

文章编号: 0258-7106(2013)06-1236-13

# 青城子层状/脉状铅锌矿床稀土元素地球化学特征及地质意义\*

马玉波<sup>1</sup> 杜晓慧<sup>2</sup> 张增杰<sup>1</sup> 邢树文<sup>1</sup> 邹跃飞<sup>3</sup> 李斌<sup>3</sup> 杨秀清<sup>1</sup> 王岩<sup>1</sup>

(1 中国地质科学院矿产资源研究所 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

2 中国地质图书馆, 北京 100083; 3 辽宁省丹东青城子矿业有限公司, 辽宁 丹东 118107)

**摘要** 位处华北板块北缘东段的辽吉裂谷带内发育有多处中、小型铅锌矿床, 其中, 同时发育层状和脉状铅锌矿的青城子矿床是典型的代表。为了探讨青城子层状铅锌矿和脉状铅锌矿矿质来源及成因的异同及其所代表的地质意义, 利用 ICP-MS 对层状铅锌矿及其围岩、脉状铅锌矿及其围岩和后期穿矿脉岩进行了稀土元素测试。结果表明, 所有样品均具有轻稀土元素(LREE)富集和明显分异的特点。层状铅锌矿及其围岩具有 Eu 正异常和较弱的 Ce 负异常, 表明其成矿物质均来自上升的深部热水流体与海水的混合热液, 在高温、还原流体和海水的参与下成矿。脉状铅锌矿及其围岩稀土元素配分模式与层状铅锌矿及其围岩相似, 但其 Eu 为负异常和 Ce 异常不明显, 部分样品出现较弱的 Ce 正异常, 对比分析穿矿脉岩明显的 Eu 负异常和 Ce 正异常以及二者稀土元素总量稍大于层状铅锌矿的特点, 文章认为青城子层状矿石为沉积成矿, 成矿热液为深部热水流体与海水的混合热液, 但后期受到岩浆侵入叠加改造的影响而在局部形成脉状铅锌矿体, 引起了 Eu 负异常和局部 Ce 正异常的出现以及稀土元素总量的增加。

**关键词** 地球化学 层状铅锌矿 脉状铅锌矿 稀土元素 青城子矿床

中图分类号: P618.42 P618.43

文献标志码: A

## REE geochemical characteristics of Qingchengzi stratiform/veined Pb-Zn ore district

MA YuBo<sup>1</sup>, DU XiaoHui<sup>2</sup>, ZHANG ZengJie<sup>1</sup>, XING ShuWen<sup>1</sup>, ZOU YueFei<sup>3</sup>, LI Bin<sup>3</sup>,  
YANG XiuQing<sup>1</sup> and WANG Yan<sup>1</sup>

(1 MLR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China;

2 China Geological Library, Beijing 100083, China; 3 Liaoning Dandong Qingchengzi Mining Co. Ltd., Dandong 118107, Liaoning, China)

### Abstract

The Qingchengzi ore field lies in Liao-Ji rift valley within eastern block of the North China Craton. The Zhenzigou Pb-Zn deposit is a main deposit among the medium and small sized Pb-Zn deposits in this area. In order to study the origin of the ore material, the corresponding surroundings and the geological significance of the stratiform and veined Pb-Zn ore deposit, the authors analyzed REE of the stratiform Pb-Zn ore and its host rocks, the veined Pb-Zn ore and its host rocks and the veined rocks which penetrate the veined ore body in the Qingchengzi Pb-Zn deposit by using ICP-MS technology. The results show that all samples are characterized by

\* 本文得到国家自然科学基金青年基金项目(编号: 41202042) 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(编号: K1211)和地质矿产调查评价专项项目(编号: 12120113091300, 1212011085530)的联合资助

第一作者简介 马玉波, 男, 1981年生, 助理研究员, 主要从事矿床地质和成矿区划研究。Email: mayb@cags.ac.cn

收稿日期 2013-07-31; 改回日期 2013-11-06。秦思婷编辑。

LREE enrichment and differentiation. The REE content of stratiform Pb-Zn ore and its host rocks shows positive Eu and weak negative Ce anomalies in the chondrite-normalized REE patterns of the ores, indicating that the ore-forming hydrothermal fluids were mixed with deep hydrothermal fluids and seawater, which had high temperature and were relatively reductive. Veined Pb-Zn ores are similar to stratiform Pb-Zn ores in chondrite-normalized REE patterns, suggesting that these two ore types had the same ore-forming material sources and surroundings. However, the REE content of most veined Pb-Zn ores shows weaker Eu and Ce anomalies than that of stratiform Pb-Zn ores, with only a few samples showing weak Ce positive anomalies in the chondrite-normalized REE patterns. The veined rocks show apparent Eu positive and Ce negative anomalies in the chondrite-normalized REE patterns, which may explain the differences between these two types of Pb-Zn ores. Besides, the total REE amount of the veined rocks and veined Pb-Zn ores is somewhat larger than that of stratiform Pb-Zn ores. The above REE characteristics indicate that stratiform and veined Pb-Zn ores had the same ore-forming materials and surroundings, whereas the veined Pb-Zn ores and their host rocks were subjected to the magmatic intrusion and superimposed reformation which resulted in the formation of Eu positive anomalies and partial weak Ce negative anomalies as well as the increase of total REE amount.

**Key words:** geochemistry, stratiform Pb-Zn ore, veined Pb-Zn ore, REE, Qingchengzi deposit

青城子铅锌矿床位于辽宁东部,大地构造位置上位于华北板块北缘东段的辽吉裂谷内。该矿床是辽吉地区最重要的铅锌矿床之一,包括榛子沟、南山、喜鹊沟、本山、甸南、大东沟、二道沟等,其中,榛子沟铅锌矿矿区最为典型,主要产出层状-似层状铅锌矿以及脉状铅锌矿(张秋生等,1984)。前人对该矿床进行了大量的研究,主要集中于同位素、成矿年代以及成矿环境的相关工作,初步认为该层状-似层状铅锌矿为元古代沉积成因,脉状铅锌矿为后期热液叠加成因,但是由于受区域地质工作程度较低和岩矿测试精度的限制,对榛子沟矿区 2 种铅锌矿的研究尚待进一步深入,尤其是早期层状-似层状铅锌矿的成因以及脉状铅锌矿与早期层状-似层状铅锌矿的关系仍有较大争议(张秋生等,1984;蒋少涌,1987;陈江峰等,2004)。近年来随着稀土元素测试精度的提高,利用矿石微量、稀土元素的研究使恢复成矿机理和成矿过程成为可能。由于稀土元素之间性质类似和地球化学行为相近,作为一个整体参与地质地球化学过程,因此,在水/岩作用、岩浆结晶分异等地质地球化学过程及其环境条件研究方面显示出独到的作用(Michard et al., 1983; Mills et al., 1995; Klimhammer et al., 1994; 丁振举等,2000; 2003a; 2003b)。本文选取稀土元素地球化学分析作为主要示踪方法,对矿床的矿质来源和同生流体特征做进一步的讨论。

## 1 区域地质背景

青城子铅锌矿床位于古元古代辽吉裂谷轴部的凹陷带内。该裂谷活动带是在华北克拉通基底上发展起来的,经历了 2500~1900 Ma 漫长的演化历史(图 1)(张秋生等,1985)。其中沉积了巨厚的辽河群,其下部(于家堡子组和浪子山组)为火山岩-碎屑岩建造,中部(大石桥组)为碳酸盐岩建造,上部(盖县组)为碎屑岩-火山碎屑岩建造,这些裂谷沉积经受了绿片岩相到角闪岩相变质。

根据岩相建造与构造特征,裂谷带横向上可划分为北缘斜坡、轴部凹陷及南缘浅台 3 个构造岩相带(陈荣度,1984;李三忠等,1996)。该古元古代造山带的构造特征概括为拉伸构造模式,该模式由核部隆起和上部盖层及两者之间的拆离型韧性剪切带 3 部分组成(刘永江等,1997)。裂谷的发展可以分为 2 个旋回 6 个阶段:第一旋回分为初期拉张破裂阶段、早期拉张裂隙阶段和早期隆升阶段;第二旋回分为晚期拉张裂隙阶段、末期总体沉陷阶段和挤压消亡阶段。在第二旋回的末期总体沉陷阶段,辽吉岩套的火山喷溢-喷发转化为喷气作用(张秋生等,1984)。青城子铅锌矿床形成于第二旋回的末期沉陷阶段,赋存于辽河群浪子山组火山岩-碎屑岩建造和大石桥组碳酸盐岩建造中。

