

锆石 Ge 含量和年龄对云南临沧锆矿床物质来源的约束*

刘德亮, 黄启帅, 史仁灯, 岳雅慧, 丁 林

(中国科学院青藏高原研究所, 大陆碰撞与高原隆升重点实验室, 北京 100101)

摘 要 云南临沧锆矿床产在以临沧花岗岩为基底的中新世断陷盆地中。已有研究表明, 成矿元素 Ge 来自基底花岗岩, 但临沧花岗岩是复式岩基, 具有多期次的岩浆活动, 而 Ge 来自哪期岩浆活动并不清楚。文章对采自晓街、临沧、勐库和勐海的 7 个花岗岩样品(纵贯临沧岩基)进行了 LA-ICP-MS 锆石原位 Ge 元素含量分析和 U-Pb 年代学研究。研究表明, 岩基主体岩浆活动时代与前人研究成果一致, 为 $(215.6 \pm 2.7) \text{ Ma} \sim (236.9 \pm 3.7) \text{ Ma}$, 同时也有少量继承锆石($303 \sim 2533 \text{ Ma}$); $w(\text{Ge})$ 在主岩浆期的锆石中为 $0.23 \times 10^{-6} \sim 4.21 \times 10^{-6}$, 平均 0.53×10^{-6} , 在继承锆石中为 $0.34 \times 10^{-6} \sim 3.43 \times 10^{-6}$, 平均 1.18×10^{-6} ; 而在本次研究中新发现的年龄为 106.5 Ma 和 87.7 Ma 的年轻锆石中 $w(\text{Ge})$ 高达 102×10^{-6} 。因此, 推测临沧锆矿床中 Ge 来源于晚期岩浆或热液作用。这个结果为成矿理论的深入研究提供了新依据。

关键词 地球化学; 锆石 Ge 含量; 锆石年龄; 花岗岩; 临沧锆矿; 云南

中图分类号: P618.75

文献标志码: A

Zircon germanium and age constrains on source of Lincang germanium deposit, Yunnan Province

LIU DeLiang, HUANG QiShuai, SHI RenDeng, YUE YaHui and Ding Lin

(Key Laboratory of Continental Collision and Plateau Uplift, Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China)

Abstract

The Lincang deposit occurs in the Miocene fault depressions overlying the Lincang batholith in Yunnan Province. It is generally accepted that Ge in the deposit was sourced from the underlying granites. However, the Lincang batholith is a composite one, and has experienced multi-magmatic pulses. It remains unclear which magmatic stage provided germanium to the deposit. This paper reports in-situ LA-ICP-MS Ge and U-Pb isotopic measurements of zircons in granites collected near Xiaojie, Lincang, Mengku and Menghai, which pass southwards through the Lincang batholith. The results achieved show that the timing of the main magmatic stage is between $(215.6 \pm 2.7) \text{ Ma}$ and $(236.9 \pm 3.7) \text{ Ma}$, and zircons of these granites have low Ge concentrations ($0.23 \times 10^{-6} \sim 4.21 \times 10^{-6}$, 0.53×10^{-6} on average). Inherited zircons with ages between 303 Ma and 2533 Ma also have low Ge concentrations ($0.34 \times 10^{-6} \sim 3.43 \times 10^{-6}$, 1.18×10^{-6} on average). In contrast, the newly identified zircons 106 Ma and 87 Ma in age have high Ge concentrations up to 102×10^{-6} . It is proposed that Ge in the Lincang deposit was likely sourced from late stage magmatic or hydrothermal activities.

* 本文得到中国科学院知识创新工程重要方向项目(编号: KZCX2-YW-Q04-01)资助

第一作者简介 刘德亮, 男, 1985 年生, 博士, 构造地质学专业。Email: ldl@itpcas.ac.cn

收稿日期 2014-03-17; 改回日期 2014-12-09。苏 杭编辑。

Key words: geochemistry, Ge in zircon, zircon U-Pb age, granite, Lincang Ge deposit, Yunnan

锗 (Germanium, 元素符号 Ge) 是一种分散元素, 在地壳中的丰度通常小于 2×10^{-6} (Bernstein, 1985; Rudnick et al., 2003)。但是在地表风化 (Kurtz et al., 2002; Lugolobi et al., 2010; 胡瑞忠等, 2000)、后岩浆阶段 (胡瑞忠等, 2000) 等过程中, 或有热液流体参与的情况下 (Wheat et al., 2005; 2008; 戚华文等, 2005), 可以使 Ge 富集形成不同成因类型的锗矿床 (Du et al., 2009; Höll et al., 2007; Moskalyk, 2004; Reiser et al., 2010; Wagner et al., 2005)。中国云南临沧锗矿床是一个超大型矿床 (约 1000 t), 形成于以临沧复式花岗岩基为基底的中新世帮买断陷盆地底部的煤层之中 (图 1)。已有研究表明成矿物质 Ge 来自基底花岗岩 (Hu et al., 2009; 胡瑞忠等, 1997; 庄汉平等, 1998), 认为 Ge 被热流体从花岗岩中抽取出来, 并随流体沿断裂或不整合面等应力薄弱区域运移至煤层顶底面附近, 被煤层中的有机质整合固结成矿 (Hu et al., 2009; Qi et al., 2011; 邓军等, 2012; 戚华文等, 2005; 王国芝等, 2001)。然而, 临沧岩基是由不同期次、不同岩石类型的花岗岩组成 (Dong et al., 2013; 范蔚茗等, 2009; 孔会磊等, 2012; 李兴林, 1996; 彭头平等, 2006), 而 Ge 来自哪期的岩浆活动并不清楚, 因而制约了成矿理论的深入研究及找矿评价工作。本文对临沧复式岩基中的花岗岩进行了锆石原位 Ge 含量分析和 U-Pb 同位素定年, 以探讨 Ge 来源与不同期次岩浆或热液活动的关系。

