

# 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS 研究\*

胡宇思<sup>1,2</sup> 叶霖<sup>1\*\*</sup> 黄智龙<sup>1</sup> 李珍立<sup>1,2</sup> 韦晨<sup>1,2</sup> Danyushevskiy Leonid<sup>3</sup>

HU YuSi<sup>1,2</sup>, YE Lin<sup>1\*\*</sup>, HUANG ZhiLong<sup>1</sup>, LI ZhenLi<sup>1,2</sup>, WEI Chen<sup>1,2</sup> and DANYUSHEVSKIY Leonid<sup>3</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. CODES, University of Tasmania, Hobart, Tas. 7001

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. CODES, University of Tasmania, Hobart, Tas. 7001, Australia

2018-11-08 收稿, 2019-02-15 改回.

**Hu YS, Ye L, Huang ZL, Li ZL, Wei C and Danyushevskiy L. 2019. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICPMS study. Acta Petrologica Sinica, 35(11):3477-3492, doi: 10.18654/1000-0569/2019.11.14**

**Abstract** The Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn metallogenic province, located in southwestern margin of the Yangtze Block, is an important part of the large-scale low-temperature metallogenic domain in southwestern China. The Maliping Pb-Zn deposit, situated in the central part of Zhaotong-Qujing metallogenic belt, was found in northeastern Yunnan Province recently. The orebody is hosted in Late Cambrian Yuhucun Formation, occurring as stratabound, lense and veins. The mineral assemblage of the Maliping deposit is relatively simple. The main sulfide minerals are sphalerite and galena with minor pyrite. Gangue minerals include mainly dolomite, calcite, quartz and barite. LA-ICPMS spots and mapping analysis for the different sulfides from Maliping Pb-Zn deposit, and the distribution and existing forms of germanium, cadmium, indium and other trace elements were investigated. The results show that different sulfides are characterized by different contents of trace elements. Mn, Cu, Sn, Cd, In and Ge are mainly enriched in sphalerite, while galena from this deposit is enrichment of Ag, Sb and Se, and pyrite is characterized by enrichment of As, Co and Ni. Comparing with the content of dispersed elements in different sulfides, the results indicate that sphalerite is the primary carrier mineral of Ge, In and Cd. Cd, Ge, In, Mn, As, Sb and Ag occur as isomorphous substitution in the sphalerite, and Cu mostly exists in sphalerite as isomorphism but part of Cu occurs as micro-inclusions (chalcopyrite) in sphalerite. Considered the distinct positive relationship between Cu and Ge, the results imply that the substitution mechanism of Ge and Cu is possibly  $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Cu^{+}$ . Additionally, sphalerite from Maliping Pb-Zn deposit is characterized by enrichment of Cd, Ge and depleted in Mn, Fe, Co and Sn which coincides with the feature of MVT Pb-Zn deposit and differs from the sedimentary-exhalative deposit and magmatic-hydrothermal deposit. On account of the geological features, other geochemical researches and its ore-forming temperature belonging to low temperature, it is suggested that the Maliping deposit belongs to an MVT Pb-Zn deposit. Notably, we imply that ore-forming fluid extracted indium of magmatic and volcanoclastic rocks from the metamorphic basement, resulting in the enrichment of indium in sphalerite from the deposit.

**Key words** Maliping Pb-Zn deposit; Trace elements; Dispersed elements; LA-ICPMS; MVT Pb-Zn ore deposit

**摘要** 位于扬子板块西南缘的“川滇黔接壤铅锌矿集区”是我国西南大面积低温成矿域的重要组成部分,麻栗坪铅锌矿

\* 本文受国家重点研发计划(2017YFC0602502)、国家自然科学基金项目(41673056)、贵州省重点基金(黔科合基础[2017]1421)、国家自然科学基金重点基金项目(41430315)和国家“973”项目(2014CB440900)联合资助。

第一作者简介: 胡宇思,女,1993年生,博士生,矿床地球化学专业, E-mail: huyusi@mail.gyig.ac.cn

\*\* 通讯作者: 叶霖,男,1970年生,博士,研究员,从事矿床地球化学研究, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

床位于该矿集区昭通-曲靖成矿带中段,是近年来滇东北地区新发现的铅锌矿床。本文以麻栗坪铅锌矿不同硫化物为研究对象,通过 LA-ICPMS 原位点测试和元素 Mapping 分析,尝试揭示该矿床中 Ge、Cd 和 In 等微量元素在不同硫化物中分布规律与赋存状态。本次研究发现,麻栗坪矿床不同硫化物中富集的微量元素明显不同,闪锌矿主要富集 Mn、Cu、Sn、Cd、In 和 Ge,而方铅矿主要富集 Ag、Sb 和 Se,黄铁矿则富集 As、Co 和 Ni。闪锌矿是分散元素 Ge、In 和 Cd 的主要载体矿物,且 Cd、Ge、In、Mn、As、Sb 和 Ag 以类质同象形式赋存于闪锌矿中;而 Cu 则主要以类质同象形式存在,部分 Cu 以黄铜矿的显微包裹体形式赋存于闪锌矿中,其中以类质同象赋存于闪锌矿中 Cu 和 Ge 呈现明显的相关性,可能暗示其与 Zn 的置换方式为:  $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^+$ 。总体上,该矿床闪锌矿以富集 Cd、Ge,贫 Fe、Mn、Co、Sn 为特征,这些微量元素组成与典型 MVT 型矿床基本一致,明显有别于喷流沉积和岩浆热液型矿床,而与中低温条件下形成的闪锌矿微量元素组成相似。结合该矿床后生成矿特征明显等地质地球化学研究成果,我们认为该矿床应属于 MVT 型铅锌矿床。值得注意的是,该矿床闪锌矿相对富集 In,可能暗示其形成具有特殊性,这可能与其成矿流体在长距离运移过程中所流经地层有关,该类流体活化萃取了基底地层的中-酸性岩浆岩或火山碎屑岩中的 In,致使矿床中闪锌矿相对富集 In。

**关键词** 麻栗坪铅锌矿床;微量元素;分散元素;LA-ICPMS;MVT 铅锌矿床  
**中图法分类号** P595; P618.42; P618.43; P618.7

分散元素一般指在地壳中丰度很低的元素(一般为  $10^{-6} \sim 10^{-9}$ ,多为  $10^{-9}$ 级)(刘英俊等,1984),在自然界中主要呈分散状态分布于其他元素组成的矿物中,主要包括 Ga、Ge、Cd、In、Tl、Se、Te 和 Re 等(涂光焱和高振敏,2003)。这些元素在半导体、航空航天测控、核物理探测、光纤通讯、红外光学、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域都有广泛而重要的应用,是一种重要的战略资源。近年来其需求量远远超过产量,美国地质调查局将其划分为经济建设的和国防工业的“关键矿产”,因此,作为重要的战略性资源,许多国家将其进行严格控制、管理和战略储备。众所周知,MVT 型铅锌矿是世界铅、锌的主要来源之一(Leach *et al.*, 2001),这类矿床中常伴生具有经济价值的锗、镉、镓、铟等分散元素(Höll *et al.*, 2007)。位于川滇黔接壤铅锌矿集区是我国西南大面积低温成矿域的重要组成部分,也是我国重要的 Pb、Zn、Ag 及多种分散元素(Cd、Ge、In、Ga)生产基地(涂光焱和高振敏,2003; Hu and Zhou, 2012; Hu *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2015),多个矿床中均伴生锗等分散元素,如云南会泽铅锌矿床是我国重要锗资源基地,此外,四川大梁子、天宝山铅锌矿床、云南富乐铅锌矿以及贵州天桥和板板桥等铅锌矿(涂光焱和高振敏,2003; 顾雪祥等,2004; 张乾等,2005; 周家喜,2011; Yuan *et al.*, 2018)均伴生锗等分散元素。云南麻栗坪铅锌矿床是在川滇黔接壤地区近年新发现的铅锌矿床,但与赋存于同一层位的赤普、金沙厂、茂租等铅锌矿床相比,麻栗坪铅锌矿的研究程度相对较低,其中分散元素的分布和赋存形式尚是空白,仅少数学者根据野外地质特征以及少量的地球化学提出不同的矿床成因类型,其中包括:(1)海底火山热液喷流沉积-后期热液叠加富集改造成因(沈良等,2014);(2)热卤水沉积-改造型成因,由二叠纪峨眉山幔柱活动导致玄武岩大量喷溢,热动力驱动古地热场形成热水循环,使矿床产生叠加改造富集(贺胜辉等,2014);(3)MVT 型铅锌矿(罗开等,2017)。事实上,各种观点仍然缺少实际地球化学依据和同位素精确定年的支持,该矿床成矿作用的认识依然不清,制约了矿区及

外围地质勘探的深入。

闪锌矿作为铅锌矿最为主要的矿石矿物之一,常常含有多种分散元素 Cd、Ga、Ge 和 In(Moskalyk, 2003; Alfantazi and Moskalyk, 2003; Höll *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011),其中某些元素为研究成矿流体的物理化学条件提供制约(Helgeson, 1969; Craig and Scott, 1974; Barton and Skinner, 1979; Fernández *et al.*, 2000),不仅可以提供可靠成矿温度数据(Oftedal, 1941; Warren and Thompson, 1945; Möller, 1987; Frenzel *et al.*, 2016),而且能指示矿床成因,可用于矿床成因类型判别(Zhang, 1987; di Benedetto *et al.*, 2005; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012, 2016; Yuan *et al.*, 2018)。过去,由于分析测试仪器所限,只能通过单矿物挑选测试获得,无法保障样品纯度。若硫化物(闪锌矿、方铅矿、黄铁矿)中含有显微包裹体,对其微量元素的含量(常低于  $100 \times 10^{-6}$ )影响较大,所获得的结果往往很难反映硫化物真实的微量元素组成。近年来,随着 LA-ICP-MS 等高精度测试仪器的出现,原位测试硫化物微量元素成为可能,这是目前研究不同类型矿床中硫化物微量元素组成差异的最有效的方法(Cook *et al.*, 2009, 2011; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012, 2016; Belissont *et al.*, 2014)。本文通过 LA-ICP-MS 对麻栗坪铅锌矿床中黄铁矿、闪锌矿和方铅矿中分散元素进行较系统研究,以查明不同硫化物中锗、镉和铟等微量元素的分布特征,采用 Mapping 分析结合 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图以揭示闪锌矿中这些元素赋存状态,并结合矿床地质特征,探讨矿床成因类型,为认识该矿床成矿作用提供地球化学依据。