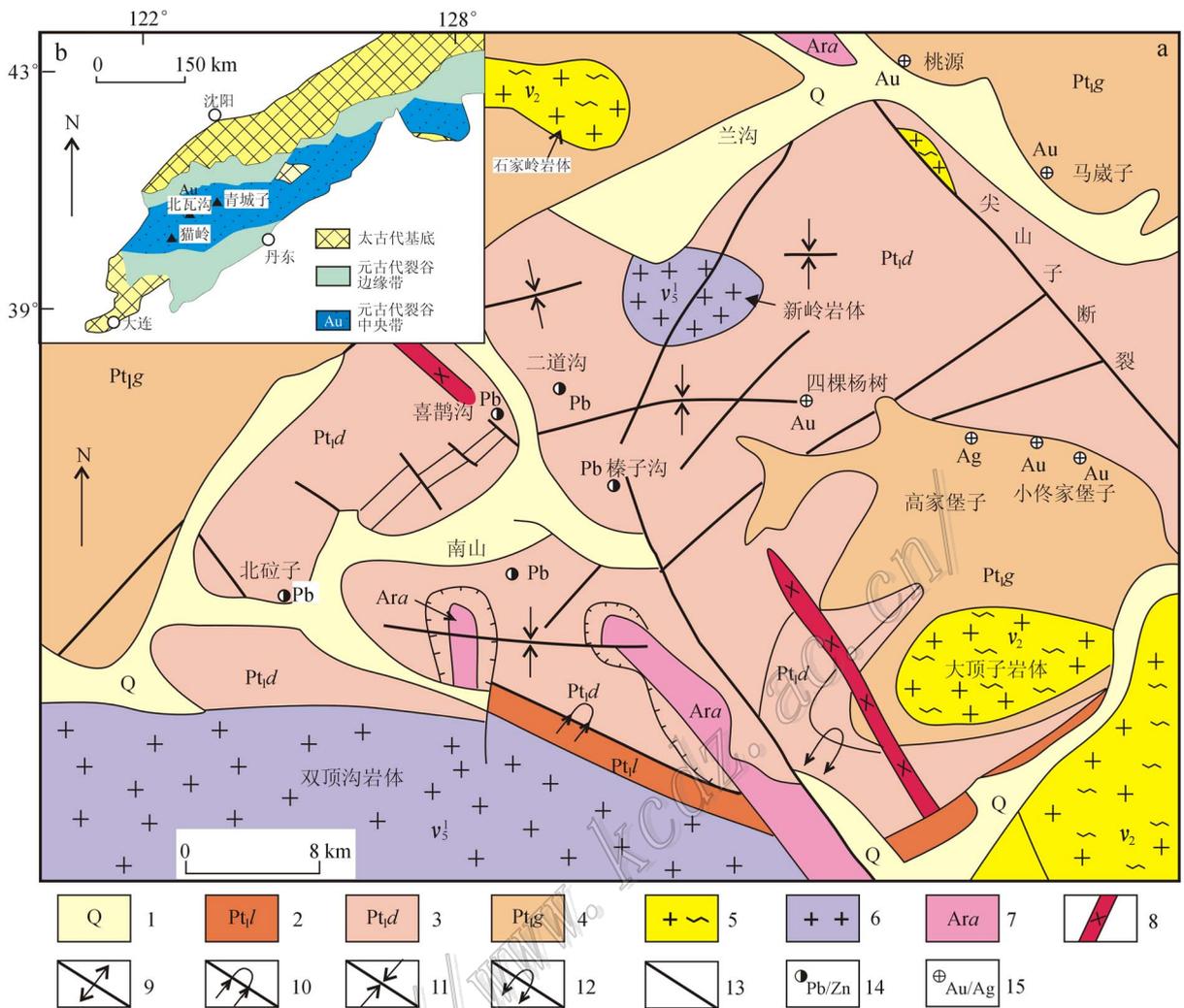


图1 青城子矿床地质简图(a)(据刘恒刚等,2009 修改)及大地构造位置图(b)

1—第四系; 2—浪子山组斜长角闪岩, 3—大石桥组大理岩; 4—盖县组片岩; 5—吕梁期花岗岩; 6—印支期花岗岩; 7—混合质变粒岩; 8—闪长岩; 9—向斜; 10—倒转向斜; 11—背斜; 12—倒转背斜; 13—断裂; 14—铅锌矿点; 15—金银矿点

Fig.1 Generalized geological map of the Qingchengzi ore district (a) (modified after Liu et al., 2009) showing the location (b)

1—Quaternary; 2—Plagioclase amphibolite schist of Langzishan Formation; 3—Marble of Dashiqiao Formation; 4—Schist of Gaixian Formation; 5—Granite of Liliang period; 6—Granite of Indosinan period; 7—Migmatitic granulite; 8—Diorite; 9—Syncline; 10—Inverted syncline; 11—Anticline; 12—Inverted anticline; 13—Fracture; 14—Pb/Zn ore spot; 15—Au/Ag ore spot

## 2 矿床地质特征

### 2.1 地层与容矿围岩

青城子矿区内主要出露鞍山群(Ara), 辽河群的浪子山组(Pt<sub>1</sub>l)、大石桥组(Pt<sub>1</sub>d)和盖县组(Pt<sub>1</sub>g), 局部出露有震旦系南芬组和侏罗系小岭组。辽河群属于一套火山喷发的陆间裂谷沉积建造, 呈整合接触, 地层总体近东西向展布。其中, 浪子山组(Pt<sub>1</sub>l)形成于裂谷初始扩张期, 为青城子铅锌矿似层状和

透镜状矿体的主要赋矿层位, 层内矿体顺层产出。大石桥组(Pt<sub>1</sub>d)形成于裂谷扩张时期的海进沉积环境, 榛子沟层状铅锌矿矿体顺层产出于大石桥组大理岩中或斜长角闪岩、黑云母片岩与含石墨(条带)大理岩接触处靠近大理岩一侧, 无明显的蚀变交代现象。盖县组(Pt<sub>1</sub>g)形成于裂谷收缩期, 主要赋存金矿床, 如白云金矿床、林家三道沟金矿床(图1)(刘恒刚等, 2009)。

### 2.2 构造特征

青城子中深构造层次的片麻岩穹隆或变质核杂

岩构成了该区构造格局的主体。青城子片麻岩穹隆在辽河群挤压-褶皱-变质之后,又经历了造山后的伸展拉张,形成了以辽吉花岗岩为核部的片麻岩隆起,以辽吉花岗岩为中心向外,变质作用具有一定的分带性,其岩性变化为:角闪片岩-石榴子石云母片岩-云母片岩(刘国平等,1999)。

褶皱构造带构成了青城子矿区的主要构造格架,褶皱构造以榛子沟倾没背斜为主,轴向 $290^{\circ}$ 左右,轴长3 km,倾伏角 $25^{\circ}$ ,榛子沟矿体分布在该背斜的北翼。矿区褶皱主要分为3期:早期为裂谷上隆,形成了近东西向平缓开阔的褶皱,由北而南分布着新岭背斜、四棵杨树向斜、榛子沟背斜及南山向斜;中期北东东向南西西的推覆,形成了北西-近南北走向的韧性叠加式推覆构造,使基底的褶皱轴扭曲,上覆地层形成倒转的背斜、向斜;晚期伴随北东和北西向断裂构造,同时形成了一组北东向的平缓褶皱。整个矿区断层发育,并以脆性断裂为主。这种类型的构造在该区铅锌银金的成矿中起了重要作用,它们既为火成岩脉的侵位提供了构造薄弱带,又为含矿热液的运移提供了通道。按走向断裂可以划分为3组,即NE向组、近NS向组、NW向组(张秋生等,1984;刘国平等,2001;刘君,1995)(图1)。

### 2.3 矿体特征

按矿体产状和形态,青城子矿床铅锌矿体划分为2类:①层状矿体:与围岩产状一致或近于一致,矿体形态为层状、似层状、透镜状,主要赋存于辽河群浪子山组和大石桥组,这类矿体规模较大,单个矿体长50~200 m,厚0.5~5 m,Pb平均品位为2.72%,Zn平均品位为2.58%;②脉状矿体:与围岩产状不协调,穿切围岩层理,既有形态规则的脉状,也有不规则的脉状及囊状,主要分布于辽河群大石桥组透闪石大理岩断裂带内,矿体长30~400 m,厚1~30 m,矿体品位较富,Pb平均品位为4.42%,Zn平均品位为1.01%(图2)。层状矿体和脉状矿体在各个矿区中的储量不同。根据青城子矿区储量的统计,层状矿体占储量的 $2/3$ ,脉状矿体占储量的 $1/3$ (张秋生等,1984)。

青城子矿床层状铅锌矿体主要分布于榛子沟铅锌矿区和甸南铅矿区,发育层位主要为大石桥组的中下部及高家峪组,其在含矿地层剖面中具有多层性,如在榛子沟铅锌矿区内,矿化反复出现4次,矿层和围岩层的韵律性相一致,由于受后期变质变形

