

MVT矿床中与成矿有关热液方解石的地球化学判据

——以青海多才玛超大型铅锌矿床为例

吴畏¹, 宋玉财¹, 庄亮亮¹, 黄世强², 胡戈³, 黄钢¹, 田力丹¹, 岳龙龙¹

(1. 中国地质科学院地质研究所, 北京 100037; 2. 科罗拉多矿业大学地质与地质工程系, 美国科罗拉多州戈尔登 80401; 3. 山东省地质科学研究院, 山东 济南 250013)

摘要: 碳酸盐矿物是MVT型铅锌矿床最为常见的热液蚀变矿物, 记录了成矿流体特征, 其元素或同位素组成对示踪和定位矿体具有一定的指示意义, 但由于该类矿床中碳酸盐矿物成因多样, 单一的岩相学观察往往难以准确识别与成矿有关和无关的方解石, 需要辅以地球化学手段来确定方解石成因。本文利用钻孔编录、岩相学观察、C-O-Sr同位素和原位微量与稀土元素组成分析等手段, 探讨了青海多才玛超大型MVT铅锌矿床中与成矿有关和无关两期方解石的矿物化学特征。结果表明, 多才玛矿床成矿前方解石(Cal1)空间上与矿体无相关关系, 遍布于中二叠统九十道班组灰岩内, 阴极发光呈暗棕色至棕黄色, 无明显生长环带; 成矿期方解石(Cal2)主要产于铅锌矿体内及其上盘围岩中, 多呈砂糖粒状-皮壳状充填于围岩裂隙和溶孔内, 阴极发光呈暗黄色至亮橙色, 常发育生长环带。相对于Cal2, Cal1与围岩的C-O-Sr同位素组成更为接近, 这表明水岩反应期间, Cal1组成受围岩影响更大, Cal2组成受影响更小; 相比于Cal1, Cal2具有较高的Mn、Fe、Zn、Pb含量和U/Th、V/Cr值以及较低的LREE/HREE值、Mg、Sr含量和弱的Ce负异常, 指示成矿流体具有较高温度且相对还原的特点。对比世界典型MVT型铅锌矿床, 显示较高的Mn、Fe、Zn(可能包括Pb)含量和较低的LREE/HREE值可以协助识别与成矿有关的碳酸盐矿物。

关键词: MVT型矿床; 方解石; 微量和稀土元素; C-O-Sr同位素; 多才玛

中图分类号: P578.6⁺1; P595

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2023)01-0047-24

Trace elemental compositions of ore-related hydrothermal calcite for Mississippi Valley-type deposit: A case study of the Duocaima giant Pb-Zn deposit, Qinghai, China

WU Wei¹, SONG Yu-cai¹, ZHUANG Liang-liang¹, HUANG Shi-qiang², HU Ge³, HUANG Gang¹,
TIAN Li-dan¹ and YUE Long-long¹

(1. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2. Department of Geology and Geological Engineering, Colorado School of Mines, Golden 80401, USA; 3. Shandong Institute of Geological Sciences, Jinan 250013, China)

Abstract: Carbonate minerals are the most common hydrothermal alteration minerals in Mississippi Valley-type lead-zinc (MVT) deposits. They record the characteristics of ore-forming fluids and their elemental or isotopic compositions can be a vector to ore bodies. However, there are different genesis types of carbonate minerals in MVT

收稿日期: 2022-06-01; 接受日期: 2022-10-15; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金(42125204, 92155305, 91855214, 91962105, 41922022); 国家重点研发计划项目(2021YFC2901805); 青藏高原第二次科考项目

作者简介: 吴畏(1997-), 硕士研究生, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: wuwei15@126.com; 通讯作者: 宋玉财(1978-), 研究员, 主要从事铅锌矿床研究, E-mail: song_yucui@aliyun.com。

网络首发时间: 2022-12-06; 网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20221206.1209.001.html>

deposits, so it is difficult to distinguish ore-related carbonate minerals from those ore-unrelated carbonate minerals only by virtue of petrographic observation. As such, additional geochemical information is helpful. This paper carried out borehole assay, petrography observation, analyses of C-O-Sr isotopes and in situ trace elements for ore-related and ore-unrelated calcite from the giant Duocaima MVT Pb-Zn deposit in Qinghai province of China. The ore-unrelated calcite that formed earlier than Pb-Zn mineralization (pre-ore, Cal1) is spatially independent of the ore zones and distributed throughout the country rocks, i. e., the Late Permian Jiushidaoban Formation limestone. It shows dark brown to brownish yellow color in cathodoluminescence (CL) images without obvious oscillatory zone. The ore-related calcite precipitated slightly younger than Pb-Zn mineralization (syn-ore, Cal2) and mainly occurs within and above the ore zones. It has granular crystal shape and the assemblage with residual vugs, with dark yellow to bright orange color in CL images with oscillatory zone. Relative to Cal2, Cal1 is more similar in C-O-Sr isotopes and elemental compositions to the wall-rock limestone, suggesting the compositions of Cal1 were greatly affected by the wall rocks during the water-rock interaction. Compared with Cal1, Cal2 has higher Mn, Fe, Zn, and Pb concentrations and U/Th and V/Cr ratios, lower Mg and Sr concentrations and LREE/HREE ratios, and weaker negative Ce anomaly. It indicates that the Cal2-related ore-forming fluid has higher temperature and relatively reduced conditions. Together with data from MVT Pb-Zn deposits worldwide, it shows that higher Mn, Fe, Zn (possibly including Pb) concentrations and lower LREE/HREE ratio can help identify ore-related carbonate minerals in MVT deposits.

Key words: MVT deposit; calcite; trace and rare earth elements; C-O-Sr isotopes; Duocaima

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42125204, 92155305, 91855214, 91962105, 41922022); Key Project of National Key Research and Development Plan of China (2021YFC2901805); The Second Scientific Research Project of Qinghai-Tibet Plateau

沉积岩容矿铅锌矿床包括喷流沉积型(SEDEx)和密西西比河谷型(MVT)两类,是世界上铅锌最主要的来源,其成矿温度低($<200\sim 250^{\circ}\text{C}$),热液蚀变矿物总体不发育(Leach *et al.*, 2005)。相对而言,碳酸盐矿物是这类矿床较为常见的热液蚀变矿物,为追溯流体来源、流体性质及矿化过程等成矿作用研究提供了不可多得的研究对象。特别是当与成矿相关碳酸盐矿物分布范围足够大时,其微量元素组成变化也可用来示踪并定位主矿体,为开展找矿研究提供重要依据(Rieger *et al.*, 2022)。前人对卡林型金矿中方解石微量元素的找矿示踪意义进行了探讨(Wang *et al.*, 2020; 常晋阳, 2020)。然而,沉积岩容矿铅锌矿床特别是MVT矿床的赋矿围岩中,往往出现多种成因的碳酸盐矿物,如不能被详细区分,会对与成矿有关和无关碳酸盐矿物造成误判。因此,对比区分与成矿有关和成矿无关碳酸盐矿物,了解成矿相关碳酸盐矿物的地质与地球化学特征,是利用其开展成矿作用和找矿方向研究的前提。

过去主要依靠露头或岩相学观察对与成矿有关碳酸盐矿物进行识别。然而,仅依靠这些观察有时难于做出准确判断。例如,在很多情况下,铅锌矿化

是叠加到含有与成矿无关碳酸盐矿物的围岩上,这些碳酸盐矿物貌似是与铅锌硫化物“在一起”的,但事实上两者并无直接的成因关系。正确识别与成矿有关的蚀变碳酸盐矿物,一方面应考虑碳酸盐矿物和矿体的空间产出关系;另一方面还应重视矿物的元素组成提供的重要信息。近年来,微区原位分析技术发展迅速,可以获得丰富的矿物化学数据,进而可以通过统计分析快速识别不同成因的矿物。对于沉积岩容矿铅锌矿床的碳酸盐岩矿物,这方面的研究则刚刚起步,但已经显示出良好的应用前景。如Rieger等(2022)应用原位分析技术对比分析了澳大利亚George Firsher超大型SEDEx矿床的两类碳酸盐矿物,有效地识别了与成矿有关的方解石和白云石的稀土元素组成,进而探讨了其成矿流体特征和勘查意义。

青海南部沱沱河地区的多才玛(或茶曲帕查)矿床,是近年勘查发现的一个超大型MVT铅锌矿床(宋玉财等, 2013; Song *et al.*, 2015),目前详查探取Pb+Zn金属储量为797万吨,Pb+Zn平均品位为2.74%,以Pb为主(青海省第五地质矿产勘查院, 2019)。矿床的主矿体位于孔莫陇矿段,赋存在中二

叠统九十道班组灰岩内,普遍发育有两期碳酸盐化(详见本文)。其中,第一期形成在矿化之前,与成矿无关;另一期形成在矿化期,与矿化关系密切(Song *et al.*, 2015)。但对这两期碳酸盐矿物的分布及与铅锌矿体的空间关系、矿物地球化学特征等尚未开展详细的工作,从而限制了其应用于成矿作用和找矿标志性的研究。本文对多才玛矿床的典型钻孔进行了编录,观察了两期方解石化和铅锌矿体的空间分布关系。对代表性样品开展显微镜及阴极发光(CL)岩相学观察。据此选择两期方解石和灰岩围岩样品进行原位微量、稀土元素和单矿物 C-O-Sr 同位素分析。通过对比探讨围岩在水-岩反应过程中对方解石元素组成的影响,讨论影响两期方解石元

素组成差异的原因,并与世界范围典型 MVT 矿床的相关数据进行对比,揭示与成矿有关方解石的地球化学特征。该研究可为应用方解石微量元素示踪成矿中心提供依据,也能为其他矿床对与成矿有关方解石的识别提供借鉴。

1 地质背景

1.1 区域地质

青藏高原的东缘经中部向西北部发育一条延伸上千公里的 MVT 铅锌成矿带,产出有金顶、多才玛、火烧云等超大型铅锌矿床,是我国最重要的铅锌成矿带(图 1a; 侯增谦等, 2008; 宋玉财等, 2011, 2017;

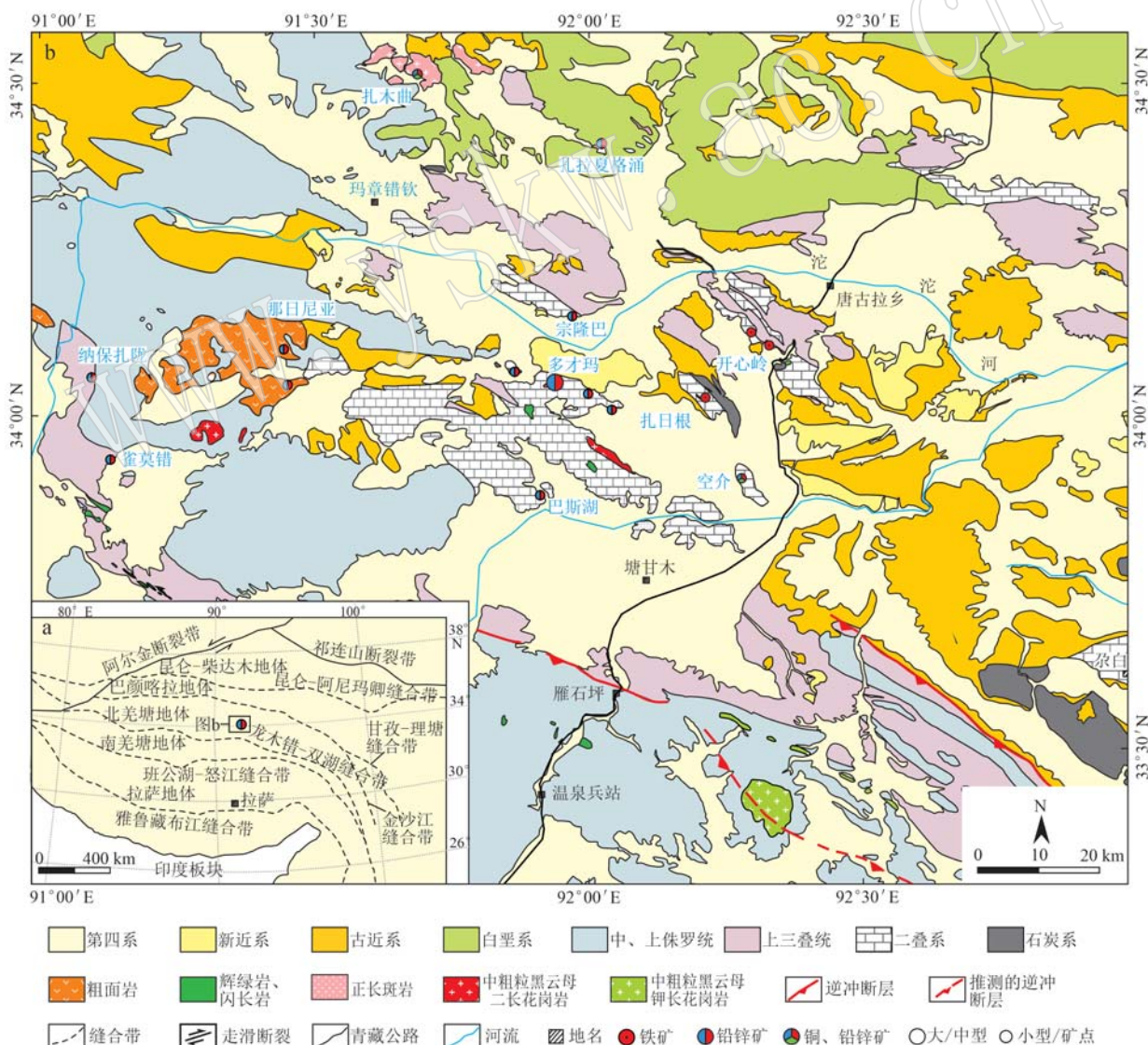


图 1 沱沱河矿集区地质图(据 Song *et al.*, 2015)

Fig. 1 Simplified geological map of the Tuotuohe ore district (modified after Song *et al.*, 2015)

Leach and Song, 2019)。成矿年龄资料显示,带内矿床形成于新生代以来的印度-欧亚大陆碰撞环境(宋玉财等, 2017; Leach and Song, 2019; Liu *et al.*, 2022)。其中,位于高原中部的沱沱河矿集区是该成矿带的重要组成部分,发育有多才玛超大型铅锌矿床和一批小型铅锌矿床和矿点(图 1b; 宋玉财等, 2015)。

沱沱河矿集区位于青海省南部,处在金沙江缝合带和龙木错-双湖缝合带之间的北羌塘地块上(图 1a)。区内出露晚古生代到新生代以来的沉积岩和岩浆岩(图 1b),最老的地层为石炭系,出露有限,其下段以细碎屑岩为主,夹灰岩和泥灰岩,上段为灰岩;向上为中上二叠统岩石,其下段为中基性火山岩和细碎屑岩,上段为九十道班组灰岩,也是多才玛矿床的赋矿围岩,再向上为暗色泥岩和砂岩,局部见煤层,部分地区的二叠系顶部发育有灰岩;该区缺失下、中三叠统,上三叠统下部为中基性火山岩、砂岩和砾岩,上段为灰岩,再向上为暗色和灰色细碎屑岩;下侏罗统缺失,中侏罗统以灰紫色、杂色碎屑岩、灰岩和泥灰岩为主,局部见石膏岩,上侏罗统以长石石英砂岩为主,局部见灰岩;白垩系以紫红色碎屑岩为主,与下伏地层呈不整合接触;古近系以红色碎屑岩为主,与下部地层不整合接触;新近系为红色碎屑岩为主,见泥灰岩、石膏岩、灰岩,并在始新世至渐新世期间有大规模的钾质岩浆喷发活动。

矿区南部的唐古拉山一带侵入有白垩纪花岗岩,北部的扎拉夏格涌一带见有新生代正长斑岩,扎日根地区出露新生代闪长玢岩,多才玛矿区可见下三叠统正长斑岩和闪长岩露头(青海省地质调查院, 2005)^①。

受到新生代以来印度-欧亚大陆碰撞作用的影响,沱沱河地区在古近纪期间发生了强烈的挤压逆冲作用,逆冲由南向北扩展,形成了唐古拉褶皱-逆冲带,并伴有前陆盆地的形成,充填了古近纪沱沱河组和雅西错组红色碎屑岩地层(Li *et al.*, 2012)。至中新世,逆冲作用减弱,区域接受山间湖盆相的五道梁组沉积,主要为泥灰岩、泥岩夹膏盐岩。沱沱河地区目前已识别出 3 期矿化事件和 5 种矿化类型。其中,第 1 期为晚二叠世至早三叠世龙木错-双湖洋向北俯冲形成的弧间或弧后盆地环境的火山岩容矿(VMS)型 Fe(-Cu-Zn)矿床;第 2 期为始新世-渐新世印度-欧亚大陆晚碰撞环境与钾质岩浆活动有关

的脉状 Pb-Zn 矿床、玢岩型 Fe 矿床及与碱性斑岩有关的脉状 Pb-Zn 矿床;第 3 期为中新世以来印度-欧亚大陆后碰撞环境的 MVT 铅锌矿床(宋玉财等, 2015)。总体上看,MVT 矿床是区内成矿规模最大的矿床类型,主体产在唐古拉褶皱-逆冲带的前锋带内,矿体多赋存在中上二叠统和上三叠统灰岩中(侯增谦等, 2008; 宋玉财等, 2015; 张辉善, 2021)。

1.2 矿床地质特征

多才玛铅锌矿床由西至东分为孔莫陇、茶曲帕查和多才玛 3 个矿段,目前控制的铅锌资源主要集中在孔莫陇矿段。矿区主要出露有北西西走向的中二叠统九十道班组(P_2j)、上二叠统那益雄组(P_3n)和中新统五道梁组(Nw),局部见始新统沱沱河组(Et),钻孔揭露有渐新统雅西错组(E_r)(图 2、图 3)。九十道班组出露于矿区中部,形成了正地貌,其岩性可分为两段,上段为泥晶灰岩和生物碎屑灰岩,下段为灰黑色碳质灰岩、泥质灰岩夹砂岩。那益雄组出露于矿区南部,整合于九十道班组灰岩之上,为深灰色泥岩、砂岩互层。沱沱河组分布在茶曲帕查矿段,出露范围较小,不整合覆盖于二叠系之上,为砖红色复成分砾岩,地层缓倾。钻孔揭露雅西错组掩伏于九十道班组之下,两者为断层接触,雅西错组为紫红色砂岩,含石膏脉。五道梁组主要出露在矿区北部,不整合于九十道班组之上,在茶曲帕查矿段也覆盖在那益雄组之上,岩性为灰白色泥灰岩和砖红色钙质泥岩,产状近水平,局部见少量方铅矿化,由此确定矿床成矿时代晚于五道梁组沉积(23~16 Ma; 宋玉财等, 2013; Song *et al.*, 2015)。此外,孔莫陇和茶曲帕查矿段出露有正长岩和闪长岩,侵入九十道班组和那益雄组地层中,其锆石 U-Pb 年龄分别为 253.9 ± 4.3 Ma 和 240.9 ± 3.5 Ma(李政, 2008),均与成矿无关。

区内褶皱变形的九十道班组和那益雄组由南至北逆冲在深部的雅西错组之上,逆冲断层倾向南,系唐古拉褶皱-逆冲系的前缘断层(张洪瑞等, 2011; Li *et al.*, 2012)(图 2、图 3)。矿区发育近南北向陡倾断层,具有张性特点,主要见于茶曲帕查矿段和多才玛矿段的九十道班组灰岩内(图 2)。铅锌矿体发育与这组张性断层的空间关系密切,通常靠近断层矿化强、矿体厚大,远离断层矿化变弱、矿体变薄。宋玉财等(2017)据此认为,该套断裂疏导成

① 青海省地质调查院. 2005. 1:25 万沱沱河幅地质图(146C002002).

