地层中放射性 Sr 的加入, 王晓虎等 (2016) 认为河西及相邻燕子洞矿区的 Sr 主要来源于盆地地层和基底, 黄钢 (2022) 则认为金顶矿区的 Sr 主要来源于盆地新生代地层中封存的建造水。本次综合实测数据和区域内前人已发表的兰坪盆地各地层 Sr 同位素数据 (胡古月等, 2013; 王晓虎等, 2016; 张治波, 2018; 朱志军等, 2018; 王文锋, 2019; 黄钢, 2022; 表 3), 绘制了代表盆地地层序列的 Sr 同位素箱型图 (图 7)。通过对比发现, 河西锇矿区与金顶铅锌矿区的天青石存在相似的 Sr 同位素组成端员, 但金顶矿区天青石明显存在一个更富放射性 Sr 的端员, 指示其可能存在不同成因的天青石, 其原因有待进一步的研究。

同时发现, 河西锇矿区天青石与金顶群石膏、三合洞组灰岩及晚三叠世海水 (Veizer *et al.*, 1999) 具有相似的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成端员, 而与盆地内其他的碎屑岩及火山岩地层差异较大。已有研究认为, 金顶群是印度-欧亚大陆碰撞背景下, 由近 E-W 向挤压构造控制的中新世周缘前陆盆地沉积 (Liang *et al.*, 2022; 王宇等, 2022; 信迪等, 2022), 同期构造活动诱发了三合洞组古油气藏排泄至金顶群沉积期的氧化性咸水湖中, 大量 H₂S 被氧化而与盐湖卤水结合形成石膏/硬石膏 (来瑞娟, 2017)。本次研究还发现, 金顶群局部夹有大量滑塌堆积的三合洞组灰岩岩块, 且含石膏的砂泥质岩中存在大量来自三合洞组的灰岩砾和天青石砾, 这些砾石在金顶群中普遍被溶蚀交代。以上现象表明, 金顶群石膏及部分含石膏砂泥质沉积物中可能混入了大量来自三合洞组的 Sr, 并由此导致石膏的 Sr 同位素组成受三合洞组来源的影响较大, 而与其具有相似的 Sr 同位素组成。

基于盆地尺度的 Sr 同位素示踪表明, 该矿床中巨量 Sr 的来源与三合洞组灰岩存在密切关联。事实上, 海相碳酸盐岩沉积常被认为是最重要的 Sr 储层, 因为在海相沉积的早期阶段, 大量 Sr²⁺ 主要以类质同象的形式进入文石、白云石和方解石等矿物晶

表 2 河西锶矿床天青石电子探针主量元素分析结果

Table 2 Major elemental compositions analysis results of celestines using electron probe in the Hexi strontium deposit

天青石	样品号/点位	BaO	SO ₃	SrO	CaO	K ₂ O	MgO	CuO	PbO	Total	(Sr, Ba)SO ₄ 固溶体分子式
Cls1	21HX43-11-1-Q1-1	0.10	44.18	56.21	0.24	0.01	0	0.01	0.15	100.896	(Sr _{0.998} Ba _{0.002})SO ₄
Cls1	21HX43-11-1-Q1-2	0.54	44.43	55.79	0.08	-	0.01	0.06	0.02	100.941	(Sr _{0.990} Ba _{0.010})SO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q1-1	0.10	44.30	56.17	0.03	0.01	-	0.03	0.14	100.774	(Sr _{0.998} Ba _{0.002})SO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q1-2	0.21	43.95	55.80	0.10	0.02	-	0.09	-	100.169	(Sr _{0.996} Ba _{0.004})SO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q2-1	0.10	43.49	54.94	0.16	0.01	-	0.06	0.55	99.302	(Sr _{0.998} Ba _{0.002})SO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q2-2	0.18	44.60	56.18	0.07	0.01	-	-	-	101.041	(Sr _{0.997} Ba _{0.003})SO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q3-1	0.34	43.75	55.61	-	-	-	0.02	-	99.722	(Sr _{0.994} Ba _{0.006})SO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q3-2	-	44.43	55.51	0.03	-	-	0.05	0.05	100.068	SrSO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q4-1	-	44.09	55.53	0.03	0.01	-	-	0.19	99.844	SrSO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q5-1	-	43.98	55.27	0.23	-	-	0.01	0.59	100.071	SrSO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q6-1	-	44.17	55.00	0.09	0.03	-	0.09	-	99.372	SrSO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q6-2	-	44.81	55.85	0.08	0.01	-	0.08	0.09	100.930	SrSO ₄
Cls1	22HX6-10-13-Q7-1	0.24	44.05	55.38	0.05	-	-	-	0.17	99.897	(Sr _{0.995} Ba _{0.005})SO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q1-1	0.21	43.88	56.30	0.04	0.02	-	0.15	-	100.590	(Sr _{0.996} Ba _{0.004})SO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q1-2	0.11	44.12	56.12	0.05	-	-	0.07	0.14	100.615	(Sr _{0.998} Ba _{0.002})SO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q2-1	-	44.39	56.30	0.13	0.03	0.02	0.01	0.01	100.885	SrSO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q2-2	0.17	44.31	55.45	-	0.04	-	-	-	99.964	(Sr _{0.997} Ba _{0.003})SO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q3-1	0.13	43.63	55.95	0.16	0.02	0.01	0.09	-	99.996	(Sr _{0.997} Ba _{0.003})SO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q4-1	0.02	43.94	55.25	0.13	0.02	-	-	-	99.360	SrSO ₄
Cls1	22HX6-9-6-Q5-1	0.14	42.76	56.04	0.07	-	-	-	0.02	99.016	(Sr _{0.997} Ba _{0.003})SO ₄
Cls1	22HX6-9-5-Q1-1	0.04	44.17	56.02	0.17	-	-	-	-	100.403	(Sr _{0.999} Ba _{0.001})SO ₄
Cls1	22HX6-9-5-Q2-1	0.69	44.83	55.12	-	0.02	-	0.01	-	100.676	(Sr _{0.987} Ba _{0.013})SO ₄
Cls1	22HX6-9-5-Q3-1	0.58	44.57	55.69	0.10	0.01	0.02	0.07	-	101.028	(Sr _{0.988} Ba _{0.011})SO ₄
Cls1	22HX6-9-5-Q4-1	0.75	43.46	55.11	0.14	0.01	-	-	-	99.457	(Sr _{0.986} Ba _{0.014})SO ₄
Cls1	22HX6-9-4-Q1-1	0.04	44.69	54.46	0.09	-	-	-	0.05	99.338	(Sr _{0.999} Ba _{0.001})SO ₄
Cls1	22HX6-9-4-Q2-1	0.44	43.57	55.55	-	0.02	0.01	-	-	99.586	(Sr _{0.992} Ba _{0.008})SO ₄
Cls1	22HX6-9-4-Q3-1	0.88	44.28	54.05	0.02	-	0.03	-	-	99.264	(Sr _{0.983} Ba _{0.017})SO ₄
Cls1	22HX6-9-4-Q4-1	0.02	42.95	56.46	0.07	0.01	0.02	-	0.01	99.527	SrSO ₄
Cls1	22HX6-9-4-Q5-1	0.55	42.97	55.50	0.05	0.02	-	-	0.06	99.158	(Sr _{0.990} Ba _{0.010})SO ₄
Cls2	21HX43-11-2-Q1-1	2.91	43.47	52.27	0.11	-	-	0.06	-	98.810	(Sr _{0.944} Ba _{0.056})SO ₄
Cls2	21HX43-11-2-Q3-1	2.25	43.18	53.97	0.21	-	0.04	-	0.05	99.696	(Sr _{0.958} Ba _{0.042})SO ₄
Cls2	21HX43-11-2-Q3-2	1.99	43.41	53.92	0.20	-	-	0.02	-	99.533	(Sr _{0.962} Ba _{0.038})SO ₄
Cls2	21HX43-11-1-Q2-1	3.96	43.11	52.18	0.06	0.04	-	-	-	99.340	(Sr _{0.926} Ba _{0.074})SO ₄
Cls2	21HX43-11-1-Q2-2	2.58	44.53	52.45	0.18	0.02	-	0.06	0.02	99.829	(Sr _{0.951} Ba _{0.049})SO ₄
Cls2	21HX43-11-1-Q2-3	4.37	44.53	51.16	0.12	-	0.03	0.02	0.02	100.260	(Sr _{0.917} Ba _{0.083})SO ₄
Cls2	21HX43-11-1-Q3-1	0.80	43.52	54.88	0.05	0.01	0.03	-	0.01	99.299	(Sr _{0.985} Ba _{0.015})SO ₄
Cls2	21HX43-11-1-Q3-2	3.54	43.86	51.76	0.22	0.03	-	0.03	0.11	99.551	(Sr _{0.932} Ba _{0.068})SO ₄
Cls2	21HX43-11-1-Q3-3	3.20	43.81	52.61	0.17	0.01	0.01	-	-	99.810	(Sr _{0.939} Ba _{0.061})SO ₄
Cls3	21HX43-11-2-Q1-2	0.53	43.29	55.43	0.03	-	-	-	0.05	99.332	(Sr _{0.990} Ba _{0.010})SO ₄
Cls3	21HX43-11-2-Q2-1	0.10	44.02	55.18	0.06	-	-	-	0.14	99.493	(Sr _{0.998} Ba _{0.002})SO ₄
Cls3	21HX43-11-2-Q4-1	0.32	44.40	55.06	0.02	0.03	-	-	0.10	99.921	(Sr _{0.994} Ba _{0.006})SO ₄
Cls3	21HX43-11-2-Q5-1	0.49	44.02	56.06	0.01	-	-	-	-	100.584	(Sr _{0.991} Ba _{0.009})SO ₄
Cls3	21HX43-11-1-Q4-1	2.16	43.71	53.95	0.16	0.01	-	-	0.02	99.998	(Sr _{0.959} Ba _{0.041})SO ₄
Cls3	21HX43-11-1-Q4-2	1.01	43.68	55.64	0.05	0.01	0.03	-	-	100.412	(Sr _{0.981} Ba _{0.019})SO ₄
Cls3	21HX43-11-1-Q5-1	0.71	43.87	55.68	0.20	0.01	-	0.07	-	100.526	(Sr _{0.987} Ba _{0.013})SO ₄
Cls3	21HX43-11-1-Q5-2	2.43	43.08	54.78	0.08	0.02	-	-	-	100.380	(Sr _{0.955} Ba _{0.045})SO ₄
Cls3	21HX43-11-1-Q2-4	1.08	44.13	54.93	-	-	0.02	0.04	-	100.193	(Sr _{0.980} Ba _{0.020})SO ₄
Cls3	21HX43-11-1-Q3-4	1.11	42.93	55.80	0.13	0.01	0.01	0.02	0.07	100.091	(Sr _{0.979} Ba _{0.021})SO ₄