1 地质背景

临沧花岗岩基是三江岩浆岩带的一部分, 沿澜沧江两岸出露在昌宁-景洪之间, 长约 400 km、宽 10~48 km, 面积约为 7400 km² (李兴林, 1996), 岩基东侧侵入在三叠纪岛弧火山岩中 (Peng et al., 2008), 西侧侵入在中元古界澜沧群变质岩中 (李兴林, 1996) (图 1)。岩基的主体由黑云母二长花岗岩和花岗闪长岩组成, 被小街-那东断裂和南岭-城子断裂分成 3 段, 其中南段和北段以黑云母二长花岗岩为主, 中段主要是花岗闪长岩 (范蔚茗等, 2009), 属于准铝质到过铝质的钙碱性岩石系列 (Dong et al., 2013; Hennig et al., 2009; 孔会磊等, 2012)。

临沧岩基存在多期次的岩浆活动, 从 203~283 Ma, 峰期在 200~230 Ma (Dong et al., 2013; Hennig et al., 2009; Peng et al., 2008; 范蔚茗等, 2009; 孔会磊等, 2012; 彭头平等, 2006)。此外, 岩基还可能存在燕山晚期的花岗质岩浆活动 (范蔚茗等, 2009)。Sr-Nd 和 Lu-Hf 同位素以及较老的继承锆石 ((1977±44) Ma; 彭头平等, 2006) 揭示花岗岩源区物质主要来自古老的陆壳 (Dong et al., 2013; Hennig et al., 2009; 孔会磊等, 2012)。

临沧锗矿床所在的帮买盆地位于岩基的中段偏北 (图 1), 是一个中新世断陷盆地, 面积约 16.4 km², 由约 1000 m 厚的帮买组含煤碎屑岩组成。从下向上分为 3 个含煤层, 锗矿床位于含硅质岩夹层的下层煤层中 (戚华文等, 2003), 共生铀矿 (韩延荣等, 1994)。

2 样品采集及测试方法

本文研究的花岗岩采自帮买盆地周围、岩基北段的云县附近和岩基南段的景洪-勐海一线, 采样位置见图 1 和表 1。岩石类型为中-粗粒黑云母二长花岗岩, 岩石新鲜, 主要矿物为石英 (25%~32%)、钾长石 (30%~35%)、斜长石 (25%~28%)、黑云母 (5%~20%), 副矿物有锆石、磷灰石和不透明矿物等。

用于定年的样品各重约 2 kg, 破碎成 80 目的粉末之后用重液法选出重矿物, 用磁铁去除磁性矿物。选出的锆石在双目镜下随机粘在贴于载玻片的双面胶上, 用 PVC 圈住后将按 1:5 重量比混合均匀的环氧树脂灌入, 在 80℃ 条件下冷却 24 h 使树脂固结。去除载玻片后分别用 2000、3000 和 4000 目砂纸磨至露出锆石中心面, 最后用金刚石抛光膏抛光后使用酒精清洗。锆石阴极发光图像在中国科学院地质与地球物理研究所电子探针与电镜实验室获取, 仪器为德国里奥公司生产的 LEO1450VP 扫描电子显微镜和 Gatan 公司生产 miniCL 阴极发光装置, 工作电压为 15 kV。锆石 U-Pb 年龄和微量元素测试在中国科学院青藏高原研究所大陆碰撞与高原隆升重点实验室完成, 仪器为美国 New Wave 仪器公司生产的 New Wave Research UP193FX 型激光器和 Agilent 7500a 型等离子体质谱仪 (LA-ICP-MS) (Cai et al., 2012)。激光束斑直径为 35 μm, 剥蚀时间为 45 s,

