

滇西芦子园 Pb-Zn-Fe 多金属矿床蔷薇辉石地球化学特征及其成因意义*

邓明国¹ 徐荣¹ 王朋¹ 孙柏东² 曾磊³ 余海军² 王涛² 沙建泽²

DENG MingGuo¹, XU Rong¹, WANG Peng¹, SUN BaiDong², ZENG Lei³, YU HaiJun², WANG Tao² and SHA JianZe²

1. 昆明理工大学国土资源工程学院,昆明 650093

2. 云南省地质调查局,昆明 650051

3. 四川省煤田地质局 137 队,达州 635000

1. Faculty of Land Resource Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. Yunnan Bureau of Geological Survey, Kunming 650051, China

3. Geological Team 137 of Sichuan Coalfield Geology Bureau, Dazhou 635000, China

2016-02-11 收稿, 2016-05-30 改回.

Deng MG, Xu R, Wang P, Sun BD, Zeng L, Yu HJ, Wang T and Sha JZ. 2016. Geochemistry of the rhodonite in the Luziyuan Pb-Zn-Fe polymetallic deposit in West Yunnan and their genesis significance. *Acta Petrologica Sinica*, 32(8):2248 – 2264

Abstract Luziyuan super-large Pb-Zn-Fe polymetallic deposit is a typical representative of the similar deposits located in Baoshan block. The ore bodies occur as statiform-like along the strata, and the ore-bearing wall-rocks are mainly skarns. The geological, geophysical, geochemical prospecting and remote sensing interpretation evidences all showed that the concealed rock body existed in the deep. While the inferred hidden body and the accurate mineralization age hasn't been found and obtained in the known deposit, thus the ore genesis still remains controversial. This research discovers that there is an obvious Symbiotic relationship between rhodonite and iron, lead-zinc, and copper ores. In addition, the amount and grain size of rhodonite gradually increase down the deep. All these phenomena observed in the deposit are of great significance for us to understand the origin of it. Major, trace, rare earth elements and H-O isotope compositions of the rhodonite are studied in this paper, with the results that the rhodonite mainly comprises SiO₂ of 47.01% ~ 48.66%, MnO of 34.42% ~ 40.19%, CaO of 7.52% ~ 8.51%, FeO of 2.85% ~ 8.76%, MgO of 0.22% ~ 0.28%, and lower TiO₂ and Al₂O₃. The incompatible elements (such as Li, Be, Sc, Zr, Rb, Sr) are not depleted, or weakly depleted in the rhodonite; while some compatible elements including Cr, Co, and Ni are obviously depleted; the REEs' total contents of both rhodonite and sphalerite are lower; δD_{V-SMOW} and $\delta^{18}O_{H_2O}$ values of the rhodonite range from -81.7‰ to -73.3‰, 5.4‰ to 6.1‰, respectively, which are all plotted within magmatic waters' area on the δD_{V-SMOW} vs. $\delta^{18}O_{H_2O}$ diagram. Y/Ho value of ore minerals is relatively identical to the surrounding Yanshanian granites such as Zhibenshan and Caojian. All of the above-mentioned features demonstrate that the metallogenic fluids of Luziyuan deposit are characterized by the deep magmatic hydrothermal solutions. Therefore, it is suggested that the Luziyuan Pb-Zn-Fe polymetallic deposit is a distal-skarn type Pb-Zn deposit closely related to the concealed intermediate and acidic igneous rocks of Yanshan Period.

Key words Rhodonite; Major elements; Trace elements; H, O isotope; Pb-Zn deposit; Luziyuan in West Yunnan

摘要 芦子园超大型 Pb-Zn-Fe 多金属矿床是保山地块上系列同类矿床的典型代表,矿体呈似层状顺层产出,含矿围岩以矽卡岩为主;地质、物探、化探、遥感等综合推断深部存在隐伏岩体,但已知矿床内未见到隐伏岩体且未获得直接的成矿年龄等,矿床成因一直存在较大分歧。矿床深部发现蔷薇辉石与 Fe、Pb、Zn、Cu 矿化具密切的共伴生关系以及往深部蔷薇辉石含量增加、颗粒增大等特征,具有重要的矿床成因指示意义。本文对蔷薇辉石的主量元素、微量元素、稀土元素以及 H、O 同位素

* 本文受国家重点基础研究发展计划项目(2015CB452605)、国家自然科学基金项目(41363001)和云南省科技领军人才培养计划项目(2013HA001)联合资助。

第一作者简介:邓明国,男,1964年生,博士,教授,从事矿产勘查教学与矿床地球化学科研工作,E-mail: mingguod@163.com

进行了研究,结果表明:蔷薇辉石主要化学组成 SiO_2 47.01% ~ 48.66%, MnO 34.42% ~ 40.19%, CaO 7.52% ~ 8.51%, FeO 2.85% ~ 8.76%, MgO 0.22% ~ 0.28%, TiO_2 和 Al_2O_3 含量均较低;微量元素 Li、Be、Sc、Zr、Rb、Sr 等不相容元素不亏损或弱亏损,相容元素 Cr、Co、Ni 明显亏损;稀土元素总量较低;包裹体 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 为 -81.7‰ ~ -73.3‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 5.4‰ ~ 6.1‰ , 在 δD - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解中投点均落入岩浆水区域;矿石矿物 Y/Ho 值与周边燕山期志本山、漕涧花岗岩较为一致。上述均表明芦子园矿床成矿物质主要来源于深部岩浆岩,综合分析认为,芦子园 Pb-Zn-Fe 多金属矿床为与燕山期隐伏中酸性岩浆岩有关的远程砂卡岩型矿床。

关键词 蔷薇辉石;主量元素;微量稀土元素;H、O 同位素;Pb-Zn-Fe 多金属矿床;滇西芦子园

中图法分类号 P575.1; P578.954

滇西保山地块是我国西南三江成矿带中重要的 Fe-Cu-Pb-Zn-Ag-W-Sn 及稀有金属富集区,区内已发现保山核桃坪大型 Pb-Zn-Cu 多金属矿床、西邑大型 Pb-Zn 矿床、施甸东山、龙陵勐兴中大型 Pb-Zn 矿床和镇康芦子园超大型 Pb-Zn-Fe (Cu) 多金属矿床以及数十处矿(化)点(图 1b)。其中,镇康芦子园 Pb-Zn-Fe (Cu) 多金属矿床因其矿产资源量大、围岩蚀变强烈、矿物组合多样和矿化元素及伴生元素多等特点而备受矿床学界关注,已成为研究保山地块系列同类热液矿床的典型代表。前人从矿床地质特征、矿床地球化学、成岩成矿年代学及同位素地球化学等方面做了诸多研究(邓必方, 1995; 夏庆霖等, 2005; 董文伟和陈少玲, 2007; 陶琰等, 2010; 朱飞霖等, 2011; 杨玉龙等, 2012; 林冰霞, 2013), 但迄今对该矿床的成因认识仍众说纷纭, 其中比较主流的成因观点为沉积热液改造矿床(邓必方, 1995; 李文昌和莫宣学, 2001; 陈永清等, 2005; 董文伟和陈少玲, 2007; 卢映祥, 2011) 以及与深部隐伏岩体有关的热液矿床(夏庆霖等, 2005; 陶琰等, 2010; 朱飞霖等, 2011; 杨玉龙等, 2012)。产生上述分歧的可能原因:一是矿体本身的顺层产出特点与层控矿床的地质特征相似;二是矿区周边及深部在时空上至今尚未发现与矿床有直接成因联系的岩体;三是赋矿地层的 Pb、Zn 等成矿元素背景值较高(邓必方, 1995; 董文伟和陈少玲, 2007), 但未有充分的研究证据显示地层具“矿源层”特征。综上认为,对成矿物质来源的深入探讨是研究芦子园矿床成因的关键所在。

本次工作对芦子园矿床中发现的蔷薇辉石进行了系统调查,野外观察发现蔷薇辉石的产出与 Pb、Zn、Fe 矿化有密切的共伴生关系,在蔷薇辉石分布广的地段矿体规模变大、品位变富,且普遍存在铅锌矿直接交代(或充填)蔷薇辉石的现象,这些地质事实暗示蔷薇辉石在该矿床中具有重要的成因指示意义。本文在前人研究的基础上,开展了蔷薇辉石的主量元素、微量元素、稀土元素和 H、O 同位素研究,为探讨芦子园矿床的成矿物质来源、矿床形成环境及成因提供直接证据。

1 区域地质背景及矿床地质特征

1.1 区域地质背景

三江特提斯造山带是东特提斯构造带的重要组成部分,

因金沙江、澜沧江、怒江纵贯全区而得名(图 1a; Deng *et al.*, 2014a, b; Wang *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2015, 2016)。保山地块位于三江造山带南段,东界澜沧江断裂,西界怒江断裂,北部由于澜沧江断裂和怒江断裂汇拢而消失,南部延伸至缅甸,构成滇缅泰马地体的北延部分(图 1a, b; 陶琰等, 2010; Deng *et al.*, 2014b)。早二叠世之前保山地块与腾冲、羌塘、拉萨地块附属于冈瓦纳大陆东北部,于早二叠世萨克马尔期末保山地块和腾冲地块开始从冈瓦纳大陆裂离向北漂移,导致中特提斯洋的开启;晚三叠世至早白垩世,拉萨地块向北漂移,中特提斯洋进入闭合阶段,导致腾冲地块和保山地块碰撞而形成高黎贡碰撞构造带(Metcalf, 2011; 莫宣学和潘桂堂, 2006; Deng *et al.*, 2014b)。保山和思茅地块之间的昌宁-孟连缝合带曾为古特提斯主洋,洋盆开启于中泥盆世,中三叠世闭合(Wang *et al.*, 2000; 邓军等, 2014)。保山地块基底为新元古代-寒武系公养河群,是一套类复理石砂岩、板岩及硅质岩,沉积盖层由古生代和中生代的台地浅海相碎屑岩、碳酸盐组成,仅上石炭统、上三叠统和中侏罗统地层中夹有中基性火山岩。

保山地块内主要经历了早古生代和中-新生代花岗岩侵入活动,具幕式、阶段性演化特征。早古生代以地块南部的平河花岗岩基为代表,锆石 U-Pb 年龄为 502 ~ 466Ma(董美玲等, 2012; Wang *et al.*, 2013; 禹丽等, 2014)。古-中生代印支期花岗岩体主要为木厂 A 型花岗岩,是由钠闪英碱正长岩、钠闪花岗岩、霓石花岗岩组成的复式岩体,曲晶石、霓霞石 U-Pb 年龄为 253 ~ 241Ma,该期岩体具 Sn、Zn、 Σ Ce 等综合矿化,具体成矿作用尚不清楚(顾影渠等, 1988)。中-新生代岩浆活动形成的岩体主要有志本山、柯街及曹涧酸性花岗岩体。其中,燕山晚期岩浆活动主要形成志本山、柯街花岗岩,由黑云母花岗岩、二云母花岗岩及浅色花岗岩组成,锆石 U-Pb 年龄分别为 $126.7 \pm 1.6\text{Ma}$ 和 $93 \pm 13\text{Ma}$, 相关的成矿作用为 Pb、Zn、Fe、Cu 等矿化,形成如保山核桃坪、镇康芦子园等 Pb-Zn-Fe (Cu) 多金属矿床(陶琰等, 2010);喜山期岩浆活动形成的岩体主要为曹涧二云母花岗岩,锆石 U-Pb 年龄为 $73 \pm 0.19\text{Ma}$,可能与云龙铁厂锡矿等成矿相关(陶琰等, 2010; 禹丽等, 2014)。除此,区内还发育大量辉绿岩脉及岩墙。