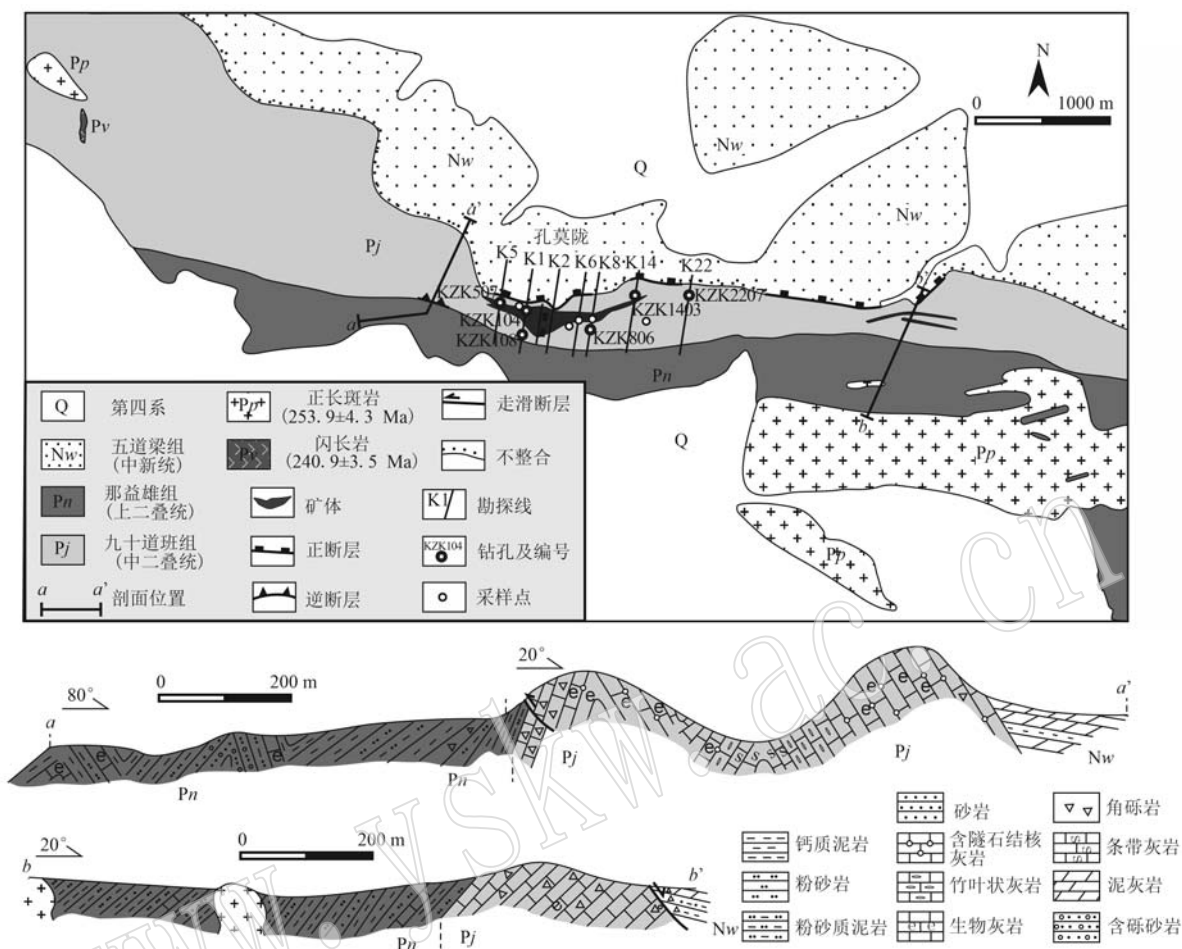


图 2 多才玛铅锌矿床地质图及典型剖面(据张洪瑞等, 2011; Song *et al.*, 2015)

Fig. 2 Geological map with typical cross-sections in the Duocaima Pb-Zn deposit (modified from Zhang *et al.* , 2011, Song *et al.* , 2015)

矿流体从深部上升至成矿部位,为控矿断裂。

九十道班组灰岩普遍发育岩溶构造,形成了大量的溶蚀垮塌角砾岩,构成铅锌矿化的直接赋矿岩石(张洪瑞等, 2012; Song *et al.*, 2015)。这套角砾岩按杂基分为泥灰质和细晶灰岩两种,两种均形成于成矿前,其中第2种与成矿密切相关,其角砾基质被含矿热液溶蚀,形成开放空间,并被硫化物和方解石交代充填(Song *et al.*, 2015)。

1.3 矿体与矿化特征

区内已圈定的规模型矿体主要产在孔莫陇矿段的九十道班组灰岩中,单矿体普遍厚几米至几十米,倾向延伸几十至几百米,走向延伸几百米至 2 km 以上。矿体形态不规则,以铅矿体为主,锌矿体次之。孔莫陇矿段的富矿体集中在 3 线至 12 线之间(图 2;以 0 线为中心,向东每间隔 100 m 为双数编号的勘

探线,向西每隔 100 m 为单数编号的勘探线),整体近 EW 向断续分布,12 线以东仍有较大规模的矿体断续出现,而在 7 线以西,矿体规模都很小,逐渐歼灭。尽管计算资源量时将矿体连成向北倾的特征,但事实上矿体发育极不规则,这与其赋存在岩溶构造内有关。总体上,靠近南部的矿体较厚,而向北矿体变薄。原生硫化物锌矿体较多地出现在深部,表生锌矿体发育在浅部。铅、锌品位在空间上无显著变化(图 3)。

原生矿石矿物主要为方铅矿和闪锌矿,见少量黄铁矿,脉石矿物主要为方解石,也发育少量重晶石,表生矿物有铅矾、菱锌矿、褐铁矿等。硫化物矿石以角砾岩型为主,少量脉状。其中,角砾岩型矿石指铅锌硫化物赋存在岩溶角砾岩间隙内,表现为方铅矿±闪锌矿与热液方解石交代角砾间细粒灰岩杂

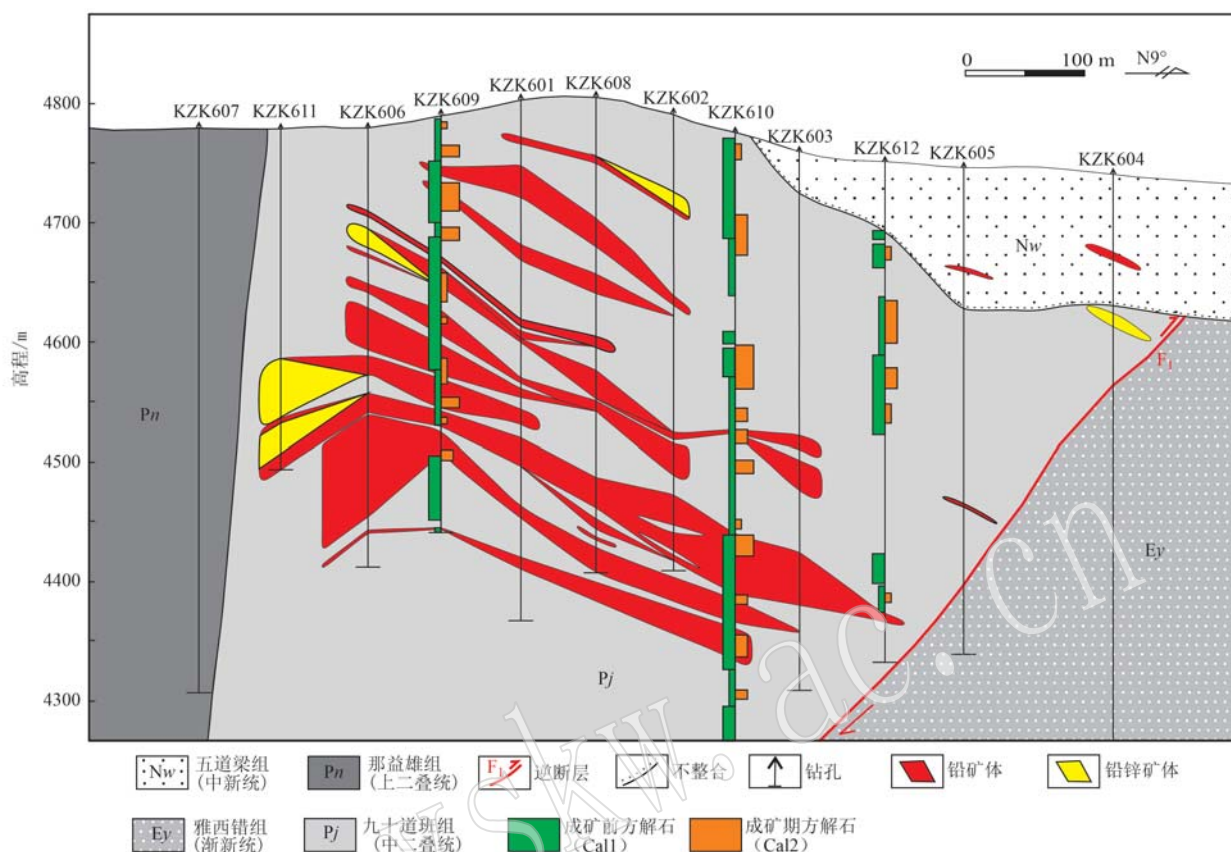


图3 多才玛铅锌矿床6号勘探线铅锌矿体和两期方解石分布图(据 Song *et al.*, 2015)

Fig. 3 Cross-section through the No. 6 exploration line in the Duocaima Pb-Zn deposit, showing the distributions of Pb-Zn mineralization zones and two stages of calcites (modified after Song *et al.*, 2015)

基,当交代作用强时形成开放空间,方铅矿和方解石充填其中;脉状矿石表现为细脉状硫化物和热液方解石切穿围岩。在角砾岩型矿石中,细粒方铅矿和闪锌矿沉淀相对早,黄铁矿沉淀稍晚,前两种矿物主要呈交代特征,黄铁矿多为胶状,晚期方铅矿和方解石相对粗晶,主要以开放空间充填形式出现,偶见方解石沉淀早于方铅矿,而大量方解石均晚于方铅矿的沉淀,有时并伴有重晶石(图4、图5)。

2 样品及测试

选取了从东向西6个钻孔和5个地表露头采集的17件样品(图2),为充分考虑不同空间位置矿化对方解石组成的影响,样品包括KZK104、KZK108、KZK806钻孔的5件富矿化样品,KZK507、KZK1403和KZK2207钻孔的7件弱矿化样品,以及地表露头DCM19序号开头的5件贫矿化样品,采样深度见表1。对采集样品制作了探针片和激光片,开展光学显微镜和阴极发光(CL)的岩相学观察。阴极发光在

北京科技大学岩石矿物实验室完成,采用CL8200 Mk5-2仪器,加速电压14 kV,束电流200 μ A,真空度0.01 mBar,曝光时间1 s。

方解石原位微量元素与稀土元素分析在美国科罗拉多矿业学院激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)上完成,采用仪器为193 nm ArF准分子(Excimer)激光剥蚀系统和安捷伦8900三重四极杆等离子质谱仪(ICP-QQQ)。测试元素包括41种元素。激光束斑直径为50 μ m,频率为5 Hz,能量密度约为3 J/cm²,氦气作为载气,氩气为补偿气。使用NIST SRM 610作为外标,分析NIST 612 SRM玻璃以监测数据质量,以 $w(\text{Ca}) = 40.04\%$ 作为内标。使用软件Iolite v. 4.0进行数据处理(Paton *et al.*, 2011),为避免其他矿物包裹体的影响,对方解石样品仅使用元素信号曲线平滑积分区间,对围岩样品的激光斑点分析选择了全烧蚀段。

C、O同位素在中国地质科学院矿产资源研究所使用MAT-253同位素质谱仪测试完成。分析采用GasBenchII连续流法,称量约100 μ g碳酸盐样品加入

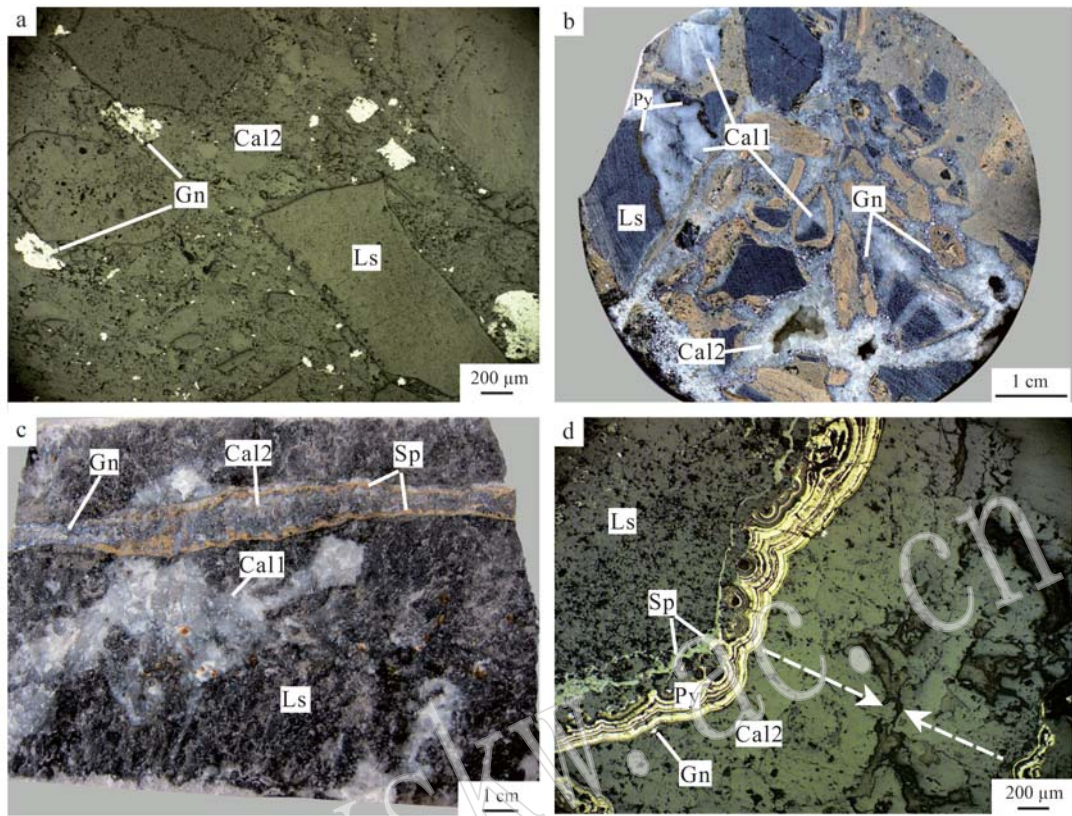


图 4 多才玛铅锌矿床典型矿石与矿化特征

Fig. 4 Typical ores and mineralization of the Duocaima Pb-Zn deposit

a—角砾岩型矿石反射光照片, 细粒方铅矿交代灰岩角砾间灰泥杂基; b—角砾岩型矿石, 方铅矿+方解石充填角砾间的开放空间并具残留孔洞, 成矿前方解石(Cal1)呈斑块状或角砾状产出, 成矿期方解石(Cal2)具有对壁生长和残留孔洞特点; c—脉状方铅矿+热液方解石(Cal2)穿切围岩和成矿前期斑块状方解石(Cal1); d—角砾岩型矿石反射光照片, 沿灰岩角砾边缘向外依次呈闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、成矿期方解石的分带特点, 箭头指向表示矿物由早到晚沉淀; Cal1—成矿前方解石; Cal2—成矿期方解石; Gn—方铅矿; Ls—灰岩; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿

a—brecciated ore reflected-light photomicrograph, fine-grained galena replaces calcareous matrix of limestone breccia; b—brecciated ore, galena+calcite fill the open space in the breccias with residual vugs, the pre-ore calcite (Cal1) is patch or breccia, and syn-ore calcite (Cal2) is characterized by vugs and comb texture; c—the galena vein and syn-ore calcite (Cal2) crosscut the wall rocks and the pre-ore patchy calcite (Cal1); d—brecciated ore reflected-light photomicrograph, the growth zonation is sphalerite, pyrite, galena, and Cal2 along the edge of limestone breccia. Arrows denote the progression of mineral growth from earlier to later; Cal1—pre-ore calcite; Cal2—syn-ore calcite; Gn—galena; Ls—limestone; Py—pyrite; Sp—sphalerite

期次/阶段 矿物	成矿前期	热液成矿期	
		早阶段	晚阶段
粗晶方解石(Cal1)			
方铅矿			
闪锌矿			
皮壳方解石(Cal2)			
黄铁矿			
重晶石			

图 5 多才玛铅锌矿床矿物共生组合

Fig. 5 Mineral paragenesis of the Duocaima Pb-Zn deposit

无水磷酸,置于 72℃ 加热盘中充分反应并平衡,收集生成的 CO₂ 气体于质谱仪中分析,标准样品为 GBW04416、GBW04417、GBW04405 和 GBW04406,分析结果 δ¹³C 以 V-PDB 为标准,δ¹⁸O 以 V-SMOW 为标准,分析精度为 ±0. 1‰ (1σ),δ¹⁸O 采用公式 δ¹⁸O_{V-SMOW} = 1. 030 9 δ¹⁸O_{V-PDB} + 30. 91 计算 (Coplen *et al.*, 1983)。

Sr 同位素在国家地质实验测试中心完成,称取 250 mg 样品于 Teflon 焖罐,加入 0. 5 mL HNO₃ 和 1. 5 mL HF 溶解,置于烤箱 190℃ 48 h 加热消解,冷