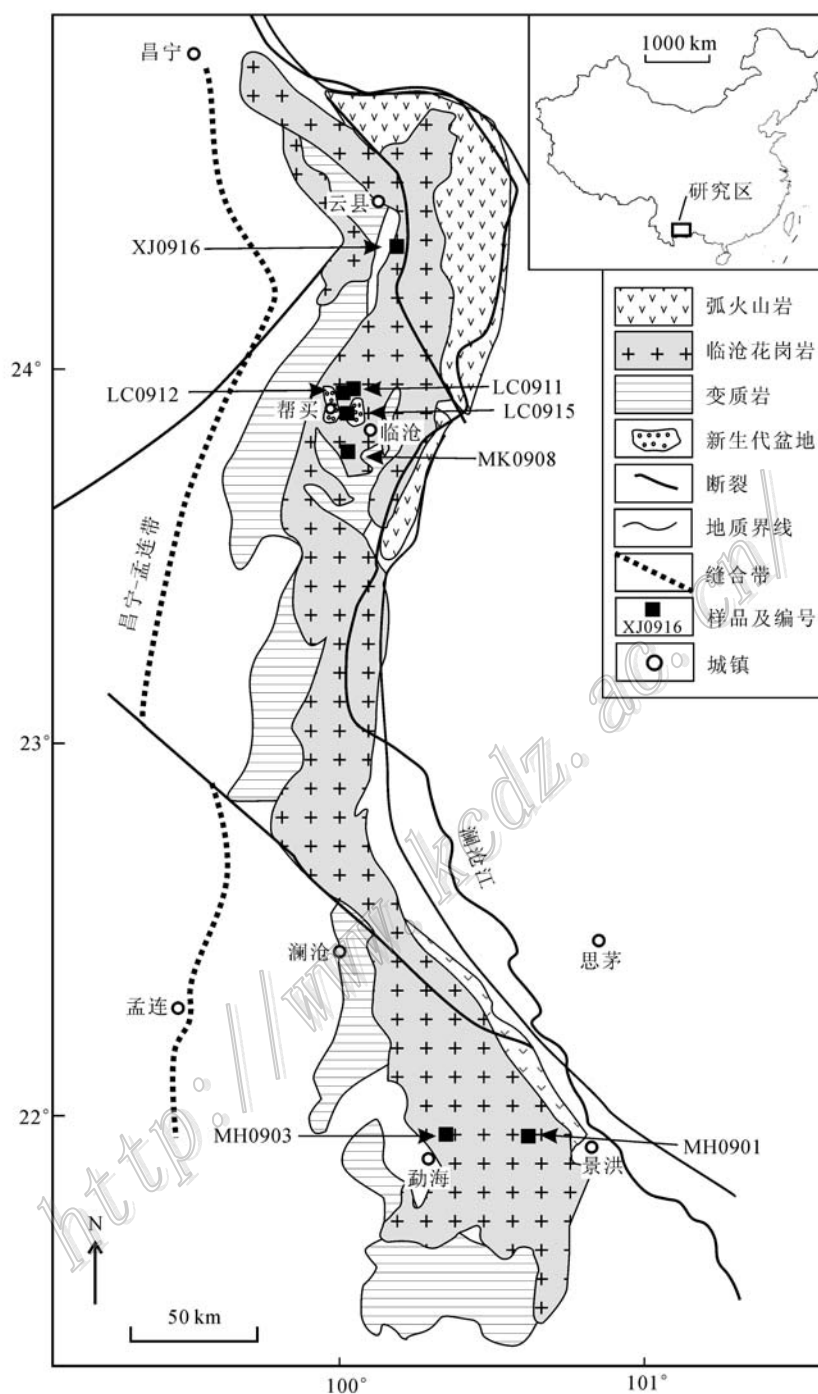


图1 临沧花岗岩地质简图(据 Wang et al., 1997; 范蔚茗等, 2009 修编)

Fig. 1 Simplified geological map of the Lincang area (modified after Wang et al., 1997; Fan et al., 2009)

深度约为 $20\ \mu\text{m}$; 每 5 个测点加测一组标样。仪器质量及同位素分馏以 Plesovice 锆石为标准进行校正 ($(337 \pm 0.37)\ \text{Ma}$; Sláma et al., 2008)。U-Pb 年龄数据用 GLITTER 4.0 软件计算 (Jackson et al., 2004), 普通铅校正方法参见文献 (Andersen, 2002), 锆石年龄图用 Excel 宏 Isoplot 制作 (Lud-

wig, 2003), 对于小于 1000 Ma 的年龄, 采用 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄, 并剔除 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年龄比值范围在 0.9~1.1 之外的年龄数据。大于 1000 Ma 的年龄采用 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄, 并剔除 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 与 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 年龄比值范围在 0.9~1.1 之外的年龄数据。数据表中误差为 1σ , 年龄图中误差为 2σ 。

表 1 临沧花岗岩样品锆石 Ge 含量和 U-Pb 年龄数据
Table 1 Zircon Ge and U-Pb age data of the Lincang granites

样号	地点	Th/U	$w(\text{Ge})/\times 10^{-6}$	年龄/Ma	加权平均年龄/Ma
MH0901	勐海县(南段)	0.03~1.73	0.36~0.67	207~243, $n=33$	215.6 ± 2.7 ($n=31$, MSWD=9.7)
		0.03~0.48	0.34~0.54	466~1258, $n=6$	
MH0903	勐海县(南段)	0.30~1.53	0.42~0.65	196~232, $n=10$	220.4 ± 5.2 ($n=9$, MSWD=5.1)
		0.04~2.76	0.98~3.43	303~2533, $n=27$	
MK0908	勐库镇(中段)	0.11~1.14	0.27~0.83	215~244, $n=36$	223.2 ± 2.0 ($n=35$, MSWD=6.6)
		0.15	18.22	106.5, $n=1$	
LC0911	临沧市(中段)	0.15~0.93	0.36~0.77	210~242, $n=22$	230.8 ± 2.1 ($n=13$, MSWD=2.5)和 215.0 ± 3.4 ($n=8$, MSWD=3.2)
		0.15~0.53	0.36~0.38	672~2062, $n=4$	
LC0912	临沧市(中段)	1.84	102.65	87.7, $n=1$	236.9 ± 3.7 ($n=9$, MSWD=4.7)和 223.4 ± 2.2 ($n=20$, MSWD=5.1)
		0.15~0.79	0.26~0.63	215~245, $n=29$	
LC0915	临沧市(中段)	0.09~1.40	0.23~0.69	215~252, $n=32$	224.4 ± 2.1 ($n=29$, MSWD=6.6)
XJ0916	晓街乡(北段)	0.08~1.07	0.35~4.21	204~233, $n=31$	216.1 ± 2.3 ($n=29$, MSWD=7.9)
		0.08~0.58	0.41~0.53	431~856, $n=7$	

注: n 为激光测点数。

锆石微量元素含量与 U-Pb 同位素年龄的测试同时进行,并以 ^{29}Si 为内标, NIST 612 玻璃为外标进行校正。对于 Ge 元素,本次试验测定的是 ^{72}Ge ,该质量数上不存在其他同质异位素的干扰,此外 LA-ICP-MS 分析测试过程中氧化物的产率控制在较低的水平,无需校正。以 ^{29}Si 做为内标的实测 NIST 612 的 Ge 含量($33.84\times 10^{-6}\sim 39.44\times 10^{-6}$, 平均 34.79×10^{-6} , $n=50$)与推荐值($(34.64\pm 2.64)\times 10^{-6}$;Pearce et al., 1997)一致。263 个测点 Ge 的 1σ 误差平均为 0.17, 检测限为 0.38×10^{-6} 。

3 测试结果

南、中、北 3 段 7 个花岗岩中锆石原位 Ge 含量等相关测试数据的处理结果见表 1。代表性锆石 CL 图像见图 2。锆石颗粒长约 $100\sim 350\mu\text{m}$, 大部分锆石的边缘较为自形,发育震荡环带(图 2),Th/U 比值主要分布在 $0.03\sim 2.76$,平均值为 0.54,具有岩浆锆石的特点。

岩基南段勐海-景洪附近的 2 个花岗岩样品中(MH0901、MH0903)锆石的表面年龄主要分为 2 组。年轻的一组介于 $196\sim 243\text{Ma}$, 锆石中 $w(\text{Ge})$ 较低,为 $0.36\times 10^{-6}\sim 0.65\times 10^{-6}$;另一组继承锆石年龄变化范围较大,介于 $303\sim 2533\text{Ma}$, $w(\text{Ge})$ 稍高,为 $0.34\times 10^{-6}\sim 3.43\times 10^{-6}$ 。样品 MH0901 和 MH0903 的加权平均年龄分别为 $(215.6\pm 2.7)\text{Ma}$