改造程度不同,条纹宽度不一,但其韵律性层理构造与围岩中的沉积层理构造基本相似,一定程度上反映了沉积环境的重复出现。层状矿体的分布沿走向常常尖灭再现,呈不连续的透镜体,一般延伸大于延长。

脉状铅锌矿体的分布在青城子矿床比较普遍,在榛子沟铅锌矿区、甸南铅矿区、喜鹊沟铅锌矿区和南山铅矿区均有发育,野外调查发现脉状矿体与断裂和后期穿矿脉岩关系密切,如青城子大东沟铅锌矿区、二道沟铅锌矿区、榛子沟铅锌矿区2号矿脉、289号矿脉等,均与煌斑岩脉和部分闪长岩脉伴生(图3)。脉状矿体韵律层消失,整体规模较小,储量也小于层状矿石。

### 2.4 矿石结构构造

铅锌矿床矿石结构构造记录了成矿物质迁移和演化机制,并反映了成矿温度、压力和组分等特征,具有重要的成因指示意义,受到学者们的关注(林方成,2005a,2005b)。青城子层状铅锌矿具有典型的同生沉积-后期叠加改造特征,矿石主要的构造有条带-条纹状构造、浸染状构造、角砾状构造、胶状构造和草莓状构造,青城子脉状铅锌矿主要为块状构造,矿物结晶颗粒较大,明显受到后期变质变形作用的改造。

#### (1) 条带-条纹状构造

主要分布在浸染状矿石的上部。手标本可见闪锌矿、方铅矿和黄铁矿呈条带状、条纹状分布,与白云岩、钾长石条带-条纹呈韵律状分布。硫化物条带粗细不同,粗条带宽度 $>1$  cm,细的仅0.10 mm左右。这些条带是由无数颗粒细小的闪锌矿和胶黄铁矿组成(图4a、b)。

#### (2) 块状构造

主要产于脉状矿体之中,榛子沟铅锌矿区2号矿脉、289号矿脉、南山铅矿区和喜鹊沟铅锌矿区内比较常见。手标本上闪锌矿和方铅矿呈块状,与黄铁矿共生(图4c、d)。镜下观察这些块状矿石由无数颗粒细小的硫化物组成。

#### (3) 浸染状-稠密浸染状构造

分布最广,大多数低品位的矿石均为浸染状构造,按矿化程度可分为稠密浸染状和稀疏浸染状。这一构造特征可能是当海底热水压力大于静水压力但小于静岩压力时,硫化物沉淀以交代作用为主,从而形成浸染状矿石。

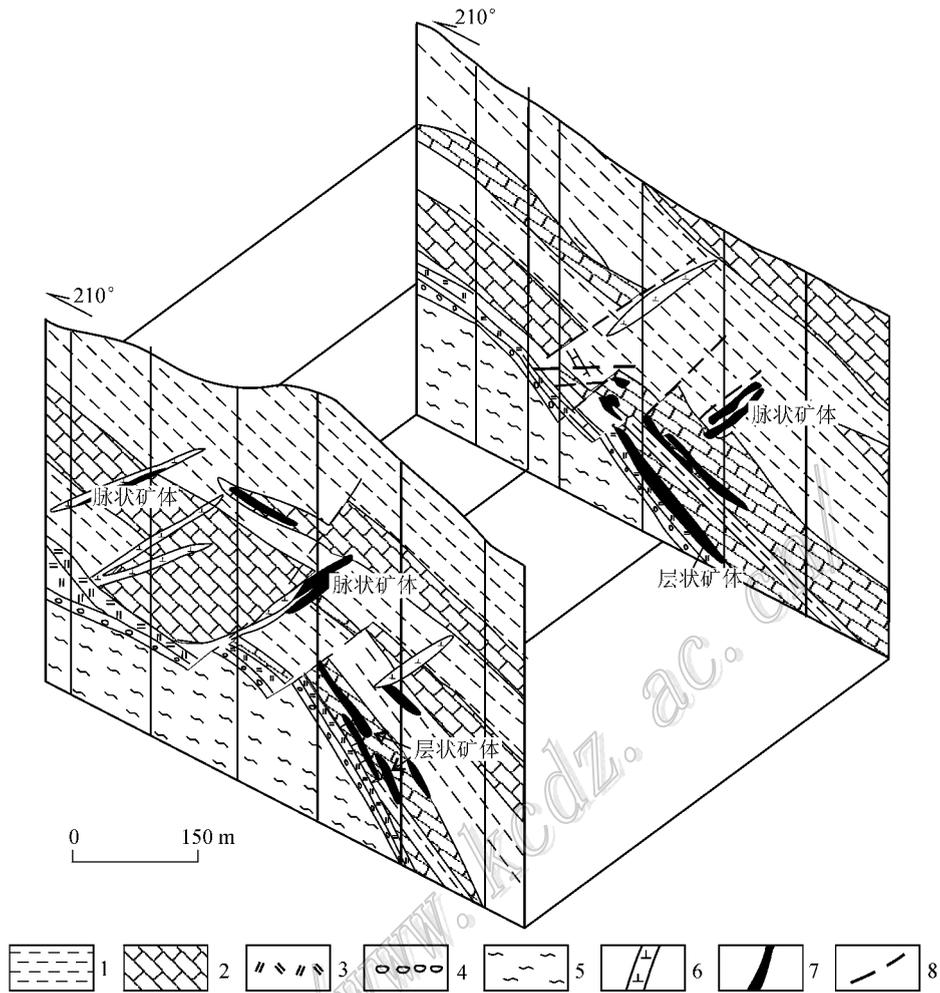


图2 青城子矿区榛子沟矿体剖面图(据张秋生等,1984修改)

1—盖县组云母片岩;2—大石桥组薄层状碳质大理岩;3—浪子山组斜长角闪岩;4—钓鱼台组含砾石英岩及石英片岩;5—元古代变质火山岩-花岗质侵入杂岩;6—煌斑岩;7—铅锌矿体;8—断层

Fig. 2 Geological section through the Zhenzigou ore body in the Qingchengzi ore district (modified after Zhang et al., 1984)

1—Mica schist of Gaixian Formation; 2—Thin bedded carbonic marble of Dashiqiao Formation; 3—Plagioclase amphibolite of Langzishan Formation; 4—Gravel quartzite and quartz schist of Diaoyutai Formation; 5—Proterozoic metamorphosed subaqueous volcanic rocks-granitic intrusive complexes; 6—Lamprophyre; 7—Pb-Zn ore body; 8—Fault

#### (4) 层间揉皱构造

矿床中普遍发育层间塑性变形构造,如层纹状重晶石-闪锌矿石中的层间揉皱现象,在揉皱的转折端,闪锌矿-黄铁矿纹层明显变厚,而揉皱的翼部纹层则被拉长变薄,甚至尖灭。白云岩中亦可见硅质层的层间褶曲现象。

#### (5) 胶状结构、草莓状结构

矿床中,黄铁矿集合体普遍呈鲕粒状、胶状结构和草莓状结构。胶状结构比较普遍,呈胶状黄铁矿同心圈层状结构,圈层较厚,层数较少。

### 3 稀土元素地球化学特征

#### 3.1 样品及分析方法

本次研究所用的样品主要采自青城子榛子沟铅锌矿区390 m中段2号脉、320脉和289脉。其中2号脉和320脉为层状矿体,主要发育层纹状矿石、条带状矿石以及层纹状-浸染状矿石;而289脉为后期脉状矿体,主要发育块状矿石,其中的部分矿石含大量石墨,部分样品发育粗晶黄铁矿和方铅矿。采集

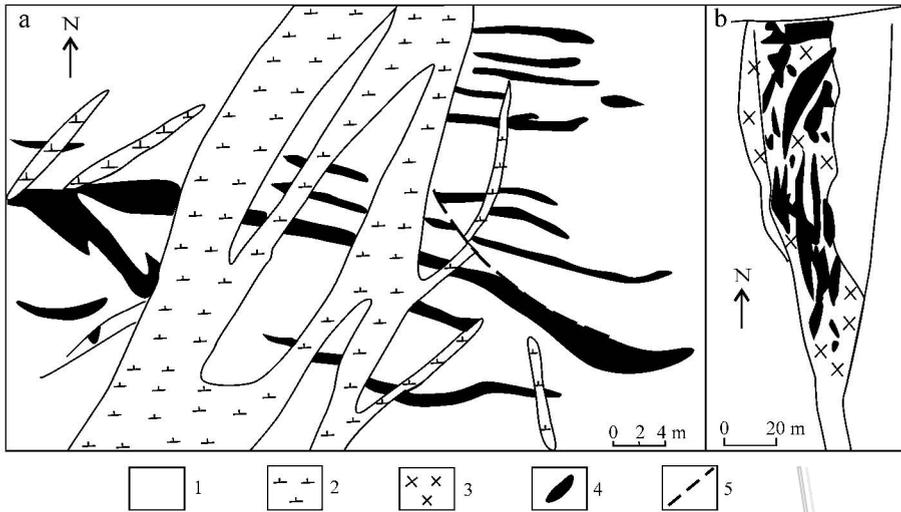


图 3 青城子脉状铅锌矿体与岩脉关系素描图(据辽宁有色勘察局 103 队, 1976 修改)

a. 煌斑岩岩脉穿切矿脉(青城子大东沟); b. 闪长岩岩脉内的网脉状铅矿脉(青城子二道沟坑)