表 1 多才玛铅锌矿床两期方解石及围岩灰岩的 C-O-Sr 同位素组成

Table 1 C-O-Sr isotopic composition of two stages of calcites and wall rocks in the Duocaima Pb-Zn deposit

样品编号	类型	采样深度/m	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
KZK104-1	Cal1	242	4.2	-16.5	13.9	0.707 720
KZK806-3	Cal1	369	-0.8	-13.5	17.0	0.708 466
KZK2207-5	Cal1	235.4	1.8	-12.9	17.6	0.707 985
KZK1403-1	Cal1	167	2.9	-13.9	16.6	0.709 101
KZK1403-7	Cal1	479.2	0.6	-12.5	18.0	0.708 282
KZK1403-8	Cal1	335	4.1	-13.7	16.8	0.707 919
KZK1403-11	Cal1	34	-0.2	-13.3	17.2	0.707 691
DCM19-8-1	Cal1	地表	1.5	-12.1	18.4	0.708 135
KZK104-2	Cal2	278.3	4.4	-10.6	20.0	0.712 227
KZK108-3	Cal2	264	4.6	-11.2	19.4	0.712 162
KZK507-1	Cal2	295	6.3	-13.0	17.5	0.712 356
KZK806-1	Cal2	258	6.9	-14.8	15.7	-
KZK1403-2	Cal2	196	5.5	-13.8	16.7	-
KZK2207-5	Cal2	235.4	6.4	-14.2	16.3	0.711 477
DCM19-10-1	Cal2	地表	7.0	-11.7	18.8	0.709 732
DCM19-14-1	Cal2	地表	6.0	-11.6	19.0	0.710 033
KZK104-1	围岩	242	4.1	-11.4	19.2	0.707 811
KZK104-2	围岩	278.3	3.7	-10.4	20.2	-
KZK108-3	围岩	264	4.6	-10.5	20.1	-
KZK507-1	围岩	295	3.9	-10.8	19.8	0.708 582
KZK806-1	围岩	258	4.7	-10.3	20.3	-
KZK1403-1	围岩	167	4.3	-11.0	19.6	0.707 884
KZK1403-2	围岩	196	3.7	-11.7	18.8	-
KZK1403-8	围岩	335	2.6	-12.7	17.8	-
DCM19-8-1	围岩	地表	4.3	-10.9	19.7	0.708 047
DCM19-9-1	围岩	地表	4.1	-10.5	20.1	0.708 087
DCM19-14-1	围岩	地表	2.6	-10.4	20.2	0.707 568
ZK006-7 ¹	Cal2	-	5.9	-15.5	14.9	0.707 543
KZK006-8 ¹	Cal2	-	6.2	-15.1	15.4	0.707 551
KZK008-4a ¹	Cal2	-	5.8	-13.8	16.7	0.707 494
KZK606-4 ¹	Cal2	-	5.7	-14.3	16.2	0.707 526
KZK606-5a ¹	Cal2	-	5.5	-13.7	16.8	0.707 558
KZK606-7 ¹	Cal2	-	4.3	-12.5	18.0	0.707 602
KZK6001-2 ¹	Cal2	-	6.3	-10.6	20.0	0.708 049
KZK1201-25c ¹	Cal2	-	7.1	-13.6	16.9	0.708 127
KZK1203-4a ¹	Cal2	-	6.1	-14.0	16.5	0.708 162
KZK1203-8 ¹	Cal2	-	5.0	-10.5	20.1	0.708 185
KZK1203-14 ¹	Cal2	-	5.5	-12.8	17.7	0.708 012
KZK008-4 ¹	围岩	-	4.7	-12.4	18.2	0.707 372
ZK602-4 ¹	围岩	-	3.8	-10.1	20.5	0.707 406
KZK606-5 ¹	围岩	-	3.6	-12.5	18.0	0.707 409
KZK1203-4 ¹	围岩	-	5.3	-11.4	19.2	0.707 945

注: 上标 1 代表数据源自 Hao 等(2015)。

却后置于电热板赶酸蒸干, 加 3 mL 1:1 HNO₃ 150℃ 复溶 6 h, 冷却定容至 25 g。取上清液蒸干后调节酸度, 使用 SR 特效树脂分离纯化 Sr, 获得含 Sr 样品溶

液。使用 Thermo Fisher Scientific 多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS, Neptune Plus) 测定 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值, 根据 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值(8.373 209)按照指数

规律对测定的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值进行在线质量分馏校正。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值不确定度为 2σ 。用美国地质调查局 USGS 地球化学标准岩石粉末(玄武岩 BCR-2、玄武岩 BHVO-2、安山岩 AGV-2)作为质量监控样品。

3 结果

3.1 方解石岩相学特征

根据野外地质工作,多才玛铅锌矿床广泛发育碳酸盐蚀变,分两期,第1期为脉状碳酸盐化,常见有纯白色粗晶方解石脉体或者团块(Cal1)分布于灰岩中,脉宽多为0.5~10 cm,未见与硫化物共生,蚀变范围发育较大,遍布于整个九十道班组灰岩内,与铅锌矿体无明显相关关系,其蚀变强度在垂向上也无明显变化规律,显示该期蚀变与成矿无关(图3)。

第2期为皮壳状碳酸盐化,常见有无色透明-白色砂糖-皮壳状方解石(Cal2)胶结灰岩角砾和溶蚀孔洞,少量产出为脉体,宽度多为0.1~5 cm,常与铅锌硫化物共生,该期蚀变范围约大于矿体1~2 km,分布不均匀,主要发育在铅锌矿体内或其上部,最强部位多集中出现在矿体上部100~200 m 范围内,矿体下部偶见少量皮壳状方解石,与成矿关系密切(图3)。

岩相学观察显示两期方解石的岩相学特征有明显差异。Cal1 呈脉状或斑块状,不伴生金属硫化物等,晶体粒度粗,阴极发光为暗棕色至棕黄色,生长环带不明显。这期方解石被成矿期硫化物+方解石脉切穿,表明其比铅锌矿化要早,亦可见含有 Cal1 的灰岩成角砾或 Cal1 直接是岩溶角砾岩的角砾,显示 Cal1 形成在岩溶作用之前,为成矿前方解石(图4b、图6a~6d)。

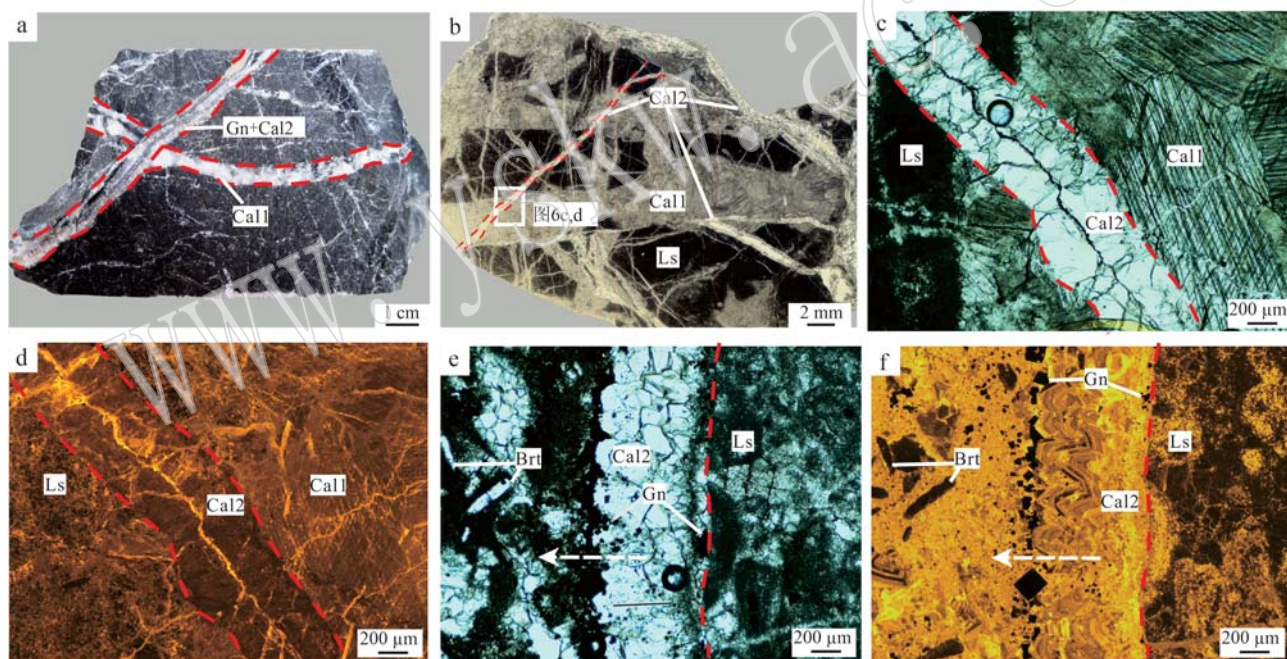


图6 多才玛铅锌矿床两期方解石岩相学特征

Fig. 6 Petrography of two stages of calcites in the Duocaima Pb-Zn deposit

a—成矿期方铅矿+方解石(Cal2)细脉切穿成矿前方解石(Cal1)脉, Cal2 具有对壁生长并形成残留孔洞的特点; b—Cal2 呈网脉状切穿灰岩角砾和粗晶 Cal1; c—Cal1 表面较脏, 结晶粗大, 解理发育, Cal2 表面较纯净, 解理不明显, 沿裂隙呈对壁生长; d—Cal1 为棕黄色, 无振荡环带, Cal2 为棕色, 见微弱振荡环带(阴极发光照片); e—Cal2 呈晶簇状沿灰岩边缘生长, 方铅矿沉淀总体较方解石早, 局部见重晶石, 沉淀稍晚(单偏光); f—Cal2 发育亮黄色和棕黄色振荡环带(阴极发光照片); Cal1—成矿前方解石; Cal2—成矿期方解石; Gn—方铅矿; Ls—灰岩; Brt—重晶石

a—the ore-stage galena-calcite (Cal2) veinlets cutting through the pre-ore calcite (Cal1). Cal2 develops symmetrical fabrics with residual pores/vugs; b—the net-veined Cal2 cutting through the limestone breccia and the coarse-grained Cal1; c—transmitted light photomicrograph, Cal1 has a dirty surface, coarse crystals and developed cleavage. Cal2 surface is relatively pure, the cleavage is not developed, and Cal2 grows against the wall along the crack; d—cathodoluminescence (CL) photo, Cal1 is brownish yellow color without oscillatory zone, and Cal2 is Brown, showing weak oscillatory zone; e—transmitted light photomicrograph, Cal2 grows in clusters along the edge of limestone, the galena is precipitated earlier than calcite, and barite is precipitated slightly later in the partial area; f—cathodoluminescence (CL) photo, Cal2 shows bright yellow to brown-yellow oscillatory zone; Cal1—pre-ore calcite; Cal2—syn-ore calcite; Gn—galena; Ls—limestone; Brt—barite

Cal2 呈皮壳状和脉状产出,在皮壳和脉体中心并发育典型的残留孔洞,可与铅锌硫化物伴生,也可以不含铅锌硫化物,有时伴生有重晶石。Cal2 呈粒状,镜下矿物表面干净,解理不明显,阴极发光为明亮的黄色、橙黄色至暗黄色,有时生长环带明显。可见 Cal2 和硫化物交代岩溶角砾岩杂基,表明其晚于岩溶角砾岩的形成,为成矿期方解石。镜下观察显示,Cal2 普遍紧随方铅矿的沉淀而沉淀,少数情况下可见少量 Cal2 先于方铅矿沉淀,然后大量 Cal2 再沉淀,表明 Cal2 形成于铅锌矿化期,但总体上沉淀于铅锌矿化的晚阶段(图 6e、6f)。

3.2 C-O-Sr 同位素组成特征

分析结果显示(表1、图7),Cal1的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值

位于 $-0.8\text{‰} \sim 4.2\text{‰}$ 之间,平均 1.8‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $13.9\text{‰} \sim 18.4\text{‰}$,平均 16.9‰ ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 $0.707\,691 \sim 0.709\,101$,平均 $0.708\,162$ 。

结合前人已发表的 Cal2 和围岩数据(Hao *et al.*, 2015),Cal2 的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $4.3\text{‰} \sim 7.1\text{‰}$,平均 5.8‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $14.9\text{‰} \sim 20.1\text{‰}$,平均 17.5‰ ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 $0.707\,494 \sim 0.712\,356$,平均 $0.709\,047$ 。九十道班组灰岩围岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值为 $2.6\text{‰} \sim 5.3\text{‰}$,平均 4.0‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值为 $17.8\text{‰} \sim 20.5\text{‰}$,平均 19.5‰ ; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 $0.707\,372 \sim 0.708\,582$,平均 $0.707\,811$,与中二叠统海相碳酸盐岩的 C、Sr 同位素组成一致,而 O 同位素偏负(Veizer *et al.*, 1999)。

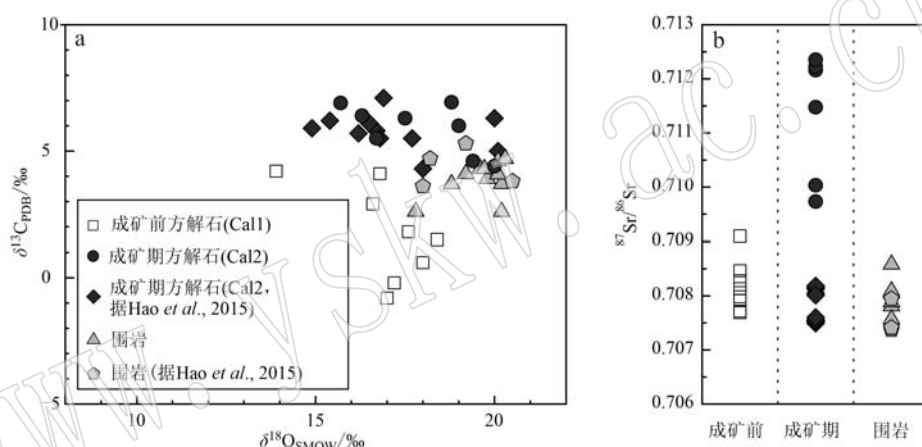


图7 多才玛铅锌矿床两期方解石和围岩 C-O-Sr 同位素图

Fig. 7 Diagrams showing C-O-Sr isotopes for two stages of calcites and wall rocks in the Duocaima Pb-Zn deposit

a—成矿前(Cal1)、成矿期(Cal2)方解石和围岩的C-O同位素组成;b—成矿前(Cal1)、成矿期(Cal2)方解石和围岩的Sr同位素组成
a—C-O isotopic compositions of the pre-ore and syn-ore calcites and wall rocks; b—Sr isotopic compositions of the pre-ore and syn-ore calcites and wall rocks

3.3 微量和稀土元素组成特征

分析结果表明(表2、图8),P、S、Sc、Cu、As、Rb、Ag、Sb等元素含量在大多数样品中低于检测线,本文不再做深入讨论。对于含量从 $10^{-9} \sim 10^{-2}$ 的其他元素,3种不同样品具有相似的元素含量变化特点,均显示出Fe、Mn、Na、Mg、Sr、K等含量高,Ni、U、Mo、Co、Th等含量低的特点。与Cal1相比,Cal2的Fe、Mn、Zn、Pb、Li、Ni、U、Mo、Co含量要高,Na、Ba、V总体略高,K总体略低,Mg、Sr、Cr、Th含量低;与围岩相比,Cal2的Fe、Mn、Zn、Pb、Na含量高,Ba、V、Li、Ni、U、Mo、Co总体略高,Mg、Sr、K、Cr、Th含量低。从某些特征元素比值看,Cal2的U/Th值、V/Cr值、Ce异常($\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*$)较Cal1和围岩都高,Eu异常

($\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{CN}}^*$)较低(图9)。 $\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*$ 采用PAAS归一化, $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{CN}}^*$ 采用球粒陨石归一化,以更好评估流体氧化还原性质(Sun and McDonough, 1989; McLennan, 2001; Rieger *et al.*, 2022)。

3类样品的稀土元素配分曲线总体有所差别。Cal1稀土元素含量变化大,球粒陨石标准化后,配分曲线右倾,轻稀土元素富集,重稀土元素亏损,具一定程度的Ce、Eu负异常。Cal2稀土元素含量变化也大,配分曲线较平缓,有一定程度的Ce、Eu负异常。九十道班组灰岩稀土元素含量变化较小,配分曲线略右倾,轻稀土元素略富集,重稀土元素略亏损,有相对较强的Ce、Eu负异常。Cal2的稀土元素总含量比Cal1高但与围岩接近,LREE/HREE值较低(图9、图10)。

表 2 多才玛铅锌矿床碳酸盐矿物的原位 LA-ICP-MS 分析结果
Table 2 In situ LA-ICP-MS analysis results of carbonate minerals in the Duocaima Pb-Zn deposit