($n=31$, MSWD=9.7)和 $(220.4\pm 5.2)\text{Ma}$ ($n=9$, MSWD=5.1)(图 3,表 1)。

岩基中段临沧帮买盆地周围的 4 个花岗岩样品中锆石表面年龄主要分布在 $210\sim 245\text{Ma}$,其中 2 个样品年龄较为接近,加权平均年龄分别是 $(223.2\pm 2.0)\text{Ma}$ ($n=35$, MSWD=6.6)(样品 MK0908)和 $(224.4\pm 2.1)\text{Ma}$ ($n=29$, MSWD=6.6)(样品 LC0915)(图 3)。另外 2 个样品分别具有 2 组加权平均年龄, $(230.8\pm 2.1)\text{Ma}$ ($n=13$, MSWD=2.5)和 $(215.0\pm 3.4)\text{Ma}$ ($n=8$, MSWD=3.2)(样品 LC0911), $(236.9\pm 3.7)\text{Ma}$ ($n=9$, MSWD=4.7)和 $(223.4\pm 2.2)\text{Ma}$ ($n=20$, MSWD=5.1)(样品 LC0912)(图 3),这部分锆石的 $w(\text{Ge})$ 较低($0.23\times 10^{-6}\sim 0.83\times 10^{-6}$)。继承锆石的年龄分布在 $672\sim 2062\text{Ma}$, $w(\text{Ge})$ 较低($0.36\times 10^{-6}\sim 0.38\times 10^{-6}$)。

岩基北段云县晓街乡附近花岗岩样品中锆石的表面年龄主要分布在 $204\sim 233\text{Ma}$,加权平均值为 $(216.1\pm 2.3)\text{Ma}$ ($n=29$, MSWD=7.9)(样品 XJ0916)(图 3), $w(\text{Ge})$ 为 $0.35\times 10^{-6}\sim 4.21\times 10^{-6}$ 。继承锆石年龄分布在 $431\sim 856\text{Ma}$, $w(\text{Ge})$ 较低,为 $0.41\times 10^{-6}\sim 0.53\times 10^{-6}$ 。

此外,在帮买盆地附近花岗岩样品(LC0911 和 LC0912)中发现的较年轻锆石中 Ge 含量非常高。表面年龄为 106.5Ma 的锆石中 $w(\text{Ge})$ 为 18.22×10^{-6} ,而表面年龄为 87.7Ma 的锆石 $w(\text{Ge})$ 高达