1.2 矿床地质特征

镇康芦子园矿区是保山地块上典型的 Fe-Cu-Pb-Zn-Ag-

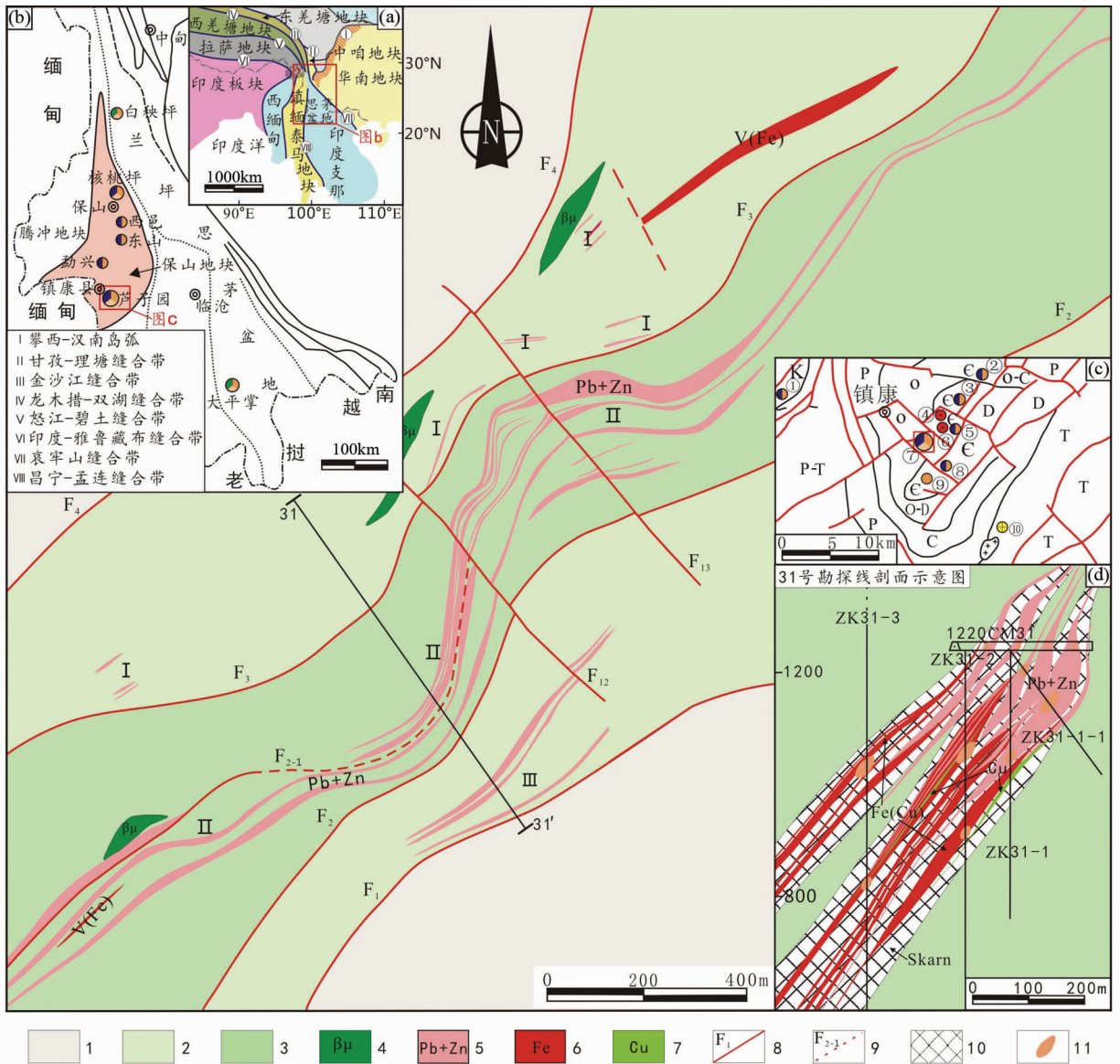


图1 芦子园铅锌矿床地质简图(据云南省地质调查院,2012^①修改)

(a) 三江造山带大地构造位置图(Deng *et al.*, 2014b); (b) 保山地块区域简图(据 Deng *et al.*, 2014b 修绘); (c) 镇康地区矿产分布图(夏庆霖等, 2005): ①岩脚山铅锌矿; ②枇杷水铅锌矿; ③草坝寨铅锌矿; ④天生桥铁矿; ⑤放羊山铅锌矿; ⑥小河边铁矿; ⑦芦子园铅锌铁多金属矿; ⑧水头山铅锌矿; ⑨乌兰锡矿; ⑩小干沟金矿; (d) 31号勘探线剖面示意图(据云南省地质调查局, 2012 修绘)。1-寒武系保山组第一段粉砂质粘板岩夹泥质条纹结晶灰岩; 2-寒武系沙河厂组第三段大理岩、大理岩化灰岩; 3-寒武系沙河厂组第二段大理岩化灰岩; 4-辉绿岩脉; 5-铅锌矿体; 6-铁矿体; 7-铜矿体; 8-实测断层及编号; 9-推测断层及编号; 10-砂卡岩; 11-蔷薇辉石

Fig. 1 Geological sketch map of Luziyuan Pb-Zn deposit

W-Sn 多金属矿化集中区,区内分布有乌兰锡矿、小河边铁矿、天生桥铁矿、芦子园铅锌矿、放羊山铅锌矿、水头山铅锌矿等一系列高-中-低温多金属矿床组合(图1c),其中芦子园矿床是本区热液矿床的典型代表。该矿床位于保山-镇康地块南部镇康复背斜之芦子园次级背斜之上,主要赋矿地层为上寒武统沙河厂组二段大理岩、大理岩化灰岩及板岩等。矿

床具以下显著地质特征:

① 矿体沿 NE 向层间断裂破碎带呈层状、似层状整合产出于砂卡岩及大理岩中,受 NE 向区域构造及层间断裂构造控制明显(图1);

② 矿床规模达超大型,Pb+Zn 资源量达 4.2Mt,Fe 矿石资源量达 300Mt;

① 云南省地质调查院. 2012. 云南省镇康县芦子园铅锌铁多金属矿勘查核实报告

表 1 芦子园铅锌矿床矿物生成顺序表

Table 1 The mineral arisen sequence of Luziyuan lead-zinc deposit

矿物	矽卡岩期		热液成矿期		表生期
	早矽卡岩阶段	晚矽卡岩阶段	早硫化物阶段	晚硫化物阶段	
石榴子石	—————	·			
透辉石	—————	·			
蔷薇辉石	—————	·			
磁铁矿		··—————			
绿帘石		··—————	·····		
阳起石		··—————	······		
透闪石		··—————	··		
白云母		··········			
黄铜矿			··—————	··········	
磁黄铁矿			·····	········	
黄铁矿			··—————	········	
毒砂		·····	··—————	········	
石英			··—————	··—————	
闪锌矿			······	—————	
方铅矿				·····—————	
绿泥石		·····—————			
方解石			······—————		
萤石			····———		
褐铁矿					—————
菱锌矿					—————
异极矿					—————
白铅矿					—————
孔雀石					—————

③ 矿体走向及倾向延伸大(走向延长大于 3.5km,倾向延伸大于 1.5km),深部找矿潜力大;

④ 矿化元素(Fe、Cu、Zn、Pb、Ag)及伴生元素(W、Sn、Cd、Co、Mn)多,综合利用价值高;

⑤ 蚀变矿化分带明显:上部大理岩型 Pb-Zn(Ag)→中部大理岩-矽卡岩型 Pb-Zn-Fe-Cu→下部矽卡岩型 Fe-Cu(图 1d);

⑥ 围岩蚀变强烈(矽卡岩化、大理岩化、硅化、碳酸盐化、黄铁矿化)、金属矿物组合多(闪锌矿、方铅矿、磁铁矿、黄铜矿、赤铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、斑铜矿、辉铜矿、毒砂等),钙矽卡岩矿物(钙铁榴石-钙铝榴石、透辉石、钙铁辉石、钠长石、斜长石、透闪石等)和锰矽卡岩矿物(蔷薇辉石、锰铝榴石、锰阳起石等)发育,以锰质矽卡岩为特征;

⑦ 由浅表至中深部,伴随蔷薇辉石的增多,铅锌矿体品位变富、规模增大,与铅锌矿化紧密伴生;

根据野外地质调查、手标本及显微镜观察等综合研究,可将芦子园矿床划分为矽卡岩期(主要为磁铁矿化)、热液成矿期(Pb、Zn、Cu 等矿化)和表生期三个主要成矿期(表 1)。

2 蔷薇辉石岩相学特征

芦子园矿床蔷薇辉石主要产于矿床中深部的断裂构造破碎带,在 I、II 号主矿体及附近广泛分布。新鲜的蔷薇辉石为玫瑰红至桃红色,常见其包裹残余角砾状大理岩(图 2a, b),主要呈团块状(图 2b, e, f)、角砾状(图 2b, c)和脉状(图 2d, e)产出,与铅锌矿共伴生关系密切。推测蔷薇辉石为深部热液沿构造滑脱部位交代大理岩而成,受后期持续构造应力作用,团块状蔷薇辉石被压碎为角砾状,以阳起石为主的矽卡岩矿物对其交代形成灰绿色放射状环带、锯齿状交代边,显示出明显的热液交代特征(图 2a, b)。

在手标本上,蔷薇辉石为粉红-桃红色,结晶颗粒较大(多为 0.5~3mm),可见两组解理发育,常被铅锌矿及湿矽卡岩阶段矿物(阳起石、绿帘石等)充填交代成角砾状、碎粒状等(图 2b-d);据野外地质特征及手标本判断,蔷薇辉石的形成先于阳起石和绿帘石等含水硅酸盐矿物(图 2b, f)。在显微镜下,蔷薇辉石为淡红色,呈粒状、板柱状连晶,因有尘点状铁锰质分布,其表面多为粗糙不洁状,正高突起。正交

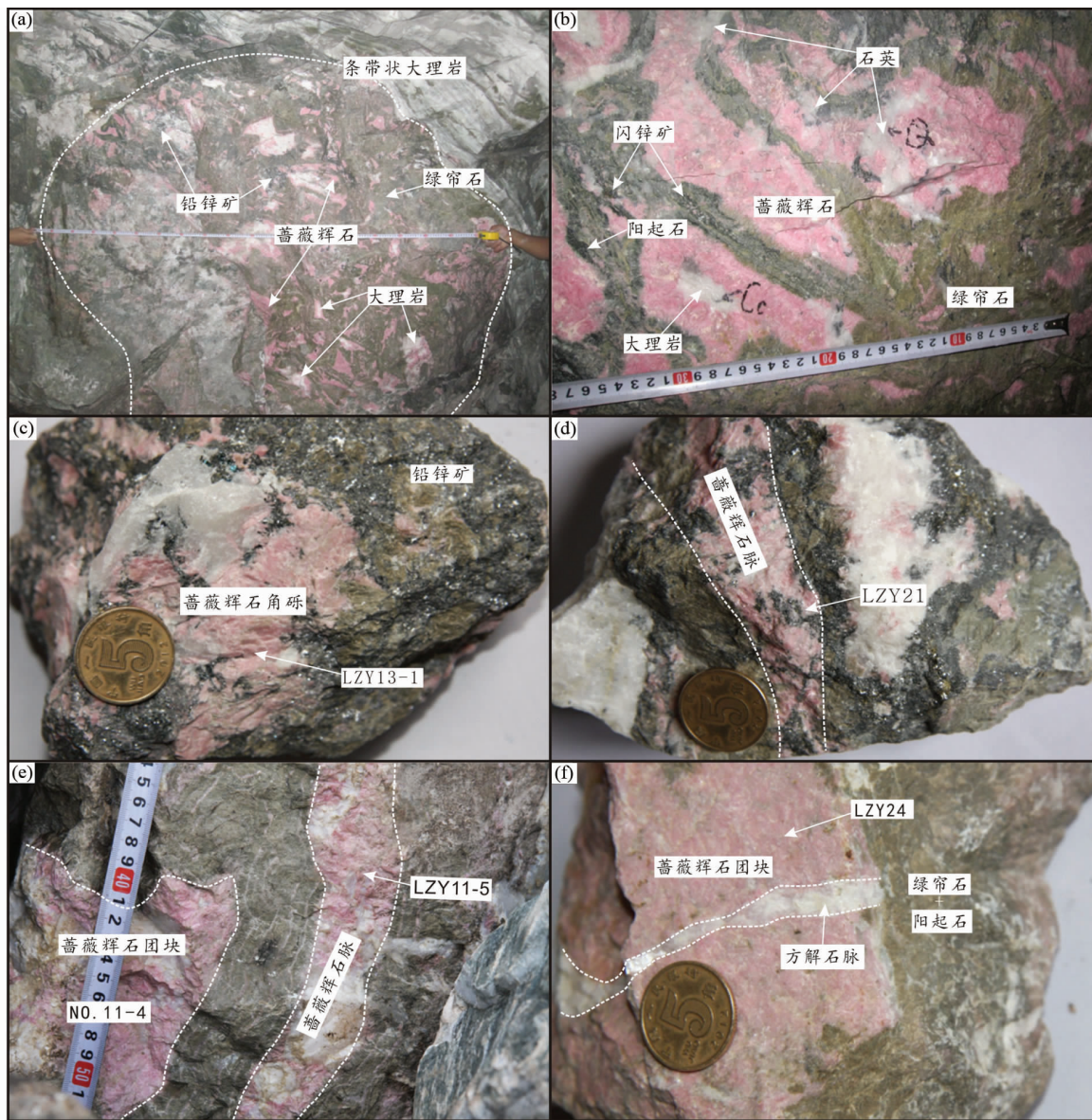


图2 芦子园铅锌矿床蔷薇辉石野外及手标本照片

(a) 1350 中段蔷薇辉石(LZY11-4、LZY11-5、LZY13-1、LZY13-2、LZY26 采样中段);(b) 1220 中段蔷薇辉石(LZY21、LZY24、LZY31、LZY40 采样中段);(c) 角砾状蔷薇辉石;(d) 脉状蔷薇辉石;(e) 阳起石蔷薇辉石砂卡岩,蔷薇辉石呈团块状和脉状产出;(f) 团块状蔷薇辉石,见方解石脉穿插蔷薇辉石而未切穿绿帘石和阳起石

Fig. 2 Field photographs of rhodonite in Luiziyan Pb-Zn deposit

下具一级橙干涉色,呈厚板柱状、粒状产出,简单双晶发育,可见条纹叶片状透辉石嵌于蔷薇辉石解理中呈连生现象,为含闪锌矿的蔷薇辉石砂卡岩(图 3c, d);金属矿物以闪锌矿为主,含少量黄铜矿、方铅矿等,沿蔷薇辉石的脉壁呈不规则细脉分布,部分充填于蔷薇辉石及围岩的裂隙中或矿物颗粒间形成细脉,表明金属矿物的形成晚于蔷薇辉石(图 3a, b)。

矿区的蔷薇辉石主要有二种:一是团块状、角砾状蔷薇辉石,为热液交代构造破碎带中的团块状、角砾状及透镜状大理岩而成,主要形成于渗滤交代作用,常见蔷薇辉石中包

裹未交代完全的大理岩残块;二是脉状蔷薇辉石,为热液沿构造裂隙充填交代大理岩的过程中形成。两种产状的蔷薇辉石颜色及其伴生矿物组合都较为一致,团块状、角砾状蔷薇辉石的结晶粒度略大于脉状蔷薇辉石。