## 1 矿区及矿床地质特征

### 1.1 区域地质

川滇黔接壤铅锌矿集区大地构造位于扬子地台西南缘,其北侧与秦岭褶皱带、松潘-甘孜褶皱带以及四川盆地相接,南西侧临近三江造山带,南东紧靠华南褶皱带和右江盆地

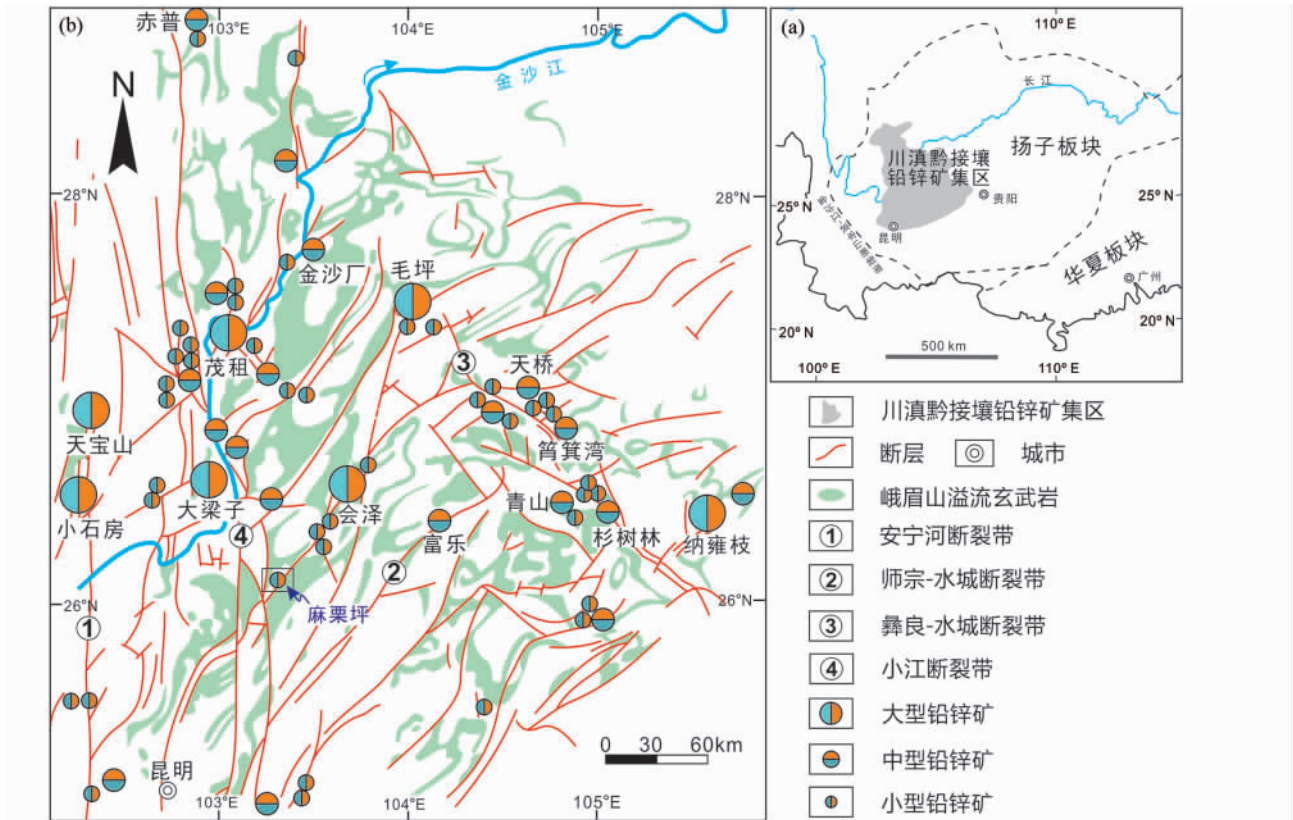


图1 中国南方地质简图及川滇黔接壤矿集区大地构造位置(a, 据 Ye *et al.*, 2011 修改) 和川滇黔铅锌矿集区铅锌矿床分布图(b, 据柳贺昌和林文达, 1999 修改)

Fig.1 Geological sketch map of southern China showing the location and tectonic setting of the Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) provinces Pb-Zn metallogenic province (a, modified after Ye *et al.*, 2011) and mineral deposits distribution and regional structure of the SYG provinces (b, modified after Liu and Lin, 1999)

(柳贺昌和林文达, 1999) (图1a)。自太古代以来,川滇黔地区经历了多期的构造演化: 太古代-中元古代形成了以中-低变质岩为主的结晶基底和褶皱基底(Sun *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2010); 震旦纪-中二叠世转变为被动大陆边缘沉积; 晚二叠世至早三叠世, 陆内裂谷阶段, 峨眉山地幔柱沿区内的深大断裂喷发(约260Ma, Zhou *et al.*, 2002; 何承真等, 2016), 形成了峨眉山大火成岩省; 中晚三叠世, 区内发生强烈的印支期造山运动, 在川滇黔地区周缘形成了一系列的前陆盆地和造山带; 侏罗纪-白垩纪, 陆内构造进一步演化阶段, 古近纪-第四纪, 现代地质地貌构造基本定型(张志斌等, 2006; 金中国, 2006)。

该地区具有基底和盖层双结构特征(金中国, 2006), 其基底主要由太古宇-古元古界的中深变质杂岩、中元古界的变质细碎屑岩夹变质火山沉积岩和新元古界浅变质碎屑岩和碳酸盐岩组成。盖层出露的沉积岩地层较为齐全, 自震旦系至第四系(除白垩系、第三系缺失外)均有分布(Yan *et al.*, 2003), 其中震旦系-奥陶系、石炭系、二叠系和三叠系地层沉积厚度大且分布广。

区内断裂构造极为发育, 以NS向为主, 形成左列式“多

字型”构造, 主要构造包括安宁河断裂带、小江断裂带、昭通-曲靖隐伏断裂带和垭都-紫云断裂带及NE向次级断裂(图1b)(柳贺昌和林文达, 1999; 张志斌等, 2006)。这些深入基底、多期活动的深大断裂带不仅控制着区内岩相分布, 特别是赋矿的碳酸盐岩地层的分布, 同时还可能为重要的导矿通道。逆冲-褶皱构造系统则是众多铅锌矿床的控矿、容矿构造(Zhang *et al.*, 2015)。

川滇黔地区已发现的铅锌矿床(点)400余处, 这些矿床绝大多数分布于上三叠统-震旦系碳酸盐岩中, 主要赋矿层位为下二叠统-震旦系白云岩地层, 矿体明显受控于断裂构造, 具有成矿温度低(90~240℃), 中-高盐度(4.2%~16% NaCl<sub>eq</sub>), 成矿明显晚于围岩等特征(张长青, 2005; 刘英超等, 2008; Hu and Zhou, 2012; Zhang *et al.*, 2015)。近年来, 众多学者通过闪锌矿 Rb-Sr、白云石、萤石 Sm-Nd 等测年方法获得以会泽、金沙厂、大梁子为代表一些 MVT 铅锌矿床的成矿时代, 基本确定了川滇黔接壤地区铅锌矿床的成矿主体年龄为226~191Ma, 与印支期造山作用引发大规模的流体迁移有关(韩润生等, 2012; 吴越, 2013)。

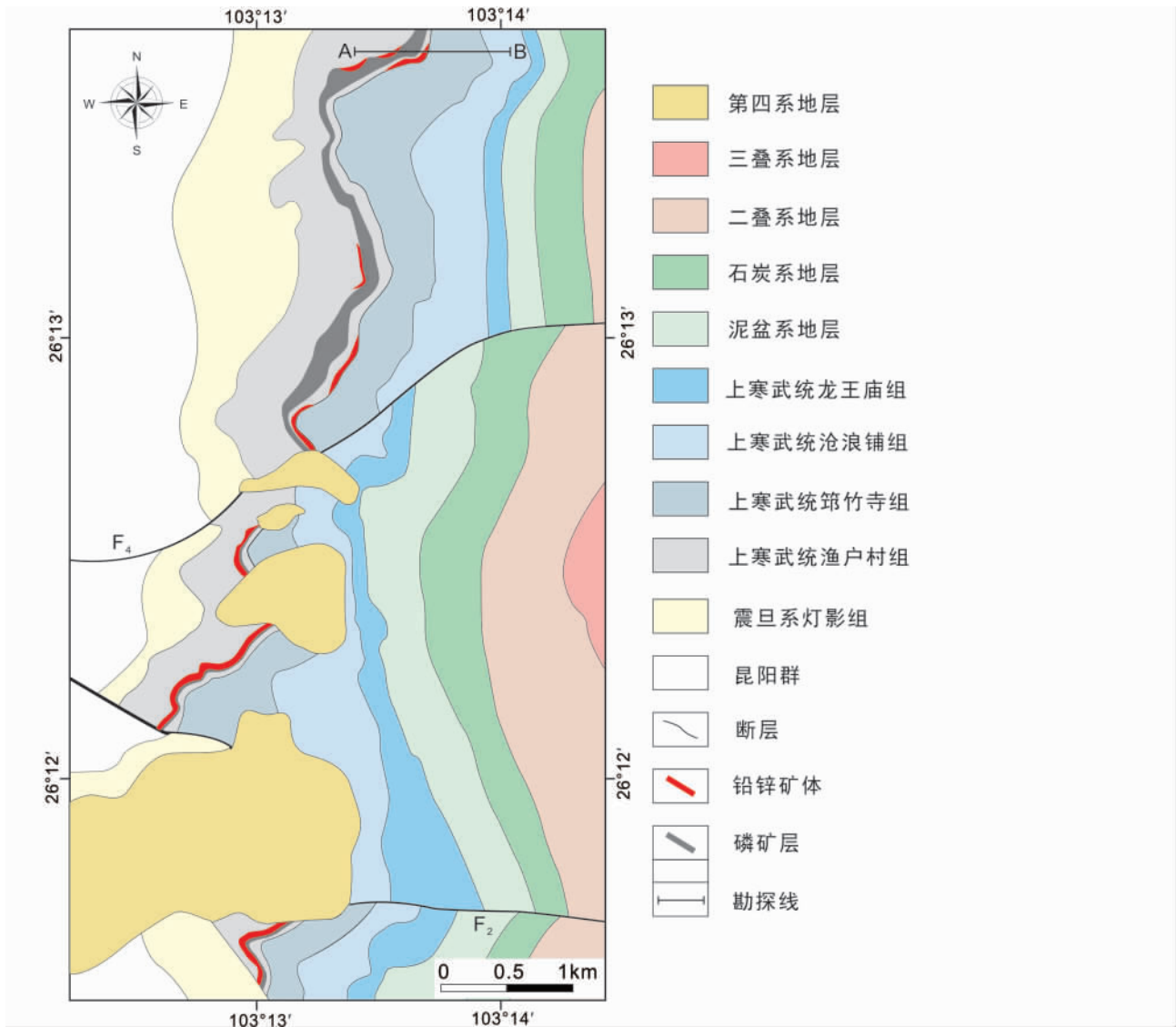


图2 麻栗坪矿区地质简图(据贺胜辉等, 2014 修改)

Fig. 2 Geological map of the Maliping Pb-Zn deposit (modified after He *et al.*, 2014)