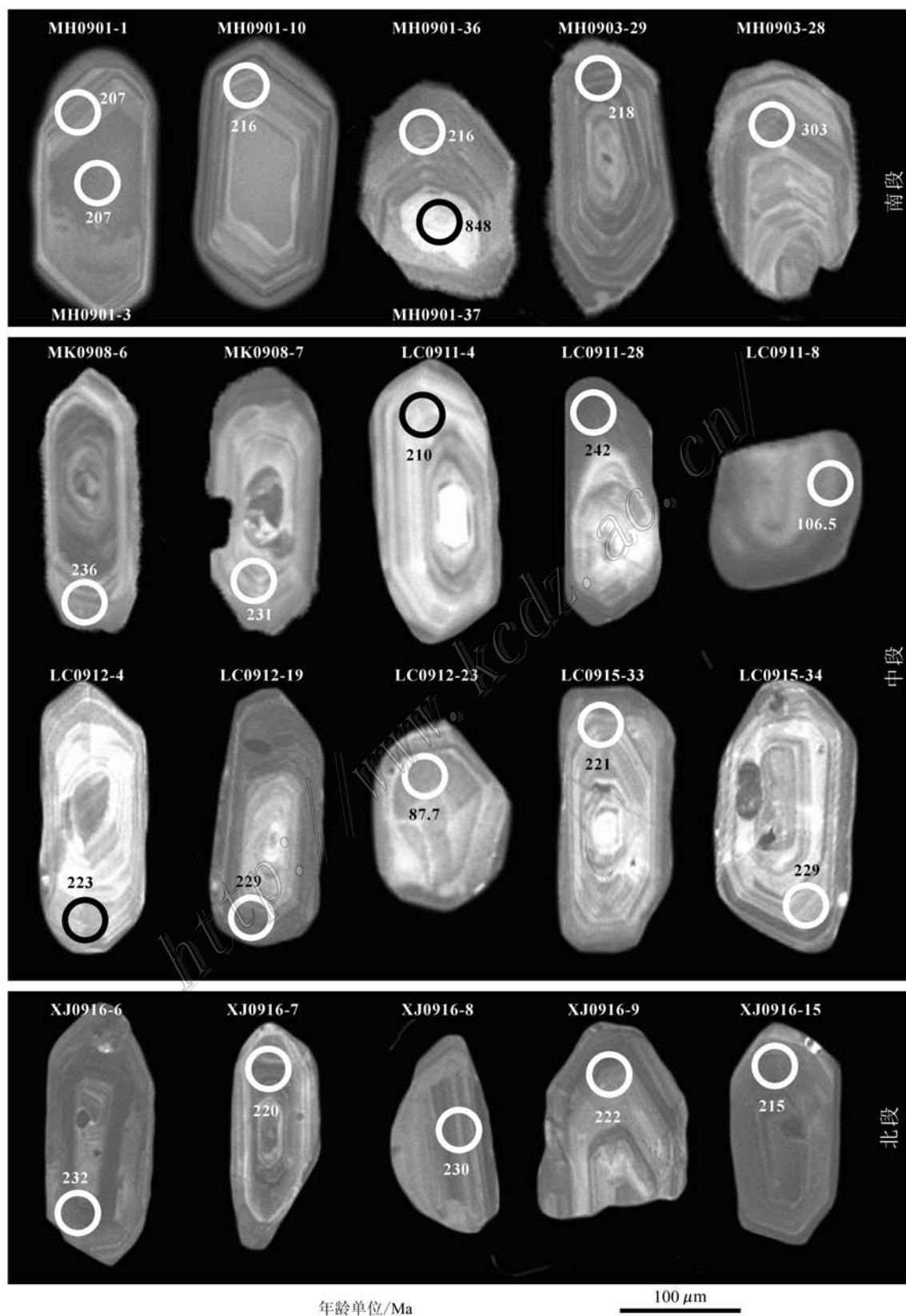


图 2 临沧花岗岩代表性锆石 CL 图像

Fig. 2 Representative zircon CL images of the Lincang granites

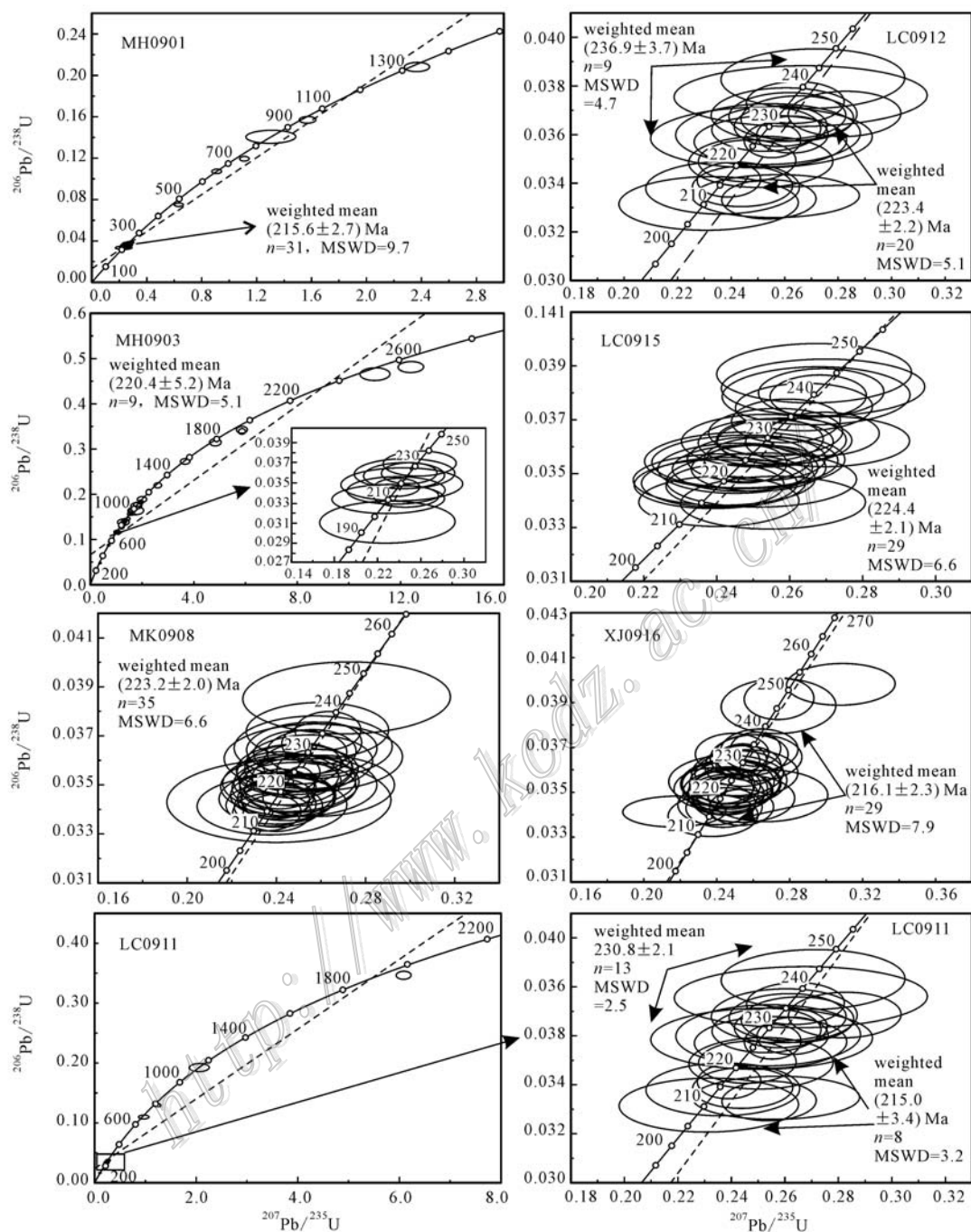


图3 临沧花岗岩锆石 U-Pb 年龄谐和图

Fig. 3 Zircon U-Pb concordia diagrams of the Lincang granites

102.65×10^{-6} , 明显高于主岩浆期 (215.6 ~ 236.9 Ma) 和继承 (303 ~ 2533 Ma) 锆石中的 Ge 含量 (图 5)。锆石均发育震荡环带, 具有较高的 Th/U 比值 (0.15 ~ 1.84), 可能为岩浆成因锆石; 但由于所测试的样品中, 晚期锆石颗粒较少, 不能排除其为热液成因的可能性。

4 讨论

本文获得的锆石 U-Pb 年代学资料显示临沧花岗岩基中单颗粒锆石表面 U-Pb 年龄主要集中分布在 200 ~ 250 Ma, 纵贯岩基的 7 个样品中锆石的加权

平均年龄分布在 (215.6 ± 2.7) Ma $\sim$ (236.9 ± 3.7) Ma (表 1)。与先前报道的 203~283 Ma 的锆石年龄较为一致 (Dong et al., 2013; Hennig et al., 2009; 范蔚茗等, 2009; 孔会磊等, 2012; 李兴林, 1996; 彭头平等, 2006), 可见临沧花岗岩基主体的岩浆活动时代为中三叠世晚期至晚三叠世早-中期。继承锆石年龄主要介于 500~1200 Ma, 此外还有少量年龄在 1500 Ma、1800 Ma 和 2500 Ma 的锆石 (图 4)。古老的继承锆石年龄揭示临沧花岗岩的源区物质的组成, 可能有古老地壳物质的参与 (彭头平等, 2006), 这与锆石 Hf 同位素以及全岩 Sr-Nd 同位素资料得出的结论较为一致 (Dong et al., 2013; Hennig et al., 2009; 孔会磊等, 2012; 李兴林, 1996)。此外, 临沧岩基花岗岩中单矿物 K-Ar 年龄为 100~244 Ma, 推测临沧岩基可能存在后期小规模岩浆活动或热事件 (范蔚茗等, 2009; 李兴林, 1996)。本文发现的年轻锆石 (106.5 Ma 和 87.7 Ma) 进一步证明该区, 特别是帮买盆地附近可能存在晚期岩浆活动或热液活动 (图 4)。