3 样品采集及分析方法

全岩样品采自芦子园矿床的典型钻孔及坑道,主要针对大理岩、砂卡岩、构造岩及矿石分别进行采样。单矿物样品

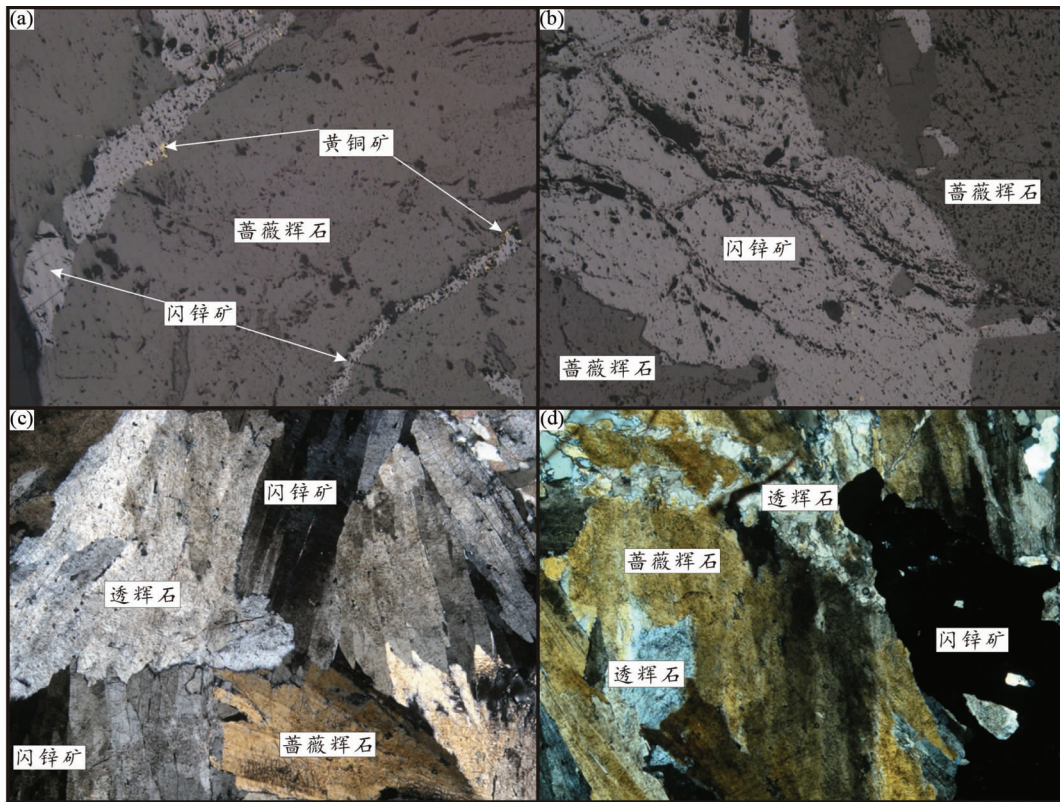


图3 芦子园铅锌矿床蔷薇辉石镜下照片

(a) 闪锌矿及黄铜矿呈细脉穿入蔷薇辉石(反射光);(b) 闪锌矿分布于蔷薇辉石脉边缘(反射光);(c) 蔷薇辉石呈板柱状平行连晶(单偏光);(d) 蔷薇辉石呈平行连晶生长,与闪锌矿及透辉石等共生(正交偏光)

Fig. 3 Photomicrographs of rhodonite in Luziyuan Pb-Zn deposit

采自矿床深部蔷薇辉石分布广泛的 1220、1350 中段 I、II 号主矿体,采集的蔷薇辉石、阳起石及闪锌矿样品均具有明显的共伴生关系。样品分析方法如下所述:

(1) 主量元素分析:挑选新鲜未风化的岩(矿)石破碎后在陶瓷研钵中研磨至 200 目,岩石粉末的主量元素测试在西北有色金属地研测试中心采用等离子质谱(ICP-MS)定量测试完成,测试误差小于 5%。

(2) 电子探针成分分析:蔷薇辉石电子探针片的磨制在昆明理工大学地球科学系完成,将磨制好的探针片先在显微镜下观察、拍照,并圈出典型的蔷薇辉石矿物。电子探针成分分析在武汉地调中心(宜昌地质矿产研究所)完成,仪器型号为 JXA-8100 型。

(3) 微量、稀土元素分析:蔷薇辉石、阳起石、闪锌矿单矿物微量、稀土元素测试在中国科学技术大学地球与空间科学学院固体同位素地球化学实验室完成。将含蔷薇辉石、阳起石和闪锌矿的样品磨至 60~80 目,在双目镜下挑选出纯度达 99% 的单矿物样品,用玛瑙研钵研磨至 200 目,采用等离子质谱(ICP-MS)进行微量、稀土元素定量测试,分析误差小于 5%,具体分析方法和流程见 Liang *et al.* (2000)。

(4) H、O 同位素分析:蔷薇辉石 H、O 同位素测试在北京

核工业地质研究院完成。将挑选好的蔷薇辉石在装有玻璃碳的陶瓷管里与 C 发生充分还原反应,生成供测试用的 CO 及 H₂ 气体。CO 及 H₂ 在高纯氦气流的带动下,经过色谱柱分离后分别进入质谱 MAT253 进行分析。测量结果以 SMOW 为标准,记为 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 及 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$,分析精度分别优于 $\pm 0.2\%$ 及 $\pm 1\%$,具体分析方法见刘汉彬等(2013)。

4 分析结果

4.1 岩(矿)石主量元素组成

芦子园矿床中岩(矿)石主量元素测试结果见表 2。CaO 从大理岩→矽卡岩→构造岩→矿石含量逐渐降低,与其它主量元素主要表现为负相关关系。这一特征表明,蚀变过程是一 Si、Fe、Mn 以及 Al 等元素带入、Ca 强烈带出的过程,从而使 CaO 的含量逐渐降低,形成以阳起石、绿帘石、透辉石、绿泥石、蔷薇辉石及石榴子石为主的一套锰质矽卡岩建造。锰质矽卡岩仅产于矽卡岩型 Pb-Zn-Ag 矿床或 Pb-Zn 矿床中,为矽卡岩型 Pb-Zn (Ag) 矿床的重要找矿标志(赵一鸣和李大新, 2003)。Mn 作为蔷薇辉石的主要阳离子成分,在芦子园矿区具有重要的找矿意义, MnO 从大理岩→矽卡岩→矿石→

表2 芦子园矿区岩(矿)石主量元素成分分析(wt%)

Table 2 Major element compositions of the rock from Luziyuan Pb-Zn deposit (wt%)

岩类	大理岩(n=6)		矽卡岩(n=4)		构造岩(n=8)		矿石(n=10)	
	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值
CaO	45.40~53.85	50.62	22.43~32.48	27.69	18.29~37.02	26.56	13.85~29.06	21.02
MgO	0.59~6.30	1.79	2.42~5.60	3.76	2.45~11.21	6.48	1.99~9.43	5.50
Fe ₂ O ₃	0.40~1.63	0.87	3.73~31.34	17.65	7.02~28.85	15.25	3.37~22.86	12.14
MnO	0.08~0.29	0.22	0.46~2.31	1.42	0.39~3.44	2.07	0.17~3.71	2.25
Al ₂ O ₃	0.29~1.12	0.66	0.65~4.54	2.33	0.52~8.14	2.96	0.46~9.25	3.88
TiO ₂	0.01~0.04	0.02	0.01~0.24	0.11	0.01~0.75	0.27	1.01~0.60	0.23
Na ₂ O	0.06~0.14	0.09	0.10~0.35	0.21	0.10~0.70	0.31	0.09~0.87	0.42
K ₂ O	0.07~0.72	0.27	0.05~0.94	0.32	0.05~0.95	0.28	0.10~6.53	1.29

注:“n”为测试样品数

表3 蔷薇辉石及主要矽卡岩矿物电子探针分析结果(wt%)

Table 3 Electron microprobe analyses of the rhodonite and altered rocks from Luziyuan Pb-Zn deposit (wt%)

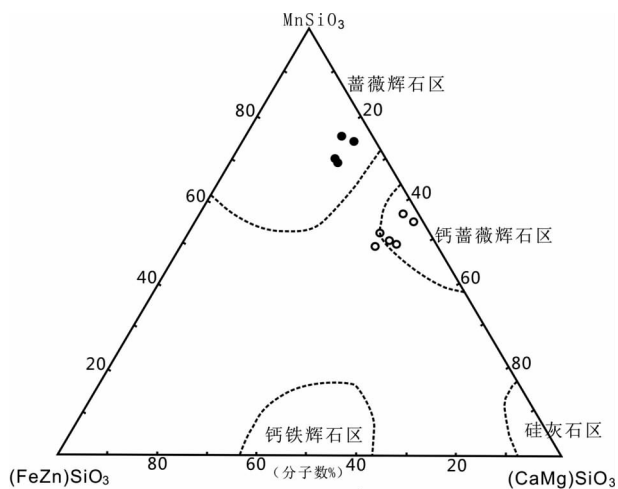
样品号	矿物	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	FeO	TiO ₂	MnO	Total
LZY3	石榴子石(n=3)	0.02	5.84	31.28	35.87	21.91	0.48	2.61	98.01
LZY13-2	阳起石(n=2)	13.12	0.66	9.85	55.15	16.81	/	2.65	98.24
LZY24	蔷薇辉石(n=10)	0.22	0.02	8.31	47.36	7.76	0.05	35.67	99.39
LZY24-2	蔷薇辉石(n=5)	0.22	0.01	8.51	47.36	8.76	0.02	34.42	99.30
LZY26	蔷薇辉石(n=11)	0.25	0.02	7.52	48.66	4.74	/	38.27	99.46
LZY26-1	蔷薇辉石(n=10)	0.28	0.04	8.17	47.01	2.85	0.02	40.19	98.55
福建马坑	钙蔷薇辉石(n=4)	1.09	0.10	16.99	47.72	4.47	0.01	27.98	98.36

注:“n”为电子探针点数;“/”表示未检出;福建马坑蔷薇辉石成分数据据韩发等,1980

蔷薇辉石含量逐渐增加。大理岩中 MnO 的含量最低,变化范围为 0.08% ~ 0.29%, 平均为 0.22%; 在矽卡岩中为 0.46% ~ 2.31%, 平均 1.42%, 是大理岩含量的 6.5 倍; 在矿石中明显增高, 为 0.17% ~ 3.71%, 平均 2.25%, 是大理岩含量的 10 倍(表 2); 在蔷薇辉石中含量最高, 为 34.42% ~ 40.19%(表 3)。

4.2 蔷薇辉石电子探针分析结果

由表 3 可以看出芦子园矿床蔷薇辉石的主要化学成分 SiO₂ 为 47.01% ~ 48.66%, 平均 47.60%, 其含量介于石榴子石和阳起石之间; MnO 含量最高, 为 34.42% ~ 40.19%, 平均 37.14%; CaO 为 7.52% ~ 8.51%, 平均 8.13%; FeO 变化范围较大, 为 2.85% ~ 8.76%, 平均 6.03%; MgO 为 0.22% ~ 0.28%, 平均 0.24%; TiO₂ 和 Al₂O₃ 含量均较低。与产于福建马坑铁矿床外接触带矽卡岩中的钙蔷薇辉石(韩发等, 1980)相比, 芦子园矿床的蔷薇辉石更富集 MnSiO₃ 而亏损 CaSiO₃ 分子(图 4), SiO₂ 和 FeO 含量相近。1350 中段蔷薇辉石(LZY26)的 MnO 含量略高于 1220 中段(LZY24)(表 3), 与湖南柿竹园矽卡岩型钨矿床中蔷薇辉石的 MnO 含量从近接触带至远接触带略有增高的变化特点一致(毛景文等, 1994)。根据蔷薇辉石成分平均含量计算其晶体化学式为 (Ca_{0.1857}Mn_{0.6703}Fe_{0.0671}Mg_{0.0077})Si_{1.0145}O₃, 符合蔷薇辉石的结晶化学式中 Ca 不超过 0.44, Mn 不超过 0.68, Fe 不超过

图4 MnSiO₃-FeSiO₃-CaSiO₃ 成分关系图解(底图据 Sundius, 1931)

点 a 为芦子园矿区蔷薇辉石; 点 b 为福建马坑钙蔷薇辉石

Fig. 4 Component relationship diagram of MnSiO₃-FeSiO₃-CaSiO₃ (after Sundius, 1931)

0.10 的规律(韩发等, 1980)。将本区蔷薇辉石按 MnSiO₃、FeSiO₃、CaSiO₃ 计算其分子百分比, 投于 MnSiO₃-FeSiO₃-CaSiO₃ 三角图解上, 投点均落入蔷薇辉石区内(图 4)。

表 4 芦子园矿床蔷薇辉石、阳起石及闪锌矿单矿物微量元素含量 ($\times 10^{-6}$)

Table 4 Trace element compositions of the rhodonite, actinolite and sphalerite from Luziyuan Pb-Zn deposit ($\times 10^{-6}$)