1—大理岩; 2—煌斑岩; 3—闪长岩岩脉; 4—脉状矿体; 5—断裂

Fig. 3 Sketch of the relationship between rock dike and ore vein (modified after No. 103 Geological Party of Liaoning Nonferrous Exploration Bureau, 1976)

a. Lamprophyre dike cutting the ore vein (Dadonggou); b. Network lead vein in diorite dike (Erdaogou)

1—Marble; 2—Lamprophyre; 3—Diorite dike; 4—Ore vein; 5—Fault

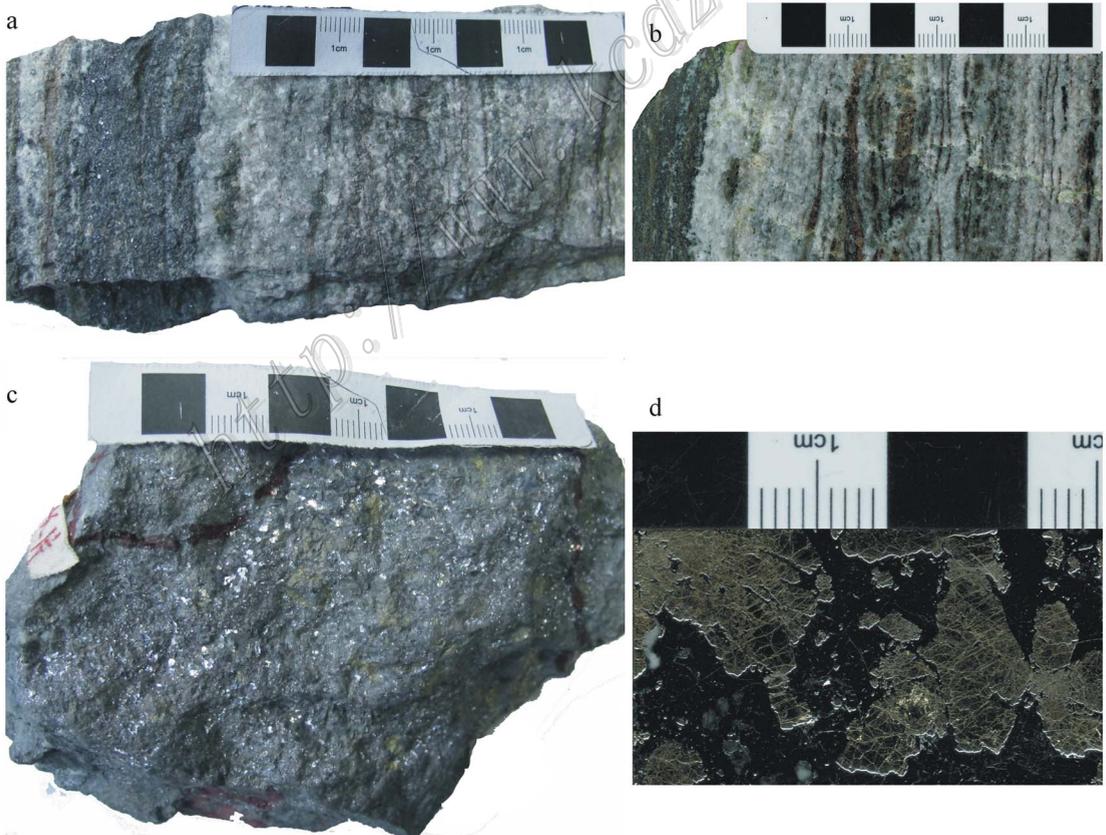


图 4 青城子矿区典型层状和脉状矿石及对应光片

a. 典型层纹状矿石; b. 典型层纹状矿石光片; c. 脉状铅锌矿石; d. 脉状铅锌矿石光片

Fig. 4 Typical stratiform and veined ores from the Qingchengzi ore district and their polished sections

a. Typical laminated Zn-Pb ores; b. Polished section of typical laminated ores; c. Veined Pb-Zn ores; d. Polished section of veined Pb-Zn ores

新鲜样品共 28 件(铅锌矿石 14 件、围岩 11 件和脉岩 3 件)。样品的选择基于详细的岩芯观察以及岩石薄片显微结构鉴定。样品稀土元素和微量元素分析在国土资源部国家地质实验测试中心完成,采用 DZ/T1223 方法,在等离子体质谱仪上测定,该仪器对稀土元素的检测下限为  $(0. n \sim n) \times 10^{-9}$ ,分析误差一般小于 10%。稀土元素分析结果见表 1。

### 3.2 稀土元素特征

稀土元素的地球化学性质相似,除受岩浆熔融的影响外,基本不破坏其整体的组成特征,并且因其分馏能灵敏地反映地质地球化学作用而具有明显的示踪效果,更重要的是除了成矿作用的非平衡体系,它们都属于典型的稀有分散元素,即微量元素范畴

而服从“稀溶液定律”和“能斯特定律”。在地质作用过程中往往作为一个整体迁移,因此,其配分模式及有关参数早已应用于岩石成因、成矿物质来源、成岩成矿物理化学条件,甚至地壳和地球等天体的形成和演化等研究(彭建堂等,2004;王国芝等,2003;张瑜等,2010;曾宪科,2011)。

#### 3.2.1 稀土元素组成

青城子榛子沟铅锌矿区不同类型矿石、围岩及脉岩的稀土元素含量见表 1。图 5 为球粒陨石标准化稀土元素配分模式图,从图中可以看出:①层状铅锌矿石具有 LREE 相对富集且分异明显、Eu 正异常和较弱 Ce 负异常特征,脉状铅锌矿石同样具有 LREE 相对富集且分异明显的特征,但具 Eu 负异常,