样品编号	类型	Li	Na	Mg	Si	P	S	K	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Sb	Ba	$w_B/10^{-6}$
KZK104-1-1-1	CalI	-	68.8	892	324	-	-	28.6	-	5.93	0.62	326	2 100	-	-	-	0.91	-	-	510.7	0.99	-	-	-	-	8.89
KZK104-1-1-2	CalI	-	60.0	875	501	-	-	26.0	-	6.70	0.90	305	1 742	-	-	-	-	-	-	279.3	0.93	-	-	-	-	2.27
KZK104-1-2-1	CalI	-	17.8	631	339	-	-	27.7	0.39	3.89	0.95	300	1 691	-	-	-	-	-	-	950.2	2.07	0.02	-	-	-	13.39
KZK104-1-2-2	CalI	-	17.5	859	408	-	-	49.3	-	6.61	0.85	302	1 849	-	-	-	1.13	-	-	456.7	2.48	-	-	-	-	6.46
KZK104-1-3-1	CalI	-	5.4	1 344	329	-	-	24.9	-	2.02	1.26	134	1 292	-	-	-	-	-	-	344.8	1.77	-	-	-	-	0.72
KZK104-1-3-2	CalI	-	-	1 057	320	-	-	29.0	0.37	1.12	1.54	110	568	-	-	-	-	-	-	306.2	1.94	-	-	-	-	0.34
KZK104-1-4-1	CalI	-	43.4	865	378	-	347.2	50.0	-	7.25	0.67	330	1 887	-	-	-	-	-	-	497.3	1.09	-	-	-	-	11.03
KZK104-1-4-2	CalI	-	40.6	845	394	-	-	61.0	-	9.65	1.03	347	2 536	0.06	-	-	0.71	-	-	1 014.4	0.76	-	-	-	-	12.67
KZK104-1-5-1	CalI	-	14.1	718	479	14.6	-	34.6	-	8.78	1.04	524	1 477	-	-	-	-	-	-	1 037.2	3.85	-	-	-	-	19.96
KZK104-1-5-2	CalI	-	137.9	686	291	-	-	37.8	-	4.96	0.64	350	1 913	-	-	-	1.73	-	-	1 101.4	0.77	0.02	-	-	-	17.71
KZK108-3-8-1	CalI	0.85	263.1	831	198	-	-	37.4	-	0.52	1.83	3 032	3 878	0.02	-	-	11.37	0.71	0.22	150.5	2.15	-	-	-	-	9.89
KZK108-3-8-2	CalI	0.61	162.3	582	326	-	-	-	0.38	0.37	3.92	5 633	4 791	0.07	-	-	17.97	0.74	-	129.9	5.26	0.11	-	-	-	15.06
KZK108-3-8-3	CalI	0.79	225.3	1 164	418	16.1	-	53.6	0.37	0.83	8.62	1 602	1 772	0.05	0.28	-	13.05	0.84	0.31	352.9	14.62	0.11	-	-	-	7.83
KZK108-3-8-4	CalI	0.74	250.3	515	263	-	-	39.0	-	4.07	5.02	1 725	3 234	0.07	-	-	14.44	-	0.18	422.9	4.63	-	-	-	-	24.64
KZK108-3-9-1	CalI	-	15.6	1 273	347	-	-	-	0.39	4.72	3.21	3 028	4 630	-	-	-	1.06	-	-	239.0	8.85	-	-	-	-	0.67
KZK108-3-9-2	CalI	-	115.4	1 246	337	-	-	-	-	1.21	2.00	2 493	3 198	-	-	-	8.41	-	0.08	136.2	0.87	-	-	-	-	1.91
KZK108-3-9-3	CalI	-	84.4	1 402	298	-	-	-	-	0.88	2.35	3 667	4 496	0.06	-	-	4.37	-	-	184.2	1.01	-	-	-	-	0.39
KZK108-3-10-1	CalI	-	99.3	413	332	-	-	29.1	-	0.75	1.15	3 756	3 693	-	-	-	4.15	-	-	85.4	31.36	-	-	-	-	2.51
KZK108-3-10-2	CalI	-	149.6	989	279	-	-	59.3	-	4.90	2.01	2 529	4 020	-	-	-	1.90	-	-	253.1	17.44	0.05	-	-	-	0.58
KZK108-3-10-3	CalI	0.74	229.3	1 255	267	-	-	84.5	-	0.86	2.79	3 678	4 194	-	-	-	7.12	-	0.12	151.0	5.46	-	-	-	-	5.05
KZK806-3-1-1	CalI	-	56.8	787	424	-	-	34.3	0.58	2.69	1.79	788	1 108	-	-	-	5.27	-	-	335.6	9.48	-	-	-	-	6.10
KZK806-3-1-2	CalI	-	93.0	976	355	-	-	66.2	0.47	1.62	2.02	528	1 455	-	-	-	6.55	-	-	404.0	6.44	-	-	-	-	6.62
KZK806-3-2-1	CalI	-	288.6	1 117	339	-	-	29.9	-	0.89	0.81	1 145	1 517	-	-	-	2.54	-	-	198.5	1.34	-	-	-	-	2.00
KZK806-3-2-2	CalI	-	424.2	1 349	374	-	-	34.6	0.36	9.87	0.99	558	1 084	-	-	-	6.23	-	0.07	398.8	8.33	-	-	-	-	0.98
KZK806-3-3-1	CalI	-	167.5	774	391	-	-	38.8	0.42	0.40	0.94	832	2 055	0.03	-	-	47.94	-	0.15	343.8	2.50	0.04	-	-	-	4.31
KZK806-3-3-2	CalI	-	166.7	1 028	231	-	-	48.5	0.51	3.76	1.02	444	1 726	-	-	-	8.40	-	0.08	534.5	9.35	-	-	-	-	9.98
KZK806-3-4-1	CalI	-	143.4	1 000	269	-	-	45.6	0.60	4.60	1.51	672	2 747	-	-	-	7.63	-	-	432.6	11.98	-	-	-	-	3.71
KZK806-3-4-2	CalI	-	109.4	828	247	-	291.5	-	1.00	3.05	1.24	604	1 143	-	-	-	9.78	-	-	294.6	9.81	-	-	-	-	9.18
KZK806-3-5-1	CalI	-	155.5	896	360	-	-	-	-	3.47	0.96	535	2 327	0.04	-	-	4.30	-	-	463.3	10.40	-	-	-	-	7.95
DCM19-2-2-1-1	CalI	-	96.7	1 491	1 091	-	-	32.7	-	0.40	20.34	469	598	-	-	-	1.36	-	-	150.3	1.10	0.01	-	-	-	2.49
DCM19-2-2-1-2	CalI	-	20.3	1 588	1 153	-	-	-	-	1.22	1.09	920	931	0.01	-	-	0.36	-	-	690.3	9.43	0.03	-	-	-	1.92
DCM19-2-2-1-3	CalI	-	41.2	924	1 078	-	-	-	-	0.89	18.05	430	529	-	-	-	0.74	-	-	194.5	3.60	0.02	-	-	-	2.14
DCM19-2-2-2-1	CalI	-	135.4	1 834	1 126	-	-	53.1	-	0.22	1.31	364	671	-	-	-	0.68	0.34	-	233.1	1.02	0.02	-	-	-	0.95
DCM19-2-2-2-2	CalI	-	85.2	1 408	1 068	-	-	34.6	-	0.24	12.57	461	630	-	-	-	0.53	0.20	-	216.8	0.35	-	-	-	-	0.94
DCM19-2-2-2-3	CalI	-	64.3	1 863	1 195	-	-	-	-	0.45	1.79	363	731	-	-	-	0.70	0.40	-	381.3	2.07	0.04	-	-	-	0.99
DCM19-2-2-3-1	CalI	-	58.9	2 455	1 061	-	-	55.8	-	0.20	2.89	343	734	-	-	-	-	-	-	162.6	1.28	-	-	-	-	0.45

续表 2-1
Continued Table 2-1

样品编号	类型	Li	Na	Mg	Si	P	S	K	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Sb	Ba
DCM19-2-2-3-2	Cal1	-	33.7	2 232	1 137	-	-	31.9	-	0.38	3.30	386	757	-	-	-	0.38	0.33	-	127.8	0.19	-	-	-	0.34
DCM19-2-2-3-3	Cal1	-	34.0	2 291	1 104	-	-	-	-	0.33	1.76	373	723	-	-	-	-	-	-	120.4	0.32	-	0.02	-	0.12
KZK104-2-1-1	Cal2	1.21	131.3	144	469	33.5	-	49.0	-	4.97	2.11	11 803	10 674	0.05	0.28	-	25.06	-	-	60.3	8.19	1.51	-	-	8.87
KZK104-2-1-2	Cal2	4.95	211.8	235	422	23.4	-	42.1	-	0.24	0.85	23 042	13 984	-	-	-	12.32	-	-	87.4	12.54	0.29	-	-	11.77
KZK104-2-1-3	Cal2	1.50	98.4	141	472	19.4	-	30.6	-	3.45	3.69	13 738	11 470	0.42	0.51	-	20.20	-	-	51.6	3.67	1.15	-	-	5.38
KZK104-2-2-1	Cal2	3.03	210.1	178	337	39.0	-	-	-	8.10	1.56	24 310	13 995	-	-	-	20.90	-	-	88.7	12.13	1.02	-	-	20.89
KZK104-2-2-2	Cal2	1.48	130.8	196	397	22.4	-	23.5	-	2.63	1.44	14 616	14 322	0.04	0.36	-	27.42	-	-	68.6	10.16	0.69	-	-	8.04
KZK104-2-2-3	Cal2	1.34	97.1	149	529	-	-	-	-	1.43	10.05	15 453	12 909	0.06	0.48	-	19.48	-	-	45.6	11.23	1.85	-	-	3.81
KZK104-2-2-4	Cal2	5.62	255.1	208	350	23.7	-	34.8	-	0.20	1.04	20 916	12 124	0.04	-	-	12.45	-	-	110.1	15.06	0.21	-	-	19.38
KZK104-2-3-1	Cal2	4.39	262.1	173	419	32.0	-	-	-	0.19	0.98	18 633	10 532	-	-	-	13.41	-	-	89.1	12.17	0.24	-	-	14.76
KZK104-2-3-2	Cal2	5.01	191.9	191	450	28.4	-	-	-	0.18	0.70	20 430	11 709	0.04	-	-	11.55	-	-	78.4	10.63	0.17	-	-	12.93
KZK104-2-3-3	Cal2	2.37	207.8	145	485	36.0	-	-	-	3.45	1.50	15 166	12 016	0.03	0.40	-	24.02	-	-	85.4	10.13	1.47	-	-	17.13
KZK108-3-1-1	Cal2	0.67	223.7	215	277	24.5	-	-	-	6.23	-	4 890	6 676	0.30	0.45	-	410.02	-	-	102.2	10.29	0.27	-	-	0.53
KZK108-3-1-2	Cal2	1.55	305.7	331	228	54.9	-	43.6	-	1.24	0.83	5 435	9 273	0.48	0.91	-	747.50	-	-	219.2	14.76	0.12	-	-	1.55
KZK108-3-2-1	Cal2	3.96	254.3	193	397	26.7	-	39.1	-	0.56	0.73	14 519	11 078	0.03	-	-	15.08	-	-	112.3	13.73	0.16	-	-	11.40
KZK108-3-2-2	Cal2	2.51	232.4	199	588	31.6	-	133.9	-	2.86	1.35	19 938	13 484	0.05	-	-	21.88	-	0.60	92.0	16.88	0.24	-	-	14.75
KZK108-3-3-1	Cal2	6.39	277.5	201	429	36.7	-	-	-	0.73	1.10	18 749	12 920	0.03	-	-	14.25	-	-	119.5	13.61	0.18	-	-	18.39
KZK108-3-3-2	Cal2	4.72	252.7	194	336	26.9	-	-	-	0.11	0.84	15 033	12 130	0.04	-	-	19.02	-	-	114.3	11.62	0.13	-	-	13.28
KZK108-3-4-1	Cal2	-	43.9	340	354	-	-	-	-	0.15	0.82	8 518	11 931	0.28	0.34	-	172.71	-	-	40.3	3.80	0.12	-	-	0.10
KZK108-3-4-2	Cal2	-	166.8	332	405	17.9	-	-	-	0.14	1.17	5 961	9 742	0.58	0.72	-	541.62	-	-	94.7	1.93	0.74	-	-	0.42
KZK108-3-5-1	Cal2	-	125.8	310	387	-	-	-	-	-	0.86	5 236	9 303	0.55	0.85	-	510.36	-	-	76.9	0.94	1.05	-	-	0.35
KZK108-3-5-2	Cal2	1.65	121.2	182	335	26.2	-	-	-	1.28	0.92	15 154	11 717	-	-	-	12.18	-	-	60.7	14.11	0.15	-	-	2.44
KZK806-1-1-1	Cal2	3.00	304.3	151	472	44.0	-	-	-	4.49	0.98	20 743	11 342	0.04	0.33	-	20.22	-	-	106.7	14.99	0.21	-	-	24.84
KZK806-1-1-2	Cal2	1.86	228.7	122	382	28.8	-	35.0	-	1.07	0.70	10 085	8 674	-	0.28	-	18.73	-	-	76.1	7.42	0.61	-	-	8.25
KZK806-1-2-1	Cal2	-	41.8	217	423	-	-	32.7	-	1.73	1.27	15 966	18 763	0.07	0.54	-	78.52	-	-	53.9	4.34	0.66	-	-	5.33
KZK806-1-2-2	Cal2	1.80	243.2	145	466	30.8	-	-	0.33	0.55	0.99	12 139	9 835	-	-	-	19.18	-	-	82.9	8.41	0.46	-	-	10.86
KZK806-1-2-3	Cal2	2.23	181.2	200	519	37.4	-	-	-	8.83	0.91	22 897	16 096	0.04	0.29	-	29.45	-	-	99.6	22.02	0.64	-	-	21.20
KZK806-1-2-4	Cal2	4.17	359.7	192	479	42.4	195.7	34.0	-	2.43	0.97	28 715	13 216	0.16	0.49	-	27.39	0.42	-	115.9	17.71	0.41	-	-	29.68
KZK806-1-2-5	Cal2	4.86	165.5	212	375	23.1	-	33.3	-	1.58	0.74	26 353	13 071	0.07	0.32	-	9.69	-	-	82.4	11.87	0.22	-	-	13.93
KZK806-1-3-1	Cal2	3.91	246.2	174	312	39.7	-	-	-	4.62	0.81	20 847	12 687	0.04	-	-	19.13	-	-	107.0	16.28	0.24	-	-	24.17
KZK806-1-3-2	Cal2	4.25	216.6	204	296	38.5	-	-	-	4.47	1.10	25 134	15 022	0.05	-	-	17.90	-	-	105.0	15.48	0.33	-	-	22.27
KZK806-1-4-1	Cal2	3.41	289.9	169	433	43.5	-	-	-	4.99	1.30	20 082	11 827	-	-	-	20.88	-	-	102.7	14.90	0.27	-	-	25.54
KZK806-1-4-2	Cal2	1.80	169.3	151	286	38.5	-	-	-	9.26	0.96	17 378	12 612	0.03	0.35	-	23.39	-	-	67.4	9.73	1.58	-	-	13.31
KZK806-1-5-1	Cal2	4.32	214.6	181	479	41.7	-	-	-	1.78	0.95	20 587	11 393	0.02	-	-	11.46	-	-	95.0	16.84	0.28	-	-	17.53
KZK806-1-5-2	Cal2	5.00	288.2	217	361	58.1	243.5	26.2	-	6.22	1.27	35 988	15 877	-	0.39	-	17.91	-	-	127.9	24.60	0.35	-	-	33.44
KZK1403-2-1-1	Cal2	3.80	285.3	146	496	37.2	-	41.4	-	2.87	0.69	17 245	9 482	-	-	-	11.92	-	0.11	83.7	11.18	0.23	-	-	14.59
KZK1403-2-1-2	Cal2	1.05	262.4	359	445	64.2	-	-	-	9.84	1.39	6 642	9 227	0.51	1.31	-	1 335.19	-	-	234.8	22.58	0.13	-	-	1.57
KZK1403-2-2-1	Cal2	0.68	375.8	292	450	63.2	-	32.2	0.50	26.76	1.76	6 885	8 158	0.36	0.74	-	1 096.96	-	-	153.7	28.28	0.79	-	-	0.81
KZK1403-2-2-2	Cal2	1.21	281.9	359	344	55.7	-	38.4	-	3.00	0.64	6 119	8 971	0.37	1.14	-	0.12 1 063.11	-	-	252.0	18.17	0.23	-	-	1.43