临沧锆矿床产于帮买断陷盆地底部的煤层之中, 主要以腐殖酸络合物和锆有机化合物及吸附状态存在 (韩延荣等, 1994; 庄汉平等, 1998), 少量可能以类质同象方式存在于硅酸盐矿物晶格之中 (韩延荣等 1994)。矿体中锆与铀含量大体呈正相关关系, 是一个锆铀同体共生矿床 (韩延荣等, 1994)。大量研究结果显示锆矿床中锆主要来自于盆地基底的花岗岩 (Hu et al., 2009; Li et al., 2011; Qi et al.,

2011; 邓明国等, 2003; 韩延荣等, 1994; 胡瑞忠等, 1997; 戚华文等, 2002a; 2002b; 2005; 王国芝等, 2001; 庄汉平等, 1998)。然而, 由于临沧岩基是一个由多期次岩浆活动所形成的复式岩基, 而前人主要分析全岩的 Ge 含量和对应的岩体年龄来探讨成矿物质来源的, 因而难以确定锆来自哪期岩浆活动, 从而也限制了临沧锆矿床成矿理论的研究和矿产资源的开发。本文通过同时测定锆石年龄和原位 Ge 含量分析, 发现代表临沧岩基主体岩浆活动期的锆石中 $w(\text{Ge})$ 普遍较低, 介于 $0.23 \times 10^{-6} \sim 4.21 \times 10^{-6}$, 同样, 继承锆石中 $w(\text{Ge})$ ($0.34 \times 10^{-6} \sim 3.43 \times 10^{-6}$) 与前者接近。而本文发现年轻的锆石中 Ge 含量明显高于主岩浆期的和继承锆石, 如年龄为 106 Ma 的锆石中 $w(\text{Ge})$ 为 18×10^{-6} , 接近锆矿的工业品位下限 (20×10^{-6}); 87 Ma 的锆石中 $w(\text{Ge})$ 高达 102×10^{-6} , 明显高出锆矿的工业品位下限 (图 5), 在锆矿床品位范围 ($100 \times 10^{-6} \sim 2400 \times 10^{-6}$) 之内 (Hu et al., 2009; 戚华文等, 2002a; 2003)。

一般来说, 分散性元素 Ge 不会在岩浆作用过程中出现明显的富集 (Bernstein, 1985), 但随着岩浆向更酸性方向的演化, 在岩浆作用的后期岩浆体系越来越富 Si 和 Th、U 等元素, 如果在 Ge 背景值较高的条件下, 有可能同时也富集 Ge。已有研究显示, 与具有架状晶格结构的矿物, 如石英、长石等矿物相比, Ge^{4+} 更倾向于进入具有岛状、链状或层状晶格结构的矿物, 如云母、锆石等 (Bernstein, 1985)。此时, Ge^{4+} 与锆石中 Si^{4+} 离子的类质同象替代作用可能是锆石富 Ge 的重要途径 (Bernstein, 1985; Ennaciri et al., 1984; Hirano et al., 2002; Karlin et al., 1999)。据此推测, 临沧岩基中这期相对晚的岩浆或热液活动, 可能促使 Ge 发生预富集, 进而为锆

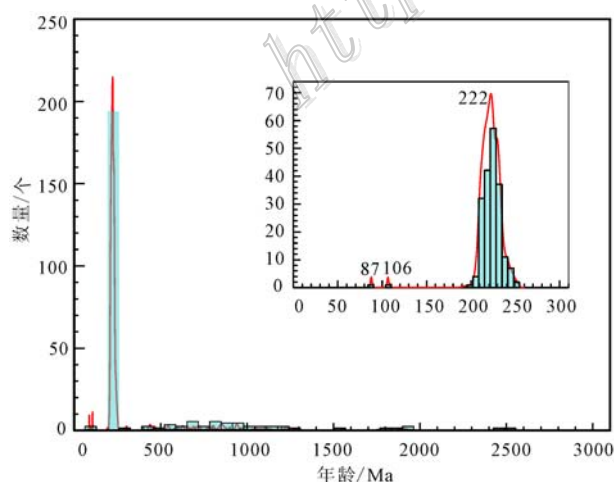


图 4 临沧花岗岩锆石年龄频谱图

Fig. 4 U-Pb age probability density diagram of the Lincang granites

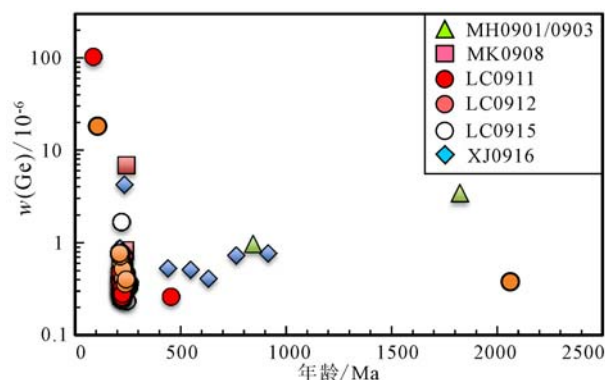


图 5 临沧花岗岩锆石 Ge 含量与年龄投影图

Fig. 5 Zircon age and Ge plot of the Lincang granites

矿床的形成提供了 Ge 来源。

虽然本次研究识别出的富 Ge 锗石颗粒较少,但是本文的研究成果不仅为研究不同期次花岗岩与锗矿床物质来源的对应关系提供了新思路,而且为深入研究该类型锗矿床的成矿理论提供了新依据。

5 结 论

(1) 纵贯临沧岩基的花岗岩样品的高精度 LA-ICP-MS 锗石 U-Pb 同位素年龄揭示临沧花岗岩基的主体岩浆活动时代为 $(215.6 \pm 2.7) \text{ Ma} \sim (236.9 \pm 3.7) \text{ Ma}$, 与前人研究成果一致。

(2) 发现年轻锗石 (106 Ma 和 87 Ma) 中 $w(\text{Ge})$ 最高可达 102×10^{-6} , 明显高于主岩浆期锗石, 推测晚期岩浆或热液活动可能在临沧锗矿床成矿过程中起到重要作用。