注: -表示低于检测限。

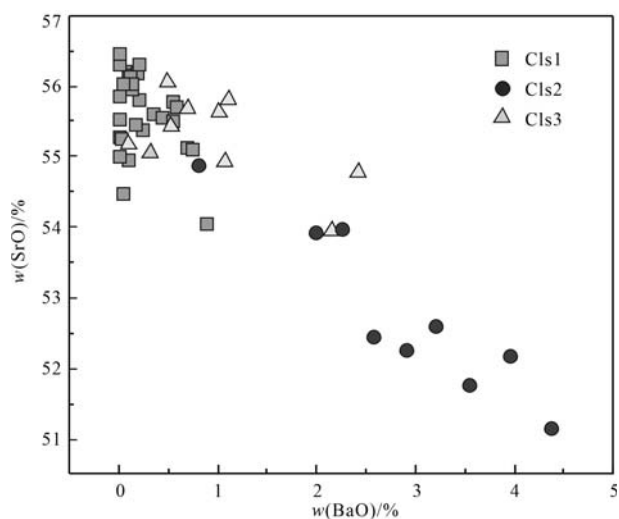


图6 不同世代天青石 SrO-BaO 含量散点图

Fig. 6 Scatterplot of SrO-BaO contents of different generational celestines

格中,而这些早期形成的含 Sr 矿物在成岩过程中极易由亚稳态矿物转变为稳态矿物,并释放大量的 Sr^{2+} 到岩石孔隙中 (Rosenberg *et al.*, 2018; Pederson *et al.*, 2019; Saito *et al.*, 2020; Martirosyan *et al.*, 2021; Alkhatib *et al.*, 2022)。已有研究 (Baker and Bloomer, 1988; Fontes and Matray, 1993; Richter, 1996; Moore and Swart, 2022) 表明,来自海相碳酸盐岩地层中的成岩孔隙水或地层卤水具有极高的 Sr 含量,并且这些富 Sr 卤水在排泄的过程中足以形成大量的天青石。此外,由质量平衡约束条件 (Hanor, 2004) 可知,形成超大型-大型锶矿床所需的富 Sr 流体可以轻易容纳在直径为 4.5 km、厚度 100 m、孔隙率为 0.3 的沉积物中,因而其成矿可能并不需要更广泛的区域来循环萃取成矿物质。

综上所述,该矿床中的天青石具有与三合洞组灰岩一致的 Sr 同位素组成,与盆地内其他地层岩石的 Sr 同位素组成差异较大。从兰坪盆地的地层序列可以看出,盆地基底是三合洞组是区内唯一发育的海相碳酸盐岩地层。结合“海相碳酸盐岩是自然界中最重要的 Sr 储层”共识分析,可以认为河西锶矿床中的 Sr 主要来自三合洞组内部层位,富 Sr 成矿流体尚未在其他碎屑岩地层中发生大规模的循环运聚,从而缺乏其他来源 Sr 的混入。

4.2 S 的来源

天青石的低溶解度限制了 Sr^{2+} 和 SO_4^{2-} 在同一流体中的大规模运移,因而富含 Sr^{2+} 的流体通常都是

在还原条件下形成的,而在开放空间中交代石膏岩或与溶解硫酸盐混合成矿 (Hanor, 2000, 2004)。对于沉积岩容矿热液成因锶矿床,矿石沉淀所需的硫酸根离子通常被认为来自于围岩中的硬/石膏 (Breesch and Stemmerik, 2009; Veigas *et al.*, 2015; Pourkaseb *et al.*, 2017; 黄钢等, 2021; Zhu *et al.*, 2022)。在河西锶矿床,控矿逆断层下盘的金顶群发育有大量的膏泥质岩和硬/石膏沉积物,但锶矿体大多赋存于三合洞组的构造裂隙空间之中,缺乏富 Sr 流体交代硬/石膏的现象,而更多地表现为在热液体系中直接充填沉淀的特征,指示矿石沉淀主要受富 Sr 流体与金顶群溶解硫酸盐混合作用的控制。

调查显示,金顶群中的含 S 矿物主要为石膏,因此可以利用石膏的 S 同位素值近似代表金顶群溶解硫酸盐的 S 同位素值。本文对三合洞组块状矿石中的天青石进行了 S 同位素分析测定,并收集了河西地区已发表的天青石和石膏硫同位素数据 (魏君奇, 2001; 王晓虎等, 2016; 王文锋, 2019)。结果显示,天青石的 $\delta^{34}\text{S}$ 比金顶群石膏平均高出 1.5‰~6‰ (图 8),表明矿石沉淀的过程中可能存在一定程度的硫同位素分馏作用。对比发现,全球很多锶矿床均具有类似天青石 $\delta^{34}\text{S}$ 高于围岩中石膏的现象,这通常被解释为溶解硫酸盐发生了硫酸盐热化学还原 (TSR) 或微生物硫酸盐还原作用 (BSR) (Kesler and Jones, 1981; Abidi *et al.*, 2012; Veigas *et al.*, 2015; 黄钢, 2022)。此外,该矿床的矿物共生组合关系指示,少量的铅锌硫化物早于天青石的沉淀,表明热液体系中的 S 同位素可能受到热力学平衡分馏的影响。由于不同含硫离子富集 ^{34}S 的能力为 $\text{SO}_4^{2-} > \text{SO}_3^{2-} > \text{SO}_2 > \text{SCO} > \text{S}_x\text{-H}_2\text{S-HS}^- > \text{S}^{2-}$ (Ohmoto, 1972),因此该矿床中先形成的金属硫化物可能具有较低的 $\delta^{34}\text{S}$,并导致后沉淀的天青石具有更高的 $\delta^{34}\text{S}$ 。综上所述,矿石沉淀所需的硫酸根离子主要来自于金顶群中的溶解硫酸盐,但在矿石沉淀的过程中可能经历了一定程度的 S 同位素分馏作用。