## 1.2 矿区地质

麻栗坪铅锌矿床位于扬子板块西南缘, 康滇古陆小江断裂带附近, 区内出露地层由老到新依次为: 元古宙昆阳群、震旦系灯影组、寒武系以及泥盆系至三叠系地层(图2)。其中下寒武统地层出露面积最大, 包括渔户村组(白云岩夹粉砂岩、泥岩)、筲竹寺组(泥质页岩, 炭泥质粉砂岩)和沧浪铺组(灰色细-中粒石英砂岩和龙王庙组深灰色厚层状粉至细晶白云岩, 泥质粉晶白云岩)。其中, 下寒武统渔户村组为该铅锌矿床的最主要赋矿层位, 该组地层可分为以下四段: 第一段, 上部为紫红色页岩、浅灰色薄层状粉晶白云岩, 下部为深灰色中层状细晶白云岩; 第二段, 上部为灰色中-厚层状粉晶白云岩、硅质碎裂白云岩, 赋存下层铅锌矿, 浅灰色中-厚层条带状硅质细晶白云岩, 中部为深灰、灰黑色薄至厚层状

炭质粉晶白云岩夹薄-厚层状钙质粉砂岩, 下部为深灰色中-厚层状炭质钙质粉晶粉屑灰质白云岩, 微含磷, 浅灰-深灰色中-厚层状白云岩, 灰质白云岩夹灰黑色薄-厚层状白云质灰岩及粉砂岩; 第三段, 上部为粉砂岩、泥岩及白云岩, 含磷, 为麻栗坪磷矿的主要含磷矿层, 下部含炭泥质、硅质白云岩与钙泥质粉砂岩、页岩互层; 第四段, 层状泥质粉晶白云岩, 下部为浅灰、深灰色薄-中层状粉-细晶白云岩, 部分白云岩中含炭及至泥质, 赋存上层铅锌矿。

矿区主要发育北西向、近南北向断裂, 近东西向断裂错断北西向断裂。矿体即赋存于上、下含矿层的顶部及旁侧羽状裂隙中, 沿层产出, 少量呈脉状穿层产出(图3), 矿体明显受岩相和 NE、NS 向断裂双重控制, 赋矿部位多为走向逆断层附近的次级断裂、层间滑动面和牵引褶皱的轴部。

目前已有的探矿工程揭露, 麻栗坪矿床 Pb + Zn 储量超

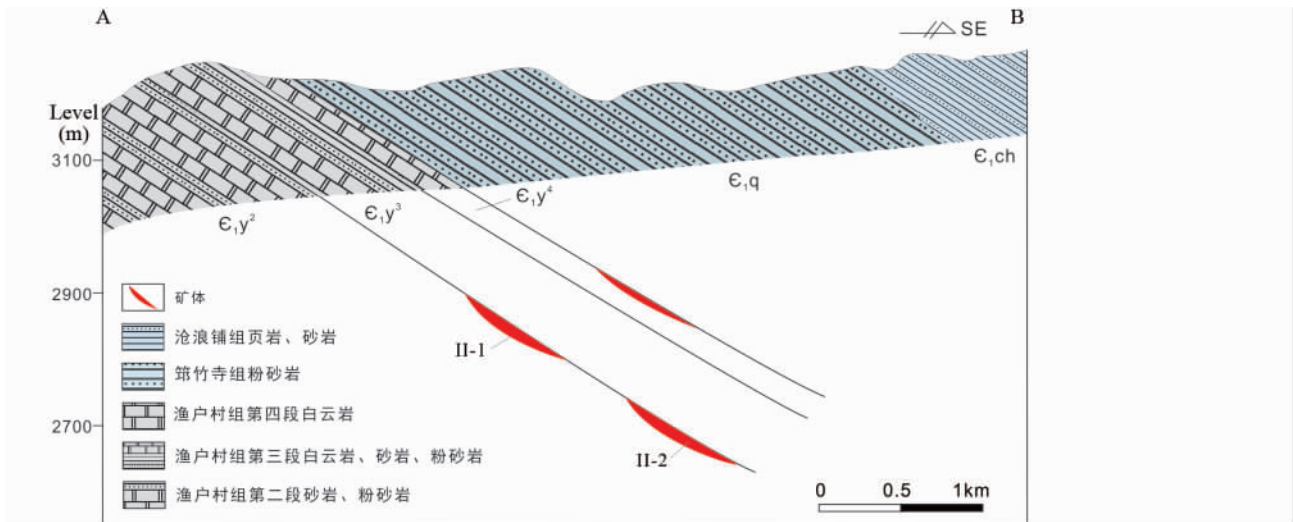


图3 麻栗坪铅锌矿剖面图(据罗开等, 2017 修改)

Fig. 3 Geological section map of the Maliping Pb-Zn deposit (modified after Luo *et al.*, 2017)

过 2.0Mt, 平均锌品位 9.38%, 铅品位 4.18%。目前, 矿区共圈定 8 个铅锌矿(化)体, 其中下含矿层中圈出 3 个矿化体(II-4、II-5、II-7 号矿化体), 4 个矿体(II-1、II-2、II-3、II-6 号矿体), 其中 3 个矿化体和 1 个矿体(II-6 号矿体)为地表氧化矿(化)体。地表氧化矿体规模小, 品位低。深部隐伏硫化盲矿体以 II-1 号矿体和 II-3 号矿体规模最大, 分别占全区探获 Pb + Zn 总资源量 97.33% 和 2.67%。II-1 号矿体位于上观音岩村附近的地下深部。下含矿层为原生硫化矿, 矿体呈层状、似层状, 总体倾向东偏南, 倾角约 25°。II-3 号矿体属下含矿层, 呈扁平透镜状, 其倾斜延深未完全控制, 倾向东偏南, 倾角 23°~26°, 较 II-1 号矿体有较为明显的铅升高锌降低现象。

矿床中矿石矿物组成简单, 金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿, 次为黄铁矿, 次生矿物有菱锌矿、白铅矿、铅钒、褐铁矿、异极矿等; 脉石矿物以白云石为主, 次为方解石、石英及重晶石等。矿石构造以块状(图 4a-c)、浸染状(图 4d)为主, 次为条带状(图 4e)、斑杂状(图 4f)和细脉状。矿石结构主要为交代结构(图 4g, h)、包含结构(图 4h)、粒状结构(图 4d, f, h, i)和“黄铜矿病毒”结构(图 4i)。其中黄铁矿呈自形被闪锌矿包裹(图 4h), 被闪锌矿和方铅矿交代(图 4g, h), 表明黄铁矿为最早期形成的硫化物。闪锌矿是该矿床最主要的硫化物, 多呈半自形粒状(图 4d), 颜色以棕色为主, 与石英呈脉状产出(图 4b, c), 或白云石共生呈星点状产出(图 4d)。部分闪锌矿包裹早期形成的黄铁矿或被方铅矿交代(图 4h), 少量闪锌矿与黄铜矿共生(图 4i), 其中黄铜矿呈乳滴状产于闪锌矿中, 形成闪锌矿的黄铜矿的“病毒”结构。方铅矿多呈他形, 沿闪锌矿边缘交代, 形成不规则的接触界限(图 4h), 表明其形成稍晚于闪锌矿。由上可见, 本矿床主要硫化物生成顺序为: 黄铁矿→闪锌矿(黄铜矿)→方铅矿。

矿区常见的蚀变以硅化、退色蚀变及重结晶作用为主,

次为黄铁矿化、重晶石化和碳酸盐化, 其中硅化、黄铁矿化与铅锌矿化关系最为密切, 硅化主要分布于张性断层内, 在渔户村第二岩性段地层中普遍发育, 而黄铁矿化主要分布于渔户村第四岩性段的硅质细晶白云岩中, 呈星散状、团块状(可达 50cm)的黄铁矿, 多氧化成褐铁矿。

## 2 分析方法

本研究采用 LA-ICPMS 对矿床中闪锌矿、方铅矿和黄铁矿进行了相关微量元素和 Mapping 分析, 相关分析在澳大利亚塔斯马尼亚大学 CODES 完成, 仪器型号为 Agilent 7700X Quadrupole ICPMS, 测试所用束斑直径为 30 $\mu$ m, 共完成该矿床 2 个分层(2638m 和 2568m 标高) 7 件样品(包括闪锌矿 7 个、黄铁矿 3 个和/或方铅矿 3 个) 共计 108 个测点, 平均每件样品闪锌矿和方铅矿各 8 个点, 黄铁矿 14 个点, 所有样品均属于 2 号矿体。测试元素包括:  $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{118}\text{Sn}$  和  $^{121}\text{Sb}$ , 每个测点分析时间为 90 秒, 所用标样采用 STDGL2b-2, 该标样适合于不同类型硫化物定量分析测试(参见 Danyushevsky *et al.*, 2011)。闪锌矿分析结果通过以下分析结果校正因子校正: Mn 1.46、Fe 1.49、Co 1.51、Ni 1.59、Cu 1.53、As 1.36、Se 1.85、Ag 1.40、Cd 1.50、In 1.45、Sn 1.6、Sb 1.17, 所得结果分析误差 <5%。详细分析流程参见 Cook *et al.* (2009)、Ye *et al.* (2011) 和叶霖等(2016), 而方铅矿和黄铁矿无需校正, 其分析流程参见 George *et al.* (2015)。