志 谢 感谢中国科学院地质与地球物理研究所电子探针与电镜实验室闫欣对锗石阴极发光照相的协助。感谢审稿人和编辑对本文详细的审阅和建议。

References

- Andersen T. 2002. Correction of common lead in U-Pb analyses that do not report ^{204}Pb [J]. *Chemical Geology*, 192: 59-79.
- Bernstein L R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 2409-2422.
- Cai F L, Ding L, Leary R J, Wang H Q, Xu Q, Zhang L Y and Yue Y H. 2012. Tectonostratigraphy and provenance of an accretionary complex within the Yarlung-Zangpo suture zone, southern Tibet: Insights into subduction-accretion processes in the Neo-Tethys[J]. *Tectonophysics*, 574-575: 181-192.
- Deng J, Wang C M and Li G J. 2012. Style and process of the superimposed mineralization in the Sanjiang Tethys[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1349-1361(in Chinese with English abstract).
- Deng M G, Qin X D, Lei Z, Pu C J, Chen A B, Song L J and Tan S C. 2003. Germanium resources evaluation in Hydrogenous Coal in the west of Yunnan and formation ore geologic condition[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology)*, 28(1): 1-7(in Chinese with English abstract).
- Dong G C, Mo X X, Zhao Z D, Zhu D C, Goodman R C, Kong H L and Wang S. 2013. Zircon U-Pb dating and the petrological and geochemical constraints on Lincang granite in western Yunnan, China: Implications for the closure of the Paleo-Tethys Ocean[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 62: 282-294.
- Du G, Zhuang X G, Querol X, Izquierdo M, Alastuey A, Moreno T and Font O. 2009. Ge distribution in the Wulantuga high-germanium coal deposit in the Shengli coalfield, Inner Mongolia, northeastern China[J]. *International Journal of Coal Geology*, 78: 16-26.
- Ennaciri A, Michel D, Perez y Jorba M and Pannetier J. 1984. Neutron diffraction determination of the structure of an ordered scheelite-type: Zr_3GeO_8 [J]. *Materials Research Bulletin*, 19: 793-799.
- Fan W M, Peng T P and Wang Y J. 2009. Triassic magmatism in the southern Lancangjiang zone, southwestern China and its constraints on the tectonic evolution of Paleo-Tethys[J]. *Earth Science Frontiers*, 16(6): 291-302(in Chinese with English abstract).
- Han Y R, Yuan Q B, Li Y H, Zhang L and Dai J M. 1994. Dazhai superlarge uranium-bearing Germanium deposit in Western Yunnan Region: Metallogenic geological conditions and prospect[J]. *China Nuclear Science & Technology Report*, 00: 551-568 (in Chinese with English abstract).
- Hennig D, Lehmann B, Frei D, Belyatsky B, Zhao X F, Cabral A R, Zeng P S, Zhou M F and Schmidt K. 2009. Early Permian seafloor to continental arc magmatism in the eastern Paleo-Tethys: U-Pb age and Nd-Sr isotope data from the southern Lancangjiang zone, Yunnan, China[J]. *Lithos*, 113: 408-422.
- Hirano M, Morikawa H, Inagaki M and Toyoda M. 2002. Direct synthesis of new zircon-type ZrGeO_4 and $\text{Zr}(\text{Ge}, \text{Si})\text{O}_4$ solid solutions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 85: 1915-1920.
- Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium-A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 30: 145-180.
- Hu R Z, Bi X W, Su W C and Ye Z J. 1997. Some considerations on germanium mineralization in coal-As exemplified by Lincang germanium deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 17(4): 364-368(in Chinese with English abstract).
- Hu R Z, Su W C, Qi H W and Bi X W. 2000. Geochemistry, occurrence and metallogeny of Germanium[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(4): 215-217(in Chinese).
- Hu R Z, Qi H W, Zhou M F, Su W C, Bi X W, Peng J T and Zhong H. 2009. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China, A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 36: 221-234.
- Jackson S E, Pearson N J, Griffin W L and Belousova E A. 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology[J]. *Chemical Geology*