单矿物 样品号	团块状、角砾状蔷薇辉石				脉状蔷薇辉石				阳起石		闪锌矿				漕涧花岗岩 <i>n</i> = 6
	LZY11-4	LZY13-1	LZY24	LZY40	LZY11-5	LZY13-2	LZY21	LZY31	LZY13-1	LZY21	LZY19	LZY26	LZY8-5	LZY15	
Li	2.23	2.30	1.90	1.82	2.10	1.97	2.19	1.74	18.75	15.56	0.38	0.30	0.89	2.66	25.0
Be	0.14	0.23	0.14	0.20	0.13	0.11	0.09	0.34	0.92	1.49	0.07	0.09	0.17	0.08	6.50
Sc	1.18	2.19	1.30	1.67	1.82	1.34	1.11	1.51	1.84	2.45	0.95	1.11	1.59	0.92	2.60
Cr	17.21	52.3	20.51	51.02	40.31	44.2	21.31	35.33	31.94	26.63	15.37	15.62	18.44	13.66	5.90
Co	7.64	2.03	7.61	3.14	3.33	5.13	3.07	4.34	11.01	32.83	139.9	157.74	265.74	195.77	0.43
Ni	1.29	2.20	1.78	1.65	1.74	8.15	2.31	1.43	8.93	9.50	1.10	1.03	3.21	1.47	3.00
Cu	1.49	7.79	1.24	1.18	2.76	2.35	1.29	2.85	9.95	58.87	1800.81	1205.63	133.37	184.61	4.10
Zr	2.70	1.95	2.03	0.82	0.65	0.67	0.34	0.83	1.50	4.09	0.34	0.16	8.25	1.27	78.6
Ga	6.98	17.21	7.55	11.85	15.73	11.19	7.95	8.92	4.72	5.42	2.52	2.53	3.01	3.26	18.2
Rb	0.04	0.16	0.05	0.03	0.21	0.23	0.15	0.15	0.28	0.27	0.19	0.12	0.44	0.74	360
Sr	2.96	5.21	2.22	12.8	14.1	15.57	6.21	6.67	11.7	13.8	2.13	0.92	5.73	1.30	32.6
Zn	1228	1266	1157	1109	636	547	582	683	627	997	547383	597234	492288	591102	18.3
Hf	0.065	0.057	0.046	0.036	0.021	0.019	0.014	0.024	0.067	0.167	0.012	0.005	0.282	0.038	3.1
Ta	0.01	0	0	0.01	0.01	0	0	0.01	0.03	0.05	0.01	0.01	0.06	0.01	1.4
Th	0.06	0.22	0.04	0.09	0.07	0.05	0.04	0.11	0.31	1.43	0.03	0.02	1.14	0.09	26.8
U	0.16	0.49	0.17	0.43	0.17	0.16	0.17	0.16	0.16	0.31	0.01	0.01	0.15	0.02	12.2
Y	0.92	2.57	0.97	0.67	1.66	1.1	1.52	0.66	0.19	0.79	0.04	0.02	2.47	0.09	10.8
La	0.14	0.21	0.1	0.28	0.34	0.21	0.19	0.3	0.46	2.73	0.14	0.46	1.89	0.25	32.9
Ce	0.36	0.9	0.24	0.81	1.51	0.9	1.28	1.42	0.9	5.26	0.14	0.7	4.37	0.5	56.1
Eu	0.03	0.16	0.03	0.1	0.18	0.19	0.07	0.18	0.03	0.07	0	0.01	0.05	0.01	0.5

注:测试误差小于5%

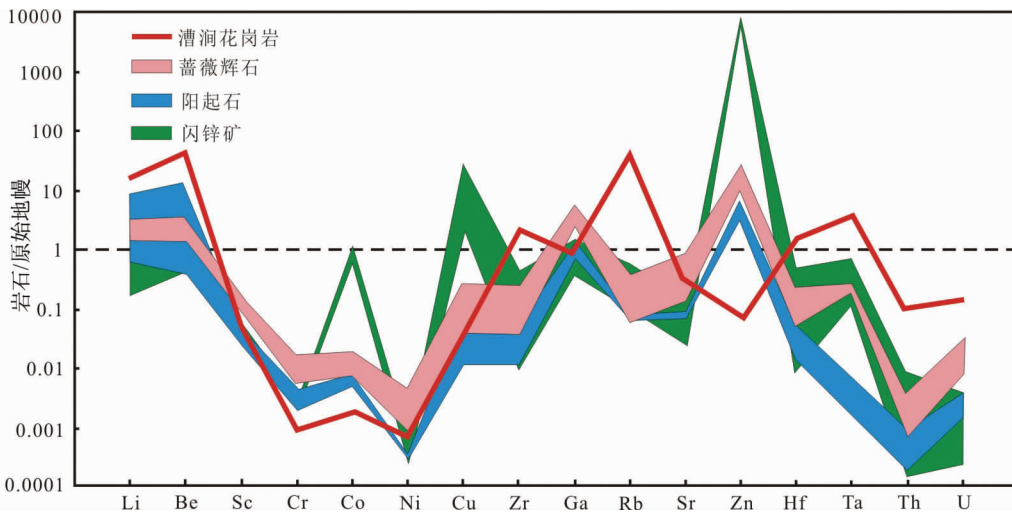


图 5 芦子园矿床单矿物原始地幔标准化微量元素蛛网图 (标准化值据 Taylor and McLennan, 1985)

Fig. 5 Trace element enrichment coefficient in Luziyuan Pb-Zn deposit (normalization values after Taylor and McLennan, 1985)

4.3 微量元素组成

芦子园 Pb-Zn-Fe 矿床蔷薇辉石、闪锌矿及阳起石单矿物微量元素含量列于表 4。与原始地幔微量元素含量 (Taylor and McLennan, 1985) 相比的蛛网图见图 5。

从表 4、图 5 可以看出,芦子园矿床中 9 件蔷薇辉石样品不相容元素 Li、Be、Sc、Zr、Rb、Sr 不亏损或弱亏损,相容元素 Cr、Co、Ni 明显亏损,这一特征可能暗示蔷薇辉石的形成与深

部岩浆岩有关,在岩浆结晶分异过程中,相容元素优先进入岩浆分异早期的结晶矿物中,不相容元素留在残余岩浆中迁移至浅部交代大理岩等碳酸盐岩,显示出相对富集的特征,这与前述矿区岩石主量元素变化特征相对应。与保山地块上燕山期漕涧花岗岩相对比,除成矿元素 Zn 含量高,亲石元素 Rb 偏低外,蔷薇辉石其他微量元素组成与漕涧花岗岩具有较好的一致性,进一步表明蔷薇辉石的形成与岩浆岩有关。

表5 芦子园矿床蔷薇辉石、阳起石及闪锌矿稀土元素含量($\times 10^{-6}$)及特征参数Table 5 REE compositions ($\times 10^{-6}$) of the rhodonite, actinolite and sphalerite from Luziyuan Pb-Zn deposit

单矿物 样品号	团块状、角砾状蔷薇辉石				脉状蔷薇辉石				阳起石		闪锌矿				区域岩浆岩	
	LZY11-4	LZY13-1	LZY24	LZY40	LZY11-5	LZY13-2	LZY21	LZY31	LZY13-1	LZY21	LZY19	LZY26	LZY8-5	LZY15	Z3	KJ
La	0.14	0.26	0.10	0.28	0.34	0.21	0.19	0.3	0.46	2.73	0.14	0.46	1.89	0.25	24.7	52.1
Ce	0.36	0.66	0.24	0.81	1.51	1.12	1.28	1.42	0.90	5.26	0.14	0.70	4.37	0.50	50.1	105
Pr	0.06	0.12	0.04	0.11	0.30	0.25	0.28	0.27	0.11	0.59	0.02	0.06	0.51	0.05	5.56	11.2
Nd	0.35	0.71	0.27	0.55	1.74	1.61	1.67	1.47	0.49	2.09	0.06	0.18	1.86	0.19	20.4	37.7
Sm	0.12	0.37	0.12	0.15	0.56	0.53	0.55	0.37	0.10	0.42	0.01	0.02	0.37	0.03	4.54	7.33
Eu	0.03	0.16	0.03	0.10	0.18	0.19	0.17	0.18	0.03	0.07	0	0	0.05	0	1.11	0.76
Gd	0.12	0.42	0.13	0.16	0.50	0.44	0.49	0.31	0.09	0.41	0.01	0.02	0.41	0.03	3.59	5.51
Tb	0.02	0.08	0.03	0.03	0.07	0.06	0.08	0.04	0.01	0.06	0	0	0.08	0.01	0.65	1.05
Dy	0.15	0.41	0.17	0.13	0.35	0.24	0.34	0.16	0.05	0.22	0.01	0.01	0.47	0.02	3.88	6.04
Ho	0.03	0.09	0.03	0.03	0.05	0.04	0.05	0.03	0.01	0.04	0	0	0.1	0	0.81	1.27
Er	0.08	0.22	0.09	0.09	0.10	0.07	0.10	0.06	0.02	0.10	0	0	0.29	0.01	2.28	3.67
Tm	0.01	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0.02	0	0	0.04	0	0.34	0.54
Yb	0.07	0.20	0.06	0.08	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.09	0	0	0.24	0.01	2.29	3.83
Lu	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01	0	0.02	0	0	0.04	0	0.34	0.55
Y	0.92	2.57	0.97	0.67	1.66	1.10	1.52	0.66	0.19	0.79	0.04	0.02	2.47	0.09	24.0	34.9
Σ REE	1.55	3.75	1.33	2.54	5.75	4.80	5.23	4.65	2.31	12.11	0.41	1.47	10.72	1.12	120	236
LREE	1.05	2.28	0.8	2.00	4.62	3.91	4.14	4.01	2.10	11.17	0.38	1.44	9.04	1.03	106	214
HREE	0.5	1.48	0.52	0.54	1.13	0.89	1.10	0.64	0.21	0.95	0.04	0.03	1.68	0.09	14.2	22.5
$\frac{LREE}{HREE}$	2.11	1.54	1.53	3.70	4.10	4.40	3.77	6.29	9.81	11.8	10.3	41.5	5.40	11.6	7.51	9.54
δ Eu	0.75	1.25	0.79	2.07	1.00	1.16	0.99	1.53	0.81	0.51	0.75	0.73	0.41	0.42	0.81	0.35
δ Ce	0.93	0.89	0.91	1.06	1.02	0.96	1.04	1.08	0.90	0.94	0.60	0.85	1.03	0.99	0.97	0.98
Y/Ho	30.7	28.6	32.3	22.3	33.2	27.5	30.4	22.0	19.0	19.8	/	/	24.7	/	29.6	27.5

注:测试误差小于5%;Z3(志本山)、KJ(柯街)据陶琰(2010)

为了解微量元素在蔷薇辉石、阳起石和闪锌矿中赋存的异同点,本次还分析了4件闪锌矿和2件阳起石的微量元素。从蛛网图(图5)中可以看出,芦子园矿床中闪锌矿的微量元素赋存特征与蔷薇辉石、阳起石表现出较为一致的微量元素分配模式,进一步表明闪锌矿和蔷薇辉石具有相似的物质来源,可能为同一成矿流体的产物。Cu和Co在蔷薇辉石和阳起石中的含量明显低于闪锌矿,与Zn具有良好的正相关关系,反映蔷薇辉石和阳起石的形成早于闪锌矿,早期高温流体交代大理岩形成石榴子石、透辉石以及蔷薇辉石等干砂岩阶段矿物,随着流体的演化,中晚期含矿流体交代大理岩及干砂岩阶段矿物形成阳起石、绿帘石、绿泥石等湿砂岩阶段矿物,由于温度、pH、Eh等物理化学条件的变化,金属硫化物开始沉淀。

4.4 稀土元素组成

芦子园矿床中蔷薇辉石、阳起石及闪锌矿的稀土元素含量见表5。以Taylor and McLennan(1985)的球粒陨石作为标准,作稀土元素配分曲线如图6。从表5和图6可以看出:

(1)蔷薇辉石稀土元素配分模式可分为以下2种类型。团块状、角砾状蔷薇辉石(LZY11-4、LZY13-1、LZY24、LZY40)表现为平坦型(图6a), Σ REE为 $1.33 \times 10^{-6} \sim 3.75 \times 10^{-6}$,平均 2.29×10^{-6} ,LREE/HREE为1.53~3.70,平均2.22,轻

重稀土分异程度很低, δ Eu为0.75~2.07,为弱负铕异常到正铕异常, δ Ce为0.89~1.06,几乎不显示铈异常。脉状蔷薇辉石(LZY11-5、LZY13-2、LZY21、LZY31)为右倾型(图6b), Σ REE为 $4.65 \times 10^{-6} \sim 5.75 \times 10^{-6}$,平均 5.11×10^{-6} ,比团块状蔷薇辉石含量高,LREE/HREE为3.77~6.29,平均4.64,轻重稀土分异明显, δ Eu为0.99~1.53,表现为弱正铕异常, δ Ce为0.96~1.08,无明显铈异常。分析结果与前述蔷薇辉石地质特征相对应,表明芦子园铅锌矿床存在2种类型的蔷薇辉石:第一种以稀土元素配分模式呈平坦型的团块状、角砾状蔷薇辉石为主;第二种主要为脉状蔷薇辉石,其稀土配分模式为轻稀土富集右倾型。