## 3 分析结果

### 3.1 闪锌矿

麻栗坪矿床中闪锌矿以深棕色和浅棕色为主, 本次研究

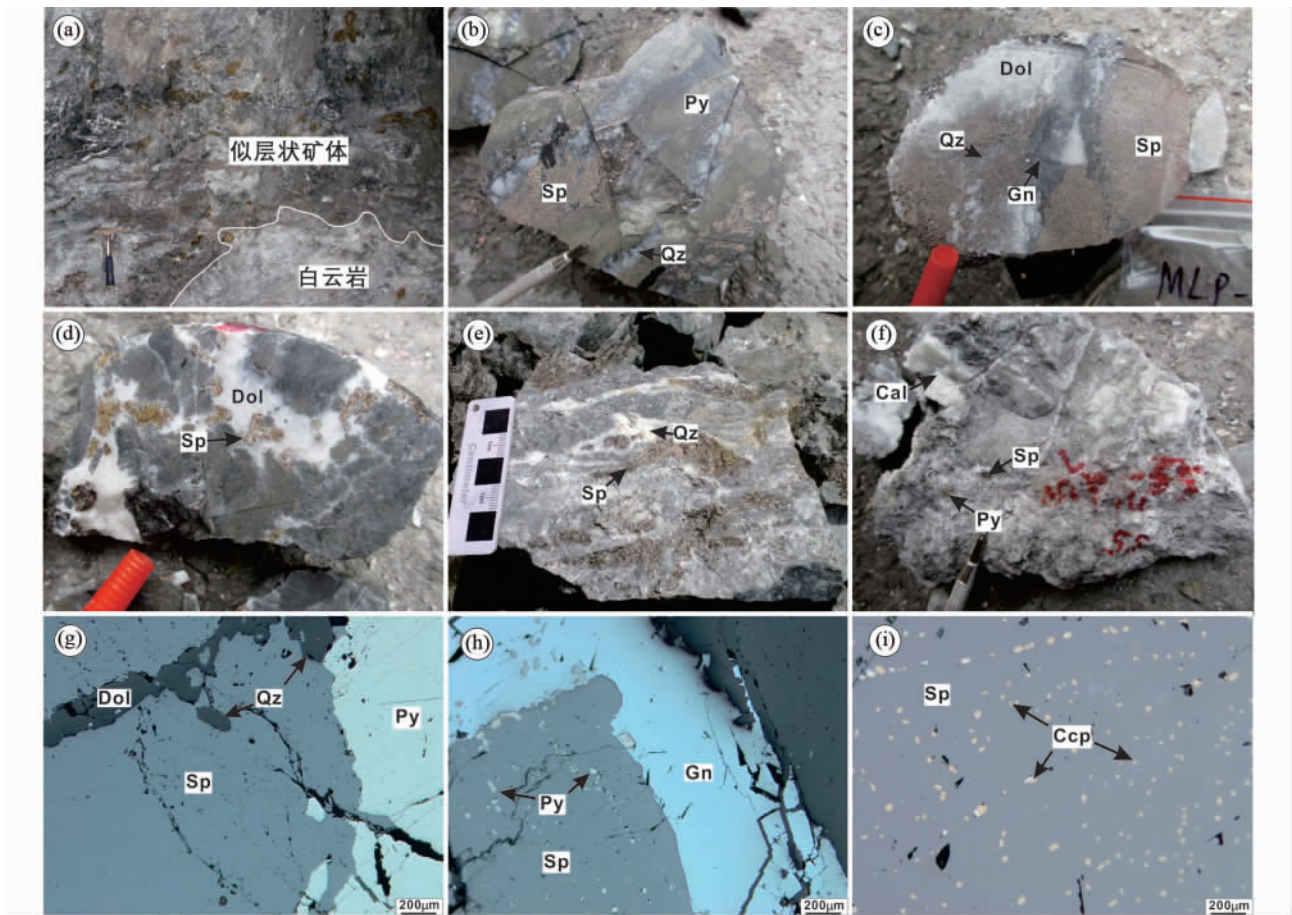


图4 麻栗坪铅锌矿产出特征( a-f) 及矿相照片( g-i)

(a) 似层状铅锌矿体, 与围岩有明显的接触界限; (b) 块状黄铁矿和闪锌矿矿石被石英脉切穿; (c) 块状闪锌矿矿石, 边部可见细粒方铅矿; (d) 浸染状闪锌矿和白云石充填与白云岩裂隙中; (e) 条带状闪锌矿充填于白云岩中; (f) 白云石中见稀疏浸染状黄铁矿和闪锌矿颗粒; (g) 包裹自形石英的闪锌矿交代黄铁矿, 白云石充填在闪锌矿的裂隙; (h) 闪锌矿包裹黄铁矿, 同时方铅矿交代闪锌矿, 形成不规则边缘; (i) 闪锌矿中黄铜矿“病毒”结构. 矿物缩写: Sp-闪锌矿; Py-黄铁矿; Gn-方铅矿; Ccp-黄铜矿; Cal-方解石; Dol-白云石; Qz-石英

Fig. 4 Photos ( a-f) and micrographs ( g-i) of Pb-Zn mineralization from the Maliping Pb-Zn ore deposit

分析了 2568m 和 2638m 两个不同海拔的 7 个闪锌矿样品, 共计 43 个测点( 统计值见表 1、详细数据见电子版附表 1), LA-ICPMS 研究表明不同标高的闪锌矿具有不同微量元素组成, 具体有以下特征。

(1) Fe 含量相对较高但变化范围较大, 但其含量远未达到铁闪锌矿标准(  $Fe > 10\%$  )。Fe 含量为介于  $407 \times 10^{-6} \sim 145451 \times 10^{-6}$  ( 均值  $6443 \times 10^{-6}$ ,  $n = 43$  )。

(2) 富集 Cu 和 Cd。Cd 含量相对稳定, 从深部向上具有明显的升高趋势( 图 5a, b),  $1511 \times 10^{-6} \sim 2748 \times 10^{-6}$  ( 均值  $2358 \times 10^{-6}$ ,  $n = 22$  )  $\rightarrow 1859 \times 10^{-6} \sim 4288 \times 10^{-6}$  ( 均值  $3096 \times 10^{-6}$ ,  $n = 21$  ); 而 Cu 含量变化范围较大, 但从深部到浅部没有明显变化规律。值得注意的是, 样品 MLP14-75 中 Cu 含量高达  $12182 \times 10^{-6}$ , 时间分辨率深度剖面图( 图 6a) 显示, 该样品中 Cu 出现明显异常峰, 且与 Fe 含量变化耦合, 应为黄铜矿显微包裹体所致。

(3) 相对富集 Mn、In、Ge 和 Sb。其中, Mn 元素含量从深

部向上具有明显的升高趋势( 图 6b, c),  $4.32 \times 10^{-6} \sim 134 \times 10^{-6}$  ( 均值  $65.1 \times 10^{-6}$ ,  $n = 22$  )  $\rightarrow 5.11 \times 10^{-6} \sim 882 \times 10^{-6}$  ( 均值  $354 \times 10^{-6}$ ,  $n = 21$  ), 而 In、Ge 和 Sb 元素含量变化范围较大且与深度没有明显关系, 变化范围分别是  $0.01 \times 10^{-6} \sim 342 \times 10^{-6}$  ( 均值  $81.5 \times 10^{-6}$ ,  $n = 41$  ),  $0.35 \times 10^{-6} \sim 231 \times 10^{-6}$  ( 均值  $25.6 \times 10^{-6}$ ,  $n = 42$  ),  $0.07 \times 10^{-6} \sim 746 \times 10^{-6}$  ( 均值  $90.7 \times 10^{-6}$ ,  $n = 42$  )。

(4) As、Sn 和 Ag 含量较低, 变化范围分别为  $1.16 \times 10^{-6} \sim 46.1 \times 10^{-6}$  ( 均值  $9.02 \times 10^{-6}$ ,  $n = 30$  ),  $0.08 \times 10^{-6} \sim 92.6 \times 10^{-6}$  ( 均值  $10.6 \times 10^{-6}$ ,  $n = 40$  ) 和  $1.34 \times 10^{-6} \sim 76.2 \times 10^{-6}$  ( 均值  $11.9 \times 10^{-6}$ ,  $n = 43$  )。

(5) Co、Ni 和 Se 含量低, 其含量均低于  $5 \times 10^{-6}$ 。

### 3.2 方铅矿

本矿床方铅矿形成晚于闪锌矿, 多呈他形沿闪锌矿边缘或裂隙生长。3 个方铅矿样品 24 个测点 LA-ICPMS 分析结果

表1 麻栗坪铅锌矿中硫化物微量元素组成( $\times 10^{-6}$ )Table 1 Trace elements in sulfide minerals from the Maliping Pb-Zn deposit ( $\times 10^{-6}$ )

矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
MLP14-3 2638m 中段														
闪锌矿 (n=7)	最大值	549	1371	2.02	0.23	584	19.4	15.8	4.42	50.4	3345	246	92.6	397
	最小值	5.11	407	0.27	<LOD	81.5	0.36	<LOD	<LOD	1.39	3058	19	7.95	0.19
	均值	3939	918	0.85	-	371	9.57	-	-	13.3	3183	102	37.8	115
	S. D.	203	293	0.55	-	208	8.40	-	-	16.4	98.6	69.4	28.8	139
黄铁矿 (n=14)	最大值	320	-	25.9	200	4940	61.8	2485	2.20	512	19.2	0.35	20.1	688
	最小值	0.61	-	<LOD	1.68	224	1.61	<LOD	<LOD	0.90	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	均值	73.1	-	-	46.5	1402	11.7	-	-	91.2	-	-	-	-
	S. D.	98.2	-	-	48.9	1459	15.3	-	-	129.1	-	-	-	-
MLP14-4 2638m 中段														
闪锌矿 (n=4)	最大值	533	1868	0.17	0.10	981	80.1	9.39	2.92	76.2	3152	130	44.5	746
	最小值	484	865	<LOD	<LOD	197	4.38	1.65	<LOD	3.67	3027	75.8	1.06	22.1
	均值	516	1186	-	-	498	27.6	5.34	-	26.9	3086	113	15.1	256
	S. D.	19.3	398	-	-	297	30.5	2.80	-	28.9	50.2	21.9	17.3	286
方铅矿 (n=8)	最大值	-	-	-	0.08	0.58	0.19	-	113.36	418	35.6	0.09	4.59	479
	最小值	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.17	<LOD	-	97.5	174	17.2	0.02	0.79	190
	均值	-	-	-	-	0.3	-	-	103.19	325	27.5	0.05	3.02	369
	S. D.	-	-	-	-	0.13	-	-	4.67	82.3	5.88	0.03	1.05	94.4
MLP14-6 2638m 中段														
闪锌矿 (n=4)	最大值	882	2935	4.71	0.54	331	30.1	19.5	2.35	34.4	3444	215	9.02	198
	最小值	366	852	1.25	<LOD	13.3	0.94	1.28	<LOD	2.83	3250	11.8	0.17	8.59
	均值	631	2140	2.55	-	185	12.3	7.54	-	13.1	3350	106	2.49	75.5
	S. D.	187	793	1.37	-	135	11.7	7.05	-	12.5	68.6	77.8	3.77	72.6
黄铁矿 (n=14)	最大值	9.12	-	23.5	254	66.3	2.9	89.9	26.3	2.36	-	-	0.08	4.81
	最小值	<LOD	-	<LOD	0.19	1.73	1.18	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	均值	-	-	-	47.1	13.8	1.74	-	-	-	-	-	-	-
	S. D.	-	-	-	65.2	15.9	0.45	-	-	-	-	-	-	-
MLP14-15 2638m 中段														
闪锌矿 (n=6)	最大值	19.2	145451	14.8	-	291	28.1	1.83	-	2.70	4288	110	19.3	21.2
	最小值	9.45	2110	0.99	<LOD	1.62	<0.32	1.16	<LOD	1.34	1860	<LOD	<LOD	0.08
	均值	14.5	31212	9.13	-	119	-	1.50	-	1.96	2831	33.6	4.92	8.25
	S. D.	4.39	56144	5.38	-	124	-	0.80	-	0.45	860	46.1	7.48	7.76
方铅矿 (n=8)	最大值	-	-	-	0.02	3.31	0.20	0.29	93.8	568	25.8	0.04	0.50	742
	最小值	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.33	<LOD	<LOD	3.15	487	19.1	0.01	0.20	581
	均值	-	-	-	-	2.17	-	-	57.1	536	22.4	0.02	0.32	677.6
	S. D.	-	-	-	-	0.7	-	-	28.6	26.3	2.82	0.01	0.09	53.7
MLP14-52 2568m 中段														
闪锌矿 (n=6)	最大值	68.8	1099	2.58	0.13	644	117	19.1	3.04	20.9	2662	9.02	0.38	149
	最小值	4.32	520	0.70	<LOD	4.04	0.56	1.20	<LOD	1.61	1511	<LOD	0.10	1.38
	均值	23.7	769	1.69	-	254	45.9	10.0	-	8.08	1992	-	0.18	62.8
	S. D.	21.3	193	0.67	-	213	37.2	6.74	-	6.55	355	-	0.10	48.7
黄铁矿 (n=13)	最大值	57.5	-	0.12	81.7	18.4	1.90	192	5.97	3.21	1.08	-	0.08	10.4
	最小值	<LOD	-	11.4	0.59	2.44	1.15	<LOD	<1.82	0.06	<LOD	<LOD	<0.04	0.25
	均值	7.19	-	2.10	20.3	8.14	1.49	47.2	3.81	0.55	-	-	0.07	4.41
	S. D.	15.5	-	3.32	25.2	4.52	0.22	53.9	2.20	0.89	-	-	0.03	3.35