续表 2-2
Continued Table 2-2

样品编号	类型	Li	Na	Mg	Si	P	S	K	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Mo	Ag	Sb	Ba
KZK1403-2-2-3	钙岩	1.01	287.4	355	290	56.6	-	40.0	0.35	6.91	0.77	5.911	8.696	0.34	0.93	-	964.12	-	-	269.8	22.68	0.23	-	-	2.02
KZK1403-2-2-4	钙岩	-	131.5	213	383	38.1	-	30.0	-	4.62	1.47	6.110	7.142	0.28	0.91	-	750.05	-	-	120.8	7.57	23.00	-	-	1.28
KZK1403-2-2-5	钙岩	0.56	81.2	209	543	36.2	-	69.9	0.59	12.42	1.27	5.005	6.482	0.47	0.86	-	1 136.35	-	0.08	119.0	15.71	1.44	-	-	1.98
KZK1403-2-3-1	钙岩	-	72.9	214	402	19.8	-	-	-	0.79	1.04	5.253	7.812	0.31	0.86	-	686.39	-	-	70.0	1.96	2.44	-	-	0.49
KZK1403-2-3-2	钙岩	0.89	309.8	290	276	72.6	-	-	0.48	25.02	7.85	6.955	8.325	0.43	0.95	-	975.38	-	-	176.7	41.55	0.55	-	-	1.24
KZK1403-2-4-1	钙岩	0.72	256.1	316	343	68.3	-	36.7	-	15.78	1.79	5.688	8.429	0.47	1.11	-	1 098.70	-	-	166.4	20.69	0.75	-	-	1.02
KZK1403-2-4-2	钙岩	0.55	112.6	265	460	25.3	-	27.0	0.39	1.92	1.21	4.890	8.405	0.28	0.79	-	868.30	-	-	169.5	4.46	0.18	-	-	1.03
KZK1403-2-5-1	钙岩	0.56	258.6	302	336	91.0	-	43.7	0.43	48.33	0.87	7.081	8.429	0.39	0.86	-	1 168.10	-	-	216.4	54.14	0.40	-	-	2.13
KZK1403-2-5-2	钙岩	1.13	252.5	336	270	66.4	-	45.5	-	11.98	0.95	7.256	9.645	0.39	1.06	-	940.46	0.71	-	261.7	27.94	0.25	-	-	1.89
KZK104-1-6-1	围岩	-	58.5	1 274	803	-	330.5	87.7	-	2.89	24.97	786	663	0.11	0.27	0.13	13.15	0.37	0.21	444.5	3.95	1.60	0.08	-	4.75
KZK104-1-6-2	围岩	-	45.8	1 310	828	-	590.3	166.5	0.38	3.15	27.61	204	369	0.22	0.52	0.24	12.76	0.81	0.54	457.8	3.62	1.60	-	-	5.28
KZK104-1-6-3	围岩	-	21.7	1 194	247	-	-	31.1	0.36	2.37	22.25	245	325	0.07	-	-	13.58	-	-	415.9	3.44	0.45	-	-	5.07
KZK104-1-7-1	围岩	-	20.5	1 191	383	-	-	49.7	0.40	2.75	21.73	351	478	0.05	-	0.14	17.22	-	-	395.9	3.93	0.23	-	-	4.14
KZK104-1-7-2	围岩	-	41.6	1 249	618	-	368.4	106.9	-	3.02	25.82	149	480	0.17	0.97	0.50	8.06	0.65	0.34	419.4	3.37	0.91	-	-	4.98
KZK104-1-7-3	围岩	-	18.4	1 070	292	-	-	39.2	0.50	2.61	20.43	367	497	0.05	-	-	17.01	-	-	344.9	4.09	0.18	-	-	3.86
KZK104-2-4-1	围岩	-	65.9	1 632	663	17.2	283.2	-	0.46	2.58	5.13	55	138	-	0.36	-	1.86	-	-	424.9	6.19	0.34	-	-	3.03
KZK104-2-4-2	围岩	-	351.2	2 383	333	63.7	-	38.3	-	1.68	3.52	38	20	-	-	-	-	-	-	765.5	4.82	0.04	-	-	2.02
KZK104-2-4-3	围岩	-	23.6	1 069	378	-	345.9	-	0.57	2.54	3.57	226	480	0.61	0.82	0.34	11.98	0.51	-	439.6	6.46	0.24	-	-	4.80
KZK104-2-5-1	围岩	-	56.8	1 138	334	-	-	42.1	0.51	1.66	4.68	79	260	0.03	-	-	2.16	-	-	274.5	5.76	0.10	-	-	2.25
KZK104-2-5-2	围岩	-	33.4	2 242	3 976	-	275.8	47.6	0.50	2.36	4.88	201	423	0.05	0.57	0.22	33.83	-	-	367.1	5.10	1.11	-	-	3.16
KZK104-2-5-3	围岩	-	44.1	5 786	473	-	-	62.0	0.49	3.52	6.66	429	1 672	0.07	0.54	-	49.98	0.29	-	319.2	6.21	0.44	-	-	4.18
KZK108-3-6-1	围岩	0.85	258.4	2 649	341	38.1	-	59.7	-	0.78	9.16	215	183	0.06	-	-	8.03	0.70	0.12	623.7	4.68	-	-	-	4.52
KZK108-3-6-2	围岩	-	35.1	1 200	825	-	-	286.7	-	1.65	9.34	1 022	958	0.10	0.32	-	22.09	-	0.89	469.0	7.36	0.23	-	-	11.45
KZK108-3-6-3	围岩	-	128.3	1 520	1 028	17.1	-	116.1	-	1.20	9.16	629	821	0.04	-	0.34	9.84	-	0.44	524.7	6.17	-	-	-	4.46
KZK108-3-7-1	围岩	-	30.6	1 418	367	19.6	-	25.8	0.43	1.07	9.66	764	626	0.07	0.28	0.39	12.25	-	-	466.8	6.52	0.08	-	-	6.43
KZK108-3-7-2	围岩	-	33.2	1 207	326	-	338.6	-	0.47	1.45	15.73	1 407	1 206	0.21	-	0.24	18.11	-	0.08	509.5	7.63	-	-	-	8.72
KZK108-3-7-3	围岩	-	33.0	1 353	1751	-	492.9	-	0.46	1.36	12.34	618	613	0.08	-	0.32	18.31	0.57	0.17	549.3	6.37	-	-	-	6.88
KZK1403-2-6-1	围岩	0.96	178.5	565	360	43.4	-	30.0	0.65	6.14	12.13	11 599	10 482	0.20	0.58	0.18	165.11	1.63	0.12	136.4	21.37	0.81	-	-	40.97
KZK1403-2-6-2	围岩	0.97	188.7	446	463	38.5	-	35.3	0.45	4.46	6.23	13 597	10 751	0.12	0.58	0.18	150.65	0.48	0.08	136.5	20.62	0.75	-	-	46.35
KZK1403-2-6-3	围岩	1.16	190.4	396	351	36.6	-	33.3	-	4.45	2.86	10 354	8 563	0.10	0.50	-	165.58	-	0.09	170.5	16.93	0.69	-	-	46.03
KZK1403-2-6-4	围岩	1.24	155.6	155	373	30.6	-	25.0	-	2.46	1.75	11 623	10 365	0.06	-	-	119.87	-	0.09	94.1	15.97	0.83	-	-	37.16
KZK1403-2-6-5	围岩	0.97	195.6	243	319	33.0	-	33.7	-	5.30	1.61	9 761	9 146	0.06	-	-	114.87	0.48	0.09	108.0	20.37	0.44	0.07	-	37.24
KZK1403-2-6-6	围岩	1.26	205.4	225	316	38.3	411.2	-	0.71	4.26	10.42	9 713	8 848	0.12	0.42	0.15	146.41	0.98	0.10	111.5	16.80	0.67	0.08	-	41.56
DCM19-2-2-4-1	围岩	-	72.2	1 772	21 898	-	-	100.2	0.34	3.93	17.47	272	623	0.03	0.62	0.59	7.91	0.80	0.35	398.9	3.77	0.11	0.29	0.10	3.61
DCM19-2-2-4-3	围岩	-	44.4	1 254	6 527	-	-	42.4	0.61	3.20	29.08	457	678	0.03	0.39	0.46	18.38	0.81	0.10	358.8	7.10	0.11	-	-	4.92
DCM19-2-2-5-1	围岩	-	97.0	1 938	5 111	-	-	97.2	0.30	2.85	11.86	338	535	0.02	0.28	0.28	13.62	1.76	0.31	420.3	3.94	0.07	-	-	3.62
DCM19-2-2-5-2	围岩	-	60.1	1 370	4 837	-	-	63.8	0.54	3.16	11.97	428	637	-	0.27	0.22	16.48	1.22	0.23	462.3	5.95	-	-	-	4.14
DCM19-2-2-5-3	围岩	-	40.5	1 147	16 405	-	-	156.4	0.67	3.49	15.78	881	1 047	-	-	0.16	19.20	0.65	0.61	383.1	7.79	0.06	-	-	4.27

续表 2-3
Continued Table 2-3

样品编号	类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U	U/Th	V/Cr	LREE/ HREE	Ce/ Ce _{SN} *	Eu/ Eu _{CN} *
KZK104-1-1-1	Cal1	0.100	0.118	0.028	0.178	0.035	0.012	0.058	0.004	0.026	0.009	0.023	0.002	-	-	0.20	-	0.118	-	9.54	3.86	0.80	1.17
KZK104-1-1-2	Cal1	0.484	0.365	0.065	0.316	0.054	0.017	0.067	0.009	0.048	0.009	0.028	0.004	-	-	0.11	-	0.151	-	7.44	7.88	0.81	0.94
KZK104-1-2-1	Cal1	1.281	1.202	0.248	1.023	0.216	0.049	0.193	0.035	0.199	0.038	0.109	0.014	0.081	0.009	0.16	-	0.319	-	4.08	5.93	0.60	0.69
KZK104-1-2-2	Cal1	0.306	0.284	0.065	0.358	0.073	0.026	0.153	0.021	0.100	0.026	0.078	0.006	0.013	0.003	0.21	-	0.185	-	7.80	2.78	0.72	0.89
KZK104-1-3-1	Cal1	0.570	0.462	0.090	0.508	0.090	0.026	0.160	0.013	0.092	0.019	0.046	0.003	0.012	0.001	0.23	-	0.106	-	1.60	5.05	0.86	0.91
KZK104-1-3-2	Cal1	3.181	2.491	0.472	1.886	0.266	0.062	0.247	0.032	0.131	0.036	0.077	0.010	0.046	0.008	-	0.015	0.005	0.33	0.72	14.24	0.63	0.78
KZK104-1-4-1	Cal1	0.167	0.218	0.042	0.219	0.065	0.014	0.084	0.008	0.063	0.006	0.047	-	0.019	0.005	0.13	-	0.301	-	10.79	3.13	0.81	0.71
KZK104-1-4-2	Cal1	0.136	0.113	0.027	0.097	0.023	0.005	0.033	0.003	0.035	0.007	0.014	0.001	0.007	-	0.17	0.006	0.485	80.83	9.42	4.01	0.45	0.71
KZK104-1-5-1	Cal1	0.822	0.730	0.209	1.148	0.205	0.063	0.293	0.030	0.221	0.046	0.108	0.010	0.037	0.010	0.22	0.009	0.403	44.78	8.44	4.21	0.57	0.96
KZK104-1-5-2	Cal1	0.522	0.459	0.089	0.333	0.074	0.012	0.113	0.009	0.062	0.010	0.030	0.003	0.025	0.002	0.55	0.002	0.321	160.50	7.82	5.86	0.57	0.54
KZK108-3-8-1	Cal1	1.178	1.192	0.169	0.821	0.155	0.060	0.257	0.032	0.211	0.041	0.084	0.009	0.069	0.007	6.41	-	0.016	-	0.28	5.04	1.02	1.08
KZK108-3-8-2	Cal1	1.497	1.621	0.280	1.394	0.399	0.091	0.590	0.069	0.540	0.102	0.291	0.036	0.164	0.025	15.45	-	0.461	-	0.09	2.91	0.86	0.68
KZK108-3-8-3	Cal1	8.438	11.898	1.579	6.439	1.474	0.516	2.103	0.343	2.003	0.364	0.827	0.100	0.569	0.060	5.59	0.029	0.168	5.79	0.10	4.76	0.92	0.94
KZK108-3-8-4	Cal1	2.083	2.204	0.329	1.368	0.316	0.133	0.562	0.058	0.533	0.092	0.300	0.021	0.120	0.012	7.72	-	0.026	-	0.81	4.03	0.83	1.22
KZK108-3-9-1	Cal1	7.050	8.171	1.290	5.871	1.157	0.270	1.282	0.158	0.972	0.159	0.453	0.048	0.237	0.032	1.90	0.016	0.008	0.50	1.47	7.13	0.86	0.75
KZK108-3-9-2	Cal1	0.209	0.230	0.031	0.194	0.020	0.012	0.059	0.011	0.075	0.017	0.051	0.005	0.017	0.003	7.13	-	0.011	-	0.61	2.92	1.38	1.21
KZK108-3-9-3	Cal1	0.649	0.720	0.118	0.535	0.134	0.024	0.127	0.016	0.086	0.024	0.054	0.005	0.034	0.002	3.67	-	0.010	-	0.37	6.26	0.82	0.60
KZK108-3-10-1	Cal1	19.604	36.225	4.572	19.020	4.873	1.382	6.126	0.898	5.145	0.793	1.888	0.196	1.057	0.101	4.07	-	0.023	-	0.65	5.29	0.98	0.82
KZK108-3-10-2	Cal1	11.101	14.323	2.419	11.167	2.137	0.568	2.667	0.301	1.901	0.359	0.915	0.106	0.642	0.067	3.82	0.026	0.010	0.38	2.44	6.00	0.81	0.84
KZK108-3-10-3	Cal1	4.095	5.228	0.638	2.590	0.628	0.301	0.983	0.106	0.655	0.126	0.290	0.025	0.138	0.013	4.17	-	0.037	-	0.31	5.77	0.99	1.43
KZK806-3-1-1	Cal1	8.484	14.917	2.045	9.494	2.043	0.512	2.063	0.247	1.276	0.232	0.515	0.044	0.316	0.032	3.90	0.170	0.522	3.07	1.50	7.94	1.01	0.84
KZK806-3-1-2	Cal1	3.190	6.185	0.928	4.682	1.117	0.211	0.977	0.128	0.953	0.148	0.359	0.049	0.264	0.027	5.74	0.062	0.962	15.52	0.80	5.62	1.00	0.64
KZK806-3-2-1	Cal1	1.900	2.754	0.356	1.447	0.277	0.051	0.284	0.026	0.146	0.024	0.083	0.006	0.028	0.003	1.04	-	0.003	-	1.10	11.31	0.94	0.67
KZK806-3-2-2	Cal1	7.246	11.621	1.627	6.527	1.495	0.468	1.612	0.171	1.069	0.183	0.431	0.046	0.285	0.029	2.25	0.059	0.471	7.98	9.99	7.58	0.85	1.06
KZK806-3-3-1	Cal1	7.236	8.006	0.895	3.512	0.665	0.104	0.461	0.047	0.303	0.065	0.130	0.011	0.064	0.010	76.34	0.232	0.115	0.50	0.42	18.71	1.05	0.62
KZK806-3-3-2	Cal1	3.636	6.472	1.055	5.076	1.240	0.343	1.491	0.230	1.300	0.227	0.672	0.064	0.370	0.040	5.35	0.028	0.090	3.21	3.68	4.06	0.88	0.80
KZK806-3-4-1	Cal1	6.609	11.069	1.653	7.690	1.707	0.557	1.946	0.257	1.749	0.298	0.725	0.080	0.561	0.069	2.90	0.045	0.042	0.93	3.04	5.15	0.93	1.01
KZK806-3-4-2	Cal1	4.722	9.942	1.565	7.711	1.919	0.571	2.033	0.235	1.420	0.249	0.666	0.067	0.404	0.071	8.86	0.035	0.593	16.94	2.46	5.14	0.93	0.99
KZK806-3-5-1	Cal1	19.964	28.413	3.732	15.300	2.714	0.729	2.499	0.303	1.783	0.266	0.574	0.064	0.325	0.040	1.63	0.367	0.080	0.22	3.62	12.10	0.93	0.92
DCM19-2-2-1-1	Cal1	0.877	0.971	0.161	0.697	0.152	0.037	0.152	0.020	0.115	0.022	0.064	0.004	0.034	0.004	0.42	-	0.057	-	-	6.98	0.78	0.79
DCM19-2-2-1-2	Cal1	2.661	3.019	0.625	3.110	0.889	0.213	1.023	0.143	0.852	0.155	0.504	0.050	0.345	0.049	1.13	0.005	0.021	4.20	-	3.37	0.72	0.73
DCM19-2-2-1-3	Cal1	2.488	2.317	0.395	1.900	0.334	0.075	0.373	0.049	0.337	0.064	0.171	0.019	0.114	0.023	0.29	-	0.140	-	-	6.53	0.84	0.70
DCM19-2-2-2-1	Cal1	0.130	0.129	0.023	0.136	0.021	0.013	0.081	0.011	0.088	0.022	0.075	0.007	0.031	-	0.22	-	0.006	-	-	1.43	0.99	1.27
DCM19-2-2-2-2	Cal1	0.065	0.052	0.007	0.032	0.008	0.010	0.030	0.004	0.032	0.008	0.024	0.001	-	-	0.15	-	0.005	-	-	1.76	1.01	2.60
DCM19-2-2-2-3	Cal1	0.606	0.624	0.128	0.535	0.138	0.031	0.172	0.020	0.177	0.028	0.091	0.011	0.061	0.007	0.38	-	0.029	-	-	3.64	0.61	0.71
DCM19-2-2-3-1	Cal1	0.485	0.465	0.117	0.642	0.143	0.032	0.158	0.020	0.102	0.024	0.064	0.008	0.045	0.003	0.13	0.005	-	-	-	4.44	0.65	0.71
DCM19-2-2-3-2	Cal1	0.011	0.007	0.005	0.012	-	0.003	-	-	0.021	0.003	0.013	-	-	-	0.08	-	0.004	-	-	1.03	0.10	-
DCM19-2-2-3-3	Cal1	0.026	0.026	0.011	0.040	0.013	0.003	0.023	0.004	0.028	0.003	0.016	0.002	0.006	-	-	-	-	-	-	1.45	0.26	0.56
KZK104-2-1-1	Cal2	6.681	9.203	1.487	6.668	1.342	0.326	1.367	0.174	1.076	0.212	0.577	0.065	0.466	0.053	25.98	0.035	37.676	1076.46	2.36	6.44	0.83	0.79
KZK104-2-1-2	Cal2	3.895	5.084	0.981	6.695	2.082	0.503	2.845	0.289	1.679	0.292	0.743	0.068	0.389	0.053	10.68	-	0.007	-	0.28	3.03	1.05	0.77