4.3 Sr-Ba 固溶体

在很多热液成因的大型锶矿床中,天青石主要是以独立矿物的形式存在,但局部的天青石往往发育有 Sr-Ba 固溶体的震荡生长环带现象,如突尼斯北部 Ain Allega 和 El Aguib 锶矿床 (Abidi *et al.*, 2012)、金顶白草坪锶矿床 (余静等, 2017) 和湖北狮子立山锶矿床 (Zhu *et al.*, 2022) 等。前人研究认为,由于 Ba 的溶解度比 Sr 至少低一个数量级,在矿

表 3 河西锶矿床天青石与兰坪盆地岩石的 Sr 同位素数据统计

Table 3 Strontium isotopic data statistics of celestine and basin rocks of the Hexi strontium deposit and adjacent area in the Lanping Basin

岩性	采样位置	样品编号	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	数据来源
天青石	河西锶矿区	21HX43-6	0.707 738	0.000 006	本文实测
天青石	河西锶矿区	21HX48-3	0.707 695	0.000 007	本文实测
天青石	河西锶矿区	21HX48-4	0.707 756	0.000 007	本文实测
天青石	河西锶矿区	21HX48-6-3	0.707 747	0.000 010	本文实测
天青石	河西锶矿区	21HX48-7	0.707 792	0.000 007	本文实测
天青石	河西锶矿区	21HX43-10	0.707 727	0.000 008	本文实测
天青石	河西锶矿区	21HX43-3	0.707 722	0.000 008	本文实测
灰岩	大三界	21HX40-3	0.707 765	0.000 009	本文实测
灰岩	大三界	21PHX2-3	0.707 975	0.000 008	本文实测
灰岩	大三界	21PHX1-1	0.708 149	0.000 010	本文实测
石膏	河东石膏矿区	21PHX3-16	0.707 697	0.000 006	本文实测
石膏	河东石膏矿区	21PHX3-2	0.707 770	0.000 008	本文实测
石膏	刺角石膏矿区	21HX62-2	0.707 925	0.000 008	本文实测
灰岩	河西锶矿区	21HX43-8	0.708 003	0.000 007	本文实测
灰岩	刺角石膏矿区	21HX58-1	0.708 181	0.000 008	本文实测
灰岩	刺角石膏矿区	21HX58-5	0.708 165	0.000 007	本文实测
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 408	0.000 030	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 439	0.000 019	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 418	0.000 019	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 411	0.000 024	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 407	0.000 019	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 424	0.000 017	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-4	0.710 075	0.000 014	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-4	0.710 008	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-4	0.710 055	0.000 015	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-5	0.710 054	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-5	0.710 065	0.000 010	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-5	0.710 037	0.000 015	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-5	0.710 117	0.000 015	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-8	0.710 087	0.000 010	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-8	0.710 074	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-8	0.710 095	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-8	0.710 140	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK0-3-21	0.710 124	0.000 010	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK0-3-21	0.710 155	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK0-3-21	0.710 027	0.000 015	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK0-3-21	0.710 167	0.000 014	黄钢, 2022
天青石	金顶跑马坪	ZK5-1	0.710 121	0.000 014	黄钢, 2022
天青石	金顶跑马坪	ZK5-1	0.710 072	0.000 018	黄钢, 2022
天青石	金顶跑马坪	ZK5-1	0.710 056	0.000 014	黄钢, 2022
天青石	金顶跑马坪	ZK5-1	0.710 094	0.000 014	黄钢, 2022
天青石	金顶跑马坪	ZK5-1	0.710 114	0.000 017	黄钢, 2022
天青石	金顶跑马坪	ZK5-1	0.710 049	0.000 016	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-1	0.710 656	0.000 018	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-1	0.710 684	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-1	0.710 657	0.000 009	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-1	0.710 670	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-3	0.710 548	0.000 012	黄钢, 2022

续表 3-1

Continued Table 3-1

岩性	采样位置	样品编号	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	数据来源
天青石	金顶北厂	JD18-5-3	0.710 529	0.000 014	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-3	0.710 604	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-5-3	0.710 501	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-7-1	0.710 336	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-7-1	0.710 273	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-7-1	0.710 272	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-7-1	0.710 217	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶北厂	JD18-7-1	0.709 704	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 550	0.000 013	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 507	0.000 018	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 488	0.000 041	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 498	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 438	0.000 019	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JD10-34	0.710 579	0.000 013	黄钢, 2022
灰岩	金顶架崖山	JD11-311	0.707 792	0.000 007	黄钢, 2022
灰岩	金顶架崖山	JD11-313	0.707 785	0.000 008	黄钢, 2022
灰岩	金顶架崖山	JD11-316-1	0.707 796	0.000 009	黄钢, 2022
灰岩	金顶架崖山	JD11-316-2	0.707 854	0.000 009	黄钢, 2022
灰岩	金顶北厂	JDM11-49	0.707 613	0.000 008	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-2	0.710 156	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-2	0.710 126	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-9	0.710 150	0.000 010	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-14	0.710 173	0.000 015	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-14	0.710 187	0.000 011	黄钢, 2022
天青石	金顶白草坪	ZK3-4-14	0.710 198	0.000 012	黄钢, 2022
天青石	金顶架崖山	JY-03	0.710 553	—	胡古月等, 2013
天青石	金顶架崖山	JY-06	0.710 352	—	胡古月等, 2013
天青石	金顶架崖山	03-9-20	0.710 110	—	胡古月等, 2013
天青石	金顶架崖山	03-9-21	0.710 133	—	胡古月等, 2013
天青石	河西锇矿区	HX024-1	0.710 115	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX024-2	0.709 926	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX024-3	0.709 896	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX024-4	0.707 669	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX024-5	0.709 971	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX030-4	0.709 981	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX2-11	0.709 899	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX2-12	0.709 977	—	王晓虎等, 2016
天青石	河西锇矿区	HX2-14	0.709 746	—	王晓虎等, 2016
三合洞组灰岩	兰坪	LP10-25-1	0.707 827	0.000 014	黄钢, 2022
三合洞组灰岩	兰坪	LP10-25-2	0.707 979	0.000 013	黄钢, 2022
三合洞组灰岩	兰坪	LP10-25-3	0.707 917	0.000 014	黄钢, 2022
三合洞组灰岩	河东石膏矿区	B-043	0.707 737	0.000 014	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	河东石膏矿区	B-046	0.707 783	0.000 011	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	刺角石膏矿区	CJ-01	0.708 533	0.000 017	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	刺角石膏矿区	CJ-04	0.707 695	0.000 014	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	刺角石膏矿区	CJ-06	0.707 746	0.000 023	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-01	0.708 083	0.000 021	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-03	0.707 793	0.000 016	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-05	0.707 840	0.000 011	王文锋, 2019