续表 1

Continued Table 1

矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
MLP14-54 2568m 中段													
最大值	134	3429	2.47	0.47	846	52.8	46.1	5.04	61.6	2748	342	32.1	497
闪锌矿 (n=8)	最小值	62.4	1132	0.86	<LOD	70.3	0.91	<LOD	<LOD	1.69	2617	31.3	0.13
	均值	107	1824	1.43	-	364	22.9	-	-	17.0	2668	143	6.69
	S. D.	25	809	0.46	-	260	17.3	-	-	19.9	39.8	83.6	10.4
最大值	-	-	<LOD	0.05	0.41	0.23	0.38	31.6	401	27.0	0.14	3.98	472
方铅矿 (n=8)	最小值	<LOD	<LOD	-	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	23.1	270	19.4	0.07	2.05
	均值	-	-	-	-	-	-	-	29.6	334	24.4	0.10	3.13
	S. D.	-	-	-	-	-	-	-	2.62	39.1	2.35	0.03	43.0
MLP14-75 2568m 中段													
最大值	69.4	10999	9.14	0.39	12183	231	25.6	4.57	24.3	2502	89.1	4.65	228
闪锌矿 (n=8)	最小值	24.7	3157	1.19	<LOD	3709	0.69	<LOD	<LOD	3.63	2217	11.8	<LOD
	均值	54.3	6354	6.57	-	7216	40.2	-	-	7.48	2322	38.8	-
	S. D.	15.6	2213	2.70	-	2361	74.3	-	-	6.53	89.2	26.5	-

注: <LOD 为低于检测限

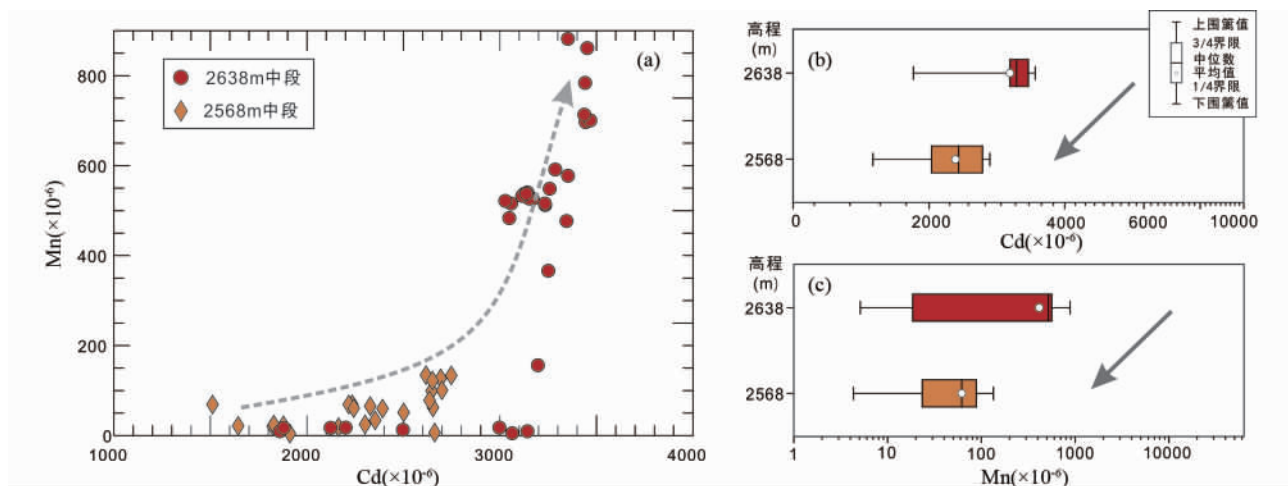


图 5 麻栗坪铅锌矿闪锌矿 Cd-Mn 关系图 (a) 及不同高程中 Cd (b) 和 Mn (c) 含量图

Fig. 5 The Cd-Mn diagram (a), different levels of Cd (b) and Mn (c) of sphalerite from the Maliping ore deposit

(表 1、附表 1) 表明其微量元素组成具有以下特征:

(1) 相对富集 Ag、Sb 和 Se, 变化范围分别为  $174 \times 10^{-6} \sim 568 \times 10^{-6}$ 、 $190 \times 10^{-6} \sim 742 \times 10^{-6}$  和  $3.15 \times 10^{-6} \sim 113 \times 10^{-6}$  (均值分别为  $398 \times 10^{-6}$ 、 $480 \times 10^{-6}$  和  $63.3 \times 10^{-6}$ ,  $n = 24$ ), 且其中 Sb 和 Ag 两者具有较好的相关性(相关系数  $R^2 = 0.99$ )。

(2) Cu、Sn 和 Cd 含量较低, 变化范围分别为  $0.11 \times 10^{-6} \sim 3.31 \times 10^{-6}$  (均值  $1.04 \times 10^{-6}$ ,  $n = 20$ )、 $0.20 \times 10^{-6} \sim 4.59 \times 10^{-6}$  (均值  $2.16 \times 10^{-6}$ ,  $n = 20$ ) 和  $17.2 \times 10^{-6} \sim 35.6 \times 10^{-6}$  (均值  $24.7 \times 10^{-6}$ ,  $n = 24$ )。

(3) Ge 和 In 含量极低且相对均一, 分别为  $0.14 \times 10^{-6} \sim 0.23 \times 10^{-6}$  (均值  $0.18 \times 10^{-6}$ ,  $n = 15$ )、 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.14$

$\times 10^{-6}$  (均值  $0.06 \times 10^{-6}$ ,  $n = 24$ )。

(4) 仅 4 个测点可检测到 As 和 Ni, 变化范围分别为  $0.29 \times 10^{-6} \sim 0.38 \times 10^{-6}$  (均值  $0.32 \times 10^{-6}$ ,  $n = 4$ ) 和  $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$  (均值  $0.05 \times 10^{-6}$ ,  $n = 4$ )。

### 3.3 黄铁矿

本矿床中黄铁矿形成早于闪锌矿, 多呈自形被闪锌矿、方铅矿交代, 本次研究共 3 个黄铁矿样品, 共测 41 个点(表 1、附表 1), LA-ICPMS 分析结果表明其微量元素组成具有以下特征:

(1) As 和 Cu 含量较高, 但变化范围较大, 分别为  $1.00 \times 10^{-6} \sim 2485 \times 10^{-6}$  (均值  $231 \times 10^{-6}$ ,  $n = 34$ )、 $1.73 \times 10^{-6} \sim$



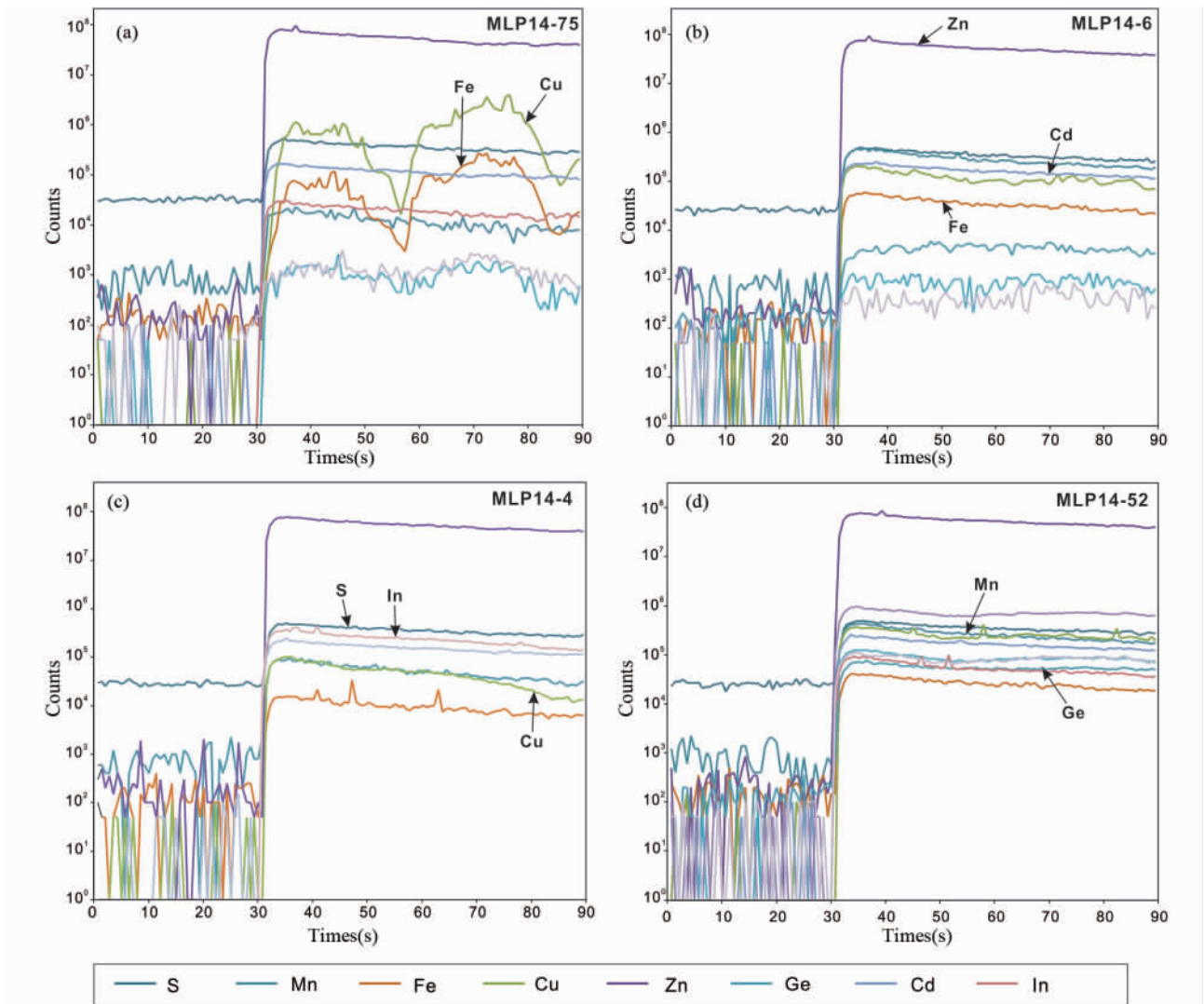


图6 闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图

Fig. 6 Representative time-resolved depth profiles for sphalerite by LA-ICPMS

$4940 \times 10^{-6}$  (均值  $486 \times 10^{-6}$ ,  $n = 41$ )。样品 MLP14-3, Cu 含量异常高 ( $4940 \times 10^{-6}$ ), 其原因可能为含有黄铜矿显微包裹体, 其他测点的 Cu 含量主要集中在  $1.73 \times 10^{-6} \sim 66.3 \times 10^{-6}$  之间。