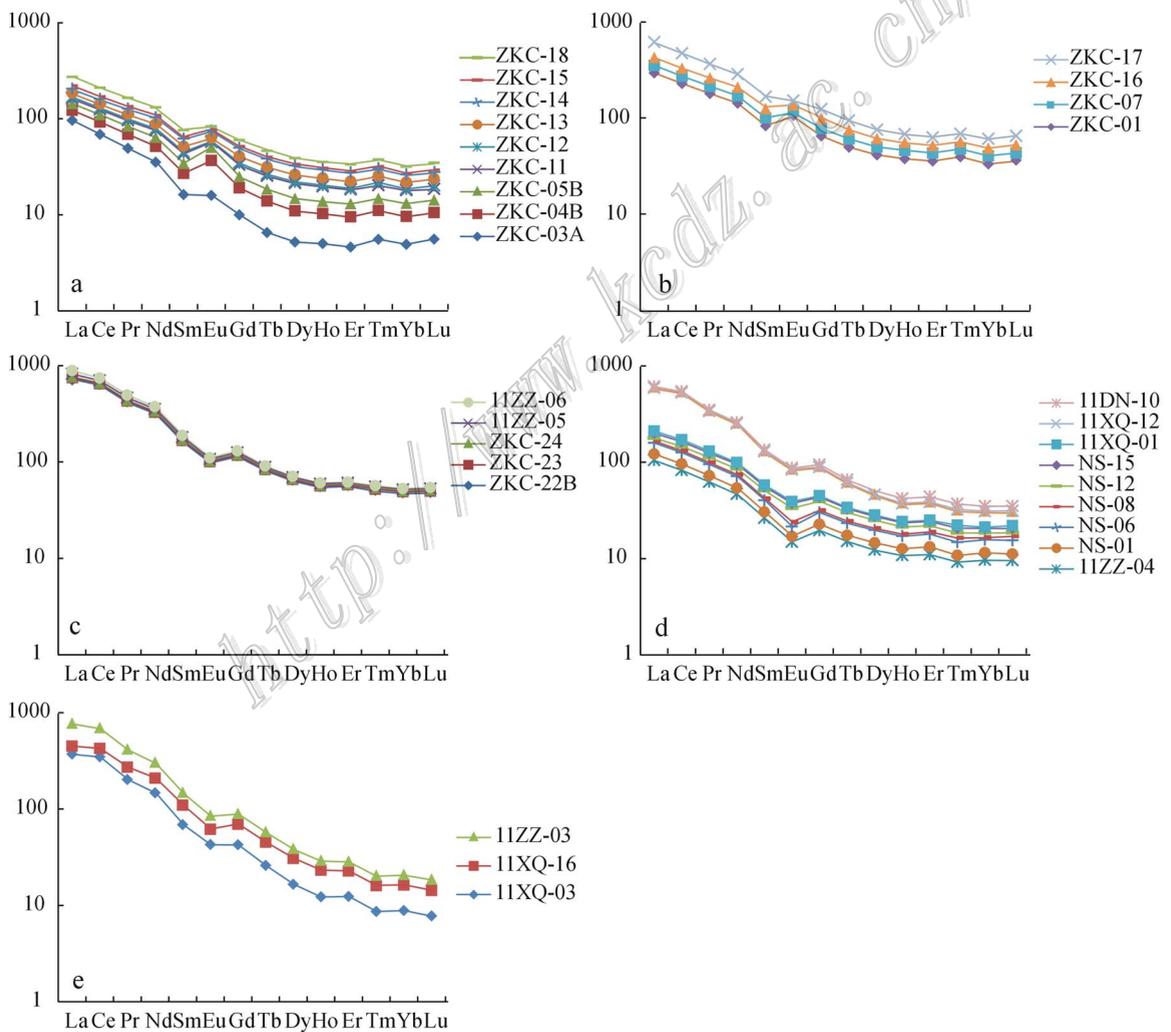


图 5 青城子铅锌矿矿石、围岩及脉岩球粒陨石标准化稀土元素配分图

a. 层状矿石; b. 层状矿石围岩; c. 脉状矿石; d. 脉状矿石围岩; e. 脉岩

Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns of ore, wall rock and vein rock

a. Stratiform ore; b. Wall rock of stratiform ore; c. Veined ore; d. Wall rock of veined ore; e. Veined rock

表1 青城子铅锌矿不同类型矿石、围岩及脉状稀土元素分析结果及参数

Table 1 REE concentrations of different types of ores, wall rocks and vein rocks from the Qingchengzi lead-zinc deposit

组分	层状矿石										层状矿石围岩						
	QC-03	QC-04	QC-05	QC-11	QC-12	QC-13	QC-14	QC-15	QC-18	QC-01	QC-07	QC-16	QC-17				
La	29.80	8.23	6.72	5.57	2.00	4.99	6.56	4.66	16.10	9.15	18.40	23.10	61.10				
Ce	55.60	19.20	14.60	11.80	3.82	10.20	14.80	7.83	32.50	19.10	36.00	47.70	117.00				
Pr	6.01	2.42	1.80	1.57	0.43	1.34	2.03	0.87	3.66	2.30	4.34	5.84	13.20				
Nd	21.20	9.79	7.42	7.27	1.76	5.82	8.99	3.32	13.30	8.61	17.10	24.00	47.70				
Sm	3.17	2.09	1.43	1.76	0.36	1.31	2.00	0.53	2.22	1.70	3.45	5.06	8.27				
Eu	1.17	1.53	1.01	0.51	0.09	0.32	0.92	0.15	0.43	1.85	0.93	1.39	1.17				
Gd	2.59	2.36	1.51	2.15	0.39	1.61	2.34	0.48	2.15	1.64	3.52	5.32	6.91				
Tb	0.31	0.35	0.22	0.33	<0.05	0.24	0.33	0.07	0.30	0.21	0.53	0.72	0.92				
Dy	1.68	1.86	1.23	2.13	0.24	1.35	2.01	0.37	1.68	1.10	2.83	3.71	4.82				
Ho	0.36	0.38	0.25	0.43	<0.05	0.27	0.41	0.06	0.34	0.22	0.62	0.72	0.89				
Er	0.97	1.03	0.74	1.12	0.12	0.73	1.10	0.19	1.03	0.62	1.67	1.82	2.40				
Tm	0.18	0.18	0.12	0.18	<0.05	0.12	0.16	<0.05	0.18	0.09	0.27	0.30	0.40				
Yb	1.03	0.98	0.74	1.03	0.12	0.69	0.92	0.16	0.98	0.46	1.51	1.78	2.66				
Lu	0.18	0.16	0.12	0.14	<0.05	0.12	0.13	<0.05	0.17	0.08	0.23	0.30	0.42				
Y	8.38	10.80	6.66	10.60	1.23	6.89	8.46	1.83	7.69	6.91	16.30	15.50	20.40				
ΣREE	124.25	50.56	37.91	35.99	9.53	29.11	42.70	18.79	75.04	47.13	91.40	121.76	267.86				
LREE	116.95	43.26	32.98	28.48	8.46	23.98	35.30	17.36	68.21	42.71	80.22	107.09	248.44				
HREE	7.30	7.30	4.93	7.51	1.07	5.13	7.40	1.43	6.83	4.42	11.18	14.67	19.42				
LREE/HREE*	16.02	5.93	6.69	3.79	7.91	4.67	4.77	12.14	9.99	9.66	7.18	7.30	12.79				
(La/Yb) <sup>†</sup>	19.51	5.66	6.12	3.65	11.24	4.88	4.81	19.64	11.08	13.41	8.22	8.75	15.49				
δEu*	1.21	2.10	2.09	0.80	0.73	0.67	1.30	0.89	0.59	3.34	0.81	0.81	0.46				
δCe*	0.95	1.02	0.99	0.95	0.95	0.93	0.97	0.87	0.98	0.98	0.94	0.96	0.95				
(La/Sm) <sup>‡</sup>	5.91	2.48	2.96	1.99	3.49	2.40	2.06	5.53	4.56	3.39	3.35	2.87	4.65				
(Gd/Yb) <sup>‡</sup>	2.03	1.94	1.65	1.68	2.62	1.88	2.05	2.42	1.77	2.88	1.88	2.41	2.10				
Y/Ho*	23.28	28.42	26.64	24.65	24.60	25.52	20.63	30.50	22.62	31.41	26.29	21.53	22.92				
δPr*	0.95	0.99	0.97	0.96	0.92	0.98	0.99	0.94	0.96	0.99	0.97	0.97	0.96				

续表 1

Cont. Table 1

样号	脉状矿石										脉状矿石围岩										穿矿脉岩		
	QC-22	QC-23	QC-24	ZZ-05	ZZ-06	ZZ-04	NS-01	NS-06	NS-08	NS-12	NS-15	XQ-01	XQ-12	DN-10	XQ-03	XQ-16	ZZ-03						
	$w(B)/10^{-6}$																						
La	38.30	4.46	4.86	16.60	21.00	32.70	5.09	11.60	7.06	12.06	6.53	3.52	3.17	5.99	115.00	24.00	96.30						
Ce	75.70	9.03	8.99	30.40	36.80	67.20	10.40	24.60	5.52	13.74	13.90	6.85	6.58	12.70	281.00	61.10	208.00						
Pr	8.66	0.89	0.99	3.31	3.80	7.65	1.19	2.78	4.02	12.79	1.51	0.74	0.74	1.22	24.70	8.40	16.80						
Nd	38.10	3.41	3.90	11.00	12.50	28.10	4.39	10.40	3.12	10.93	5.65	2.56	2.79	5.00	88.30	37.10	53.70						
Sm	5.75	0.56	0.71	1.86	1.59	5.15	0.80	1.91	1.69	8.87	0.96	0.43	0.50	1.03	13.40	7.94	7.00						
Eu	0.89	0.12	0.11	0.32	0.27	1.10	0.15	0.33	2.45	9.52	0.28	0.14	0.15	0.24	3.14	1.39	1.65						
Gd	5.45	0.50	0.58	1.43	1.28	5.11	0.79	1.91	1.47	7.80	1.02	0.41	0.43	1.40	11.00	6.97	4.87						
Tb	0.78	0.06	0.07	0.16	0.12	0.72	0.11	0.28	1.05	5.70	0.13	<0.05	0.06	0.22	1.23	0.91	0.56						
Dy	4.47	0.36	0.43	0.77	0.46	3.98	0.73	1.65	0.87	4.47	0.76	0.30	0.38	1.50	5.33	4.55	2.36						
Ho	0.94	0.07	0.08	0.14	0.09	0.78	0.13	0.32	0.84	3.48	0.15	<0.05	0.07	0.34	0.88	0.78	0.40						
Er	2.73	0.20	0.20	0.38	0.28	2.33	0.46	0.99	0.90	3.05	0.49	0.17	0.23	1.11	2.60	2.17	1.14						
Tm	0.44	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.30	<0.05	0.13	1.54	2.16	0.07	<0.05	<0.05	0.15	0.28	0.24	0.13						
Yb	2.66	0.25	0.22	0.35	0.24	2.03	0.38	0.88	0.77	2.01	0.43	0.14	0.18	0.86	1.85	1.55	0.88						
Lu	0.42	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.31	<0.05	0.14	1.55	1.55	0.06	<0.05	<0.05	0.12	0.25	0.21	0.13						
Y	19.70	1.06	1.30	2.76	1.75	21.60	4.42	9.09	2.13	7.13	4.82	1.77	2.53	13.60	24.00	19.10	11.30						
ΣREE	185.29	20.01	21.24	66.82	78.53	157.46	24.72	57.92	10.74	30.50	31.94	15.46	15.38	31.88	548.96	157.31	393.92						
LREE	167.40	18.47	19.56	63.49	75.96	141.90	22.02	51.62	9.52	25.39	28.83	14.24	13.93	26.18	525.54	139.93	383.45						
HREE	17.89	1.54	1.68	3.33	2.57	15.56	2.70	6.30	1.22	5.11	3.11	1.22	1.45	5.70	23.42	17.38	10.47						
LREE/HREE*	9.36	11.99	11.64	19.07	29.56	9.12	8.16	8.19	7.80	4.97	9.27	11.67	9.61	4.59	22.44	8.05	36.62						
(La/Yb) <sub>N</sub> *	9.71	12.03	14.89	31.98	58.99	10.86	9.03	8.89	9.23	6.00	10.24	16.95	11.87	4.70	41.91	10.44	73.78						
δEu*	0.48	0.68	0.51	0.58	0.56	0.65	0.57	0.52	1.55	1.14	0.86	1.01	0.97	0.61	0.77	0.56	0.82						
δCe*	0.96	1.03	0.94	0.93	0.92	0.99	0.98	1.01	1.00	1.11	1.03	0.97	1.00	1.07	1.21	1.03	1.15						
(La/Sm) <sub>N</sub> *	4.19	5.01	4.31	5.61	8.31	3.99	4.00	3.82	4.17	1.36	4.28	5.15	3.99	3.66	5.40	1.90	8.65						
(Gd/Yb) <sub>N</sub> *	1.65	1.61	2.13	3.30	4.30	2.03	1.68	1.75	1.92	3.88	1.91	2.36	1.93	1.31	4.80	3.63	4.47						
Y/Ho*	20.96	15.14	16.25	19.71	19.44	27.69	34.00	28.41	35.50	28.52	32.13	35.40	36.14	40.00	27.27	24.49	28.25						
δPr*	0.90	0.864	0.92	0.97	0.94	0.96	0.97	0.95	0.9301	1.0336	0.93	0.95	0.95	0.83	0.82	1.00	0.79						