续表 3-2

Continued Table 3-2

岩性	采样位置	样品编号	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	2SE	数据来源
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-07	0.707 884	0.000 018	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-09	0.707 874	0.000 013	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-13	0.707 936	0.000 020	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-15	0.707 947	0.000 011	王文锋, 2019
三合洞组灰岩	大三界	DSJ-17	0.709 014	0.000 020	王文锋, 2019
灰岩角砾	金顶矿区	B-067	0.707 732	—	朱志军等, 2018
石膏	兰坪	SGP18-1-1-1	0.707 725	0.000 037	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-1-2	0.707 742	0.000 051	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-1-3	0.707 763	0.000 044	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-1-4	0.707 846	0.000 059	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-2-1	0.707 967	0.000 084	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-2-2	0.707 727	0.000 061	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-2-3	0.707 747	0.000 088	黄钢, 2022
石膏	兰坪	SGP18-1-2-4	0.707 859	0.000 133	黄钢, 2022
石膏	金顶矿区	B-066	0.707 695	—	朱志军等, 2018
石膏	金顶矿区	B-069	0.707 987	—	朱志军等, 2018
石膏	金顶矿区	B-071	0.707 756	—	朱志军等, 2018
石膏	河东石膏矿区	B-031	0.707 959	—	张治波, 2018
石膏	金顶架崖山	B-066-1	0.707 695	—	张治波, 2018
石膏	金顶架崖山	B-069-2	0.707 987	—	张治波, 2018
石膏	金顶架崖山	B-070-2	0.707 756	—	张治波, 2018
石膏	白洋厂	B9ZK05-4	0.708 058	—	张治波, 2018
石膏	白洋厂	B9ZK05-6	0.708 127	—	张治波, 2018
石膏	金顶架崖山	JDJ-1	0.710 015	—	胡古月等, 2013
石膏	金顶架崖山	JDJ-4	0.707 765	—	胡古月等, 2013
石膏	金顶白草坪	JDB-3	0.710 208	—	胡古月等, 2013
麦初箐组粉砂岩	兰坪	XT20-5-1	0.710 744	0.000 008	黄钢, 2022
麦初箐组粉砂岩	兰坪	XT20-9-1	0.711 068	0.000 009	黄钢, 2022
麦初箐组粉砂岩	兰坪	XT20-10-1	0.717 948	0.000 007	黄钢, 2022
麦初箐组粉砂岩	兰坪	XT20-11-2	0.730 914	0.000 008	黄钢, 2022
麦初箐组粉砂岩	兰坪	XT20-2-1	0.728 418	0.000 006	黄钢, 2022
麦初箐组粉砂岩	兰坪	XT20-6-1	0.727 586	0.000 006	黄钢, 2022
景星组砂岩	兰坪	CX20-1-1	0.718 984	0.000 008	黄钢, 2022
景星组砂岩	兰坪	TD11-01	0.716 326	0.000 008	黄钢, 2022
景星组砂岩	兰坪	TD11-04	0.716 528	0.000 010	黄钢, 2022
南新组砂岩	兰坪	CX20-2-1	0.716 824	0.000 006	黄钢, 2022
南新组砂岩	兰坪	CX20-2-2	0.719 028	0.000 008	黄钢, 2022
虎头寺组砂岩	兰坪	CX20-3-2	0.713 245	0.000 008	黄钢, 2022
云龙组砂岩	兰坪	LJ11-01	0.717 841	0.000 008	黄钢, 2022
云龙组砂岩	兰坪	LJ11-06	0.719 583	0.000 011	黄钢, 2022
云龙组砂岩	兰坪	YL20-1-1	0.717 059	0.000 008	黄钢, 2022
云龙组砂岩	兰坪	YL20-1-2	0.715 105	0.000 008	黄钢, 2022
果郎组砂岩	兰坪	YL20-2-1	0.716 806	0.000 008	黄钢, 2022
果郎组砂岩	兰坪	YL20-2-2	0.715 438	0.000 008	黄钢, 2022
宝相寺组砂岩	兰坪	LP11-01	0.717 409	0.000 010	黄钢, 2022
宝相寺组砂岩	兰坪	LP11-04	0.717 426	0.000 012	黄钢, 2022
中三叠世英安岩	兰坪	MD-1-2	0.738 721	0.000 007	黄钢, 2022
中三叠世英安岩	兰坪	MD-7-1	0.753 399	0.000 007	黄钢, 2022
中三叠世英安岩	兰坪	MD20-7-1	0.751 525	0.000 006	黄钢, 2022
二叠纪玄武岩	兰坪	FY20-1-2	0.707 627	0.000 008	黄钢, 2022
二叠纪玄武岩	兰坪	SL20-1-1	0.707 131	0.000 009	黄钢, 2022
二叠纪玄武岩	兰坪	ELS20-1-1	0.704 977	0.000 007	黄钢, 2022

表 4 河西锗矿区及邻区天青石与金顶群石膏的 S 同位素组成统计

Table 4 Statistic results of the sulfur isotopic data of celestine and the Jinding Group gypsum of the Hexi strontium mining area and adjacent area				
岩性	采样位置	样品编号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	数据来源
天青石	河西锗矿区	21HX48-3	17.38	本文实测
天青石	河西锗矿区	21HX48-4	17.30	本文实测
天青石	河西锗矿区	21HX48-6-3	17.26	本文实测
天青石	河西锗矿区	21HX48-7	17.49	本文实测
天青石	河西东至岩	-	16.29	魏君奇, 2001
天青石	河西锗矿区	HX024-1	17.2	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX024-2	17.8	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX024-3	17.2	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX024-4	18.3	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX024-5	17.1	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX030-4	17.9	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX02-11	17.1	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX2-12	17.3	王晓虎等, 2016
天青石	河西锗矿区	HX2-14	18.1	王晓虎等, 2016
石膏	河东石膏矿区	B-029	14.3	王文锋, 2019
石膏	河东石膏矿区	B-031	13.8	王文锋, 2019
石膏	河东石膏矿区	B-032	13.6	王文锋, 2019
石膏	河东石膏矿区	B-036	13.7	王文锋, 2019
石膏	河东石膏矿区	B-038	12.9	王文锋, 2019
石膏	河东石膏矿区	B-039	13.3	王文锋, 2019
石膏	河东石膏矿区	B-040	13.8	王文锋, 2019
石膏	刺角石膏矿区	B-042	14.3	王文锋, 2019
石膏	刺角石膏矿区	B-044	13.3	王文锋, 2019
石膏	刺角石膏矿区	B-045	13.0	王文锋, 2019

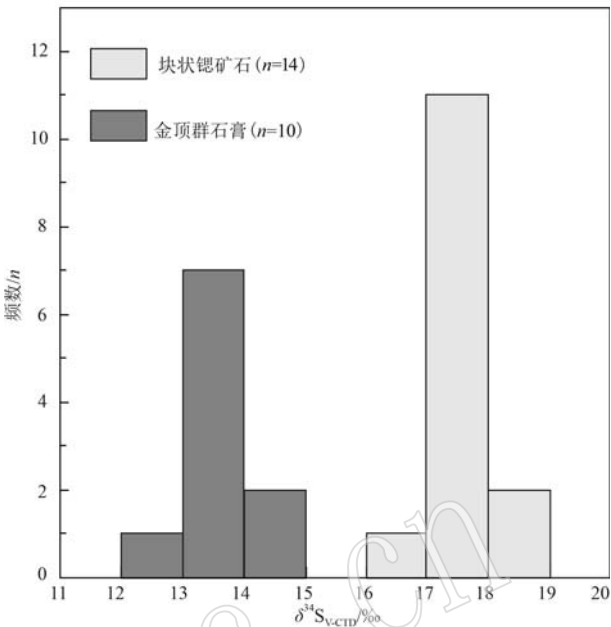


图 8 河西锗矿区天青石和金顶群石膏的硫同位素分布直方图

Fig. 8 Histogram of sulfur isotopic distribution of the celestine and the Jinding Group gypsum in the Hexi strontium mining area

物结晶沉淀的过程中, Ba 会强烈优先分配到固体硫酸盐相中, 因而只有极高 Sr/Ba 值(>1 500)的流体才能大量沉淀天青石而非重晶石 (Wood and Shaw, 1976; Singer *et al.*, 2016)。实际上, Ba 和 Sr 通常以 $200 \times 10^{-6} \sim 900 \times 10^{-6}$ 的丰度存在于大多数的火成岩及硅质碎屑岩中, 但这些岩石的 Sr/Ba 值在 0.5~5 之间很窄的范围内变化, 难以产生极高 Sr/Ba 值的流体。Hanor (2000) 的研究指出, 蒸发岩和碳酸盐岩中的 Sr/Ba 值通常可以轻易地超过 1 000, 并显示出高 Sr/Ba 值流体的形成可能与海相碳酸盐岩-蒸发岩序列密切相关。

本文在 Cls2 中发现了这种 Sr-Ba 固溶体生长环带现象, EMPA 元素面扫描 (图 9) 清晰地揭示了富钡天青石的震荡生长环带和 Sr-Ba 元素含量变化规律。对比发现, Cls2 的晶核往往是由富 Sr 端员组成, 向外逐渐生长出富 Ba 的环带, 并且在 Cls2 边部主要由富 Ba 的端员组成。实验研究 (Prieto *et al.*, 1997; Zhao *et al.*, 2022) 表明, 在沉淀富钡天青石时, 溶液体系中的 Ba^{2+} 必须非常少, 并且只有当离子在水相中的迁移率非常低, 以至于在局部尺度上存在离子浓度的耗尽时, 才可能在晶体中发现 Sr 和 Ba 的组成分区。结合河西锗矿床不同世代天青石的矿物学特征