(2) Sb、Ag、Mn 和 Ni 含量相对较高, 变化范围分别为  $0.17 \times 10^{-6} \sim 688 \times 10^{-6}$  (均值  $51.0$ ,  $n = 39$ ),  $0.03 \times 10^{-6} \sim 512 \times 10^{-6}$  (均值  $33.9 \times 10^{-6}$ ,  $n = 38$ ),  $0.61 \times 10^{-6} \sim 320 \times 10^{-6}$  (均值  $31.2 \times 10^{-6}$ ,  $n = 36$ ),  $0.19 \times 10^{-6} \sim 254 \times 10^{-6}$  (均值  $31.2 \times 10^{-6}$ ,  $n = 36$ )。

(3) Co、Ge 和 Cd 含量较低, 其含量变化范围分别为  $0.03 \times 10^{-6} \sim 25.9 \times 10^{-6}$  (均值  $4.42 \times 10^{-6}$ ,  $n = 39$ ),  $1.15 \times 10^{-6} \sim 61.8 \times 10^{-6}$  之间 (均值  $5.08 \times 10^{-6}$ ,  $n = 41$ ) 和  $1.04 \times 10^{-6} \sim 19.2 \times 10^{-6}$  (均值  $4.07 \times 10^{-6}$ ,  $n = 9$ )。

(4) In、Sn 和 Se 含量极低, 变化范围为  $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$  (均值  $0.09 \times 10^{-6}$ ,  $n = 11$ ),  $0.04 \times 10^{-6} \sim 20.1 \times$

$10^{-6}$  (均值  $1.52 \times 10^{-6}$ ,  $n = 18$ ) 和  $1.32 \times 10^{-6} \sim 26.3 \times 10^{-6}$  (均值  $4.75 \times 10^{-6}$ ,  $n = 23$ )。

## 4 讨论

### 4.1 不同硫化物中 Ge、Cd 和 In 等微量元素分布特征

已有的研究表明, 闪锌矿、方铅矿和黄铁矿等硫化物中常含有多种微量元素, 包括 Mn、Ge、Cd、Ni、Co 和 In 等 (Höll *et al.*, 2007; Large *et al.*, 2007; Cook *et al.*, 2009; George *et al.*, 2015), 不同硫化物中微量元素的分配富集规律的研究较少, 分散元素 Ge、In 和 Cd 在不同硫化物中的分配更是鲜有报道。本次研究麻栗坪铅锌矿中闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中分散元素 (Ge、Cd 和 In) 组成发现: (1) Ge 主要赋存于闪锌矿中, 黄铁矿和方铅矿中 Ge 的含量分别低 1 个和 2 个数量级 (图 7), 虽然闪锌矿为主要含 Ge 矿物, 但是其 Ge 变化范

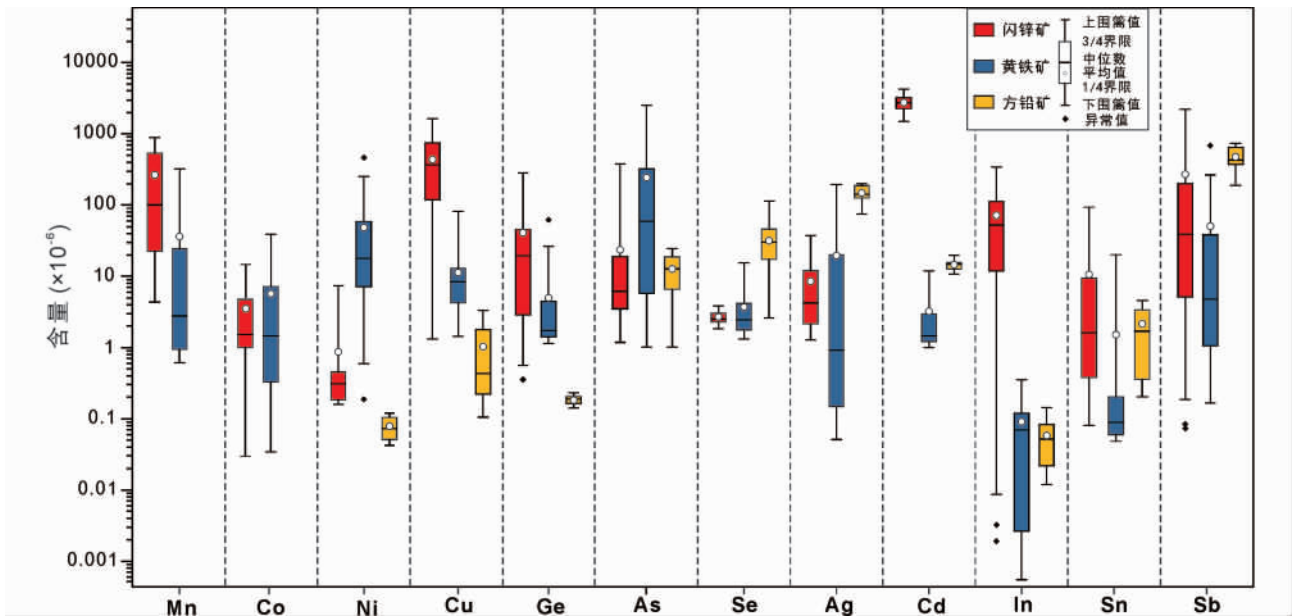


图7 麻栗坪铅锌矿中闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中微量元素组成

Fig. 7 Box and whisker plots showing trace elements of sphalerite, galena and pyrite from the Maliping Pb-Zn deposit

围较大,从 $<1 \times 10^{-6}$ 到 $200 \times 10^{-6}$ 不等,可见 Ge 在闪锌矿中分布并不均匀,总体而言,不同硫化物符合  $Ge_{\text{闪锌矿}} > Ge_{\text{黄铁矿}} > Ge_{\text{方铅矿}}$  的变化规律; (2) Cd 主要赋存于闪锌矿,其 Cd 含量较高( $>2500 \times 10^{-6}$ ),方铅矿中 Cd 含量次之,变化范围为 $17.2 \times 10^{-6} \sim 35.6 \times 10^{-6}$ ,而黄铁矿中 Cd 含量极低( $<6 \times 10^{-6}$ ),仅 13 个测点的含量高于检出限;可见,方铅矿中 Cd 含量比黄铁矿高约 1 个数量级,闪锌矿中 Cd 含量比方铅矿中高约 2 个数量级(图 7);因此 Cd 在闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中分配符合  $Cd_{\text{闪锌矿}} > Cd_{\text{方铅矿}} > Cd_{\text{黄铁矿}}$ ; (3) 闪锌矿中 In 含量高且变化范围较大,主要介于 $0.10 \times 10^{-6} \sim 342.09 \times 10^{-6}$ ,而方铅矿中 In 含量低,主要集中于 $0.01 \times 10^{-6} \sim 0.14 \times 10^{-6}$ ,另外,多数黄铁矿样品中的 In 含量低于检测限,高于检测限的 15 个样品 In 含量介于 $0.001 \times 10^{-6} \sim 0.35 \times 10^{-6}$ (图 7),整体变化规律符合  $In_{\text{闪锌矿}} > In_{\text{方铅矿}} > In_{\text{黄铁矿}}$ 。

除分散元素 Ge、Cd 和 In 外,本次分析测试发现其他微量元素在闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中分配也呈现明显不同的富集规律。该矿床闪锌矿中 Mn( $4.32 \times 10^{-6} \sim 882 \times 10^{-6}$ , 均值  $206 \times 10^{-6}$ ,  $n = 43$ ) 和 Cu( $1.62 \times 10^{-6} \sim 980 \times 10^{-6}$ , 均值  $300 \times 10^{-6}$ ,  $n = 35$ ) 含量较高;其次为黄铁矿,其含量分别为 $0.61 \times 10^{-6} \sim 320 \times 10^{-6}$ (均值  $43.2 \times 10^{-6}$ ,  $n = 36$ ) 和 $1.73 \times 10^{-6} \sim 66.3 \times 10^{-6}$ (均值  $11.7 \times 10^{-6}$ ,  $n = 27$ );而这些元素在方铅矿中的含量极低,大多数测点低于检测限,仅少数测点高于 $2.0 \times 10^{-6}$ ;可见, Mn 和 Cu 主要赋存于闪锌矿。方铅矿中 Ag 和 Se 中含量相对最高,方铅矿中 Se 和 Ag 的含量较闪锌矿中高 3 ~ 10 倍、较黄铁矿中高 10 ~ 100 倍,可见, Se 和 Ag 主要富集于方铅矿中。此外,本矿床黄铁矿中 Ni 和 As 的含量相对最高,变化范围分别为 $0.19 \times 10^{-6} \sim 464 \times$

$10^{-6}$ (均值  $48.5 \times 10^{-6}$ ,  $n = 41$ ) 和 $0.99 \times 10^{-6} \sim 2484 \times 10^{-6}$ (均值  $240 \times 10^{-6}$ ,  $n = 34$ );其次这些元素在方铅矿中富集,而 Ni 和 As 元素在闪锌矿中的含量较低,仅部分测点元素含量高于检测限,表明 Ni 和 As 主要富集于黄铁矿中。另外, Sn 主要富集于闪锌矿中,均值为 $10.6 \times 10^{-6}$ ( $n = 40$ ),其次方铅矿中富集 Sn,仅少数的黄铁矿中可检测出 Sn。方铅矿中最为富集 Sb( $190 \times 10^{-6} \sim 742 \times 10^{-6}$ , 均值  $480 \times 10^{-6}$ ,  $n = 24$ ),其次为闪锌矿,黄铁矿中 Sb 含量较低,均值为 $2.15 \times 10^{-6}$ 。Co 主要富集在黄铁矿( $0.03 \times 10^{-6} \sim 25.9 \times 10^{-6}$ , 均值  $4.42 \times 10^{-6}$ ,  $n = 39$ )中,其次为闪锌矿( $0.03 \times 10^{-6} \sim 14.8 \times 10^{-6}$ , 均值  $3.54 \times 10^{-6}$ ,  $n = 41$ ),而方铅矿中的 Co 含量多低于检测限。

综上所述,麻栗坪铅锌矿床中闪锌矿主要富集 Mn、Cu、Sn、Ge、Cd 和 In,方铅矿相对富集 Sb、Ag 和 Se,而黄铁矿主要富集 As、Co 和 Ni。可见,矿床中闪锌矿是分散元素 Ge、Cd 和 In 的主要载体矿物。