(2)2件阳起石样品稀土元素配分模式均为右倾型(图6c)。 Σ REE为 $2.13 \times 10^{-6} \sim 12.11 \times 10^{-6}$,平均 7.21×10^{-6} ,LREE/HREE为9.81~11.8,平均10.8, δ Eu为0.50~0.81,为铕负异常, δ Ce为0.90~0.94,几乎不显示铈异常。与蔷薇辉石相比,阳起石轻重稀土明显分异,铕从正异常向负异常转变,铈无明显变化,表明随蚀变作用的进行,深部热液流体对阳起石的叠加改造更强烈,使其稀土元素特征与蔷薇辉石明显不同,而与闪锌矿相似。

(3)闪锌矿稀土元素配分模式为右倾型(图6d)。 Σ REE为 $0.41 \times 10^{-6} \sim 10.72 \times 10^{-6}$,平均 3.43×10^{-6} ,LREE/HREE为5.40~40.2,平均17.2, δ Eu为0.41~0.75,

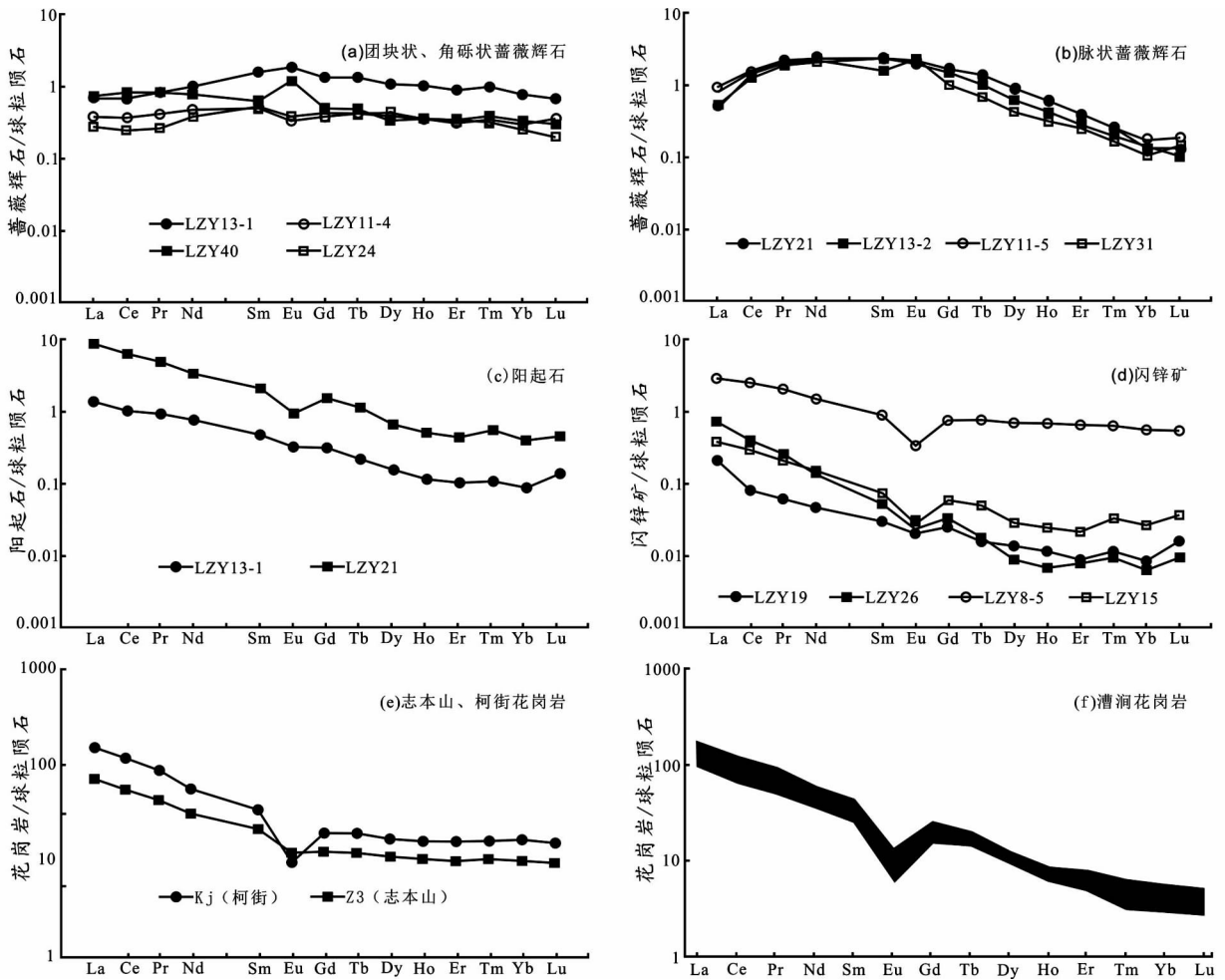


图 6 芦子园矿床单矿物及区域岩浆岩球粒陨石标准化稀土元素配分曲线(标准化值据 Taylor and McLennan, 1985) 志本山、柯街花岗岩据陶琰等, 2010; 漕涧花岗岩据禹丽等, 2014
Fig. 6 REE patterns of the single mineral separates in Luziyuan deposit and the granite in Baoshan Land mass (normalization values after Taylor and McLennan, 1985)

为铕负异常, δCe 为 0.60 ~ 1.03, 表现为负铈异常。闪锌矿轻重稀土分馏程度比阳起石及蔷薇辉石高, 具明显铕负异常。

(4) 总体上, 本次测试样品轻稀土相对富集, LREE/HREE 均大于 1, 随着蚀变作用的进行, 轻重稀土分异程度升高, 稀土元素配分模式逐渐向区域岩浆岩的配分模式过渡(图 6)。

4.5 蔷薇辉石 H、O 同位素组成

芦子园矿床蔷薇辉石 H、O 同位素测试结果见表 6, 根据公式 $1000\ln\alpha_{\text{Rhodonite-Water}} = 3.85 \times 10^6/T^2 + (-8.71) \times 10^3/T + 2.46$ 计算获得 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值(Zheng, 1993)。蔷薇辉石流体包裹体中的 $\delta D_{\text{V-SMOW}}$ 为 $-81.7\text{‰} \sim -73.3\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $5.4\text{‰} \sim 6.1\text{‰}$ 。在 $\delta D - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 同位素图解上(图 7), 样品投点均落入原生岩浆水左下侧。

5 讨论

5.1 成矿物质来源

5.1.1 稀土元素示踪

因各个稀土元素之间具有相近的地球化学行为, 常作为一个整体参与地质地球化学演化过程(龙汉生等, 2011)。稀土元素地球化学研究在矿床成因(Schade *et al.*, 1989)及热液体系中的水/岩反应机理(Bau, 1991; Klinkhammer *et al.*, 1994)等方面得到了广泛应用。REE³⁺ 的离子半径在 0.086 ~ 0.103 之间(8 次配位)(王中刚等, 1989), 与 Ca²⁺ 的离子半径(0.099, 6 ~ 8 次配位)(牟保磊, 1999)较为相似, REE³⁺ 容易以类质同象的形式进入岩石晶格中替代岩石中的 Ca²⁺ 等阳离子成分; 与 Zn²⁺ 的离子半径(0.074, 4 ~ 6 次配位)(刘英俊等, 1984) 差异较大, REE³⁺ 很难以类质同象的

表6 芦子园矿床蔷薇辉石 H、O 同位素分析结果

Table 6 Hydrogen and Oxygen isotopic compositions of the rhodonite in Luziyuan Pb-Zn deposit

样品号	δD_{V-SMOW} (‰)	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$ (‰)	$\delta^{18}O_{H_2O}$ (‰)	平均温度 (°C)
LZY11-5	-73.3	5.8	6.1	
LZY13-2	-77.3	5.1	5.4	
LZY13-3	-81.7	5.8	6.1	259
LZY24	-68.8	5.3	5.6	
LZY31	-78.3	5.2	5.5	
蔷薇辉石热液	-81.7 ~ -73.3	5.1 ~ 5.8	5.4 ~ 6.1	
原生岩浆热液	-80 ~ -50	/	5 ~ 7	

注:蔷薇辉石包裹体平均温度据曾磊(2014);原生岩浆热液数据引自张德会等(2011)

形式替代 Zn^{2+} 进入矿物晶格,表明闪锌矿主要是在矿质沉淀的同时继承了成矿流体中的 REE,其 REE 组成不容易被后期地质作用改造,更能代表成矿期流体的 REE 组成特征。

在芦子园矿床中,岩浆热液沿断裂构造上升运移的同时,与碳酸盐岩发生水岩反应,大量 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子进入围岩中形成石榴子石、蔷薇辉石和阳起石等矽卡岩矿物。同时,REE 以类质同象的形式进入碳酸盐岩晶格中,对其 REE 组成叠加改造,从而使蔷薇辉石的 REE 组成与该区岩浆岩差异较大。杨富全等(2007)对蒙库矽卡岩型铁矿床的研究认为:矽卡岩矿物的稀土组成与周边花岗岩差异较大时,表明其不是接触交代成因,这与矿区矽卡岩呈层状、似层状顺层产出而不产于岩体接触带的地质事实相符,而蔷薇辉石存在两种稀土配分模式与受岩浆热液改造的程度有关。随着深部岩浆热液上涌,成矿流体温度降低,有利于贱金属元素沉淀(李剑等,2005),此时,大规模的金属硫化物形成,闪锌矿的 REE 主要赋存于其包裹体或粒间裂隙中,其 REE 配分模式为轻稀土富集右倾型,具明显的 Eu 负异常,与周边燕山期志本山、柯街花岗岩(陶琰等,2010)以及漕涧花岗岩(禹丽等,2014)稀土配分模式相似(图6),反映了矿区成矿物质主要来自深部岩浆的特征。

Y 和 Ho 具有相同的价态和离子半径而被认为其地球化学行为相近,在许多地质过程中 Y/Ho 值保持不变(Nozaki *et al.*, 1997)。近年来,Y/Ho 在矿床成因(Krupenin, 2004)、成矿流体来源(宋史刚等,2008;章永梅等,2014)、构造背景演化(Huang *et al.*, 2013)及成矿环境判别(黄虎等,2012)等方面得到了广泛应用。原始岩浆岩及碎屑物质(主要为玄武质和长英质地壳)Y/Ho 值与球粒陨石相似,变化范围为 24 ~ 34,平均 28(Taylor and McLennan, 1985; Bau *et al.*, 1996; Bolhar *et al.*, 2005),而现代海水 Y/Ho 值较高,变化范围大,为 44 ~ 74(Bau and Dulski, 1999)。芦子园矿床矿石 Y/Ho 值为 21.1 ~ 32.4,平均 27.6(林冰霞,2013),蔷薇辉石 Y/Ho 值变化范围为 22.0 ~ 33.2,平均 28.4,阳起石样品 Y/Ho 值相对偏低,平均 19.4,闪锌矿为 24.7(表5)。本文将该

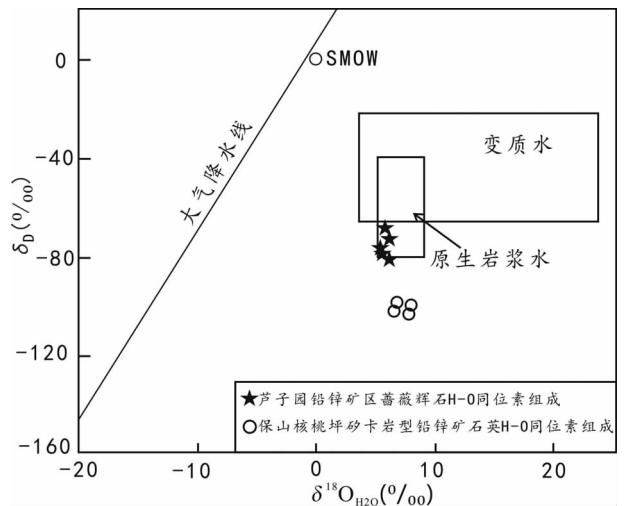


图7 芦子园矿床蔷薇辉石 δD - $\delta^{18}O_{H_2O}$ 图解(底图据 Sheppard, 1977)

图中保山核桃坪矽卡岩型铅锌多金属矿 δD - $\delta^{18}O_{H_2O}$ 范围据薛传东等(2008)

Fig. 7 Hydrogen and Oxygen isotopic diagram of the rhodonite from Luziyuan Pb-Zn deposit (after Sheppard, 1977)

矿床矿石及各类矿物的 Y/Ho 值与周边燕山期岩浆岩作了对比(图8),从图8可以看出,芦子园铅锌矿区的 Y/Ho 值与志本山、漕涧花岗岩较为相似,这一特征进一步表明芦子园矿床的成矿物质主要来自深部岩浆岩。

5.1.2 氢、氧同位素示踪

一种矿物的成因或起源常可由稳定同位素分析来推断(郑永飞等,2000)。水是成矿流体重要组分,其 H、O 同位素组成是鉴别水来源的重要示踪剂(刘英超等,2009)。芦子园矿床蔷薇辉石流体包裹体中 H、O 同位素分析结果(表6、图7)显示,蔷薇辉石的 $\delta^{18}O_{H_2O}$ 变化范围较窄, δD_{V-SMOW} 变化范围相对较宽。在图7中,蔷薇辉石 H、O 同位素投点均落于原生岩浆水左下侧,与保山核桃坪矽卡岩型 Pb-Zn-Cu 多金属矿床成矿期石英的 δD - $\delta^{18}O_{H_2O}$ (薛传东等,2008)组成较为接近,其 H 同位素未发生漂移可能是因为芦子园矿床形成早期成矿流体主要来自深部岩浆热液,尚未受到大气降水等的混入。对芦子园矿床蔷薇辉石包裹体研究表明,本区蔷薇辉石包裹体主要为气液两相包裹体,据拉曼特征峰值可知,液相成分主要为 H_2O ,气相成分为 CO_2 和 CH_4 ,均一温度变化范围为 230 ~ 320°C,平均 259°C,盐度变化范围为 10.61% ~ 17.60% NaCleqv(未发表数据),为 H_2O -NaCl- CO_2 三元体系,其流体性质与张德会等(2011)对成矿热液系统分类中的岩浆流体类似。上述表明形成芦子园矿床蔷薇辉石的热液流体主要来自深部岩浆热液。