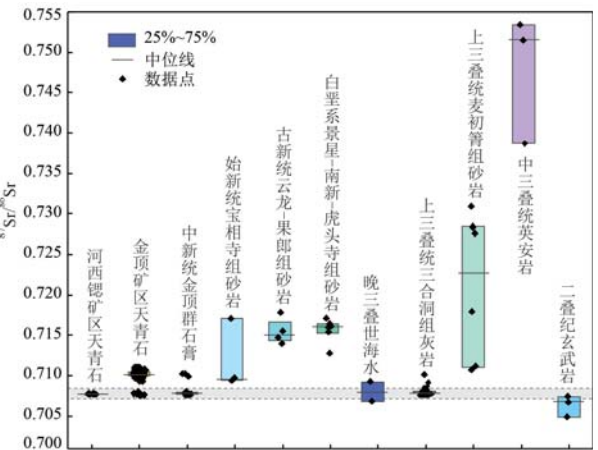


图 7 河西锗矿区天青石及兰坪盆地序列样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素箱型图

Fig. 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope box plot of sequence samples of celestine from the Hexi strontium mining area and adjacent deposits from the Lanping Basin

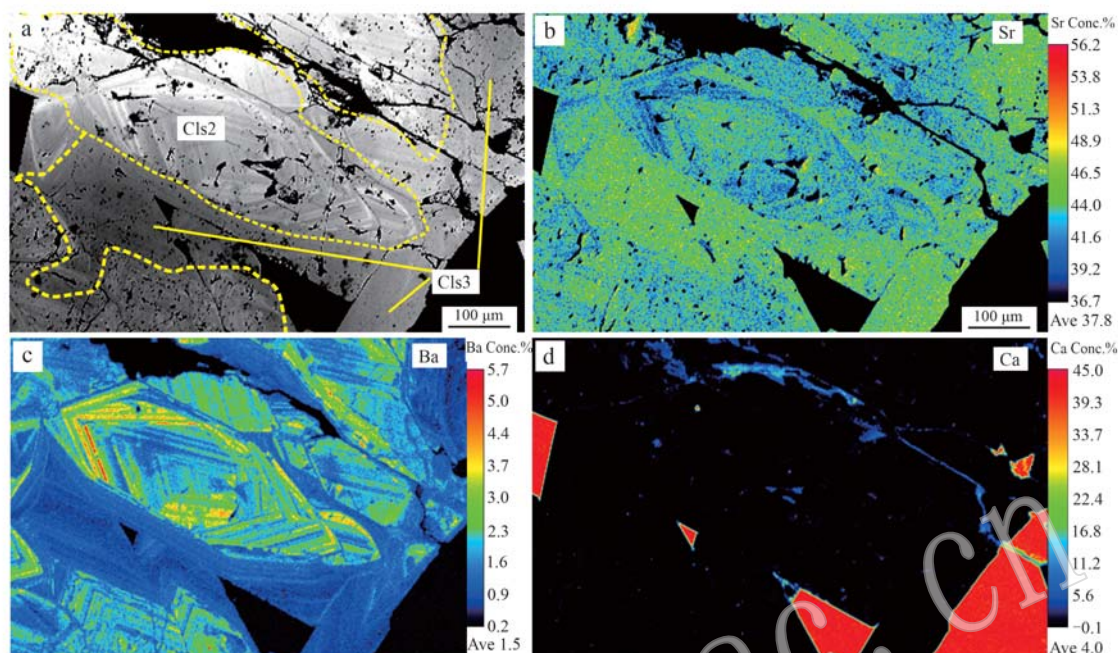


图9 河西锶矿床 Sr-Ba 固溶体的 EMPA 元素面扫描图

Fig. 9 Elemental EMPA surface scan results of the strontium-barium solid solutions of the Hexi strontium deposit

分析,认为该矿床记录了来自三合洞组的高 Sr/Ba 值流体与金顶群溶解硫酸盐的混合沉淀过程,并且热液成矿期可以划分为两个成矿阶段。早阶段主要沉淀 Cls1 天青石,具有极低的 BaO 含量,是高 Sr/Ba 值流体与溶解硫酸盐快速混合结晶沉淀的结果,同步导致了体系中 Sr/Ba 值的迅速降低;晚阶段沉淀了具有震荡生长环带的 Cls2 天青石,具有较高的 BaO 含量,表明此时体系中的 Sr/Ba 值极低且离子迁移率也非常低,结晶过程较为缓慢。Cls3 天青石是成矿最晚阶段的产物,此时体系中的 Ba^{2+} 被 Cls2 消耗殆尽仅剩有少量的 Sr^{2+} ,从而沉淀了 Cls3 天青石。

4.4 矿床成因

在河西锶矿区,三合洞组二段纹层状灰岩质角砾岩中的角砾大小不一,以棱角状为主,具可拼接性,并被大量热液脉贯穿,显示热水角砾岩成因特点。而在控矿逆断层下盘的金顶群中,矿物组合往往以天青石、石膏和方解石等低温热液矿物为主,发育富含天青石的砂泥质岩和砾岩、钙华及钙华胶结的热水角砾岩,这些特点通常被视为陆相热水沉积的重要标志(肖荣阁等, 1994; 薛春纪等, 2000; 焦鑫等, 2013)。调查还发现,三合洞组中的矿石组构主要表现为后生热液充填成矿,而金顶群中的矿石

组构兼具同生沉积和叠加改造成矿的特点,这与通常的“下部脉状充填带和上部沉积矿化带的热液沉积分带特征”也较为吻合。

在晚始新世-渐新世期间,印度-欧亚大陆持续汇聚碰撞造成的斜向挤压,对滇西兰坪盆地的陆内盆地沉积和成矿表现出强烈的控制作用,构造变形通常与同期陆相盆地充填和盆地流体成矿过程同步发生(Hou *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2017; Liang *et al.*, 2022; 王宇等, 2022; 信迪等, 2022; 薛力鹏等, 2022; 张洪瑞等, 2022)。在印度-欧亚大陆碰撞的中晚阶段(38~18 Ma),还导致了区域内大规模深切岩石圈断裂的形成,兰坪盆地周缘广泛发育多期次的壳幔混合岩浆(36~34 Ma)和地壳岩石深熔作用(32~18 Ma)(刘俊来等, 2006; Cao *et al.*, 2011; 王舫等, 2011; Liu *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2016; 冀磊等, 2017)。目前看,这些深源岩浆活动没有对区内锶矿床的形成提供成矿物源,但可能在盆地周缘形成了大范围的高黏度碱性岩浆及岩浆房(杜斌等, 2018; 沈阳等, 2019),持续加热盆地基底而为成矿流体运聚提供动力来源(张成江等, 2000; 周道卿等, 2015; 毕献武等, 2019)。通常认为,驱动沉积盆地热水成矿作用的地球动力学过程还包括了沉积物自生高压脱水作用,特别是以砂泥质岩互

层为主的巨厚沉积物会产生重力压实作用,形成热水高压层并在构造触发下喷溢成矿(陈多福等,1997)。在兰坪盆地,三合洞组之上的盆地充填序列中包含了数千米厚的砂泥质碎屑岩地层(梁明娟,2016),完全可为三合洞组灰岩中含矿热液的向上运移提供部分动力源。此外,我国近年勘查发现的青海柴达木盆地大风山和新疆乌恰县帕恰布拉克等锶矿床,均是产于中新世陆相盆地的热水沉积型矿床,其成矿也受控于印度-欧亚大陆碰撞造山的构造背景(葛文胜,2001;郭海丽等,2019)。

天青石的 Sr 同位素示踪表明,该矿床中的 Sr 主要来自三合洞组内部层位,并未在盆地中进行大规模的循环萃取。因而,含矿热水的形成可能与三合洞组灰岩受重力压实及深部热源导致的高压脱水作用有关,这些含矿热液早期聚集在三合洞组有利的构造圈闭空间之内。在印度-欧亚大陆碰撞导致的构造应力变化和深部热源驱动下,这些含矿热液沿深切盆地基底的近 S-N 向逆冲断层上升运移。此时,位于控矿逆断层下盘的金顶群可能尚处于饱含氧化性卤水的咸水湖相沉积阶段,且天青石的 S 同位素组成揭示三合洞组中锶矿石沉淀所需的溶解硫酸盐主要来自金顶群,因而与近 S-N 向逆冲构造同期发育的近 E-W 向走滑断层,可能是沟通金顶群溶解硫酸盐进入三合洞组构造裂隙的重要入口。来自三合洞组的还原性富 Sr 流体与金顶群溶解硫酸盐在三合洞组的构造裂隙中发生混合,并快速充填沉淀。但在矿化初期,构造活动和热水活动仍在持续,并在金顶群中形成了兼具同生沉积和叠加改造成矿特点的锶矿(化)体,如富含天青石的砂泥质岩、砾岩及钙华沉积等。综上,河西锶矿床是一类兼具陆相热水沉积成矿特点的后生热液充填型矿床。