续表 2-4
Continued Table 2-4

样品编号	类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U	U/Th	V/Cr	LREE/ HREE	Ce/ Ce _{SN} *	Eu/ Eu _{CN} *
KZK104-2-1-3	Cal2	5.503	7.919	1.412	7.482	1.537	0.311	1.170	0.121	0.618	0.107	0.289	0.037	0.197	0.031	25.86	0.033	13.133	397.97	0.93	9.40	0.88	0.78
KZK104-2-2-1	Cal2	7.527	10.639	1.679	9.370	2.183	0.531	2.550	0.272	1.790	0.330	0.931	0.100	0.701	0.090	22.46	-	31.220	-	5.20	4.72	1.05	0.80
KZK104-2-2-2	Cal2	4.760	7.925	1.457	7.559	1.710	0.369	1.939	0.207	1.424	0.250	0.656	0.082	0.493	0.069	23.65	0.019	21.216	116.63	1.82	4.64	0.84	0.72
KZK104-2-2-3	Cal2	1.709	2.206	0.428	2.906	1.188	0.254	1.485	0.192	1.383	0.281	0.721	0.064	0.430	0.072	18.84	0.038	5.578	146.79	0.14	1.88	1.04	0.65
KZK104-2-2-4	Cal2	3.844	4.391	0.906	6.260	2.081	0.549	3.223	0.349	2.067	0.402	1.026	0.114	0.526	0.072	12.12	-	0.010	-	0.19	2.32	1.00	0.79
KZK104-2-3-1	Cal2	2.164	2.382	0.463	2.949	0.950	0.255	1.828	0.217	1.458	0.290	0.674	0.078	0.415	0.061	14.05	-	0.005	-	0.20	1.82	0.98	0.72
KZK104-2-3-2	Cal2	3.050	3.404	0.700	4.733	1.550	0.384	2.350	0.248	1.388	0.248	0.656	0.068	0.402	0.053	11.14	0.006	0.008	1.33	0.25	2.55	0.98	0.75
KZK104-2-3-3	Cal2	4.677	5.843	1.017	5.178	1.479	0.334	1.743	0.220	1.381	0.292	0.821	0.091	0.595	0.084	26.80	0.029	28.199	972.38	2.31	3.54	0.87	0.70
KZK108-3-1-1	Cal2	1.285	1.608	0.308	1.908	0.651	0.209	1.280	0.185	1.253	0.255	0.708	0.075	0.551	0.059	318.56	0.008	5.138	642.25	-	1.37	0.96	0.81
KZK108-3-1-2	Cal2	0.464	0.574	0.135	1.476	0.840	0.259	1.737	0.212	1.269	0.279	0.852	0.087	0.522	0.074	696.62	0.004	1.810	452.50	1.50	0.74	1.38	0.80
KZK108-3-2-1	Cal2	3.446	4.124	0.769	4.709	1.401	0.387	2.208	0.273	1.797	0.341	0.921	0.107	0.543	0.079	21.77	-	0.018	-	0.77	2.37	0.98	0.79
KZK108-3-2-2	Cal2	4.525	5.683	1.070	5.404	1.614	0.473	2.738	0.339	2.094	0.427	1.007	0.110	0.687	0.085	19.16	-	0.467	-	2.12	2.51	0.80	0.81
KZK108-3-3-1	Cal2	7.062	8.563	1.424	8.243	2.062	0.525	2.682	0.308	1.779	0.335	0.942	0.092	0.520	0.069	20.63	-	0.068	-	0.67	4.14	1.04	0.79
KZK108-3-3-2	Cal2	2.230	2.204	0.455	3.474	1.181	0.328	1.965	0.226	1.344	0.240	0.675	0.075	0.405	0.048	22.34	-	-	-	0.13	1.98	1.10	0.79
KZK108-3-4-1	Cal2	0.152	0.148	0.036	0.244	0.222	0.061	0.441	0.061	0.436	0.091	0.217	0.024	0.125	0.012	72.62	-	0.144	-	0.18	0.61	0.83	0.70
KZK108-3-4-2	Cal2	0.113	0.185	0.033	0.217	0.103	0.026	0.233	0.021	0.147	0.027	0.081	0.012	0.049	0.010	384.80	-	0.081	-	0.12	1.17	1.10	0.71
KZK108-3-5-1	Cal2	0.019	0.019	0.003	0.016	0.017	0.006	-	0.006	0.025	0.013	0.029	0.004	0.013	-	339.65	-	0.091	-	-	0.89	1.01	0.82
KZK108-3-5-2	Cal2	5.127	7.604	1.283	6.593	1.630	0.463	2.557	0.312	1.771	0.364	0.922	0.113	0.658	0.066	14.67	-	0.072	-	1.39	3.36	0.91	0.81
KZK806-1-1-1	Cal2	5.249	7.045	1.262	5.820	1.571	0.388	2.098	0.305	1.940	0.380	1.105	0.128	0.787	0.116	26.37	-	0.543	-	4.59	3.11	0.77	0.70
KZK806-1-1-2	Cal2	1.640	1.766	0.290	1.686	0.421	0.124	0.717	0.101	0.909	0.182	0.537	0.061	0.326	0.039	26.32	-	3.211	-	1.54	2.06	1.05	0.78
KZK806-1-2-1	Cal2	2.493	4.704	0.797	3.854	0.939	0.202	0.983	0.127	0.685	0.120	0.284	0.043	0.184	0.020	25.74	-	3.605	-	1.36	5.31	0.85	0.69
KZK806-1-2-2	Cal2	2.790	3.410	0.510	2.503	0.668	0.174	0.945	0.141	1.109	0.214	0.644	0.083	0.462	0.057	28.07	-	3.285	-	0.56	2.75	0.98	0.72
KZK806-1-2-3	Cal2	5.282	8.294	1.621	8.890	2.779	0.669	3.333	0.444	3.046	0.580	1.566	0.186	1.253	0.157	24.42	-	3.115	-	9.68	2.61	0.84	0.73
KZK806-1-2-4	Cal2	5.922	9.234	1.554	8.570	2.386	0.540	2.897	0.357	2.238	0.441	1.221	0.160	0.839	0.102	31.33	-	0.070	-	2.50	3.42	0.98	0.70
KZK806-1-2-5	Cal2	9.658	14.211	2.593	14.281	3.405	0.682	3.600	0.354	1.872	0.342	0.932	0.105	0.544	0.084	9.40	-	0.049	-	2.12	5.72	0.90	0.70
KZK806-1-3-1	Cal2	7.245	11.024	2.091	10.338	2.490	0.561	2.759	0.332	2.067	0.419	1.110	0.129	0.844	0.112	23.45	-	0.904	-	5.68	4.34	0.78	0.73
KZK806-1-3-2	Cal2	8.724	13.642	2.500	13.561	3.186	0.681	3.500	0.361	2.241	0.406	1.127	0.133	0.778	0.094	20.90	-	0.850	-	4.06	4.90	0.88	0.73
KZK806-1-4-1	Cal2	6.573	9.791	1.800	9.121	2.103	0.516	2.732	0.300	2.083	0.387	1.100	0.133	0.725	0.097	24.77	-	0.999	-	3.83	3.96	0.82	0.77
KZK806-1-4-2	Cal2	7.175	9.831	1.576	7.461	1.535	0.373	1.745	0.205	1.347	0.277	0.704	0.091	0.513	0.073	19.98	-	10.126	-	9.61	5.64	0.88	0.78
KZK806-1-5-1	Cal2	7.498	10.729	2.032	11.151	2.859	0.700	3.693	0.432	2.453	0.468	1.164	0.126	0.865	0.101	11.21	-	0.048	-	1.88	3.76	0.86	0.76
KZK806-1-5-2	Cal2	9.664	16.139	2.807	14.739	3.581	0.846	4.289	0.557	3.523	0.633	1.583	0.194	1.170	0.155	24.44	-	0.047	-	4.90	3.95	0.90	0.72
KZK1403-2-1-1	Cal2	5.132	6.401	0.969	4.671	1.124	0.293	1.708	0.215	1.587	0.298	0.838	0.095	0.595	0.071	14.53	-	0.938	-	4.14	3.44	0.95	0.75
KZK1403-2-1-2	Cal2	0.460	0.792	0.241	2.419	1.388	0.458	2.959	0.312	2.138	0.423	1.162	0.122	0.742	0.116	2 090.18	-	19.537	-	7.10	0.72	0.98	0.90
KZK1403-2-2-1	Cal2	0.148	0.271	0.101	1.013	0.838	0.355	2.455	0.341	2.701	0.604	1.796	0.226	1.369	0.169	1 398.55	-	53.014	-	15.24	0.28	0.80	0.94
KZK1403-2-2-2	Cal2	0.077	0.137	0.036	0.570	0.394	0.156	1.283	0.164	1.105	0.276	0.746	0.098	0.552	0.089	2 482.26	-	1.711	-	4.72	0.32	1.79	0.87

续表 2-5
Continued Table 2-5

样品编号	类型	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Pb	Th	U	U/Th	V/Cr	LREE/ HREE	Ce/ Ce _{SN} *	Eu/ Eu _{CN} *
KZK1403-2-2-3	Cal2	0.084	0.105	0.039	0.601	0.516	0.208	1.696	0.228	1.636	0.380	1.061	0.135	0.850	0.120	1 802.42	-	4.537	-	8.96	0.25	1.24	0.87
KZK1403-2-2-4	Cal2	0.113	0.168	0.054	0.495	0.279	0.084	0.732	0.081	0.496	0.126	0.364	0.040	0.327	0.041	847.69	-	7.068	-	3.14	0.54	0.85	0.75
KZK1403-2-2-5	Cal2	0.234	0.486	0.109	0.863	0.563	0.229	1.597	0.199	1.534	0.323	0.883	0.105	0.810	0.096	404.60	-	30.487	-	9.75	0.45	1.05	0.95
KZK1403-2-3-1	Cal2	0.013	0.023	0.006	0.033	0.042	0.009	0.098	0.013	0.067	0.028	0.071	0.011	0.064	0.008	299.80	-	1.506	-	0.76	0.35	0.63	0.52
KZK1403-2-3-2	Cal2	0.472	0.751	0.260	2.499	1.447	0.544	3.754	0.532	3.967	0.846	2.418	0.292	1.876	0.248	1 641.22	-	59.640	-	3.19	0.43	0.83	0.87
KZK1403-2-4-1	Cal2	0.720	1.153	0.345	2.839	1.377	0.472	2.556	0.311	2.176	0.462	1.251	0.157	0.902	0.108	1 477.73	-	60.690	-	8.83	0.87	0.82	0.93
KZK1403-2-4-2	Cal2	0.081	0.223	0.059	0.497	0.192	0.072	0.353	0.054	0.362	0.070	0.213	0.027	0.156	0.020	834.22	-	5.412	-	1.58	0.90	0.95	0.94
KZK1403-2-5-1	Cal2	2.731	3.530	1.228	11.296	4.648	1.388	7.692	0.980	6.639	1.380	3.715	0.450	2.905	0.371	2 138.38	-	57.729	-	55.68	1.03	0.79	0.83
KZK1403-2-5-2	Cal2	2.213	3.386	0.977	7.907	2.736	0.783	4.041	0.469	2.998	0.604	1.599	0.188	1.190	0.154	1 796.76	-	17.311	-	12.57	1.60	0.84	0.85
KZK104-1-6-1	围岩	2.118	1.422	0.317	1.245	0.290	0.081	0.377	0.042	0.351	0.068	0.196	0.020	0.167	0.020	9.11	0.036	1.775	49.31	0.12	4.41	0.52	0.88
KZK104-1-6-2	围岩	2.043	1.347	0.297	1.283	0.270	0.056	0.354	0.044	0.283	0.057	0.180	0.020	0.119	0.014	9.31	0.030	1.305	43.50	0.11	4.94	0.58	0.63
KZK104-1-6-3	围岩	2.163	1.369	0.304	1.279	0.224	0.054	0.327	0.037	0.300	0.051	0.152	0.020	0.160	0.019	8.90	0.035	1.031	29.46	0.11	5.06	0.56	0.72
KZK104-1-7-1	围岩	2.437	1.637	0.351	1.575	0.261	0.073	0.375	0.046	0.323	0.076	0.151	0.016	0.150	0.013	11.25	0.036	1.471	40.86	0.13	5.51	0.62	0.82
KZK104-1-7-2	围岩	2.045	1.137	0.263	1.228	0.220	0.041	0.331	0.040	0.211	0.049	0.142	0.018	0.126	0.011	11.75	0.036	0.929	25.81	0.12	5.32	0.60	0.54
KZK104-1-7-3	围岩	2.302	1.878	0.354	1.469	0.322	0.080	0.429	0.044	0.332	0.065	0.181	0.025	0.123	0.019	10.55	0.032	1.346	42.06	0.13	5.26	0.66	0.80
KZK104-2-4-1	围岩	5.193	2.561	0.704	2.974	0.615	0.121	0.655	0.094	0.590	0.123	0.347	0.057	0.288	0.044	2.74	0.063	0.517	8.21	0.50	5.54	0.46	0.61
KZK104-2-4-2	围岩	3.134	1.448	0.435	2.047	0.430	0.089	0.485	0.052	0.381	0.079	0.232	0.027	0.131	0.017	0.34	0.031	0.704	22.71	0.48	5.40	0.47	0.69
KZK104-2-4-3	围岩	3.352	2.205	0.579	2.644	0.472	0.124	0.700	0.078	0.622	0.120	0.406	0.053	0.340	0.048	52.18	0.054	0.674	12.48	0.71	3.96	0.52	0.79
KZK104-2-5-1	围岩	4.502	2.620	0.726	2.901	0.553	0.099	0.568	0.080	0.578	0.135	0.384	0.049	0.380	0.047	1.90	0.033	0.431	13.06	0.35	5.13	0.43	0.56
KZK104-2-5-2	围岩	3.462	2.189	0.575	2.571	0.508	0.090	0.459	0.079	0.505	0.103	0.272	0.040	0.268	0.040	17.16	0.042	0.700	16.67	0.48	5.32	0.51	0.54
KZK104-2-5-3	围岩	4.374	2.855	0.674	2.980	0.592	0.138	0.690	0.095	0.642	0.123	0.369	0.046	0.328	0.042	16.77	0.055	0.558	10.15	0.53	4.97	0.56	0.71
KZK108-3-6-1	围岩	1.749	1.104	0.240	1.301	0.271	0.062	0.402	0.064	0.361	0.080	0.249	0.034	0.225	0.028	6.52	0.091	0.279	3.07	0.09	3.28	0.74	0.61
KZK108-3-6-2	围岩	2.773	2.442	0.465	2.198	0.565	0.137	0.785	0.096	0.656	0.138	0.335	0.049	0.310	0.042	16.72	0.108	0.715	6.62	0.18	3.56	0.74	0.72
KZK108-3-6-3	围岩	2.738	1.866	0.352	1.809	0.420	0.116	0.659	0.089	0.571	0.108	0.316	0.041	0.248	0.031	11.73	0.072	0.269	3.74	0.13	3.54	0.81	0.76
KZK108-3-7-1	围岩	3.442	2.410	0.505	2.250	0.531	0.134	0.686	0.090	0.550	0.101	0.312	0.031	0.266	0.023	12.17	0.113	0.505	4.47	0.11	4.50	0.63	0.75
KZK108-3-7-2	围岩	2.986	2.770	0.486	2.371	0.551	0.116	0.876	0.105	0.759	0.161	0.426	0.060	0.327	0.047	15.17	0.087	0.740	8.51	0.09	3.36	0.83	0.60
KZK108-3-7-3	围岩	2.859	2.137	0.404	1.891	0.460	0.110	0.657	0.082	0.537	0.126	0.312	0.040	0.329	0.043	13.27	0.107	0.543	5.07	0.11	3.70	0.74	0.70
KZK1403-2-6-1	围岩	3.087	4.580	0.874	4.694	1.745	0.509	2.771	0.404	2.629	0.516	1.280	0.135	0.961	0.120	206.74	-	3.048	-	0.51	1.76	0.84	0.78
KZK1403-2-6-2	围岩	2.947	4.025	0.758	4.418	1.474	0.493	2.409	0.322	2.286	0.453	1.151	0.151	0.898	0.121	156.28	-	2.992	-	0.72	1.81	0.92	0.92
KZK1403-2-6-3	围岩	2.138	3.110	0.597	3.375	1.130	0.334	1.965	0.278	1.866	0.357	0.970	0.116	0.724	0.095	135.14	-	2.318	-	1.56	1.68	0.88	0.78
KZK1403-2-6-4	围岩	1.805	2.421	0.460	2.530	0.969	0.281	1.739	0.229	1.589	0.307	0.839	0.092	0.611	0.078	116.44	-	1.570	-	1.41	1.54	0.86	0.77
KZK1403-2-6-5	围岩	8.496	11.542	1.653	7.548	1.938	0.587	2.746	0.407	2.509	0.447	1.196	0.149	0.842	0.111	103.30	-	2.720	-	3.29	3.78	0.95	0.84
KZK1403-2-6-6	围岩	3.293	4.593	0.724	4.090	1.457	0.434	2.145	0.291	1.924	0.349	0.894	0.108	0.660	0.088	174.58	0.019	3.582	188.53	0.41	2.26	1.07	0.84
DCM19-2-2-4-1	围岩	2.254	1.587	0.349	1.627	0.327	0.082	0.397	0.051	0.346	0.058	0.182	0.014	0.123	0.022	21.60	0.058	0.991	17.09	-	5.22	0.63	0.77
DCM19-2-2-4-3	围岩	3.663	2.909	0.638	2.962	0.664	0.161	0.770	0.100	0.725	0.138	0.392	0.039	0.294	0.027	106.82	0.144	1.403	9.74	-	4.43	0.63	0.75
DCM19-2-2-5-1	围岩	2.439	1.779	0.370	1.842	0.395	0.096	0.508	0.046	0.348	0.063	0.223	0.025	0.142	0.015	16.06	0.056	1.410	25.18	-	5.05	0.71	0.82
DCM19-2-2-5-2	围岩	3.353	2.577	0.545	2.567	0.505	0.136	0.723	0.077	0.574	0.107	0.329	0.036	0.260	0.028	38.49	0.079	1.467	18.57	-	4.54	0.66	0.83
DCM19-2-2-5-3	围岩	4.556	4.815	0.852	3.685	0.802	0.216	1.025	0.124	0.918	0.140	0.481	0.044	0.292	0.036	40.85	0.087	1.469	16.89	-	4.88	0.73	0.83

注：-表示低于检测限； $Ce/Ce_{SN}^* = Ce_{SN}/(Pr_{SN}^*/Nd_{SN}^*)$ ； $Eu/Eu_{CN}^* = Eu_{CN}/(Sm_{CN}^* \times Tb_{CN}^*)^{1/3}$ ，计算公式引自 Lawrence 等 (2006)。

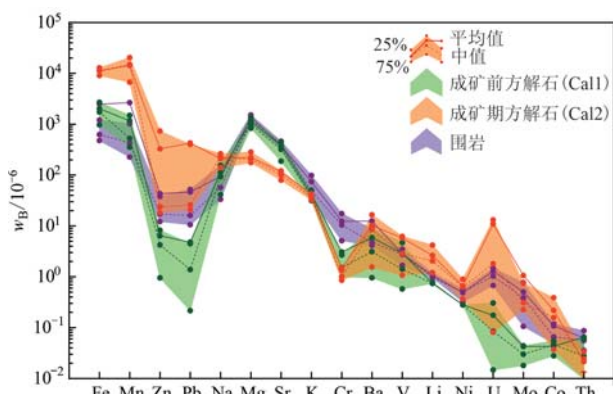


图8 多才玛铅锌矿床两期方解石和围岩微量元素对比折线图

Fig. 8 Line chart of trace element compositions of two stages of calcites and wall rocks in the Duocaima Pb-Zn deposit

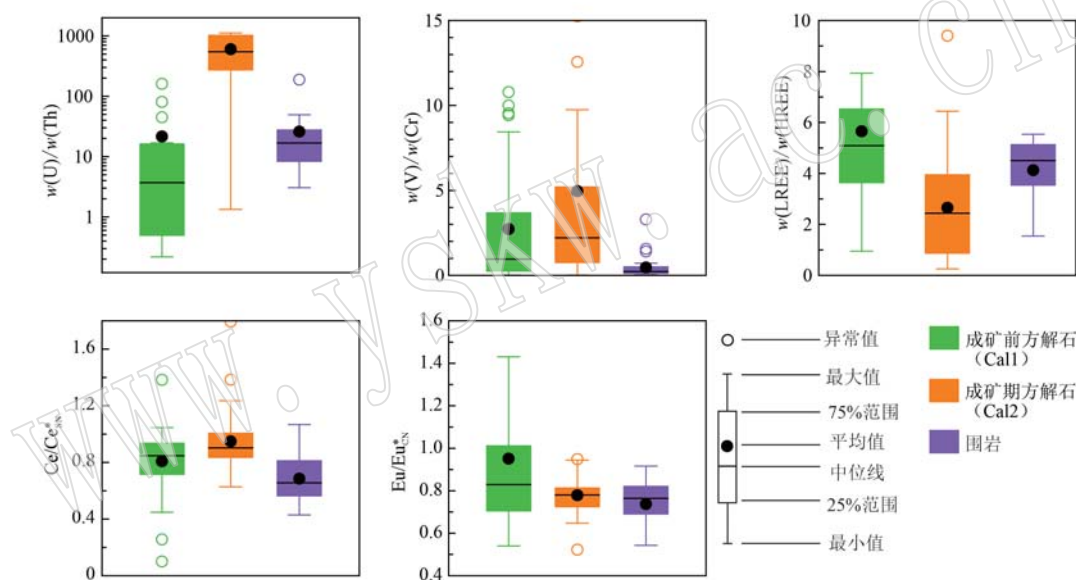


图9 多才玛铅锌矿床两期方解石和围岩微量元素特征比值箱线图

Fig. 9 Boxplots of trace element ratios of two stages of calcites and wall rocks in the Duocaima Pb-Zn deposit