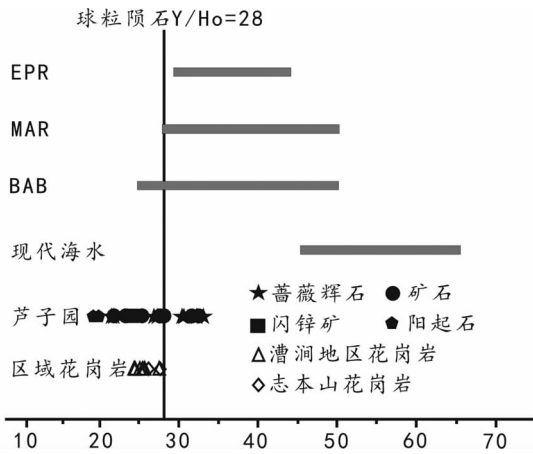


图8 芦子园铅锌矿区与区域花岗岩 Y/Ho 值对比
EPR (东太平洋洋脊)、MAR (中大西洋洋脊)、BAB 弧后盆地和现代海水的 Y/Ho 值数据引自 Douville *et al.* (1999), Bau *et al.* (1997), Bau and Dulski (1999); 芦子园矿区矿石 Y/Ho 值引自林冰霞(2013); 漕涧地区花岗岩 Y/Ho 引自禹丽等(2014); 志本山花岗岩 Y/Ho 引自陶琰等(2010)

Fig. 8 Compared the Y/Ho ratios of mineral from Luziyuan and regional granite

5.2 蔷薇辉石 Eu 正异常的形成及成矿环境

目前对 Eu 正异常的形成机理尚存较大争议,包括岩浆分异、水岩反应、岩石对流体中 Eu^{2+} 的吸附作用以及对承载 Eu^{2+} 络合物的吸附作用等,同时成岩成矿的氧化还原环境、温度和 pH 值等也是出现 Eu 异常的重要条件 (Bau, 1991; Klinkhammer *et al.*, 1994; Hass *et al.*, 1995; 杨富全等, 2007; 任云生等, 2010; 张承帅, 2012)。芦子园矿床蔷薇辉石 Eu 以正异常为主,样品 LZY11-4、LZY24 显示 Eu 弱负异常, LZY11-5、LZY21 未显示 Eu 异常,其他样品均显示 Eu 正异常, δEu 为 1.16 ~ 2.07, 变化范围较小, Eu 含量变化与 Sm、Gd 含量变化较为一致。Ghaderi *et al.* (1999) 认为若 Eu 正异常以 Eu^{3+} 的形式出现时, Eu 与 Sm、Gd 的含量变化同步, 且 Eu 异常的变化范围小; 若 Eu 正异常以 Eu^{2+} 的形式出现, 因其离子半径较大, 相对其它 REE^{3+} 的地球化学行为是独立的, Eu 异常强度取决于矿物中 Sm、Gd 的富集程度, 二者呈负相关关系, 因此认为蔷薇辉石中 Eu 正异常以 Eu^{3+} 的形式出现。据 Ce 和 Eu 在不同氧化还原环境下的价态变化, Eu 从正异常向负异常转变指示成矿环境向还原环境演化的过程, 即 Eu 正异常越大, 氧化程度越强, Eu 负异常越大, 还原程度越强, 且高温环境是 Eu 正异常形成的重要条件 (赵振华, 1997; 赵劲松等, 2007; 丁振举等, 2013)。由表 5、图 6 可以看出, Eu 异常从蔷薇辉石 → 阳起石 → 闪锌矿呈递减趋势, 由正异常向负异常转变, 表明蔷薇辉石形成于高温氧化环境, 且成矿环境由氧化环境向还原环境转变。

矽卡岩的矿物组合也能为成矿环境判别提供有力证据, 以钙铁榴石和富镁辉石矿物为主的矽卡岩指示氧化的环境,

而钙铁辉石、钙铝榴石则主要形成于还原环境 (Kwak, 1994; Meinert *et al.*, 2005); 且石榴石中的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 可以有效判别矽卡岩形成时的氧化还原环境, 当 Fe^{2+}/Fe^{3+} 值较低时, 主要为氧化环境; 当 Fe^{2+}/Fe^{3+} 值较高时, 以还原环境为主 (Zaw and Singoyi, 2000)。据电子探针分析结果, 石榴子石的主要端元组分为钙铁榴石, 含量高达 84%, Fe^{2+}/Fe^{3+} 值较低, 为 0.03 ~ 0.22, 平均 0.12; 辉石中 MgO 含量高达 9%, Mg/Fe 值大多 > 2, 顽火辉石端元组分达 27%, 为富 Mg 辉石 (曾磊, 2014), 表明矿床矽卡岩矿物形成于氧化环境。同时在矽卡岩早期生成大量的氧化物 (磁铁矿、赤铁矿) 而几乎未有硫化矿生成也支持了上述观点。

结合对蔷薇辉石包裹体均一温度 (230 ~ 320°C, 平均 259°C) 和石英包裹体均一温度 (108 ~ 250°C, 平均 136°C) (林冰霞, 2013) 的研究认为: 芦子园矿床成矿环境从矽卡岩期高温氧化环境向石英-硫化物期低温还原环境转变, 更有利于 Pb、Zn 等成矿元素的沉淀富集 (张艳等, 2015)。这也与芦子园矿床客观地质事实相吻合, 早期在矿床下部的高温氧化环境下形成厚大的磁铁矿氧化物矿体, 后期转变为低温还原条件并在浅部形成 Pb-Zn (Cu) 多金属硫化物矿体。

5.3 成因意义

尽管前人对芦子园 Pb-Zn-Fe 多金属矿床作了大量研究, 但对矿床成因方面的认识还存在较大争议 (邓必方, 1995; 陈永清等, 2005; 陶琰等, 2010; 朱飞霖等, 2011; 卢映祥, 2011), 其争论的焦点在于成矿物质和流体来源、地层与成矿关系的不确定。基于矿体赋存于具有较高 Pb、Zn 背景值的寒武系沙河厂组地层, 产状与围岩一致, 具有一定的沉积韵律结构 (如矿体呈层状、条带状、纹层状等), 且区内尚未发现与成矿有关的岩浆岩体, 仅见少量辉绿岩脉出露, 加之赋矿围岩具有蚀变类型多样等基本地质特征, 部分学者因此提出沉积改造成因的观点, 认为该矿床是经早期沉积并受到后期动力变质、区域变质及岩浆热液的改造、富集 (邓必方, 1995; 李文昌和莫宜学, 2001; 陈永清等, 2005; 董文伟和陈少玲, 2007) 而成。而卢映祥 (2011) 认为该矿床为多期成矿作用叠加的产物, 分别为早古生代寒武系地层中的 Pb、Zn、Cu 预富集成矿作用 → 与晚古生代、中生代基性岩浆岩侵入、喷发有关的铁铜成矿作用 → 与新生代 (隐伏) 酸性岩体有关的接触、交代变质成矿作用。也有学者认为所谓的“矿源层”应具有相应较大范围内的矿化和其他地质作用现象, 而这些特征在芦子园矿区尚未得到进一步证实, 因此矿区地层不一定是矿床成矿物质的来源 (卢映祥, 2011)。

因矿区赋矿围岩主要为热液蚀变形成的矽卡岩 (图 1d), 多数学者认为该矿床为沉积改造成因的可能性小。夏庆霖等 (2005) 通过流体包裹体研究认为芦子园矿区经历了中低温 (160 ~ 280°C) 和中高温 (280 ~ 420°C) 两个主要成矿阶段, 测得的 S-Pb 同位素组成变化范围窄、相对均一, 显示成矿作用曾受岩浆活动的影响, 初步认为芦子园 Pb-Zn-Fe 多

金属矿床为与上寒武统局部地层和隐伏岩体有关的热液矿床。朱飞霖等(2011)通过闪锌矿 Rb-Sr 测年获得等时线年龄为 141.9 ± 2.6 Ma, Sr 同位素初始比值(0.714497)与核桃坪砂卡岩型铅锌矿床(0.711850)(陶琰等, 2010)相似,进一步认为芦子园矿床为与燕山期隐伏花岗岩有关的岩浆热液矿床,这与杨玉龙等(2012)通过 S、Pb、H、O 同位素所获得结果相一致。本文对蔷薇辉石的 H、O 同位素及微量稀土研究表明,芦子园矿区成矿物质主要来源于深部岩浆岩,这与地质事实及以往认识相吻合。

锰质砂卡岩总是产于离侵入体有一定距离的碳酸盐岩中,多与中酸性岩浆岩有关,并和铅锌矿化关系密切(赵一鸣等, 1986, 2002)。与锰质砂卡岩有关的代表性矿床有辽宁八家子(夏学惠等, 1999)、湖南柿竹园(毛景文等, 1994)、福建大排和马坑(丰成友等, 2006)等 Pb-Zn-Fe 多金属矿床,该类矿床具有以下共同特征:①矿体主要产于与中酸性中小岩体有一定距离的碳酸盐岩过渡带,容矿或控矿构造常为层间断裂破碎带或推覆构造;②矿体以层状或似层状为主,矿化受层状砂卡岩控制;③围岩蚀变强烈,以锰质砂卡岩化为主,常伴有绿泥石化和黄铁矿化等;④除铅锌矿化外,常伴有铜、银、磁铁矿化,在空间上显示出一定的蚀变矿化分带特征。

芦子园铅锌矿床矿体均呈层状、似层状或透镜状沿 NE 向层间断裂顺层产出,在空间上与砂卡岩密切伴生,由深部至浅部具磁铁矿化→磁铁、铅锌(铜)矿化→铅锌矿化的分带特征(图 1d)。矿区围岩蚀变强烈,主要为砂卡岩化,蚀变岩锰质含量高,以蔷薇辉石为代表,具典型的锰质砂卡岩建造;赋矿围岩主要为砂卡岩和大理岩,在蔷薇辉石产出部位矿体规模变大,品位较富(邓明国等, 2013);矿石主要为热液充填块状、脉状及热液交代浸染状矿石(图 2c-e),具明显的热液成矿特点,符合远源带特征(Meinert, 1997)。李开毕等(2012)通过高精度磁测推断芦子园矿区深部存在隐伏的中酸性岩体;吾守艾力·肉孜等(2015)和 Liang *et al.* (2015)通过航磁、重力及地质资料综合研究认为芦子园矿区存在隐伏酸性岩体,并通过 AMT 二维反演出矿区深部地质构造及隐伏岩体的埋深及形态。隐伏岩体可能为矿区大规模砂卡岩化及铅锌矿化提供流体、热源及成矿物质。上述表明,芦子园 Pb-Zn-Fe 多金属矿床具有典型远程砂卡岩矿床的特征(赵一鸣等, 1986, 1997, 2002)。

综上所述,芦子园矿床为与燕山期隐伏中酸性岩浆岩有关的远程砂卡岩型 Pb-Zn-Fe 多金属矿床。矿床矿体受 NE 向层间断裂控制明显,矿石矿物及围岩蚀变等显示出明显的热液成因,H、O 同位素及微量稀土数据均表明成矿流体来自深部岩浆岩。基于上述认识,未来在芦子园矿区深部及外围的勘查找矿工作中,应将砂卡岩型铁矿及与区域上中酸性岩浆成矿系统有关的矿化元素(如 Cu、Mo、Sn 和 Hg 等)列为重点勘查对象。

6 结论

(1)芦子园 Pb-Zn-Fe 多金属矿床中深部发现的蔷薇辉石具有二种产出特征:第一种蔷薇辉石主要为团块状、角砾状,稀土配分模式为平坦型;第二种蔷薇辉石为脉状,稀土配分模式为轻稀土富集右倾型。二种蔷薇辉石在空间上与铅锌矿紧密共(伴)生,在该区及该类型矿床中具重要的找矿指示意义及矿床成因意义。其 H、O 同位素投点在 $\delta D-\delta^{18}O_{H_2O}$ 图解中均落入岩浆水区域,显示蔷薇辉石为岩浆热液成因的特征。

(2)Eu 异常由蔷薇辉石→闪锌矿的变化特征,结合蚀变矿物组合特点及包裹体均一温度结果,认为矿床成矿环境为一高温氧化环境向低温还原环境转化的过程,更有利于后期金属硫化物的沉淀。

(3)H、O 同位素、微量、稀土分析结果均表明芦子园矿区成矿物质主要来自深部岩浆岩,综合矿床地质特征及前人研究结果认为芦子园矿床为与燕山期隐伏中酸性岩浆岩有关的远程砂卡岩型 Pb-Zn-Fe 多金属矿床。

致谢 本研究相关野外地质调查及样品采集工作得到镇康县鸿骏矿业开发有限公司领导和云南省地质调查院驻镇康芦子园项目组工作人员的大力帮助和支持;匿名审稿人和编辑对论文的修改完善提出了宝贵意见;谨此致谢!