注: 样品测试在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成。表格中<0.05的按0.05计算, ΣREE 不包含 Y, 数据经太古界后平均澳大利亚页岩(PAAS)标准化处理, 其中, (La/Yb)<sub>N</sub>\* =  $L_{PAAS}/Y_{PAAS} \cdot \delta Eu^* = 2E_{UPAAS}/(Sm_{PAAS} + Gd_{PAAS})$ ,  $\delta Ce^* = 2C_{EPAAS}/(L_{EPAAS} + Pr_{EPAAS})$ ,  $\delta Y^* = 2Y_{PAAS}/(Dy_{PAAS} + Ho_{PAAS})$ ,  $(La/Sm)_N^* = L_{EPAAS}/Sm_{PAAS}$ ,  $(Gd/Yb)_N^* = Gd_{EPAAS}/Y_{EPAAS}$ ,  $\delta Pr^* = 2Pr_{EPAAS}/(Ce_{EPAAS} + Nd_{EPAAS})$ .

而 Ce 负异常基本消失,部分样品呈现较弱的 Ce 正异常。铅锌矿石样品中稀土元素的总量变化较大, $\Sigma\text{REE}$  为 9.53~185.29  $\mu\text{g/g}$ , LREE/HREE 为 3.79~29.56 ( $\text{La}/\text{Yb}$ )<sub>N</sub> 为 3.65~58.99,  $\delta\text{Eu}$  为 0.48~2.10,  $\delta\text{Ce}$  为 0.87~1.03, 其中 LREE 分异较强, ( $\text{La}/\text{Sm}$ )<sub>N</sub> 为 1.99~8.31, 而 HREE 分异相对较弱, ( $\text{Gd}/\text{Yb}$ )<sub>N</sub> 为 1.61~4.30, 整体上脉状铅锌矿的稀土元素总量大于层状铅锌矿稀土元素总量。② 不同类型矿石与其围岩具有相似的异常特征, 如层状铅锌矿石的围岩具有同样 LREE 相对富集、Eu 正异常和较弱 Ce 负异常的特征, 而脉状铅锌矿石及其围岩 Eu 为正异常, 部分呈现出弱的 Ce 正异常。同时 2 种类型矿石的围岩均具有富集 LREE 和 LREE 分异较强的特征, 容矿围岩  $\Sigma\text{REE}$  为 10.74~248.44  $\mu\text{g/g}$ , LREE/HREE 为 4.59~12.79 ( $\text{La}/\text{Yb}$ )<sub>N</sub> 为 4.70~16.95,  $\delta\text{Eu}$  为 0.46~3.34,  $\delta\text{Ce}$  为 0.94~0.98 ( $\text{Gd}/\text{Yb}$ )<sub>N</sub> 为 1.31~3.88, 而脉状铅锌矿石及其围岩的稀土元素总量大于层状铅锌矿石及其围岩。③ 脉岩中的  $\Sigma\text{REE}$  变化于 157.31~548.96  $\mu\text{g/g}$ , 变化范围较大, 比矿石与围岩中稀土元素含量要高。脉岩也具有 LREE 相对富集的特征, 同时具有明显的 Eu 负异常和 Ce 正异常 ( $\text{La}/\text{Yb}$ )<sub>N</sub> 为 10.44~73.78,  $\delta\text{Eu}$  为 0.56~0.82,  $\delta\text{Ce}$  为 1.03~1.21, 其中, LREE 和 HREE 分异均相对较强 ( $\text{La}/\text{Sm}$ )<sub>N</sub> 为 1.90~8.65 ( $\text{Gd}/\text{Yb}$ )<sub>N</sub> 为 3.63~4.80, 上述特征与脉状铅锌矿石及其围岩有相似之处。

### 3.2.2 结果讨论

#### (1) 矿石 Eu 正异常与同生成矿流体性质

青城子层状铅锌矿及其围岩(白云石大理岩)稀土元素总量为 9.53~185.29  $\mu\text{g/g}$ , 表现出 LREE 富集、Ce 负异常和 Eu 正异常, 不同之处在于层状矿石的 Eu 正异常较为明显。层状铅锌矿及围岩较低的稀土元素总量特征一般代表热液活动形成, 这种特征说明层状矿体在一定程度上受到热水作用影响 (Klinkhammer et al., 1994; 燕长海等 2008)。而层状矿石及其围岩的  $\Sigma\text{LREE} > \Sigma\text{HREE}$  特征, 与热水沉积建造的基本特点相似(表 1)(郑荣才等 2006)。

上述层状铅锌矿石富集 LREE 和显著的 Eu 正异常, 与新太古代正常沉积物稀土元素分布特征显然不同, 而与现代大洋底热液及热液喷口附近沉积物中稀土元素组成相似 (Klinkhammer et al., 1994; 丁振举等, 2000; 2003a; 2003b; Olivier et al., 2006)。

Eu 异常的产生与其在自然界以不同价态存在有关。当 Eu 在还原条件下主要以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在时, 由于电荷数的减少和离子半径的相对增大, 使 Eu 具有不同于其他三价稀土元素的地球化学行为, 在地质地球化学作用过程中与其他稀土元素发生分离, 形成 Eu 的正异常或负异常。矿石产生 Eu 异常的原因可能有 2 种: 一种是在矿石沉淀时, 从成矿热液中继承了 Eu 异常的特征; 另一种是在矿石形成后, 后续的变质变形或流体作用导致了 Eu 与相邻稀土元素的分异。由于稀土元素具有非常接近的地球化学行为, 在地质地球化学过程中常作为一个整体出现, 故后期的变质变形作用很难使矿石的稀土元素配分模式发生明显改变。流体对矿石的淋滤虽然可以导致其稀土元素配分模式发生一定改变, 但一般来说, 离子半径较大的轻稀土元素相对于重稀土元素, 更容易被流体带出岩石, 使矿石的稀土元素配分模式向着 LREE 相对亏损的方向发展, 而不可能出现矿石 LREE 富集的特征(丁振举等 2003a)。当 Eu 主要以  $\text{Eu}^{2+}$  形式存在于矿石中时, 具有较大离子半径和较小电荷数的  $\text{Eu}^{2+}$  相对于其他三价稀土元素, 显然更容易被流体带出矿石, 因此, 矿石沉淀后的流体作用不会导致其 Eu 正异常的出现(丁振举等 2003a)。因此, 青城子层状矿石 LREE 强的分异和 Eu 正异常, 均不应是后期地质作用的结果, 而是在矿石初始沉淀时从成矿热液中继承而来的。而脉状铅锌矿石除了 Eu 正异常基本消失和稀土元素总量有所增加外, 整体的配分模式与层状铅锌矿石基本一致, 因此, 推断其成矿物质来源与层状铅锌矿相同。