5 结论

(1) 热液成矿期天青石可划分为 Cls1、Cls2 和 Cls3 三个世代, Cls1 主要为他形粒状结构, Cls2 和 Cls3 为自形柱状或板条结构。其中, Cls2 以发育 Sr-Ba 固溶体震荡环带为特点,指示矿石沉淀经历了快速到缓慢的结晶过程。

(2) 矿床中 Sr 主要来源于三合洞组灰岩,富 Sr 流体的形成可能与三合洞组灰岩受重力压实及深部热源导致的高压脱水作用有关,而硫酸根来自金顶群沉积期的湖相盆地氧化性卤水。

(3) 在印度-欧亚大陆碰撞导致的构造应力变化和深部热源驱动下,含矿热液沿深切盆地基底的近 S-N 向逆冲构造上升运移,在浅表部与金顶群沉积期的氧化性湖盆卤水发生混合,由此导致金顶群热水沉积和三合洞组热液充填交代成矿作用近于同步发生。该锶矿床是一类兼具陆相热水沉积成矿特点的后生热液充填型矿床。

致谢 野外调查工作得到中国地质科学院地质研究所杨天南研究员的热情指导,测试分析在武汉上谱分析科技公司完成,审稿专家和编辑提出的建设性修改意见,在此一并深表感谢。

References

- Abidi R, Slim-Shimi N, Marignac C, *et al.* 2012. The origin of sulfate mineralization and the nature of the BaSO₄-SrSO₄ solid-solution series in the Ain Allega and El Aguib ore deposits, northern Tunisia[J]. *Ore Geology Reviews*, 48: 165~179.
- Alkhatib M, Qutob M, Alkhatib S, *et al.* 2022. Strontium isotope fractionation during precipitation of strontianite in aqueous solutions as a function of temperature and reaction rate[J]. *Chemical Geology*, 587: 120625.
- Baker P A and Bloomer S H. 1988. The origin of celestite in deep-sea carbonate sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 335~339.
- Bi Xianwu, Tang Yongyong, Tao Yan, *et al.* 2019. Composite metallogenesis of sediment hosted Pb-Zn-Ag-Cu base metal deposits in the Sanjiang collisional orogen, SW China, and its deep driving mechanisms[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(5): 1 341~1 371 (in Chinese with English abstract).
- Breesch L and Stemmerik L. 2009. Genetic and fluid flow model of a large-scale celestite deposit in Karstryggen, Central East Greenland [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(1): 9.
- Cao S Y, Liu J L, Leiss B, *et al.* 2011. Oligo-Miocene shearing along the Ailao Shan-Red River shear zone: Constraints from structural analysis and zircon U/Pb geochronology of magmatic rocks in the Diancang Shan massif, SE Tibet, China[J]. *Gondwana Research*, 19: 975~993.
- Chen Duofu, Chen Xianpei, Chen Guangqian, *et al.* 1997. Hydrothermal sedimentation and mineralization effect[J]. *Geology Geochemistry*, 25(4): 7~12 (in Chinese with English abstract).

- Du Bin, Wang Changming, Yang Lifei, *et al.* 2018. Magma source and formation mechanism of the Zhuopan alkaline complex in Yongping, Southwest China: Constraints from geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Hf isotopes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(5): 1 376 ~1 396 (in Chinese with English abstract).
- Fontes J C and Matray J M. 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: Brines associated with Triassic salts[J]. *Chemical Geology*, 109: 149~175.
- García-Aguilar J M, Guerra-Merchán A, Serrano F, *et al.* 2014. Hydrothermal activity and its paleoecological implications in the latest Miocene to Middle Pleistocene lacustrine environments of the Baza Basin (Betic Cordillera, SE Spain)[J]. *Quaternary Science Reviews*, 96: 204~221.
- Ge Wensheng and Cai Keqin. 2001. Mineralization system of celestine deposits in northwestern Qaidam basin[J]. *Geoscience*, 15(1): 53~58 (in Chinese with English abstract).
- Guo Haili, Fang Weixuan, Wang Lei, *et al.* 2019. A research on genesis of the Paqiaulake celestine deposit in Wuqia Country, Xinjiang Autonomous Region, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 39(6): 735~744 (in Chinese with English abstract).
- Hanor J S. 2000. Barite-celestine geochemistry and environments of formation[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40(1): 193~275.
- Hanor J S. 2004. A model for the origin of large carbonate and evaporite-hosted celestine (SrSO₄) deposits[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 74(2): 168~175.
- Hou Z Q, Zaw K, Pan G T, *et al.* 2007. Sanjiang Tethyan metallogenesis in S. W. China: Tectonic setting, metallogenic epochs and deposit types[J]. *Ore Geology Reviews*, 31: 48~87.
- Hu Guyue, Li Yanhe and Zeng Pusheng. 2013. The role of halosalt in mineralization of the Jingding Pb-Zn deposit: Evidence from sulfite and strontium isotopic compositions[J]. *Acta Geologica Sinica*, 87(11): 1 694~1 702 (in Chinese with English abstract).
- Huang Gang. 2022. Genesis of Celestine and Gypsum/Anhydrite in the World-class Jinding Zn-Pb Deposit[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Huang Gang, Song Yucai, Zhuang Liangliang, *et al.* 2021. Characteristics and genesis of sediment-hosted celestine deposit: An overview [J]. *Mineral Deposits*, 40(5): 1 100~1 118 (in Chinese with English abstract).
- Ji Lei, Liu Fulai and Wang Fang. 2017. Multiple granitic magma events in north-middle segment of Diancang Shan-Ailao Shan complex zone: Implications for tectonic evolution[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(9): 2 957~2 974 (in Chinese with English abstract).
- Jiang L, Worden R H and Cai C F. 2015. Generation of isotopically and compositionally distinct water during thermochemical sulfate reduction (TSR) in carbonate reservoirs: Triassic Feixianguan Formation, Sichuan Basin, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 165: 249~262.
- Jiao Xin, Liu Yiqun, Zhou Dingwu, *et al.* 2013. Progress of research on “White Smoke Type” exhalative hydrothermal rocks[J]. *Advances in Earth Science*, 28(2): 221~232 (in Chinese with English abstract).
- Kaleem M, Naseem S, Bashir E, *et al.* 2021. Discrete geochemical behavior of Sr and Ba in the groundwater of Southern Mor Range, Balochistan, a tracer for igneous and sedimentary rocks weathering and related environmental issues [J]. *Applied Geochemistry*, 130: 104996.
- Kesler S E and Jones L M. 1981. Sulfur and strontium-isotopic geochemistry of celestite, barite and gypsum from the Mesozoic basins of northeastern Mexico[J]. *Chemical Geology*, 31: 211~224.
- Lai Ruijuan. 2017. Geochemical Characteristics and Metallogenic Mechanism of Gypsum (rock) in Jinding Baicaoping Srdposit, Lanping area, Northwest Yunnan[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English abstract).
- Li Yike, Wang Anjian, Cao Dianhua, *et al.* 2012. Sequence stratigraphic definition of Late Triassic salt-bearing horizons in northern Lanping basin of northwestern Yunnan Province and its implications[J]. *Geological Bulletin of China*, 31(8): 1 313~1 322 (in Chinese with English abstract).
- Liang Mingjuan. 2016. Filling the Lanping Basin: Response to the Neotethyan Tectonics in the Sanjiang Orogenic Belt[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Liang M J, Yang T N, Xue C D, *et al.* 2022. Complete deformation history of the transition zone between oblique and orthogonal collision belts of the SE Tibetan Plateau: Crustal shortening and rotation caused by the indentation of India into Eurasia[J]. *Journal of Structural Geology*, 156: 1~18.
- Liu F L, Wang F, Liu P H, *et al.* 2013. Multiple metamorphic events revealed by zircons from the Diancang Shan-Ailao Shan metamorphic complex, southeastern Tibetan Plateau [J]. *Gondwana Research*, 24: 429~450.
- Liu Junlai, Song Zhijie, Cao Shuyun, *et al.* 2006. The dynamic setting and processes of tectonic and magmatic evolution of the oblique collision zone between Indian and Eurasian plates: Exemplified by the tectonic evolution of the Three River Region, eastern Tibet[J]. *Acta*