#### 4.2 闪锌矿中 Cd、Ge 和 In 等微量元素的赋存状态

与电子探针相比, LA-ICP-MS 具有更低检出限,能获得更精确的硫化物中元素含量,再结合时间分辨率深度剖面图和 Mapping 分析,能更好的探讨微量元素在矿物中的赋存形式(Cook *et al.*, 2009; George *et al.*, 2015; Ye *et al.*, 2011, 2012; 叶霖等, 2016)。如前所述,闪锌矿为 Cd、Ge 和 In 的主要的载体矿物,本次研究发现这些元素在闪锌矿中的变化范围较大,它们以何种形式存在尚不清楚。

近 10 年间, Ge 以何种机制替代 Zn 进入闪锌矿晶格有大量的研究报道。Cook *et al.* (2009) 基于闪锌矿中 Ge 与一

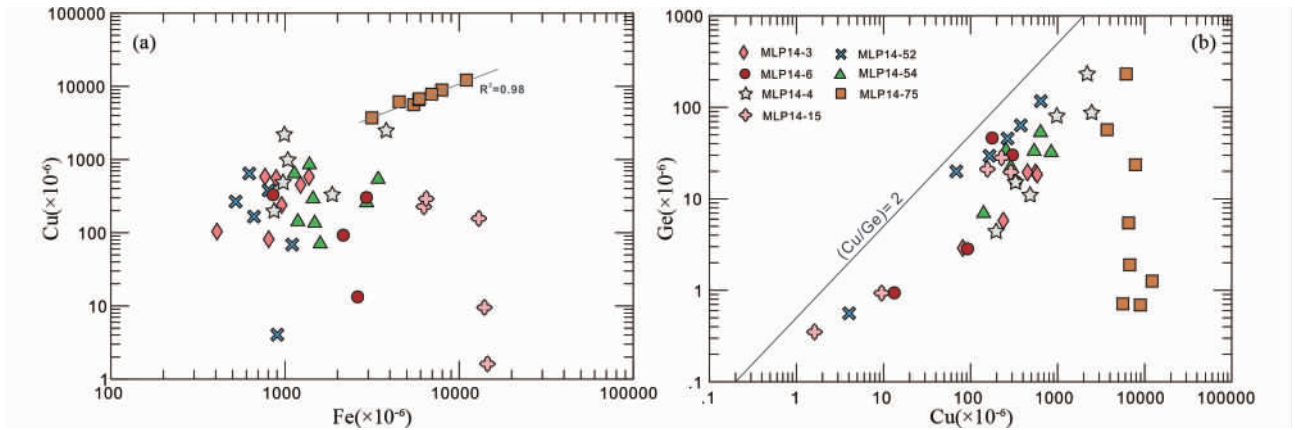


图8 麻栗坪铅锌矿闪锌矿 Fe-Cu (a) 和 Cu-Ge (b) 关系图

Fig.8 The diagrams of Fe vs. Cu (a) and Cu vs. Ge (b) for sphalerite of the Maliping ore deposit

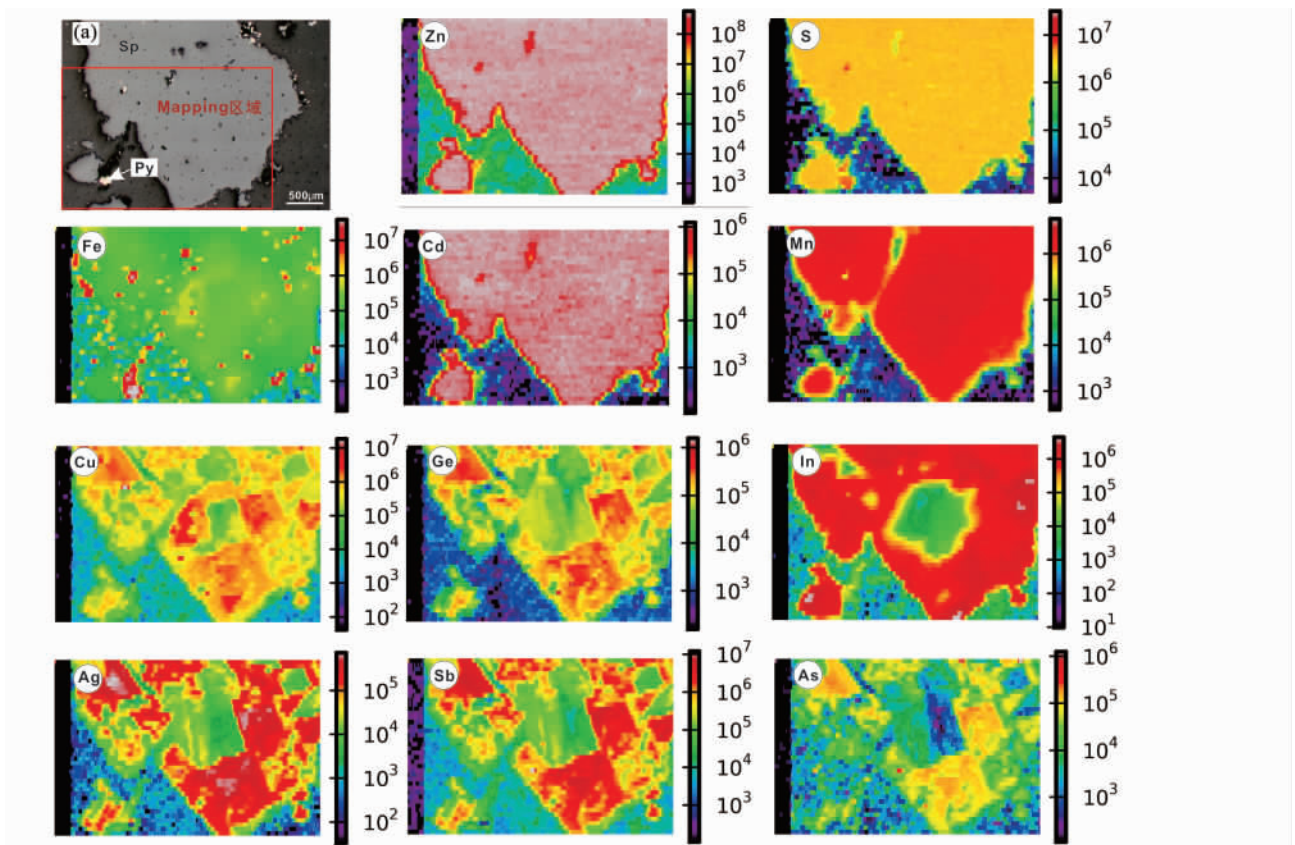


图9 麻栗坪铅锌矿闪锌矿 Mapping 图像

(a) 为样品矿相照片

Fig.9 Mapping images of sphalerite from the Maliping Pb-Zn deposit

价元素 (如 Ag 和 Cu 等) 无明显相关性, 提出  $Ge^{2+}$  直接替换  $Zn^{2+}$  ( $Ge^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ )。而 Belissont *et al.* (2014) 根据闪锌矿中 Ge 和 Ag 之间明显的相关性, 提出  $Ge^{4+}$  和  $Ag^+$  成对替代  $Zn$  ( $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Ag^+$ )。近来, 叶霖等 (2016) 基于 Mapping 图像上 Ge 和 Cu 呈协同变化, 并结合  $Ge^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  的离子半径更接近  $Zn^{2+}$  离子半径, 因而提出  $Ge^{2+}$  和  $Cu^{2+}$  成

对替代  $Zn^{2+}$  ( $nCu^{2+} + Ge^{2+} \leftrightarrow (n+1) Zn^{2+}$ )。可见, Ge 以何种方式替代闪锌矿中 Zn 仍不明确。本次分析测试发现, 样品 MLP14-75 的 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图中出现明显的 Fe 和 Cu 峰谱 (图 6a), 且 Cu 和 Fe 协同变化, 同时, 在 Fe-Cu 相关图解上两者呈现明显的正相关性 (相关系数  $R^2 = 0.98$ ) (图 8a), 暗示 Cu 和 Fe 以黄铜矿显微包裹体形式赋存

于闪锌矿中,这与显微镜下观察到闪锌矿中存在“黄铜矿病毒”结构一致(图4i)。值得注意的是,除MLP14-75样品外,其他样品中Ge和Cu含量变化较大;但二者呈较好的正相关关系(相关系数 $R^2 = 0.653$ ),所有投点位于 $Cu/Ge = 2$ 线附近(图8b),暗示了闪锌矿中Ge的富集与Cu有密切的联系。尽管一些学者认为Ge和Cu之间存在明显的相关性,暗示闪锌矿中含一些富铜锗的独立矿物(如灰锗矿、硫铜锗矿和锗石)(Morales-Ruano *et al.*, 1996; Höll *et al.*, 2007)。然而,LA-ICP-MS时间分辨率深度剖面图显示,这两种元素均呈平滑曲线出现,变化幅度与Zn和S等元素保持一致(图6b-d)。同时,Mapping图像(图9)也显示同一颗闪锌矿中,Ge分布极不均匀,但与Cu的富集区基本重合。这表明其中Ge和Cu主要以类质同象形式进入闪锌晶格。此外,Cook *et al.* (2015)和Belissont *et al.* (2016)通过同步辐射X射线吸收近边结构谱( $\mu$ -XANES)确定闪锌矿中的锗以 $Ge^{4+}$ 存在。综上所述,我们认为锗的替代机制可能为: $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Cu^+$ ,这与川滇黔地区其他铅锌矿闪锌矿研究结果一致,如云南会泽、富乐和乐红等矿床(本课题组研究成果,未发表)。

对闪锌矿而言,Cd和Mn在LA-ICP-MS时间分辨率深度剖面图中(图6b-d)均与Zn和S变化一致,且以平滑的曲线出现,在Mapping图中,Cd和Mn在闪锌矿中分布均匀(图8),表明分散元素Cd和Mn以类质同象赋存于闪锌矿的晶格,具体的替代机制为: $Zn^{2+} \leftrightarrow (Mn, Cd)^{2+}$ ,这与前人研究结果一致(Cook *et al.*, 2009; Wright and Gale, 2010; Ye *et al.*, 2011)。值得注意的是,本矿床中闪锌矿中In的含量较高,但变化范围较大,虽在Mapping图(图9)中闪锌矿核部贫In,边部相对富集In,分布极不均匀,但在所有的在LA-ICPMS时间分辨率深度剖面图上中均以平滑曲线出现(图6),与Zn和S保持一致,且In与Zn离子的四面体共价半径分别为 $0.81\text{\AA}$ 和 $0.74\text{\AA}$ ,极为接近,In与Zn具有相似的地球化学性质(刘英俊等, 1984)。因此,我们认为该矿床中In以类质同象形式存在闪锌矿中。此外,As、Sb、Ag在本矿床闪锌矿中变化范围较大,所有的LA-ICPMS时间分辨率深度剖面图上中均以平滑曲线出现,与Zn和S保持一致(图6b-d),而在Mapping图中,这些元素分布极不均匀,但富集区域基本重合,表明这些元素中以类质同象进入闪锌矿的晶格。