对比穿切脉状铅锌矿体的脉岩(煌斑岩脉和花岗斑岩)较强的 Eu 负异常以及较高的稀土元素总量, 本次研究认为后期的穿矿脉岩改造了早期形成的层状矿体, 进一步富集并改变了其分布及形态, 形成了脉状矿体并在改造过程中使得稀土元素总量增高, 同时, 对早期矿石稀土元素配分模式产生了一定的影响, 使得脉状铅锌矿石呈现出 Eu 负异常的特征。

对现代洋脊热水系统喷口流体稀土元素组成的调查表明, 显著的 Eu 正异常、强的 LREE 分异是高温 (>250 $^{\circ}\text{C}$ ) 流体的普遍特征 (Michard et al., 1983; Mills et al., 1995; Klinkhammer et al., 1994; 丁振举等 2000)。流体 Eu 正异常形成机理存在以下几种解释: 长石斑晶/流体离子交换反应 (Barrett et al.,

1990) ;流体迁移过程中颗粒或岩石对  $\text{Eu}^{2+}$  离子相对较弱的吸附 (Bau, 1991) ;高温下  $\text{Eu}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  的优先络合 (Hass et al., 1995) 或吸附与络合的复合作用 (Bach et al., 1998) 等。尽管上述的认识不同, 但共同点都是 Eu 主要以二价态离子出现作为前提。根据对  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  氧化-还原平衡时流体  $f\text{O}_2$  与温度、压力、pH 值关系的研究, 流体的  $f\text{O}_2$  随着温度的升高而快速增大, 随着 pH 值的变大而略有增加, 随着压力的增大略有降低 (Bau, 1991) ;指示较高的温度是  $\text{Eu}^{2+}$  离子在流体中以主要形式出现的重要条件。因此, 温度条件是影响流体是否发育 Eu 正异常的重要因素。尽管目前仍有很多人用流体/斜长石之间的离子交换反应来解释流体 Eu 正异常现象, 但考虑到洋壳岩石中一些相对亏损 Eu 的矿物, 如辉石、橄榄石等的存在, 在流体/斜长石反应的同时也与流体发生离子交换, 将在一定程度上抵消流体/斜长石的离子交换效应, 因此, 该机制是否适合洋脊高温热水流体 Eu 正异常普遍发育现象的解释受到了质疑 (Bach et al., 1998) 。流体运移过程中, 颗粒或岩石对 Eu 之外的其他稀土元素优先吸附或与  $\text{Cl}^-$  离子络合, 前提也必须是 Eu 主要以二价态存在于流体中。反过来, 流体 Eu 正异常发育也指示其具有较高的温度和相对还原的性质 (Bau, 1991 ; Bau et al., 1993 ; Hass et al., 1995) 。

前面的讨论表明, 层状矿石记录的稀土元素配分模式是沉淀时流体稀土元素特征的瞬时反映。考虑到矿石在海底沉淀时或多或少地会受到海水混入的影响, 后期流体作用也会使矿石的稀土元素配分模式发生小的改变, 因此, 矿石现有的 Eu 正异常应是古热水流体 Eu 正异常的下限。由于青城子层状铅锌矿及其围岩普遍发育 Eu 正异常, 而脉状铅锌矿及其围岩与后期脉岩普遍具有 Eu 弱-中负异常的特征明显不同, 故层状矿石的 Eu 正异常应是其形成时流体较高温度、相对还原性质的反映。脉状铅锌矿及其围岩虽然具有 Eu 弱-中负异常特征, 且其稀土元素总量稍高于层状铅锌矿, 但其稀土元素配分模式及 LREE 分异特征与层状铅锌矿相似, 因此, 认为二者具有相同的成矿物质来源。如前所述, 对比穿切脉状铅锌矿体脉岩稀土元素特征, 认为脉状铅锌矿为早期层状铅锌矿经后期变质变形作用(如变质重结晶)改造形成, 改造后受到了后期脉岩的二次改造, 改造过程中引起了稀土元素总量的增加和 Eu 正异常的消失。

(2) 矿石弱 Ce 负异常和流体来源及形成时的氧化还原环境

表 1 及图 5 表明, 青城子层状铅锌矿及其围岩 Ce 异常不明显, 脉状铅锌矿及其围岩则具有较弱的 Ce 正异常, 而穿切脉状铅锌矿的脉岩具有明显的 Ce 正异常。Ce 有 2 种价态 ( $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Ce}^{4+}$ ), 由于对氧化还原环境敏感, 常用来作为沉积盆地海水氧化还原环境的指示剂 (Fryer, 1977) 。Ce 异常的产生与其在氧化环境以  $\text{Ce}^{4+}$  形式出现有关, 由于电荷数的增加和半径的减小, 使 Ce 地球化学行为发生了一定改变, 导致其与相邻稀土元素的分异。因为岩石或矿石颗粒表面对  $\text{Ce}^{4+}$  的吸附强度大于其他三价的稀土元素, 故排除由流体淋滤引起矿石 Ce 负异常的可能性, 因此, 矿石 Ce 的相对亏损, 也应是成矿热液 Ce 相对亏损的反映。由于除了靠近陆缘的海水不显示典型的 Ce 负异常外, 开阔洋盆的海水多具有明显的 Ce 亏损特征, 因此, 成矿流体 Ce 亏损应指示海水参与了成矿过程。海底热水系统流体发育 Ce 负异常的原因有 2 种: 一种是海水/围岩反应不够彻底, 由海水演化生成的热流体继续保留着海水的部分特征; 另一种是系统深部高度演化的流体在上升过程中通过与下渗的海水发生混合, 被标记上海水的标志。由于前者不可能使流体同时发育明显 Eu 正异常, 因此, 由上升的深部热水流体与一定量的海水在浅部的混合, 应是热液同时发育 Ce 负异常和 Eu 正异常的原因。前已述及, 层状铅锌矿石中发育明显的 Eu 正异常和不明显的 Ce 异常, 分别代表着成矿过程中高温、还原流体和海水的参与。由于还原、高温热水流体不具明显的 Ce 负异常, 而海水不发育 Eu 正异常, 单靠热水流体的简单传导冷却, 不会使流体发育 Ce 负异常, 而从海水正常沉淀出的物质也不会发育 Eu 的正异常, 二者在青城子层状铅锌矿石中同时出现, 应指示在该类型矿石沉淀时相对高温的热水流体和较低温的海水在海底附近发生了对流混合。此外, 层状矿石和脉状矿石的 Ce 负异常均较弱, 说明矿石沉淀时海水组分的混入对矿石稀土元素组成的影响不大。因此, 矿石稀土元素特征主要反映的是热水流体端员的贡献。对比后期穿矿脉岩较强的 Ce 正异常, 本次研究认为脉状铅锌矿及其围岩所具有较弱的 Ce 正异常, 应该是早期层状铅锌矿受到后期脉岩侵入叠加改造而成。

(3) Y、Ho 特征及其地质意义

Y、Ho 具有相同的价态和离子半径, 地球化学性

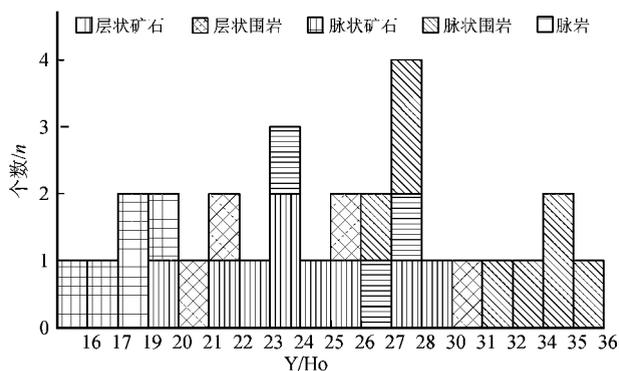


图 6 青城子铅锌矿层状矿石及围岩、脉状矿石及围岩和后期脉岩 Y/Ho 值分布图

Fig. 6 Distribution of Y/Ho ratios of stratiform ore and its host rock, veined ore and its host rock, and veined rock from the Qingchengzi Pb-Zn deposit