References

- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical Geology*, 93(3-4): 219 - 230
- Bau M, Koschinsky A, Dulski P and Hein JR. 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(10): 1709 - 1725
- Bau M, Möller P and Dulski P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56(1-2): 123 - 131
- Bau M and Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic Ridge: Implications for Y and REE behaviour during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, 155(1-2): 77 - 90
- Bolhar R, Van Kranendonk MJ and Kamber BS. 2005. A trace element study of siderite-jasper banded iron formation in the 3.45Ga Warrawoona Group, Pilbara Craton-formation from hydrothermal fluids and shallow seawater. *Precambrian Research*, 137(1-2): 93 - 114
- Chen YQ, Lu YX, Xia QL, Jiang CX, Liu HG and Lü ZC. 2005. Geochemical characteristics of the Hetaoping Pb-Zn deposit, Baoshan, Yunnan, and its genetic model and ore prospecting model pattern. *Geology in China*, 32(1): 90 - 99 (in Chinese with English abstract)
- Deng BF. 1995. The metallogenic model of Hg-Pb-Zn in Zhenkang area, Baoshan, Yunnan. *Yunnan Geology*, 14(4): 355 - 364 (in

Chinese)

- Deng J, Wang QF, Li GJ and Santosh M. 2014a. Cenozoic tectonomagmatic and metallogenic processes in the Sanjiang region, southwestern China. *Earth-Science Reviews*, 138: 268 – 299
- Deng J, Wang QF, Li GJ, Li CS and Wang CM. 2014b. Tethys tectonic evolution and its bearing on the distribution of important mineral deposits in the Sanjiang region, SW China. *Gondwana Research*, 26 (2): 419 – 437
- Deng J, Wang CM, Li WC, Yang LQ and Wang QF. 2014. The situation and enlightenment of the research of the tectonic evolution and metallogenesis in the Sanjiang Tethys. *Earth Science Frontiers*, 21 (1): 52 – 64 (in Chinese with English abstract)
- Deng MG, Li WC, Wen HJ, Cang FB, Wang P, Lü CL, Xu R, Zeng L, Liu XL, Liu W and Yin GH. 2013. The finding and prospecting significance of rhodonite in the Luziyuan lead-zinc polymetallic ore deposit in Zhenkang, western Yunnan. *Geological Bulletin of China*, 32(11): 1867 – 1869 (in Chinese with English abstract)
- Ding ZJ, Yao SZ, Liu CQ, Zhou ZG and Yang MG. 2013. The characteristics of exhalation-sedimentary deposit of Donggouba polymetal deposit: Evidence from ore's REE composition. *Acta Petrologica Sinica*, 19(4): 792 – 798 (in Chinese with English abstract)
- Dong ML, Dong GC, Mo XX, Zhu DC, Nie F, Xie XF, Wang X and Hu ZC. 2012. Geochronology and geochemistry of the Early Palaeozoic granitoids in Baoshan block, western Yunnan and their implications. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1453 – 1464 (in Chinese with English abstract)
- Dong WW and Chen SL. 2007. The characteristics & genesis of Luziyuan Pb-Zn deposit, Zhenkang. *Yunnan Geology*, 26(4): 404 – 410 (in Chinese with English abstract)
- Douville E, Bienvenu P, Charlou JI, Donval JP, Fouquet Y, Appriou P and Gamo T. 1999. Yttrium and rare earth elements in fluids from various deep-sea hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(5): 627 – 643
- Feng CY, Zhang DQ, She HQ, Li DX, Li JW and Wu JS. 2006. Major types of lead-zinc deposits in Fujian Province in relation to manganese skarnization. *Mineral Deposits*, 25 (Suppl. 1): 341 – 344 (in Chinese)
- Ghaderi M, Palin M, Campbell IH and Sylvester PJ. 1999. Rare earth element systematics in scheelite from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie-Norseman region, Western Australia. *Economic Geology*, 94(3): 423 – 437
- Gu YQ, Qan TH, Ye ZS and Yan YB. 1988. The Petrographic and geochemical characteristics of the Muchang A-type granite in Zhenkang, western Yunnan. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 7 (1): 38 – 48 (in Chinese with English abstract)
- Han F, Ge CH, Tan HJ, Yuan RG and Zhao YM. 1980. The rhodonite and manganese clinopyroxene of Makeng, south of Fujian Province. *Geological Reviews*, 26(3): 208 – 216 (in Chinese)
- Hass JR, Shock EL and Sassani DC. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329 – 4350
- Huang H, Du YS, Yang JH, Tao P, Huang HW, Huang ZQ, Xie CX and Hu LS. 2012. Geochemical features of siliceous sediments of the Shuicheng-Ziyun-Nandan rift basin in the Late Paleozoic and their tectonic implication. *Acta Geologica Sinica*, 86(12): 1994 – 2010 (in Chinese with English abstract)
- Huang H, Du YS, Huang ZQ, Yang JH, Huang HW, Xie CX and Hu LS. 2013. Depositional chemistry of chert during late Paleozoic from western Guangxi and its implication for the tectonic evolution of the Youjiang Basin. *Science China (Earth Sciences)*, 56(3): 479 – 493
- Klinkhammer GP, Elderfield H, Edmond JM and Mitra A. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5105 – 5113
- Krupenin MT. 2004. Y/Ho ratio as genetic indicator of sparry magnesites in South Urals, Russia. *Acta Petrologica Sinica*, 20(4): 803 – 816
- Kwak TAP. 1994. Hydrothermal alteration in carbonate-replacement deposits: Ore skarns and distal equivalents. In: Lentz DR (ed.). *Alteration and Alteration Processes Associated with Ore-Forming Systems*. Geological Association of Canada, Short Course Notes, 11: 381 – 402
- Li GJ, Wang QF, Huang YH, Chen FC and Dong P. 2015. Discovery of Hadean-Mesoproterozoic crustal materials in the northern Sibumasu block and its significance for Gondwana reconstruction. *Precambrian Research*, 271: 118 – 137
- Li GJ, Wang QF, Huang YH, Gao L and Yu L. 2016. Petrogenesis of middle Ordovician peraluminous granites in the Baoshan block: Implications for the Early Paleozoic tectonic evolution along East Gondwana. *Lithos*, 245: 76 – 92
- Li J, Lü ZC and Dong FL. 2005. Ore-forming fluids related to the intermediate-acid magmatism system and their trace element geochemical characteristics. *Geology in China*, 32(4): 614 – 624 (in Chinese with English abstract)
- Li KB, Yang SS and Cai X. 2012. The effect and result of high-precision magnetic survey on prospecting in Luziyuan mine in Zhenkang Country. *Journal of Yunnan University (Natural Sciences)*, 34 (Suppl. 2): 157 – 162 (in Chinese with English abstract)
- Li WC and Mo XX. 2001. The Cenozoic tectonics and metallogenesis in the "Three-River" area of Southwest China. *Yunnan Geology*, 14 (4): 333 – 346 (in Chinese with English abstract)
- Liang Q, Jing H and Gregoire DC. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507 – 513
- Liang SX, Jiao YJ and Guo J. 2015. Prediction of hidden granites in the Luziyuan area of Yunnan Province and the prospecting direction. *Acta Geologica Sinica*, 89(5): 1781 – 1782
- Lin BX. 2013. Research on geological and geochemical features of Pb-Zn deposit in Luziyuan, Zhenkang, Yunnan Province. Master Degree Thesis. Kunming: Kunming University of Science and Technology (in Chinese with English summary)
- Liu HB, Jin GS, Li JJ, Han J, Zhang JF, Zhang J, Zhong FW and Guo DQ. 2013. Determination of stable isotope composition in uranium geological samples. *World Nuclear Geoscience*, 30(3): 174 – 179 (in Chinese with English abstract)
- Liu YC, Yang ZS, Hou ZQ, Tian SH, Wang ZL, Song YC, Xue WW, Lu HF, Wang FC, Zhang YB, Zhu T, Yu CJ, Su AN, Li ZZ and Yu YS. 2009. Geology and hydrogen, oxygen and carbon isotope geochemistry of Dongmozhuazhua Pb-Zn ore deposit, Yushu area, Qinghai Province. *Mineral Deposits*, 28(6): 770 – 784 (in Chinese with English abstract)
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL, Wang HN, Chu TQ and Zhang JR. 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 86, 304 (in Chinese)
- Long HS, Luo TY, Huang ZL, Zhou MZ, Yang Y and Qian ZK. 2011. Rare Earth element and trace element geochemistry of pyrite ores in the Laochang large size silver polymetallic deposit of Lancang, Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(3): 462 – 473 (in Chinese with English abstract)
- Lu YX. 2011. Pb-Zn-Cu-Fe superimposed metallogenesis and regional ore-prospecting model in Baoshan-Zhenkang continent block. In: *Academic-Salon Collected Works for Neodoxy 55: The Significant Influence of Plates Convergence and Mantle Plume on Yunnan Regional Metall-Ogenesis*. Kunming: China Association of Science and Technology Academic Department, 78 – 83 (in Chinese)

- Mao JW, Li YH and Wang AP. 1994. Manganiferous skarn in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit, Hunan Province. *Mineral Deposits*, 13(1): 38–47 (in Chinese with English abstract)
- Meinert LD. 1997. Application of skarn deposit zonation models to mineral exploration. *Exploration and Mining Geology*, 6(2): 185–208
- Meinert LD, Dipple GM and Nicolescu S. 2005. World skarn deposits. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ and Richards JP (eds.). *Economic Geology, 100th Anniversary Volume*. Littleton, Colorado: Society of Economic Geologists, Inc., 299–236
- Metcalfe I. 2011. Tectonic framework and Phanerozoic evolution of Sundaland. *Gondwana Research*, 19(1): 3–21
- Mo XX and Pan GT. 2006. From the Tethys to the formation of the Qinghai-Tibet Plateau: Constrained by tectono-magmatic events. *Earth Science Frontiers*, 13(6): 43–51 (in Chinese with English abstract)
- Mou BL. 1999. *Element Geochemistry*. Beijing: Peking University Press, 18–67 (in Chinese)
- Nozaki Y, Zhang J and Amakawa H. 1997. The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148(1–2): 329–340
- Ren YS, Zhao HL, Lei E, Wang H, Ju N and Wu CZ. 2010. Trace element and rare earth element geochemistry of the scheelite and ore genesis of the Yangjingou large scheelite deposit in Yanbian area, northeastern China. *Acta Petrologica Sinica*, 26(12): 3720–3726 (in Chinese with English abstract)
- Rouzi WSAL, Liang SX, Zou GF and Luo MJ. 2015. The application of AMT and 3D gravity methods to the prospecting for concealed rock body in the Luziyuan area. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 39(3): 525–529 (in Chinese with English abstract)
- Schade J, Cornell DH and Theart HFJ. 1989. Rare earth element and isotopic evidence for the genesis of the Prieska massive sulfide deposit, South Africa. *Economic Geology*, 84(1): 49–63
- Sheppard SMF. 1977. The Cornubian batholith, SW England; D/H and ¹⁸O/¹⁶O studies of kaolinite and other alteration minerals. *Journal of the Geological Society*, 133(6): 573–591
- Song SG, Ding ZJ, Yao SZ and Zhou ZG. 2008. REE and Nd-Sr isotopic compositions of the iron-rich siliceous rock in Bikou terrane: Implication to ancient sedimentary environment. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 28(3): 57–63 (in Chinese with English abstract)
- Sundius N. 1931. On the triclinic manganiferous pyroxenes. *Am. Mineralogist*, 16: 411–429, 488–518
- Tao Y, Hu RZ, Zhu FL, Ma YS, Ye L and Cheng ZT. 2010. Ore-forming age and the geodynamic background of the Hetaoping lead-zinc deposit in Baoshan, Yunnan. *Acta Petrologica Sinica*, 26(6): 1760–1772 (in Chinese with English abstract)
- Taylor SR and McLennan SM. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publication
- Wang CM, Bagas L, Lu YJ, Santosh M, Du B and McCuaig TC. 2016. Terrane boundary and spatio-temporal distribution of ore deposits in the Sanjiang Tethyan Orogen: Insights from zircon Hf-isotopic mapping. *Earth-Science Reviews*, 156: 39–65
- Wang XF, Metcalfe I, Jian P, He LQ and Wang CS. 2000. The Jinshajiang-Ailaoshan suture zone, China: Tectonostratigraphy, age and evolution. *Journal of Asian Earth Sciences*, 18(6): 675–690
- Wang YJ, Xing XW, Cawood PA, Lai SC, Xia XP, Fan WM, Liu HC and Zhang FF. 2013. Petrogenesis of Early Paleozoic peraluminous granite in the Sibumasu Block of SW Yunnan and diachronous accretionary orogenesis along the northern margin of Gondwana. *Lithos*, 182–183: 67–85
- Wang ZG, Yu XY and Zhao ZH. 1989. *REE Geochemistry*. Beijing: Science Press, 11 (in Chinese)
- Xia QL, Chen YQ, Lu YX, Jiang CX, Liu HG and Lü ZC. 2005. Geochemistry, fluid inclusion, and stable isotope studies of Luziyuan Pb-Zn deposit in Yunnan Province, southwestern China. *Earth Science*, 30(2): 177–186 (in Chinese with English abstract)
- Xia XH, Liu CT and Yan F. 1999. The discovery of pyroxmangite in Bajiazai area of Liaoning Province and its ore_hunting implication. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(2): 150–156 (in Chinese with English abstract)
- Xue CD, Han RS, Yang HL, Yang ZM, Tian SH, Liu YQ and Hao BW. 2008. Isotope geochemical evidence for ore-forming fluid resources in Hetaoping Pb-Zn deposit, Baoshan, northwestern Yunnan. *Mineral Deposits*, 27(2): 243–252 (in Chinese with English abstract)
- Yang FQ, Mao JW, Xu LG, Zhang Y, Liu F, Huang CL, Zhou G, Liu GR and Dai ZJ. 2007. REE geochemistry of the Mengku iron deposit, Xinjiang, and its indication for iron mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2443–2456 (in Chinese with English abstract)
- Yang YL, Ye L, Cheng ZT, Bao T and Gao W. 2012. A tentative discussion on the genesis of skarn Pb-Zn deposits in the Baoshan-Zhenkang terrane. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(4): 554–564 (in Chinese with English abstract)
- Yu L, Li GJ, Wang QF and Liu XF. 2014. Petrogenesis and tectonic significance of the Late Cretaceous magmatism in the northern part of the Baoshan block: Constraints from bulk geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Hf isotopic compositions. *Acta Petrologica Sinica*, 30(9): 2709–2724 (in Chinese with English abstract)
- Zaw K and Singoyi B. 2000. Formation of magnetite-scheelite skarn mineralization at Kara, northwestern Tasmania: Evidence from mineral chemistry and stable isotopes. *Economic Geology*, 95(6): 1215–1230
- Zeng L. 2014. *Geochemical characteristics of Skarn minerals and genesis research of Luziyuan Pb-Zn deposit, Western Yunnan*. Master Degree Thesis. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 55–62 (in Chinese with English summary)
- Zhang CS. 2012. *Geology and geochemistry of Makeng Fe-Mo deposit Fujian*. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English summary)
- Zhang DH, Jin XD, Mao SD and Wang LL. 2011. The classification of ore-forming fluid and the efficiency of ore formation of magmatic hydrothermal solution. *Earth Science Frontiers*, 18(5): 90–102 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Y, Han RS, Wei PT and Qiu WL. 2015. pH-logf_{O₂} and pH-loga for Pb-Zn paragenesis and separation in the Zhaotong lead-zinc deposit. *Geology in China*, 42(2): 607–620 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YM, Gu XX, Peng YW, Zheng L, Zhang Y, Gao HJ and Dong SY. 2014. Geology, geochemistry and genesis of the Bonga carbonatite-type niobium deposit, Angola. *Earth Science Frontiers*, 21(5): 50–68 (in Chinese with English abstract)
- Zhao JS, Qiu XL, Zhao B, Tu XL, Yu J and Lu TS. 2007. REE geochemistry of mineralized skarns from Daye to Wushan region, China. *Geochimica*, 36(4): 400–412 (in Chinese with English abstract)
- Zhao YM, Lin WW, Bi CS and Li DX. 1986. Basic geological characteristics of Skarn deposits of China. *Bulletin of the Chinese Academy of Geological Sciences*, (14): 59–87 (in Chinese)
- Zhao YM, Zhang YN and Lin WW. 1997. Characteristics of pyroxenes and pyroxenoids in Skarn deposits of China and their relationship with metallization. *Mineral Deposits*, 16(4): 318–329 (in Chinese with English abstract)
- Zhao YM, Li DX and Dong YG. 2002. Further discussion on Pb-Zn-Ag-bearing manganiferous skarn formation. *Mineral Deposits*, 21(S1): 548–552 (in Chinese)
- Zhao YM and Li DX. 2003. Amphiboles in skarn deposits of China. *Mineral Deposits*, 22(4): 345–359 (in Chinese with English abstract)