- Petrologica Sinica, 22(4): 775~786 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y C, Kendrick M A, Hou Z Q, *et al.* 2017. Hydrothermal fluid origins of carbonate-hosted Pb-Zn deposits of the Sanjiang thrust belt, Tibet: Indications from noble gases and halogens[J]. *Economic Geology*, 112: 1 247~1 268.
- Lowenstein T K and Risacher F. 2009. Closed basin brine evolution and the influence of Ca-Cl inflow waters; Death Valley and Bristol Dry Lake California, Qaidam Basin, China, and Salar de Atacama, Chile [J]. *Aquatic Geochemistry*, 15: 71~94.
- Ma P, Lin C, Dong C, *et al.* 2023. Effect of faulting on diagenetic processes in the silicate-sulfate-carbonate system: A case study from the Bonan Sag of Jiyang Depression, Bohai Bay Basin[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 147: 105985.
- Martirosyan N S, Efthimiopoulos I, Pennacchioni L, *et al.* 2021. Effect of cationic substitution on the pressure-induced phase transitions in calcium carbonate[J]. *American Mineralogist*, 106(4): 549~558.
- Moore E W and Swart P K. 2022. Evidence for recrystallization and fluid advection in the Maldives using the sulfur isotopic composition of porewaters, carbonates, and celestine[J]. *Chemical Geology*, 609: 121062.
- Musgrove M. 2021. The occurrence and distribution of strontium in U. S. groundwater[J]. *Applied Geochemistry*, 126: 104867.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Economic Geology*, 67(5): 551~578.
- Palmer M R, Helvacı C and Fallick A E. 2004. Sulphur, sulphate oxygen and strontium isotope composition of Cenozoic Turkish evaporites [J]. *Chemical Geology*, 209(3): 341~356.
- Pederson C, Mavromatis V, Dietzel M, *et al.* 2019. Diagenesis of mollusc aragonite and the role of fluid reservoirs[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 514: 130~142.
- Pourkaseb H, Zarasvandi A, Rezaei M, *et al.* 2017. The occurrence and origin of celestite in the Abolfares region, Iran; Implications for Sr-mineralization in Zagros fold belt (ZFB) [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 134: 352~364.
- Prieto M, Fernández-González A, Putnis A, *et al.* 1997. Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba, Sr) CO₃, Ba (SO₄, CrO₄), (Ba, Sr) SO₄ and (Cd, Ca) CO₃ solid solutions from aqueous solution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16): 3 383~3 397.
- Richter F M. 1996. Models for the coupled Sr-sulfate budget in deep-sea carbonates[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 141: 199~211.
- Rosenberg Y O, Sade Z and Ganor J. 2018. The precipitation of gypsum, celestine, and barite and coprecipitation of radium during seawater evaporation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 233: 50~65.
- Saito A, Kagi H, Marugata S, *et al.* 2020. Incorporation of incompatible strontium and barium ions into calcite (CaCO₃) through amorphous calcium carbonate[J]. *Minerals*, 10: 270.
- Shen Yang, Zheng Yuanchuan, Zhang Aiping, *et al.* 2019. Zircon U-Pb geochronology, geochemistry and Sr-Nd-Hf isotopes of the Eocene alkali-rich magmatic rocks in the Jianchuan area of western Yunnan and their implications for petrogenesis[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(3): 849~866 (in Chinese with English abstract).
- Shi Pengliang, Yang Tiannan, Liang Mingjuan, *et al.* 2015. Temporal and spatial variation in the Cenozoic strain of the Sanjiang orogenic belt, SW China: A brief review and new observations [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(11): 3 331~3 352 (in Chinese with English abstract).
- Singer D M, Griffith E M, Senko J M, *et al.* 2016. Celestine in a sulfidic spring barite deposit—A potential biomarker? [J]. *Chemical Geology*, 440: 15~25.
- Veigas J, Rosell L, Cendón D I, *et al.* 2015. Large celestine orebodies formed by early-diagenetic replacement of gypsified stromatolites (Upper Miocene, Montevive-Escúzar deposit, Granada Basin, Spain) [J]. *Ore Geology Reviews*, 64: 187~199.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, *et al.* 1999. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 161: 59~88.
- Wang Fang, Liu Fulai and Liu Pinghua. 2011. Metamorphic evolution and anatexis of gneissic rocks in the Diancangshan-Ailaoshan metamorphic complex belt, southeastern Tibet Plateau[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(11): 3 280~3 294 (in Chinese with English abstract).
- Wang F, Liu F L, Liu P H, *et al.* 2016. Petrology, geochemistry, and metamorphic evolution of meta-sedimentary rocks in the Diancang Shan-Ailao Shan metamorphic complex, southeastern Tibetan Plateau [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 124: 68~93.
- Wang L C, Shen L J, Liu C L, *et al.* 2021. The Late Cretaceous source-to-sink system at the eastern margin of the Tibetan Plateau: Insights from the provenance of the Lanping Basin[J]. *Geoscience Frontiers*, 12: 101102.
- Wang Wenfeng. 2019. Study on Geochemical Characteristics of Gypsum Deposits in Hexi Area, Lanping Basin, Western Yunnan [D]. Nan-chang: East China University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaohu, Song Yucai, Zhang Hongrui, *et al.* 2016. Geochemical

- Characteristics and metallogenic age of the east ore belt in Baiyanping polymetallic ore concentration area[J]. *Journal of Geomechanics*, 22(2): 294~309 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yu, Xue Chuandong, Yang Tiannan, *et al.* 2022. Sedimentary features of the Jinding Pb-Zn ore concentration area, the SE Tibetan Plateau: Filling of a peripheral foreland basin in the oblique collision belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(11): 3 503~3 514 (in Chinese with English abstract).
- Wei Junqi. 2001. S-Pb isotopic geochemistry of copper multi-metal deposits in Hexi, Yunnan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 7(3): 36~39 (in Chinese with English abstract).
- Wood M W and Shaw H F. 1976. The geochemistry of celestites from the Yate area near Bristol (U. K.) [J]. *Chemical Geology*, 17: 179~193.
- Xiao Rongge, Yang Zhongfang, Yang Weidong, *et al.* 1994. Hydrothermal mineralizing process[J]. *Earth Science Frontiers*, 1(3~4): 140~147 (in Chinese with English abstract).
- Xin Di, Yang Tiannan, Liang Mingjuan, *et al.* 2022. Ore-controlling structural analysis of thrust-and-tear fault associations in the Baiyangchang copper deposit in western Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(11): 3 515~3 530 (in Chinese with English abstract).
- Xu Guifen, Hu Yue, Ren Hui, *et al.* 2020. Analysis and prospect of supply and demand situation of strontium in China[J]. *Land Resources Information*, 21(10): 81~84 (in Chinese with English abstract).
- Xue Chunji, Qi Sijing, Zheng Minghua, *et al.* 2000. Hydrothermal sediment research and associated scientific problems[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(3): 155~163 (in Chinese with English abstract).
- Xue Lipeng, Xue Chuandong, Liu Jingkun, *et al.* 2022. 3D geological architecture and ore-controlling structures of the Paomaping Pb-Zn deposit at the Jinding ore field, Lanping County, SE Tibetan Plateau [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 38(11): 3 531~3 541 (in Chinese with English abstract).
- Yang Tiannan, Xue Chuandong, Xin Di, *et al.* 2019. Paleotethyan tectonic evolution of the Sanjiang Orogenic Belt, SW China: Temporal and spatial distribution pattern of arc-like igneous rocks[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(5): 1 324~1 340 (in Chinese with English abstract).
- Yu Jing, Xue Chuandong, Yang Tiannan, *et al.* 2017. Mineralization resulting from multistage fluids mixing at the Paomaping Zn-Pb deposit in Jinding, Lanping Basin, northwestern Yunnan Province: Evidence from ore micro-textures[J]. *Mineral Deposits*, 36(2): 391~411 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Chenjiang, Ni Shijun and Teng Yanguo. 2000. Relationship between Himalayan tectonomagmatic movement and mineralization in Lanping Basin, Yunnan Province[J]. *Mineralogy and Petrology*, 20(2): 35~39 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Hongrui and Hou Zengqian. 2022. Thermal regime and metallogenesis of collisional orogens[J]. *Earth Science Frontiers*, 29(2): 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhibo. 2018. Geochemical characteristics of evaporite and its relationship with metal mineralization in Lanping Basin[J]. Nanchang: East China University of Technology, 1~95 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Y, Dai Z Y, Wang X, *et al.* 2022. Non-equilibrium $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{SO}_4$ solid solution compositions at elevated Sr^{2+} concentration, ionic strength, and temperature[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336: 113~130.
- Zhou Daoqing, Cao Baobao, Li Gongjian, *et al.* 2015. Prognosis and ore-forming effect of concealed metallogenetic pluton in Lanping Basin, western Yunnan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(11): 3 466~3 476 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Q Q, Cook N J, Xie G Q, *et al.* 2022. Textural and geochemical analysis of celestine and sulfides constrain Sr-(Pb-Zn) mineralization in the Shizilishan deposit, eastern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 144: 104814.
- Zhu Zhijun and Guo Fusheng. 2018. Geochemical characteristics of gypsum and its geological significance in Jinding mining area of Lanping Basin, Western Yunnan[J]. *Journal of East China University of Technology*, 41(3): 226~235 (in Chinese with English abstract).
- Zou Q, Huang K K, Ye LM, *et al.* 2022. Origin and evolution of Sr-enriched hydrothermal brines: Insights from vein mineralization of Lower Triassic marine carbonates in the eastern Sichuan Basin, South China [J]. *Sedimentary Geology*, 428: 106058.