质十分相似, Y/Ho 比值经受成岩和变质作用并不发生改变, 具有很好的源区示踪价值。同时, Y/Ho 比值也是一个判断碳酸盐来源的特殊特征。一般来讲, 火山碳酸盐的初始 Y/Ho 比值介于 24~34 之间, 海洋沉积碳酸盐的 Y/Ho 比值介于 35~60 之间, 海水的 Y/Ho 比值介于 40~70 之间。同时, 由于 Y 与 Ho 有着相似的属性, 但 Y 的有效离子半径为 1.02, 略大于 Ho 的有效离子半径 (1.015), 其化学属性更接近于轻稀土元素, 在成矿体系内其更易于被带出, 对热液碳酸盐来讲, Y/Ho 比值的减小是与运移距离的增加成正比的, 因此, 热液成因碳酸盐岩的 Y/Ho 比值要小于 Y 和 Ho 被活化了的岩石或矿石 (Bau, 1996)。青城子层状铅锌矿及其围岩的 Y/Ho 比值整体上介于 20~30 之间, 与火山碳酸盐岩具有相同的 Y/Ho 比值, 表明青城子层状铅锌矿围岩 (白云石大理岩) 应为辽吉裂谷拉张裂隙阶段的火山碳酸盐岩, 而脉状铅锌矿及其围岩的 Y/Ho 比值变化较大 (15~40), 其中, 脉状矿体的 Y/Ho 比值为 15~20, 而其围岩的 Y/Ho 比值变化于 25~40 (表 1, 图 6)。上述特征中脉状铅锌矿受到了后期热液作用的影响, 而带出了其中的 Y。综合分析表明, 青城子层状铅锌矿与辽吉裂谷拉张裂隙阶段的火山喷发作用有关, 其矿石与围岩的 Y/Ho 比值与火山碳酸盐岩相同, 而脉状铅锌矿由于受到了后期热液作用的改造而出现的 Y 的流失, 造成 Y/Ho 比值减小。

## 4 结 论

(1) 青城子铅锌矿主要发育 2 类矿石, 均相对富集 LREE, 不同之处在于层状铅锌矿石具有明显的 Eu 正异常, 而脉状铅锌矿石具 Eu 负异常且相对发育较弱, Ce 正异常, 并且其稀土元素总量稍大于层状铅锌矿石。

(2) 青城子层状矿石为沉积形成, 稀土元素特征继承了矿石初始沉淀时成矿热液的特征, 具有较强的 LREE 分异和 Eu 正异常, 脉状铅锌矿石为层状矿石受后期叠加改造而形成, 具有与层状矿石相似的特征, 之所以出现 Eu 正异常的消失和稀土元素总量的增加, 主要受到了后期脉岩的改造。

(3) 青城子层状和脉状铅锌矿石及对应围岩的 Eu 和 Ce 异常特征, 表明二者成矿物质均来自上升的深部热水流体与一定量的海水在浅部的混合热液, 且其成矿过程具有高温、还原流体和海水参与的特征。青城子铅锌矿形成后受到了后期变质变形和岩浆热液的叠加影响, 引起矿石 Y 的流失, 脉状矿石受改造较为明显, 引起了较弱 Ce 正异常及较低 Y/Ho 值的出现。

## 参考文献/References

- 陈江峰, 喻 钢, 薛春纪, 钱 卉, 贺剑锋, 邢 直, 张 巽. 2004. 辽东裂谷带铅锌金银矿集区 Pb 同位素地球化学 [J]. 中国科学 D 辑 (地球科学), 34(5): 404-411.
- 陈荣度. 1984. 一个早元古代裂谷盆地——辽东裂谷 [J]. 辽宁地质, 2: 125-133.
- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂, 杨明国. 2000. 海底热液系统高温流体的稀土元素组成及其控制因素 [J]. 地球科学进展, 15(3): 307-312.
- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂, 杨明国. 2003a. 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 [J]. 岩石学报, 19(4): 792-798.
- 丁振举, 刘丛强, 姚书振, 周宗桂, 杨明国. 2003b. 东沟坝多金属矿床矿质来源的稀土元素地球化学限制 [J]. 吉林大学学报 (地球科学版), 33(4): 437-442.
- 蒋少涌. 1987. 辽宁青城子铅锌矿床的铅同位素组成及其地质特征 [J]. 北京大学学报 (自然科学版) 4: 112-119.
- 李三忠, 杨振升, 刘永江. 1996. 辽东早元古造山带隆滑构造初析 [J]. 长春地质学院学报, 26(3): 305-309.

- 辽宁有色勘察局 103 队. 1976. 青城子矿区地质综合研究总结报告 [R]. 1-75.
- 林方成. 2005a. 四川汉源黑区-雪区层状铅锌矿床典型矿石组构与成因 [J]. 矿床地质, 24(2): 122-133.
- 林方成. 2005b. 扬子地台西缘大渡河谷超大型层状铅锌矿床地质地球化学特征及成因 [J]. 地质学报, 79(4): 540-556, 583-584.
- 刘国平, 艾永富. 1999. 辽宁白云金矿床某些基本问题探讨 [J]. 矿床地质, 18(3): 219-225.
- 刘国平, 艾永富. 2001. 辽宁青城子铅锌银金矿田控矿构造与找矿方向 [J]. 矿床地质, 20(2): 147-152.
- 刘恒刚, 陈贺, 周传勤, 郑廷, 李太阳. 2009. 青城子矿田金凤金银多金属矿床地质特征及成因探讨 [J]. 黄金, 30(4): 17-21.
- 刘君. 1995. 青城子矿田构造变形结构及其控矿特征 [J]. 辽宁地质, 2: 148-157.
- 刘永江, 杨振升, 李三忠, 刘祥. 1997. 古元古代拉伸构造模式——以胶北、辽东和吉南地区为例 [J]. 长春地质学院院报, 27(2): 141-146.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 赵红军, 符亚洲. 2004. 锡矿山热液方解石的 REE 分配模式及其制约因素 [J]. 地质论评, 50(1): 25-32.
- 王国芝, 胡瑞忠, 刘颖, 孙国胜, 苏文超, 刘宏. 2003. 黔西南晴隆锑矿区萤石的稀土元素地球化学特征 [J]. 矿物岩石, 23(2): 62-65.
- 燕北海, 徐勇航, 彭翼, 赵太平. 2008. 东秦岭二郎坪群中火山成因块状硫化物矿床地质地球化学特征及其成因讨论 [J]. 矿床地质, 27(1): 14-27.
- 曾宪科. 2011. 论稀土微量及微量元素对比值的相关分析在物质来源中的应用 [J]. 湖南有色金属, 27(5): 5-8.
- 张秋生, 等. 1984. 中国早前寒武纪地质及成矿作用 [M]. 长春: 吉林人民出版社. 1-536.
- 张秋生, 李守义. 1985. 辽吉岩套——早元古宙的一种特殊优地槽相杂岩 [J]. 长春地质学院学报, 1: 1-12.
- 张瑜, 夏勇, 王泽鹏, 阎宝文, 付芝康, 陈明. 2010. 贵州簸箕田金矿床矿物稀土元素和同位素地球化学特征 [J]. 地学前缘, 17(2): 385-395.
- 郑荣才, 文华国, 高红灿, 柯光明. 2006. 酒西盆地青西凹陷下沟组湖相喷流岩稀土元素地球化学特征 [J]. 矿物岩石, 26(4): 41-47.
- Bach W and Irber W. 1998. Rare earth element mobility in the oceanic lower sheeted dyke complex: Evidence from geochemical data and leaching experiments [J]. *Chemical Geology*, 151: 309-326.
- Barrett T, Jarvis I and Jarvis K E. 1990. Rare earth element geochemistry of massive sulfide-sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge [J]. *Geology*, 18: 583-586.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and significance of the oxidation state of europium [J]. *Chemical Geology*, 93: 219-230.
- Bau M and Moeller P. 1993. Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite [J]. *Mineralogy and Petrology*, 45(3-4): 231-246.
- Bau M. 1996. Controls of the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: Evidence from Y/Ho, Zr/Hf and lanthanide tetrad effect [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 123(3): 323-333.
- Fryer B J. 1977. Rare earth evidence in iron formations for changing Precambrian oxidation states [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41: 361-367.
- Hass J R, Shock E L and Sassani D C. 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(21): 4329-4350.
- Klimhammer G P, Elderfield H, Edmond J M and Mitra A. 1994. Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23): 5105-5113.
- Michard A, Albarede F, Michard G, Minster J F and Charlou J L. 1983. Rare-earth elements and uranium in high-temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N) [J]. *Nature*, 303: 795-797.
- Mills R and Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mount, 26°N mid-Atlantic Ridge [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17): 3511-3524.
- Olivier N and Maud B. 2006. Rare earth and trace elements of microbialite in Upper Jurassic coral- and sponge-microbialite reefs [J]. *Chemical Geology*, 230: 105-123.