abstract)

Zhao ZH. 1997. Trace Element Geochemistry. Beijing: Science Press (in Chinese)
 Zheng YF. 1993. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(5): 1079-1091
 Zheng YF, Xu BL and Zhou GT. 2000. Geochemical studies of stable isotopes minerals. *Earth Science Frontiers*, 7(2): 299-320 (in Chinese with English abstract)
 Zhu FL, Tao Y, Hu RZ, Liao MY, Wang YX and Li YB. 2011. Formation age of the Luziyuan lead-zinc deposit in Zhengkang, Yunnan. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 30(1): 73-79 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

陈永清, 卢映祥, 夏庆霖, 蒋成兴, 刘红光, 吕志成. 2005. 云南保山核桃坪铅锌矿床地球化学特征及其成矿模式与找矿模型. *中国地质*, 32(1): 90-99
 邓必方. 1995. 保山-镇康地区汞、铅锌矿床的成矿模式. *云南地质*, 14(4): 355-364
 邓军, 王长明, 李文昌, 杨力强, 王庆飞. 2014. 三江特提斯复合造山与成矿作用研究态势及启示. *地学前缘*, 21(1): 52-64
 邓明国, 李文昌, 温汉捷, 仓福彬, 王朋, 吕昶良, 徐荣, 曾磊, 刘学龙, 刘伟, 尹光侯. 2013. 滇西镇康芦子园铅锌多金属矿床中蔷薇辉石的发现及找矿意义. *地质通报*, 32(11): 1867-1869
 丁振举, 姚书振, 刘丛强, 周宗桂, 杨明国. 2013. 东沟坝多金属矿床喷流沉积成矿特征的稀土元素地球化学示踪. *岩石学报*, 19(4): 792-798
 董美玲, 董国臣, 莫宣学, 朱弟成, 聂飞, 谢许峰, 王霞, 胡兆初. 2012. 滇西保山地块早古生代花岗岩类的年代学、地球化学及意义. *岩石学报*, 28(5): 1453-1464
 董文伟, 陈少玲. 2007. 镇康芦子园铅锌矿床特征及成因. *云南地质*, 26(4): 404-410
 丰成友, 张德全, 余宏全, 李大新, 李进文, 吴建设. 2006. 福建省主要铅锌矿床类型及其与锑质砂卡岩化的关系. *矿床地质*, 25(S1): 341-344
 顾影渠, 钱天宏, 叶芝珊, 颜以彬. 1988. 滇西镇康木厂A型花岗岩岩石学及地球化学特征. *岩石矿物学杂志*, 7(1): 38-48
 韩发, 葛朝华, 谭惠静, 袁润广, 赵一鸣. 1980. 闽南马坑等地钙蔷薇辉石及锰三斜辉石. *地质论评*, 26(3): 208-216
 黄虎, 杜远生, 杨江海, 陶平, 黄宏伟, 黄志强, 谢春霞, 胡丽沙. 2012. 水城-紫云南丹裂陷盆地晚古生代硅质沉积物地球化学特征及其地质意义. *地质学报*, 86(12): 1994-2010
 李剑, 吕志成, 董方涑. 2005. 中酸性岩浆体系成矿流体及微量元素地球化学特征. *中国地质*, 32(4): 614-624
 李开华, 杨淑胜, 蔡旭. 2012. 高精度磁测在镇康芦子园矿区勘查中的作用及效果. *云南大学学报(自然科学版)*, 34(S2): 157-162
 李文昌, 莫宣学. 2001. 西南“三江”地区新生代构造及其成矿作用. *云南地质*, 20(4): 333-346
 林冰霞. 2013. 云南省镇康芦子园铅锌矿床地质地球化学特征研究. 硕士学位论文. 昆明: 昆明理工大学
 刘汉彬, 金贵善, 李军杰, 韩娟, 张建锋, 张佳, 钟芳文, 郭东侨.

2013. 铀矿地质样品的稳定同位素组成测试方法. *世界核地质科学*, 30(3): 174-179
 刘英超, 杨竹森, 侯增谦, 田世洪, 王召林, 宋玉财, 薛万文, 鲁海峰, 王富春, 张玉宝, 朱田, 俞长捷, 苏媛娜, 李真真, 于玉帅. 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. *矿床地质*, 28(6): 770-784
 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 86, 304
 龙汉生, 罗泰义, 黄智龙, 周明忠, 杨勇, 钱志宽. 2011. 云南澜沧老厂大型银多金属矿床黄铁矿稀土和微量元素地球化学. *矿物学报*, 31(3): 462-473
 卢映祥. 2011. 保山-镇康陆块铅锌铜铁叠加成矿作用与区域找矿模型. 见: 新观点新学说学术沙龙文集55: 板块汇聚、地幔柱对云南区域成矿作用的重大影响. 昆明: 中国科学技术协会学会学术部, 78-83
 毛景文, 李红艳, 王平安. 1994. 湖南柿竹园钨多金属矿床中的锑质砂卡岩. *矿床地质*, 13(1): 38-47
 莫宣学, 潘桂棠. 2006. 从特提斯到青藏高原形成: 构造-岩浆事件的约束. *地学前缘*, 13(6): 43-51
 牟保磊. 1999. 元素地球化学. 北京: 北京大学出版社, 18-67
 任云生, 赵华雷, 雷恩, 王辉, 鞠楠, 吴昌志. 2010. 延边杨金沟大型钨矿床白钨矿的微量和稀土元素地球化学特征与矿床成因. *岩石学报*, 26(12): 3720-3726
 吾守艾力·肉孜, 梁生贤, 邹光富, 罗茂金. 2015. AMT与重力方法在云南芦子园地区隐伏岩体勘查中的应用. *物探与化探*, 39(3): 525-529
 宋史刚, 丁振举, 姚书振, 周宗桂. 2008. 碧口地块富铁硅岩 REE 及 Nd-Sr 同位素组成及其古环境意义. *矿物岩石*, 28(3): 57-63
 陶琰, 胡瑞忠, 朱飞霖, 马言胜, 叶霖, 程增涛. 2010. 云南保山核桃坪铅锌矿成矿年龄及动力学背景分析. *岩石学报*, 26(6): 1760-1772
 王中刚, 于学元, 赵振华. 1989. 稀土元素地球化学. 北京: 科学出版社, 11
 夏庆霖, 陈永清, 卢映祥, 蒋成兴, 刘红光, 吕志成. 2005. 云南芦子园铅锌矿床地球化学、流体包裹体及稳定同位素特征. *地球科学*, 30(2): 177-186
 夏学惠, 刘昌涛, 闫飞. 1999. 辽宁八家子三斜锰辉石的发现及其找矿意义. *岩石矿物学杂志*, 18(2): 150-156
 薛传东, 韩润生, 杨海林, 杨志明, 田世洪, 刘勇强, 郝百武. 2008. 滇西北保山核桃坪铅锌矿床成矿流体来源的同位素地球化学证据. *矿床地质*, 27(2): 243-252
 杨富全, 毛景文, 徐林刚, 张岩, 刘锋, 黄成林, 周刚, 刘国仁, 代军治. 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. *岩石学报*, 23(10): 2443-2456
 杨玉龙, 叶霖, 程增涛, 鲍谈, 高伟. 2012. 保山镇康地块砂卡岩型铅锌矿床成因初探. *岩石矿物学杂志*, 31(4): 554-564
 禹丽, 李龚健, 王庆飞, 刘学飞. 2014. 保山地块北部晚白垩世岩浆岩成因及其构造指示: 全岩地球化学、锆石 U-Pb 年代学和 Hf 同位素制约. *岩石学报*, 30(9): 2709-2724
 曾磊. 2014. 滇西芦子园铅锌矿床砂卡岩矿物地球化学特征及矿床

- 成因研究. 硕士学位论文. 昆明: 昆明理工大学, 55-62
- 张承帅. 2012. 福建马坑铁矿床地质与地球化学. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学
- 张德会, 金旭东, 毛世德, 王丽丽. 2011. 成矿热液分类兼论岩浆热液的成矿效率. 地学前缘, 18(5): 90-102
- 张艳, 韩润生, 魏平堂, 邱文龙. 2015. 云南昭通铅锌矿 pH-log f_{O_2} 和 pH-log a 相图对铅锌共生分异的制约. 中国地质, 42(2): 607-620
- 章永梅, 顾雪祥, 彭义伟, 郑略, 张岩, 高海军, 董树义. 2014. 安哥拉 Bonga 碳酸岩型铌矿床地质地球化学特征及成因. 地学前缘, 21(5): 50-68
- 赵劲松, 邱学林, 赵斌, 涂湘林, 虞珏, 芦铁山. 2007. 大冶-武山矿化夕卡岩的稀土元素地球化学研究. 地球化学, 36(4): 400-412
- 赵一鸣, 林文蔚, 毕承思, 李大新. 1986. 中国矽卡岩矿床基本地质特征. 中国地质科学院院报, (14): 59-87
- 赵一鸣, 张轶男, 林文蔚. 1997. 我国夕卡岩矿床中的辉石和似辉石特征及其与金属矿化的关系. 矿床地质, 16(4): 318-329
- 赵一鸣, 李大新, 董永观. 2002. 再论含 Pb-Zn(Ag) 锰质夕卡岩建造. 矿床地质, 21(S1): 548-552
- 赵一鸣, 李大新. 2003. 中国夕卡岩矿床中的角闪石. 矿床地质, 22(4): 345-359
- 赵振华. 1997. 微量元素地球化学原理. 北京: 科学出版社
- 郑永飞, 徐宝龙, 周根陶. 2000. 矿物稳定同位素地球化学研究. 地学前缘, 7(2): 299-320
- 朱飞霖, 陶琰, 胡瑞忠, 廖名扬, 王银喜, 李玉帮. 2011. 云南镇康芦子园铅-锌矿的成矿年龄. 矿物岩石地球化学通报, 30(1): 73-79