- gy, 211: 47-69.
- Karlin S and Colomban P. 1999. Phase diagram, short-range structure, and amorphous phases in the $\text{ZrO}_2\text{-GeO}_2\text{(-H}_2\text{O)}$ system[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 82: 735-741.
- Kong H L, Dong G C, Mo X X, Zhao Z D, Zhu D C, Wang S, Li R and Wang Q L. 2012. Petrogenesis of Lincang granites in Sanjiang area of Western Yunnan Province: Constraints from geochemistry, zircon U-Pb geochronology and Hf isotope[J]. *Acta Geologica Sinica*, 28(5): 1438-1452 (in Chinese with English abstract).
- Kurtz A C, Derry L A and Chadwick O A. 2002. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 1525-1537.
- Li J, Zhuang X G and Querol X. 2011. Trace element affinities in two high-Ge coals from China[J]. *Fuel*, 90: 240-247.
- Li X L. 1996. Basic characteristics and formation structural environment of Lincang composite granite batholith[J]. *Geology in Yunnan*, 15(1): 1-18 (in Chinese).
- Ludwig K R. 2003. User's manual for Isoplot 3.00: A geochronological toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley Geochronology Center Special Publication, 4(S1): 1-74.
- Lugolobi F, Kurtz A C and Derry L A. 2010. Germanium-silicon fractionation in a tropical, granitic weathering environment [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 1294-1308.
- Moskalyk R R. 2004. Review of germanium processing worldwide[J]. *Minerals Engineering*, 17: 393-402.
- Pearce N J G, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R and Chenery S P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials[J]. *Geostandards Newsletter*, 21: 115-144.
- Peng T P, Wang Y J, Fan W M, Liu D Y, Shi Y M and Miao L C. 2006. The SHRIMP zircon U-Pb dating of the felsic igneous rocks from Southern Lancangjiang and its tectonic implications[J]. *Science in China (Series D)*, 10: 123-132 (in Chinese).
- Peng T P, Wang Y J, Zhao G C, Fan W M and Peng B X. 2008. Arc-like volcanic rocks from the southern Lancangjiang zone, SW China: Geochronological and geochemical constraints on their petrogenesis and tectonic implications[J]. *Lithos*, 102: 358-373.
- Qi H W, Hu R Z, Su W C and Qi L. 2002a. Genesis of carboniferous siliceous limestone in the Lincang germanium deposit and its relation with germanium mineralization[J]. *Geochimica*, 31: 161-168 (in Chinese with English abstract).
- Qi H W, Hu R Z, Su W C and Qi L. 2002b. Geochemistry of lignites in Lincang germanium deposit, Yunnan Province[J]. *Geochimica*, 31: 300-308 (in Chinese with English abstract).
- Qi H W, Hu R Z, Su W C, Qi L and Feng J Y. 2003. Continental hydrothermal sedimentary siliceous rock and genesis of superlarge germanium (Ge) deposit hosted in coal: A study from the Lincang Ge deposit, Yunnan, China[J]. *Sciences in China (Series D)*, 33(3): 236-246 (in Chinese).
- Qi H W, Hu R Z and Qi L. 2005. Experimental study on the interaction between peat, lignite and germanium-bearing solution at low temperature[J]. *Science in China (Series D)*, 48(9): 1411-1417.
- Qi H W, Rouxel O, Hu R Z, Bi X W and Wen H J. 2011. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, southwestern China[J]. *Chemical Geology*, 286: 252-265.
- Reiser F K M, Rosa D R N, Pinto A M M, Carvalho J R S, Matos J X, Guimarães F M G, Alves L C and De Oliveira D P S. 2010. Mineralogy and geochemistry of tin- and germanium-bearing copper ore, Barrigão re-mobilized vein deposit, Iberian Pyrite Belt, Portugal[J]. *International Geology Review*, 53: 1212-1238.
- Rudnick R L and Gao S. 2003. Composition of the continental crust [A]. In: Rudnick R L, ed. *The crust, treatise on geochemistry* [C]. Elsevier Science, 3: 1-64.
- Sláma J, Košler J, Condon D J, Crowley J L, Gerdes A, Hancher J M, Horstwood M S A, Morris G A, Nasdala L, Norberg N, Schaltegger U, Schoene B, Tubrett M N and Whitehouse M J. 2008. Plešovice zircon-A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis[J]. *Chemical Geology*, 249: 1-35.
- Wagner T and Monecke T. 2005. Germanium-bearing colusite from the Waterloo volcanic-rock-hosted massive sulfide deposit, Australia: Crystal chemistry and formation of colusite-group minerals[J]. *The Canadian Mineralogist*, 43: 655-669.
- Wang E and Burchfiel B C. 1997. Interpretation of Cenozoic tectonics in the right-lateral accommodation zone between the Ailao Shan Shear zone and the eastern himalayan syntaxis[J]. *International Geology Review*, 39: 191-219.
- Wang G Z, Hu R Z, Fang W X and Tao X F. 2001. Strike-slip deformation in Lancang River fault zone and relationship with Ge ore deposit in Lincang, Yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 695-698 (in Chinese with English abstract).
- Wheat C G and McManus J. 2005. The potential role of ridge-flank hydrothermal systems on oceanic germanium and silicon balances[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2021-2029.
- Wheat C G and McManus J. 2008. Germanium in mid-ocean ridge flank hydrothermal fluids[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 9: 1-16.

Zhuang H P, Lu J L, Fu J M, Liu J Z, Ren C G and Zou D G. 1998. Germanium occurrence in Lincang superlarge deposit in Yunnan, China[J]. Sciences in China (Series D), 28: 37-42(in Chinese).

附中文参考文献

- 邓军, 王长明, 李龚健. 2012. 三江特提斯叠加成矿作用样式及过程[J]. 岩石学报, 28(5): 1349-1361.
- 邓明国, 秦德先, 雷振, 普传杰, 陈爱兵, 宋立军, 谈树成. 2003. 滇西褐煤中锆富集规律及远景评价[J]. 昆明理工大学学报(理工版): 1-7.
- 范蔚茗, 彭头平, 王岳军. 2009. 滇西古特提斯俯冲-碰撞过程的岩浆作用记录[J]. 地学前缘, 16(6): 291-302.
- 韩延荣, 袁庆邦, 李永华, 张琳, 戴杰敏. 1994. 滇西大寨超大型含铀锆矿床成矿地质条件及远景预测[J]. 中国核科技报告, 551-568.
- 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 叶造军. 1997. 对煤中锆矿化若干问题的思考-以临沧锆矿为例[J]. 矿物学报, 17(4): 364-368.
- 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武. 2000. 锆的地球化学、赋存状态和成矿作用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 19(4): 215-217.
- 孔会磊, 董国臣, 莫宣学, 赵志丹, 朱弟成, 王硕, 李荣, 王乔林. 2012. 滇西三江地区临沧花岗岩的岩石成因: 地球化学、锆石 U-Pb 年代学及 Hf 同位素约束[J]. 岩石学报, 28(5): 1438-1452.
- 李兴林. 1996. 临沧复式花岗岩基的基本特征及形成构造环境的研究[J]. 云南地质, 15(1): 1-18.
- 彭头平, 王岳军, 范蔚茗, 刘敦一, 石玉若, 苗来成. 2006. 澜沧江南段早中生代酸性火成岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年及构造意义[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 36(2): 123-132.
- 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮. 2002a. 临沧锆矿含碳硅质灰岩的成因及其与锆成矿的关系[J]. 地球化学, 31(2): 161-168.
- 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮. 2002b. 临沧锆矿褐煤的稀土元素地球化学[J]. 地球化学, 31(3): 300-308.
- 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮, 冯家毅. 2003. 陆相热水沉积成因硅质岩与超大型锆矿床的成因——以临沧锆矿床为例[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 33(3): 236-246.
- 戚华文, 胡瑞忠, 漆亮. 2005. 低温含锆溶液与泥炭和褐煤相互作用实验研究[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 35(5): 428-433.
- 王国芝, 胡瑞忠, 方维萱, 陶晓风. 2001. 澜沧江断裂带走滑变形及与临沧锆矿的关系[J]. 矿物学报, 21(4): 695-698.
- 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 刘金钟, 任炽刚, 邹德刚. 1998. 临沧超大型锆矿床锆赋存状态研究[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 28: 37-42.