附中文参考文献

- 毕献武, 唐永永, 陶 琰, 等. 2019. 西南三江碰撞造山带沉积岩容矿 Pb-Zn-Ag-Cu 贱金属复合成矿与深部过程[J]. *岩石学报*, 35(5): 1 341~1 371.
- 陈多富, 陈先沛, 陈光谦, 等. 1997. 热水沉积作用与成矿效应[J]. *地质地球化学*, 25(4): 7~12.
- 杜 斌, 王长明, 杨立飞, 等. 2018. 西南三江永平卓潘碱性杂岩体源区与形成机制: 全岩元素、锆石 U-Pb 年代学和 Hf 同位素联合

- 约束[J]. 岩石学报, 34(5): 1 376~1 396.
- 葛文胜, 蔡克勤. 2001. 柴达木盆地西北部锑矿成矿系统研究[J]. 现代地质, 15(1): 53~58.
- 郭海丽, 方维萱, 王 磊, 等. 2019. 新疆乌恰县帕恰布拉克天青石矿床成因研究[J]. 矿物学报, 39(6): 735~744.
- 胡古月, 李延河, 曾普胜. 2013. 膏盐在金顶铅锌矿成矿中的作用: 硫和锑同位素证据[J]. 地质学报, 87(11): 1 694~1 702.
- 黄 钢. 2022. 金顶超大型铅锌矿床中天青石及石膏/硬石膏的成因[D]. 北京: 中国地质科学院.
- 黄 钢, 宋玉财, 庄亮亮, 等. 2021. 沉积岩容矿天青石矿床的发育特征与成因综述[J]. 矿床地质, 40(5): 1 100~1 118.
- 冀 磊, 刘福来, 王 舫. 2017. 点苍山-哀牢山变质杂岩带中、北段多期花岗岩岩浆事件及其构造意义[J]. 岩石学报, 33(9): 2 957~2 974.
- 焦 鑫, 柳益群, 周鼎武. 2013. “白烟型”热液喷流岩研究进展[J]. 地球科学进展, 28(2): 221~232.
- 来瑞娟. 2017. 滇西北金顶白草坪锑矿床石膏(岩)矿物地球化学特征及发育机制[D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 李以科, 王安建, 曹殿华, 等. 2012. 滇西北兰坪盆地北部上三叠统含盐层位的厘定及其意义[J]. 地质通报, 31(8): 1 313~1 322.
- 梁明娟. 2016. 兰坪盆地充填历史——三江造山带新特提斯构造演化的沉积记录[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 刘俊来, 宋志杰, 曹淑云, 等. 2006. 印度-欧亚侧向碰撞带构造-岩浆演化的动力学背景与过程——以藏东三江地区构造演化为例[J]. 岩石学报, 22(4): 775~786.
- 沈 阳, 郑远川, 张爱萍, 等. 2019. 滇西剑川始新世富碱岩浆岩锆石 U-Pb 年代学与 Sr-Nd-Hf 同位素地球化学及其对岩石成因的制约[J]. 岩石学报, 35(3): 849~866.
- 史鹏亮, 杨天南, 梁明娟, 等. 2015. 三江构造带新生代变形构造的时-空变化: 研究综述及新数据[J]. 岩石学报, 31(11): 3 331~3 352.
- 王 舫, 刘福来, 刘平华. 2011. 青藏高原东南缘点苍山-哀牢山杂岩带中片麻岩的变质演化及深熔作用特征[J]. 岩石学报, 27(11): 3 280~3 294.
- 王文锋. 2019. 滇西兰坪盆地河西地区石膏矿地球化学特征研究[D]. 南昌: 东华理工大学.
- 王晓虎, 宋玉财, 张洪瑞, 等. 2016. 白秧坪铅锌多金属矿集区东矿带成矿地球化学作用与成矿年龄[J]. 地质力学学报, 22(2): 294~309.
- 王 宇, 薛传东, 杨天南, 等. 2022. 青藏高原东南缘金顶铅锌矿集区中新世沉积特征: 大陆侧向碰撞带周缘前陆盆地沉积[J]. 岩石学报, 38(11): 3 503~3 514.
- 魏君奇. 2001. 云南河西铜多金属矿 S、Pb 同位素地球化学[J]. 华南地质与矿产, 7(3): 36~39.
- 肖荣阁, 杨忠芳, 杨卫东, 等. 1994. 热水成矿作用[J]. 地学前缘, 1(3~4): 140~147.
- 信 迪, 杨天南, 梁明娟, 等. 2022. 滇西白洋厂砂岩型铜矿区逆冲-掀斜走滑断层组合控矿构造解析[J]. 岩石学报, 38(11): 3 515~3 530.
- 徐桂芬, 胡 玥, 任 卉, 等. 2020. 中国锑矿供需形势分析及展望[J]. 国土资源情报, 21(10): 81~84.
- 薛春纪, 祁思敬, 郑明华, 等. 2000. 热水沉积研究及相关科学问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 19(3): 155~163.
- 薛力鹏, 薛传东, 刘靖坤, 等. 2022. 兰坪金顶跑马坪铅锌矿床的三维地质结构与控矿构造[J]. 岩石学报, 38(11): 3 531~3 541.
- 杨天南, 薛传东, 信 迪, 等. 2019. 西南三江造山带古特提斯弧岩浆岩的时空分布及构造演化新模型[J]. 岩石学报, 35(5): 1 324~1 340.
- 余 静, 薛传东, 杨天南, 等. 2017. 兰坪金顶跑马坪铅锌矿床幕式流体混合成矿作用——矿石组构证据[J]. 矿床地质, 36(2): 391~411.
- 张成江, 倪师军, 滕彦国, 等. 2000. 兰坪盆地喜马拉雅期构造-岩浆活动与流体成矿的关系[J]. 矿物岩石, 20(2): 35~39.
- 张洪瑞, 侯增谦. 2022. 碰撞带热结构与碰撞成矿系统[J]. 地学前缘, 29(2): 1~13.
- 张治波. 2018. 兰坪盆地蒸发岩的地球化学特征及其与金属成矿关系探讨[D]. 南昌: 东华理工大学.
- 周道卿, 曹宝宝, 李龚健, 等. 2015. 西南三江兰坪盆地隐伏岩体探测及其成矿效应[J]. 岩石学报, 31(11): 3 466~3 476.
- 朱志军, 郭福生. 2018. 滇西兰坪盆地金顶铅锌矿区石膏的地球化学特征及其指示意义[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 41(3): 226~235.