较高,明显高于 Cal2 的含量,也总体高于 Cal1 的含量,理论上围岩中 Sr 很容易影响两期方解石 Sr 同位素的组成。结合前人已发表的数据 (Hao *et al.*, 2015), Cal2 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.707 494~0.712 356,围岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.707 372~0.708 582,前者总体高,显示 Cal2 为混合来源,围岩对成矿热液阶段方解石的 Sr 有一定贡献;而 Cal1 与围岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 基本一致,表明其 Ca 主要来自围岩,水-岩作用强,受围岩影响较大(图 7b)。

流体中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_2 等与流体沉淀出方解石之间的 C 同位素分馏很小(25℃ 时小于 1.5‰, 100℃ 时小于 0.5‰; Ohmoto and Goldhaber, 1997)。

4 讨论

4.1 流体与围岩相互作用对方解石成分的影响

方解石的微量元素组成除受流体本身组分的影响外,还受流体与围岩相互作用的影响,水-岩反应越强,受围岩组分的影响越大。因此,揭示成矿有关方解石自身的地球化学特征要探讨围岩的影响。

本文通过 Sr-C-O 同位素组成来反映水-岩反应强度,进而探讨水-岩作用过程中围岩对方解石元素组成的影响。由于 Sr 与 Ca 地球化学性质相近,可用 Sr 同位素组成来探讨 Ca 的来源,进而反映水-岩作用程度。多才玛矿床容矿围岩灰岩中 Sr 含量

事实上,考虑到溶解围岩后再沉淀出方解石这类情况,如果从原始流体沉淀出方解石的 C 全部来自围岩,那么围岩和方解石之间的 C 同位素组成应无差别。在多才玛矿床,Cal2 和围岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值部分重合,前者总体高约 2‰~4‰。因此,Cal2 中 C 主体来自热液本身,部分来自围岩(图 7a)。同理,Cal1 中的 C 主要来自热液,部分来自围岩。C 同位素特征显示形成两期方解石的流体与围岩发生了一定的相互作用。

通常的溶解再沉淀过程中温度不会发生显著变化。与 C 同位素组成类似,这一过程不会导致围岩和方解石的 O 同位素组成有显著差别。在多才玛矿

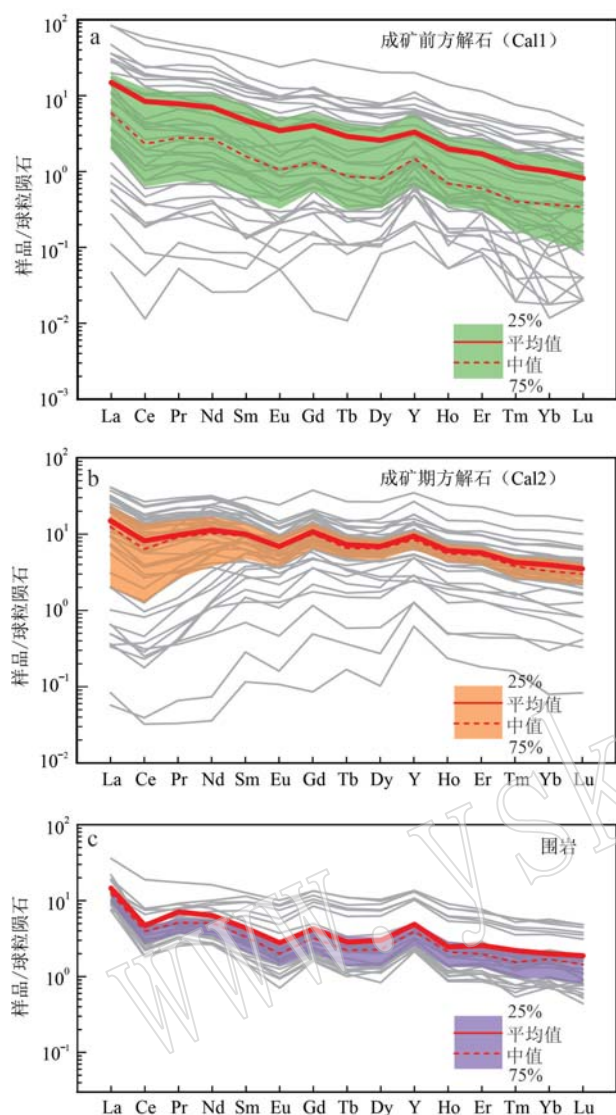


图 10 多才玛铅锌矿床两期方解石和围岩稀土元素配分曲线图

Fig. 10 REE patterns of two stages of calcites and wall rocks in the Duocaima Pb-Zn deposit

a—成矿前方解石 (Cal1) 的稀土元素配分曲线; b—成矿期方解石 (Cal2) 的稀土元素配分曲线; c—围岩的稀土元素配分曲线 (球粒陨石标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

a—REE patterns of the pre-ore calcite (Cal1); b—REE patterns of the syn-ore calcite (Cal2); c—REE patterns of the wall rocks (chondrite normalized values after Sun and McDonough, 1989)

床, Cal1、Cal2 和围岩的 O 同位素组成部分重合, 总体略低, 其中 Cal2 整体具有更低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (图 7a)。因此, 两期方解石中 O 既有来自流体的贡献, 也有来自围岩的贡献, 但 Cal2 中 O 以流体贡献为主, 而 Cal1 中 O 以围岩贡献为主。

总之, C-O-Sr 同位素组成表明, 形成多才玛矿床

两期方解石的流体和围岩的相互作用程度有所不同, 成矿期流体与围岩相互作用较弱, 受围岩影响较小, 成矿前流体与围岩相互作用较强, 受影响较大。故 Cal2 元素组成中, 特别是那些含量明显高于围岩的元素组成 (如 Fe、Mn、Pb、Zn、Na、Li、Ba 等) 更能有效反应出成矿流体特征。

4.2 成矿流体性质与特征

岩相学观察显示, Cal2 形成于铅锌硫化物沉淀后的成矿晚阶段, 其记录了成矿晚阶段流体的特征。Liu *et al.* (2017) 的流体包裹体研究表明, 该阶段的流体温度在 124~163℃, 盐度 $w(\text{NaCl})_{\text{eq}}$ 为 2.4%~2.9%, 低于 MVT 铅锌矿床主成矿阶段流体通常的盐度范围 (>10%; Leach *et al.*, 2005), 表现为早阶段高盐度流体演化为晚阶段低盐度流体的特征。

微量元素结果显示, Cal2 具有相对高的 Fe、Mn、Zn、Pb、Na、Li 含量, 及略高的 Ba、V、Ni、U、Mo、Co 含量, 一定程度反映了铅锌成矿流体较形成 Cal1 流体和围岩的这些元素含量高 (图 8)。Yardley (2005) 统计了全球地壳流体中元素的含量, 结果显示 Pb、Zn、Mn、Fe、Na、K、Li、Mg、Sr 等元素均与流体中 Cl 的含量呈正相关。然而, 多才玛矿床形成 Cal2 流体的盐度 $w(\text{NaCl})_{\text{eq}}$ 仅为 2.4%~2.9%, 因而 Cl 含量不可能是导致 Cal2 中相关元素较高的原因。同时, 由于 3 类样品的围岩是碳酸盐岩, 流体的 pH 值会被碳酸盐岩缓冲而保持弱酸性的特点, 形成 3 类样品流体的 pH 值差别不会很大。因而, pH 值也不会是导致它们元素含量差别的主要因素。Yardley (2005) 的统计结果还显示, 温度与流体中上述元素含量呈非常好的正相关关系。因此, Cal2 具有相对高的 Fe、Mn、Zn、Pb、Na、Li 含量, 很可能和铅锌成矿期流体具有较高的温度有关, 而 Cal2 具有较低的 LREE/HREE 值也可以佐证这一点。已有研究表明, 温度越高, 轻稀土元素较重稀土元素在水溶液中越稳定, 越容易存留在溶液中 (Migdisov *et al.*, 2009; Williams-Jones, *et al.*, 2012), 即高温时重稀土元素更容易富集在矿物相中。因此, 具有较高流体温度的 Cal2 较 Cal1 就具有相对低的 LREE/HREE 值。Ni、Co、U、V、Ba 等总体略高, 可能也与温度较高有关, 但也可能与其他因素有关, 目前尚不清楚。同时, 我们也注意到, Cal2 中 Mg 和 Sr 含量明显偏低。二叠纪古海水的平均盐度为 3.5%~5.0% (Hay *et al.*, 2006), 与成矿流体的 2.4%~2.9% 相差不大, Cal2 中明显低的 Mg 和 Sr 含量也应与盐度无关。前人实验

(Alkhatib *et al.*, 2022) 表明, 结晶速率越高或水溶液中 Mg 含量越高, Sr 在碳酸盐矿物和水之间的分配系数越大, 且 Mg 在碳酸盐矿物和水之间的分配系数随温度升高而增大, 又由于地壳流体中 Mg 和 Sr 含量与温度无明显相关性 (Yardley, 2005), 因此, 高温流体不一定具有高的 Mg 和 Sr 含量。造成两期方解石差异最大的原因可能是 Cal2 流体中 Mg 含量和结晶速率更低。至于 Cal2 的 Cr、Th 等元素含量较 Cal1 和围岩低的原因, 目前还不明确。

Cal2 中元素组成表明, 多才玛矿床成矿流体具有相对还原的特点。流体的氧化还原条件可以反映在沉淀产物的一些元素 (含变价元素) 比值上, 包括 U/Th 值、V/Cr 值、Ce 异常等, 它们受温度、pH 值、盐度等因素的影响不显著, 故常用于判别沉积物沉积水体的氧化还原条件。一般地, 沉积物高 U/Th 值和 V/Cr 值、Ce 负异常越不明显代表流体处于相对还原环境, 反之代表相对氧化环境 (Lottermoser, 1992; Jones and Manning, 1994; Wignall and Twitchett, 1996; Robinson *et al.*, 2004; Scheffler *et al.*, 2006; Brennecke *et al.*, 2011; Scholz *et al.*, 2011; Marenco *et al.*, 2016); Eu 异常略显复杂, 较高温度和还原条件都会导致流体中 Eu^{3+} 降低, 由于 Eu^{3+} (离子半径为 0.095 nm) 相对于 Eu^{2+} (离子半径为 0.117 nm) 离子半径更接近 Ca^{2+} (离子半径为 0.1 nm), 更易置换 Ca^{2+} 进入晶格, 因此, 流体中 Eu^{3+} 降低, 会使沉淀出的碳酸盐矿物的 Eu 含量相对低。对于多才玛矿床, 与 Cal1 和围岩相比, Cal2 的 U/Th 值和 V/Cr 值高, 显示出铅锌成矿流体相对还原的特征。Cal2 的 $\text{Eu}/\text{Eu}_{\text{CN}}^*$ 值与围岩的接近, 这可能受到水-岩相互作用影响。尽管如此, Cal2 的 $\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*$ 值较 Cal1 和围岩均高, 与 U/Th 值和 V/Cr 值指示的特征一致, 均显示出成矿流体具有相对还原的特点 (图 9)。

多才玛矿床硫化物硫同位素的 $\delta^{34}\text{S}$ 主体介于 -14‰ ~ -4‰ 之间, 表明矿床还原硫的产生与细菌参与的有机还原作用 (BSR) 有关, 也证实成矿是由含铅锌流体与富还原硫流体混合所致 (Song *et al.*, 2015; Leach and Song, 2019)。因此, 目前 Cal2 记录了混合后的成矿流体特征, 其相对还原的特点与成矿部位地层中出现含还原硫的流体有关。

综上所述, 多才玛矿床 Cal2 记录了成矿晚阶段的流体特征, 流体体系“外来”迁移铅锌的流体和“原地”地层中含还原硫流体的混合, 其温度为 $124 \sim 163^\circ\text{C}$, 盐度 $w(\text{NaCl})_{\text{eq}}$ 为 $2.4\% \sim 2.9\%$ 。与形成于

成矿前期方解石和围岩的流体相比, 该阶段成矿流体具有富 Pb、Zn、Mn、Fe、Na、Li 的元素组成、较高 U/Th 值和 V/Cr 值、较弱 Ce 负异常、LREE/HREE 值相对低的特征, 总体反映温度相对较高并且相对还原的流体性质。同时, Cal2 较成矿前期方解石和围岩, 具有明显的低 Mg 和低 Sr 的特点。

4.3 MVT 铅锌矿床成矿期碳酸盐矿物的元素组成特征

在查明多才玛矿床成矿期方解石元素地球化学特征基础上, 进一步收集对比了世界范围其他 MVT 型铅锌矿床的相关数据, 用以探讨 MVT 矿床与成矿有关方解石元素组成是否存在一些共性特征 (没有考虑方解石期次划分有疑义的矿床)。这些 MVT 铅锌矿床中, 与成矿有关方解石 (或白云石) 较与成矿无关方解石均具有高的 Mn、Zn (可能也包括 Pb) 含量, 普遍具有高的 Fe 含量, 但个别矿床 Fe 含量略低, Na 含量可高可低, Sr 含量多数矿床低, 个别矿床略高或相当, 多数矿床 Mg 含量低, 个别矿床 Mg 高 (表 3)。因此, MVT 铅锌矿床中与成矿有关较与成矿无关的碳酸盐矿物, 比较明确的微量元素组成特征是前者具有高的 Mn、Zn 含量, 这可能与成矿流体具有相对高的温度有关。

对比其稀土元素组成可以看出, 这些 MVT 铅锌矿床与成矿有关和与成矿无关方解石 (或白云石) 的 REE 含量变化范围较大, 总量上不易区分, 但两者的稀土配分曲线有差别, 与成矿有关方解石 (或白云石) 具有重稀土元素相对富集的特点 (图 11), 即与成矿有关较与成矿无关碳酸盐岩矿物的 LREE/HREE 值相对较低, 前已述及, 这可能与成矿期流体温度相对高有关, 即较高温度水溶液中, 重稀土元素相对轻稀土元素更不稳定而更容易进入固体相中 (Migdisov *et al.*, 2009; Williams-Jones, *et al.*, 2012)。稀土的 Ce 和 Eu 异常等未发现明显的规律性特征, 表明成矿流体相对于非成矿流体的氧化还原特点在不同矿床有差别, 无一致性规律, 在多才玛矿床成矿期流体相对还原, 但在其他矿床成矿期流体可能相对还原, 也可能相对氧化。

5 结论

(1) 多才玛铅锌矿床发育成矿前和成矿期两期碳酸盐化, 成矿前方解石为粗晶, 不伴生硫化物, 阴极发光为暗棕色至棕黄色, 无明显生长环带, 呈网脉

表 3 代表性 MVT 铅锌矿床与成矿无关碳酸盐矿物的元素组成特征对比

Table 3 Comparison of elemental composition characteristics of the carbonate minerals related and unrelated to mineralization from the representative MVT Pb-Zn deposits

矿床	多才玛(中国青海南部)	Wiesloch(德国西南部)	Illinois-Kentucky(美国中部)	Kicking Horse and Monarch(加拿大西部)	Riópar area(西班牙西南部)
Pb+Zn 金属量	7.97 Mt(332+333+334), Pb+Zn 平均品位 2.74%, 以 Pb 为主	>0.1 Mt, 12%Zn, 1.5%Pb	—	0.86 Mt, 10%Zn, 7%Pb, 34gAg/t	—
含矿地层	中二叠统九十道班组灰岩	上三叠统灰岩	下石炭统(密西西比系)灰岩	中寒武统大教堂组白云岩	上侏罗-下白垩统白云岩和灰岩
矿物组合	成矿前为白云石+方解石, 成矿期为方解石+方铅矿+黄铁矿+方解石, 晚期为重晶石	成矿前为白云石+方解石+黄铁矿+黄铜矿, 成矿期为方解石+方铅矿+黄铁矿+方解石, 成矿后为方解石+重晶石+黄铁矿	成矿期为方解石+方铅矿+黄铜矿+石英+萤石+白云石+方解石, 成矿后为方解石+重晶石+毒重石	成矿前为白云石化, 成矿期为方解石+方铅矿+黄铁矿+白云石, 成矿后为黄铁矿+白云石+方解石	成矿前为白云石, 成矿期为白云石+白铁矿+方解石+方铅矿, 成矿后为白云石+方解石
对比矿物与围岩	成矿前方解石、成矿期方解石、围岩	成矿前方解石、成矿期方解石	成矿期方解石、成矿后方解石	成矿期白云石、成矿后白云石	成矿前白云石、成矿期白云石
成矿前期碳酸盐矿物/成矿后碳酸盐矿物	Mn=100~5 700, Fe=500~4 800, Zn<48, Pb<77, Mg=400~2 500, Sr=80~1 100, Na=2~430, K<85, V=0.2~10, Cr=0.6~21, Ba=0.1~25, U<1, Li<2, Co<0.1, Ni<0.3, Mo<0.1, Th<0.4	Mn=140~200, Fe=1 700~2 604, Mg=1 400~2 500, Sr=150~250, Na<264, K<12, Cr<0.3, U=0, Zn<0.1, Pb<0.03	Mn=39~520, Fe=500~570, Mg=420~2 500, Sr=260~5600, Zn<2.9, Pb<0.1, Cd<0.6, Ba<19, Cu=0	Mn=127~325, Fe=1 389~2 927, Sr=26~166, Na=96~160	Fe<30 000, Zn<4 200, Mg=12 000~14 600, Sr=26~58, Na<160
成矿期碳酸盐矿物	Mn=4 800~36 000, Fe=6 400~18 800, Zn=9~1 340, Pb=9~2490, Mg=120~360, Sr=40~270, Na=40~380, K<134, V=0.1~49, Cr=0.3~10, Ba=0.1~34, U<61, Li<6.4, Co<0.6, Ni<1.3, Mo<23, Th<0.1	Mn=3 700~8 300, Fe<5 300, Mg=500~800, Sr=50~500, Na<8, K=0, Cr<3, U<54, Zn<1.21, Pb<0.23	Mn=41~770, Fe=560~1 400, Mg=340~2 000, Sr=140~570, Zn<20, Pb<28, Cd<3.7, Ba<1.3, Cu<12	Mn=2 484~5 885, Fe=12 227~48 204, Sr=26~79, Na=189~308	Fe<23 000, Zn<9 300, Mg=11 100~13 000, Sr=33~54, Na<280
对比特征	与成矿有关相对于与成矿无关方解石、Mn、Fe、Zn、Pb、Na、V、Ba、U、Li、Co、Ni、Mo 含量较高, K、Mg、Sr、Cr、Th 含量低	与成矿有关相对于与成矿无关方解石、Mn、Fe、Sr、Cr、U、Zn、Pb 较高, Mg、Na、K 含量低	与成矿有关相对于与成矿无关方解石、Mn、Fe、Zn、Pb、Cd、Cu 含量高, Mg、Sr、Ba 含量低	与成矿有关相对于与成矿无关白云石、Mn、Fe、Na 含量高, Sr 含量略低	与成矿有关相对于与成矿无关白云石、Zn、Na 含量高, Fe、Mg 含量低, Sr 含量相当
文献	本文	Pfaff <i>et al.</i> , 2010	Smith-Schmitz and Appold, 2018	Vandeginste <i>et al.</i> , 2007	Navarro-Ciurana <i>et al.</i> , 2016

注: 元素含量单位为 $u_B/10^{-6}$, “0”表示未检出。

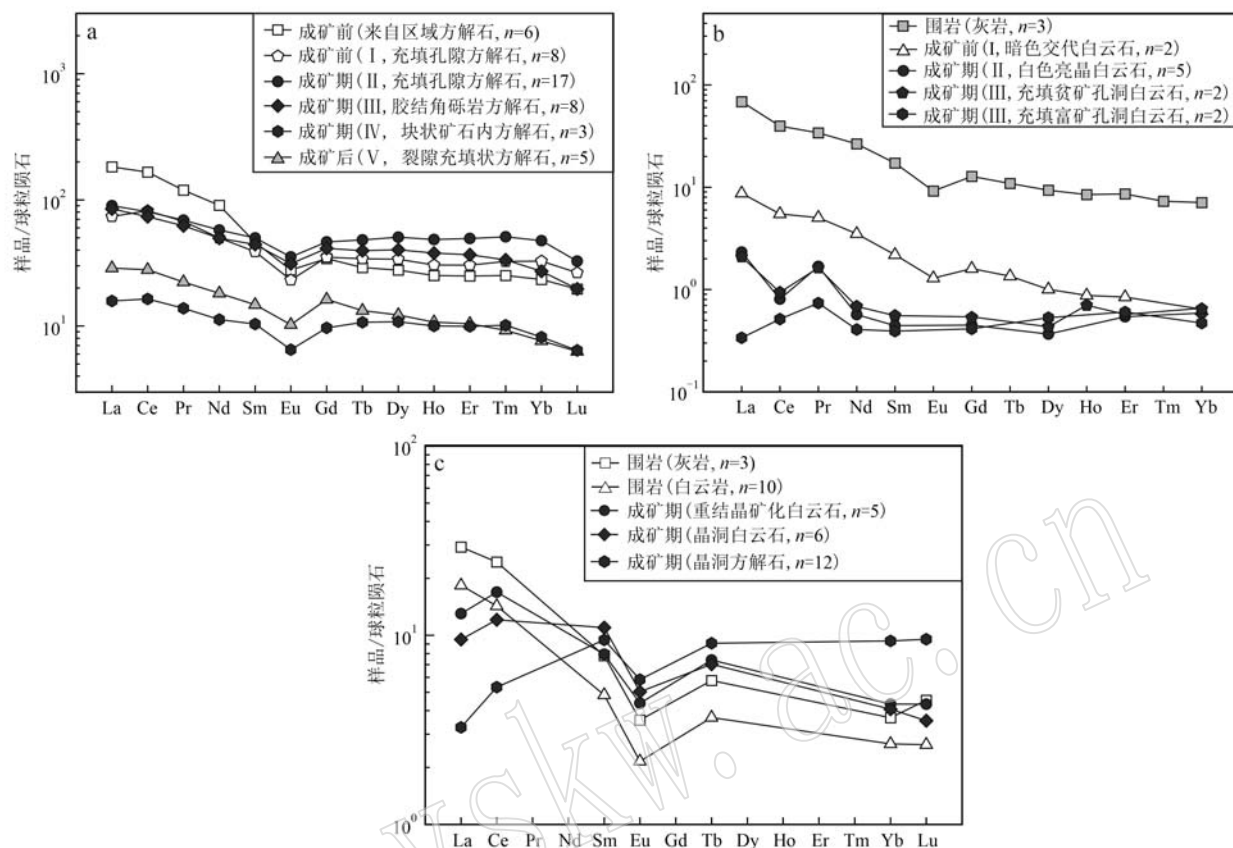


图 11 代表性 MVT 铅锌矿床碳酸盐矿物稀土元素配分图

Fig. 11 REE patterns of carbonate minerals from the representative MVT Pb-Zn deposits

a—加拿大 Gays River MVT 铅锌矿床方解石稀土元素配分图 (Kontak and Jackson, 1995); b—秘鲁 San Vicente MVT 铅锌矿床白云石稀土元素配分图 (Spangenberg, 1995; Spangenberg and Fontboté, 1995); c—美国 Viburnum Trend MVT 铅锌矿区碳酸盐矿物稀土元素配分图 (Graf, 1984) (球粒陨石标准化值据 Sun and McDonough, 1989)

a—REE patterns of the calcite from the Gays River MVT Pb-Zn deposit in Canada (Kontak and Jackson, 1995); b—REE patterns of the dolomite from the San Vicente MVT Pb-Zn deposit in Peru (Spangenberg and Fontboté, 1995; Spangenberg, 1995); c—REE patterns of carbonate minerals in the Viburnum Trend MVT Pb-Zn mine area of the United States (Graf, 1984) (chondrite normalized values after Sun and McDonough, 1989)

状和块状分布于九十道班组灰岩中,与铅锌矿体的分布无对应性;成矿期方解石阴极发光为暗黄色至亮橙色,常发育生长环带,伴生或不伴生铅锌硫化物,呈皮壳状充填于围岩裂隙或开放空间中,常具残留孔洞,主要出现在铅锌矿体及其上盘围岩内。

(2) 成矿前方解石与围岩的 C-O-Sr 同位素差异较小,表明水-岩相互作用相对强,其元素组成受围岩影响较大;成矿期方解石与围岩的 C-O-Sr 同位素差异较明显,显示水-岩相互作用程度较低,其元素组成以流体贡献为主。

(3) 微量元素组成上,成矿期方解石相对于成矿前方解石,具有较高含量的 Fe、Mn、Zn、Pb、Li、Ni、U、Mo、Co,略高的 Na、Ba、V 含量,较低的 Mg、Sr、K、Cr、Th 含量,较高的 U/Th 值和 V/Cr 值、较弱的 Ce

负异常和 LREE/HREE 值相对低的特征,反映成矿阶段流体具有较高温度且相对还原的特点。

(4) 与世界典型 MVT 型铅锌矿床成矿期碳酸盐矿物元素组成对比显示,与成矿有关碳酸盐矿物具有较高的 Mn、Fe、Zn(可能也包括 Pb) 含量和较低的 LREE/HREE 值,这些特征可作为鉴定 MVT 铅锌矿床与成矿有关碳酸盐矿物的重要指标。

致谢 青海省第五地质矿产勘查院在野外调查期间给予了大力支持和帮助,北京科技大学谢玉玲教授和孙嘉静老师在阴极发光测试中给予了支持和指导,国家地质实验测试中心周利敏老师在 Sr 同位素测试中给予了帮助和讨论,在此一并表示感谢。

References

- Alkhatib M, Qutob M, Alkhatib S, *et al.* 2022. Influence of precipitation rate and temperature on the partitioning of magnesium and strontium in calcite overgrowths[J]. *Chemical Geology*, 599(120841): 1~12.
- Brennecke G A, Herrmann A D, Algeo T J, *et al.* 2011. Rapid expansion of oceanic anoxia immediately before the end-Permian mass extinction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(43): 17 631~17 634.
- Chang Jinyang. 2020. The Relationships Between Calcites and Metallogenic Process and Prospecting Significance in Zhesang Carlin-Like Gold Deposit, Funing, Southeastern Yunnan Province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 1~68 (in Chinese with English abstract).
- Coplen T B, Kendall C and Hoppo J. 1983. Comparison of stable isotope reference samples[J]. *Nature*, 302(5 905): 236~238.
- Graf JR J L. 1984. Effects of Mississippi Valley-type mineralization on REE patterns of carbonate rocks and minerals, Viburnum Trend, southeast Missouri[J]. *The Journal of Geology*, 92(3): 307~324.
- Hao H D, Song Y C, Li L S, *et al.* 2015. Characteristics of breccias and C-O-Sr-S isotope geochemistry of the Duocaima Pb-Zn deposit in Tuotuohe, Qinghai Province: Implications for the ore-forming process[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 89(5): 1 568~1 587.
- Hay W W, Migdisov A, Balukhovskiy A N, *et al.* 2006. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(1~2): 3~46.
- Hou Zengqian, Song Yucai, Li Zheng, *et al.* 2008. Thrust-controlled, sediments-hosted, Pb-Zn-Ag-Cu deposits in eastern and northern margins of Tibetan orogenic belt: Geological features and tectonic model[J]. *Mineral Deposits*, 27(2): 123~144 (in Chinese with English abstract).
- Jones B and Manning D A. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones[J]. *Chemical Geology*, 111(1~4): 111~129.
- Kontak D J and Jackson S. 1995. Laser-ablation ICP-MS micro-analysis of calcite cement from a Mississippi-valley-type Zn-Pb deposit, Nova Scotia: Dramatic variability in REE content on macro- and micro-scales[J]. *Canadian Mineralogist*, 33(2): 445~467.
- Lawrence M G, Greig A, Collerson K D, *et al.* 2006. Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways[J]. *Aquatic Geochemistry*, 12(1): 39~72.
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, *et al.* 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. *Economic Geology*, 100th Anniversary Volume: 561~607.
- Leach D L and Song Y C. 2019. Sediment-hosted zinc-lead and copper deposits in China[J]. *Society of Economic Geologists, Special Publication*, 22: 325~409.
- Li Y L, Wang C S, Zhao X X, *et al.* 2012. Cenozoic thrust system, basin evolution, and uplift of the Tanggula Range in the Tuotuohe region, central Tibet[J]. *Gondwana Research*, 22(2): 482~492.
- Li Zheng. 2008. The Ore Forming Genesis Research of Chaqupacha Lead-Zinc Deposits in Qinghai Province Tuotuohe Area[D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 1~77 (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(5): 1 247~1 268.
- Liu Y C, Song Y C, Hou Z Q, *et al.* 2022. Palynological constraints on the age of the Mississippi Valley-type Changdong Pb-Zn deposit, Sanjiang belt, West China[J]. *Science China Earth Sciences*, 65(1): 167~181.
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes[J]. *Ore Geology Reviews*, 7(1): 25~41.
- Marenco P J, Martin K R, Marenco K N, *et al.* 2016. Increasing global ocean oxygenation and the Ordovician Radiation: Insights from Th/U of carbonates from the Ordovician of western Utah[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 458: 77~84.
- McLennan S M. 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4): 25~41.
- Migdisov A A, Williams-Jones A E and Wagner T. 2009. An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300°C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(23): 7 087~7 109.
- Navarro-Ciurana D, Corbella M, Cardellach E, *et al.* 2016. Petrography and geochemistry of fault-controlled hydrothermal dolomites in the Riópar area (Prebetic Zone, SE Spain)[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 71: 310~328.
- Ohmoto H and Goldhaber M B. 1997. Sulfur and carbon isotopes[M]// Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd

- Edition. New York: John Wiley, 517~611.
- Paton C, Hellstrom J, Paul B, *et al.* 2011. Iolite: Freeware for the visualisation and processing of mass spectrometric data[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(12): 2 508~2 518.
- Pfaff K, Hildebrandt L H, Leach D L, *et al.* 2010. Formation of the Wiesloch Mississippi Valley-type Zn-Pb-Ag deposit in the extensional setting of the Upper Rhinegraben, SW Germany[J]. *Mineralium Deposita*, 45(7): 647~666.
- Rieger P, Magnall J M, Gleeson S A, *et al.* 2022. Differentiating between hydrothermal and diagenetic carbonate using rare earth element and yttrium (REE+Y) geochemistry: A case study from the Paleoproterozoic George Fisher massive sulfide Zn deposit, Mount Isa, Australia[J]. *Mineralium Deposita*, 57(2): 187~206.
- Robinson L F, Belshaw N S and Henderson G M. 2004. U and Th concentrations and isotope ratios in modern carbonates and waters from the Bahamas[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8): 1 777~1 789.
- Scheffler K, Buehmann D and Schwark L. 2006. Analysis of late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary successions in South Africa by geochemical proxies-Response to climate evolution and sedimentary environment[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 240(1~2): 184~203.
- Scholz F, Hensen C, Noffke A, *et al.* 2011. Early diagenesis of redox-sensitive trace metals in the Peru upwelling area-response to ENSO-related oxygen fluctuations in the water column[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(22): 7 257~7 276.
- Smith-Schmitz S E and Appold M S. 2018. Prediction of ore fluid metal concentrations from solid solution concentrations in ore-stage calcite: Application to the Illinois-Kentucky and Central Tennessee Mississippi Valley-type districts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 225: 210~227.
- Song Yucai, Hou Zengqian, Liu Yingchao, *et al.* 2017. Mississippi Valley-Type (MVT) Pb-Zn deposits in the Tethyan domain: A review[J]. *Geology in China*, 44(4): 664~689 (in Chinese with English abstract).
- Song Yucai, Hou Zengqian, Wang Guiren, *et al.* 2015. Metallogenic regularity and ore exploration targeting in Tuotuohe area, Northern Sanjiang orogenic belt[J]. *Mineral Deposits*, 34(1): 1~20. (in Chinese with English abstract).
- Song Yucai, Hou Zengqian, Yang Tiannan, *et al.* 2011. Sediment-hosted Himalayan base metal deposits in Sanjiang region: characteristics and genetic types[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(3): 355~380 (in Chinese with English abstract).
- Song Yucai, Hou Zengqian, Yang Tiannan, *et al.* 2013. Mineral prospecting and its related approaches in Duocaima Pb-Zn deposit in Tuotuohe, Qinghai Province[J]. *Mineral Deposits*, 32: 744~756 (in Chinese with English abstract).
- Song Y C, Yang T N, Zhang H R, *et al.* 2015. The Chaqupacha Mississippi Valley-type Pb-Zn deposit, central Tibet: Ore formation in a fold and thrust belt of the India-Asia continental collision zone[J]. *Ore Geology Reviews*, 70: 533~545.
- Spangenberg J E and Fontboté L. 1995. Rare-earth element patterns in the host and gangue carbonates of the San Vicente zinc-lead deposit, Peru[J]. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 75: 271~275.
- Spangenberg J E. 1995. Geochemical (Elemental and Isotopic) Constraints on the Genesis of the Mississippi Valley-type Zinc-Lead Deposit of San Vicente, Central Peru[D]. Geneva: University of Geneva, 1~123.
- Sun S S and McDonough W F. 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and process[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 42(1): 313~345.
- Vandeginste V, Swennen R, Gleeson S A, *et al.* 2007. Geochemical constraints on the origin of the Kicking Horse and Monarch Mississippi Valley-type lead-zinc ore deposits, southeast British Columbia, Canada[J]. *Mineralium Deposita*, 42(8): 913~935.
- Veizer J, Ala D, Azmy K, *et al.* 1999. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ evolution of Phanerozoic seawater[J]. *Chemical Geology*, 161(1): 59~88.
- Wang J S, Chang J Y, Li C, *et al.* 2020. Significance of calcite trace elements contents and C-O isotopic compositions for ore-forming fluids and gold prospecting in the Zhesang Carlin-Like Gold Deposit of Southeastern Yunnan, China[J]. *Minerals*, 10(4): 338~350.
- Wignall P B and Twitchett R J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction[J]. *Science*, 272(5 265): 1 155~1 158.
- Williams-Jones A E, Migdisov A A and Samson I M. 2012. Hydrothermal mobilisation of the rare earth elements—a tale of “ceria” and “yttria”[J]. *Elements*, 8(5): 355~360.
- Yardley B W D. 2005. 100th Anniversary special paper: Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation[J]. *Economic Geology*, 100(4): 613~632.
- Zhang Hongrui, Yang Tiannan, Hou Zengqian, *et al.* 2011. Structural control of lead-zinc mineralization in the Chaqupacha ore deposit, northern segment of the Sanjiang region[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(3): 463~474 (in Chinese with English abstract).

- Zhang Hongrui, Yang Tiannan, Song Yucai, *et al.* 2012. Discovery of paleo-karst type lead-zinc deposit in Qinghai-Tibetan Plateau and its significance: A case study of Chaqupacha deposit [J]. *Mineral Deposits*, 31(3): 449~458 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Huishan. 2021. Mineralization of Sediment-hosted Lead-Zinc Deposits in the Middle-East Segment of the Neo-Tethys Tectonic Domain—Examples from the Duocaima Deposit in Qinghai, China and the Duddar Deposit in Pakistan[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 1~215 (in Chinese with English abstract).
- 附中文参考文献
- 常晋阳. 2020. 滇东南者桑类卡林型金矿床方解石与成矿作用过程关系及找矿意义[D]. 昆明: 昆明理工大学, 1~68.
- 侯增谦, 宋玉财, 李政, 等. 2008. 青藏高原碰撞造山带 Pb-Zn-Ag-Cu 矿床新类型: 成矿基本特征与构造控矿模型[J]. *矿床地质*, 27(2): 123~144.
- 李政. 2008. 青海省沱沱河地区茶曲帕查铅锌矿床的成因研究[D]. 北京: 北京科技大学, 1~77.
- 宋玉财, 侯增谦, 刘英超, 等. 2017. 特提斯域的密西西比河谷型 (MVT) 铅锌矿床[J]. *中国地质*, 44(4): 664~689.
- 宋玉财, 侯增谦, 王贵仁, 等. 2015. “三江”北段沱沱河地区的成矿规律与找矿方向[J]. *矿床地质*, 34(1): 1~20.
- 宋玉财, 侯增谦, 杨天南, 等. 2011. “三江”喜马拉雅期沉积岩容矿贱金属矿床基本特征与成因类型[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(3): 355~380.
- 宋玉财, 侯增谦, 杨天南, 等. 2013. 青海沱沱河多才玛特大型 Pb-Zn 矿床——定位预测方法与找矿突破过程[J]. *矿床地质*, 32: 744~756.
- 青海省第五地质矿产勘查院. 2019. 西藏那曲安多县多才玛铅锌矿详查报告.
- 张洪瑞, 杨天南, 侯增谦, 等. 2011. “三江”北段茶曲帕查矿区构造变形与铅锌矿化[J]. *岩石矿物学杂志*, 30(3): 463~474.
- 张洪瑞, 杨天南, 宋玉财, 等. 2012. 古溶洞控矿构造在青藏高原中部的发现及意义——以茶曲帕查铅锌矿床为例[J]. *矿床地质*, 31(3): 449~458.
- 张辉善. 2021. 新特提斯构造域中东段沉积岩容矿铅锌成矿作用: 以青海多才玛和巴基斯坦杜达矿床为例[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 1~215.