综上所述,本矿床中Cd、Ge、In、Mn、As、Sb和Ag以类质同象形式赋存于闪锌矿中,而Cu主要以类质同象形式存在,部分Cu以黄铜矿的显微包裹体形式赋存于闪锌矿中。

#### 4.3 成矿温度

闪锌矿微量元素的组成特征与其形成温度有密切相关(Oftedal, 1941; Warren and Thompson, 1945; Möller, 1987; Frenzel *et al.*, 2016),其中,“高温矿床”中闪锌矿具有高含量的Mn、Fe和In(Oftedal, 1941; Warren and Thompson, 1945),并以较高的In/Ge比值为特征,而“低温矿床”中闪锌矿具有高含量的Cd、Ga和Ge(Höll *et al.*, 2007),以较低的

In/Ge比值为特征。如前所述,本矿床闪锌矿以富集Cd、Ge,贫Fe、Mn和Sn为特征,其中Fe和Sn的含量分别为 $407 \times 10^{-6} \sim 145451 \times 10^{-6}$ 和 $0.08 \times 10^{-6} \sim 92.6 \times 10^{-6}$ ,远低于高温热液作用形成的铁闪锌矿(如:云南蒙自白牛厂银多金属矿床,Fe:  $114122 \times 10^{-6} \sim 154512 \times 10^{-6}$ , Sn:  $116 \times 10^{-6} \sim 2910 \times 10^{-6}$ ),这些微量元素含量特征接近于典型MVT矿床的值(如贵州纳雍枝铅锌矿床,其成矿温度低于 $164.4^\circ\text{C}$ , Wei *et al.*, 2018),其中本矿床闪锌矿中Mn含量( $4.32 \times 10^{-6} \sim 881 \times 10^{-6}$ )明显低于中温矿床闪锌矿值(如云南保山核桃坪铅锌多金属矿床 Mn:  $1254 \times 10^{-6} \sim 5485 \times 10^{-6}$ , Ye *et al.*, 2011)。此外,本矿床闪锌矿In/Ge比值较低,变化范围在 $0.003 \sim 335.2$ 之间,均值 $28.5$ ( $n = 45$ ),明显低于高温热液矿床(如芙蓉锡矿田狗头岭矿区中闪锌矿In/Ge比值介于 $2091 \sim 16923$ ,蔡劲宏等,1996)和中高温矿床(如澜沧老厂铅锌多金属矿床中闪锌矿In/Ge比值在 $11 \sim 1689$ 之间, $n = 38$ ,叶霖等,2012)。综上所述,本矿床成矿温度应以中低温为主。从空间分布上来看,元素Cd和Mn含量表现出一定分布特征(图5a),从深部向上闪锌矿中Cd含量逐渐增加(图5b);同时随深度增加,Mn的含量也逐渐升高(图5c),可能暗示本矿床成矿流体从深部向浅部运移,先形成下层矿体,后形成上层矿体。

#### 4.4 闪锌矿中In异常富集的机理

本研究发现麻栗坪矿床闪锌矿中In相对较富集,但含量变化范围较大( $0.10 \times 10^{-6} \sim 342 \times 10^{-6}$ ,均值为 $78.6 \times 10^{-6}$ ),明显高于典型MVT型铅锌矿值(In含量大多 $< 10 \times 10^{-6}$ , Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011),接近喷流沉积、砂卡岩型铅锌矿床闪锌矿In含量(李晓峰等, 2007, 2010; 徐净和李晓峰, 2018),暗示其形成于独特地质背景。本矿床铅锌矿体赋存于下寒武统渔户村组地层中,临近基底地层,受构造控制明显。同时,前人研究发现中酸性火成岩易于富集In,含量可达 $0.26 \times 10^{-6}$ (刘英俊等, 1984; 涂光焯和高振敏, 2003),如上文所述,本矿床成矿流体从深部向浅部运移。因此我们认为麻栗坪铅锌矿床闪锌矿富集In的原因为成矿流体萃取了变质基底地层的中-酸性岩浆岩和火山碎屑岩中的In,成矿流体沿深大断裂向上运移,受到沧浪铺组石英砂岩的阻挡,在高孔隙度和高渗透性的渔户村组白云岩地层中卸载沉淀,形成麻栗坪铅锌矿。由于In与Zn地球化学性质相似,倾向于在闪锌矿中富集,故较黄铁矿和方铅矿高3~4个数量级。

#### 4.5 矿床成因类型

已有研究表明,闪锌矿微量元素在区分矿床成因类型方面具有很好的应用前景(Zhang *et al.*, 1987; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012, 2016; Belissont *et al.*, 2014)。Cook *et al.* (2009)揭示不同成矿类型矿床中闪锌矿微量元素组成明显不同。Ye *et al.* (2011)在研究中国南方

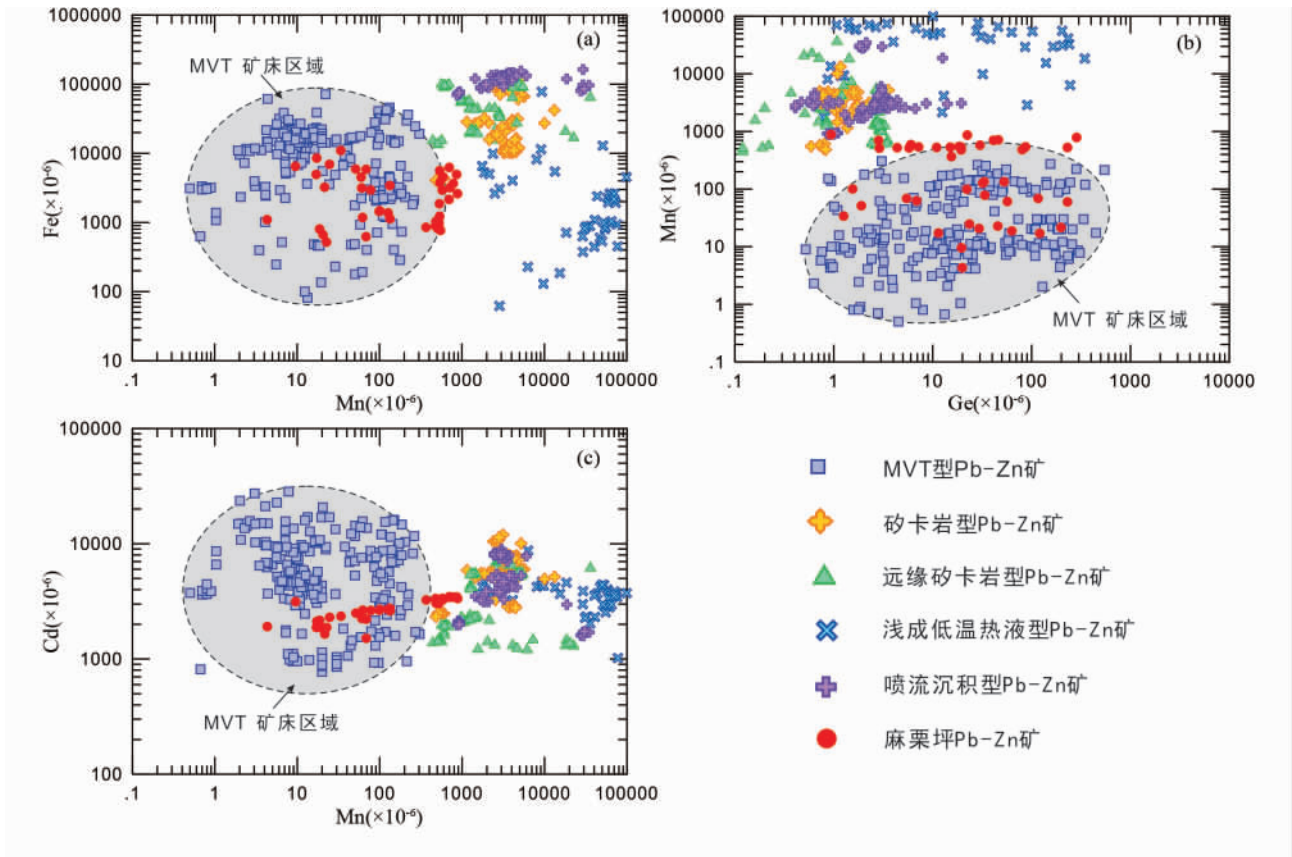


图 10 不同类型铅锌矿 Mn-Fe (a)、Ge-Mn (b) 和 Mn-Cd (c) 关系图(其他矿床数据来源于 Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011)

Fig. 10 Binary plots of Mn vs. Fe (a), Ge vs. Mn (b) and Mn vs. Cd (c) in sphalerite from the Maliping and other Pb-Zn deposit in China (plotted based on LA-ICPMS data, the data of other deposits from Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011)

不同成因类型的铅锌矿床发现,喷流沉积型矿床具有相对高的 Fe、Mn、In 贫 Cd、Ge 和 Ga,远缘矽卡岩矿床则明显富集 Co 和 Mn,贫 In、Sn 和 Fe,岩浆热液矿床富集 Fe、Mn、In、Sn、Co 贫 Cd、Ge 和 Ga,而 MVT 型铅锌矿则富集 Ge、Cd、Ga 贫 Fe、Mn、In、Sn、Co。麻栗坪铅锌矿闪锌矿 LA-ICPMS 分析结果表明,其中 Mn 和 Fe 含量较低,明显不同于喷流沉积型矿床和岩浆热液型矿床(Fe 含量多大于 10%, Mn 含量多大于  $2000 \times 10^{-6}$ ),与远缘矽卡岩铅锌矿相比(其中  $Co > 200 \times 10^{-6}$ ,  $Mn > 1000 \times 10^{-6}$ ),而本矿床 Co 和 Mn 含量明显低 10~1000 倍,可见,本矿床闪锌矿与上述几种类型铅锌矿中闪锌矿微量元素组成差异明显,尽管不同元素变化范围较大,但总体上,其微量元素组成与 MVT 型矿床基本一致,以富集 Cd、Ge 贫 Fe、Mn、Sn、Co 为特征。在不同类型铅锌矿闪锌矿 Mn-Fe、Ge-Mn 和 Mn-Cd 关系图中(图 10),麻栗坪闪锌矿数据点基本落入 MVT 型铅锌矿的区域内(如贵州牛角塘,云南勐兴、会泽和四川天宝山铅锌矿;Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2016),明显不同于喷流沉积型铅锌矿(Vorta. S. Romaina; Sauda, Western Norway; Bergslagen district; 云南老厂; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011); 也不同于浅成低温热液矿床

(Neogene epithermal mineralization, East Carpathians; Cook *et al.*, 2009) 和矽卡岩/远源矽卡岩型矿床(Oena de Fier and Baita Bihor, Konnerudkollen, Norway; 云南白牛厂和芦子园; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011)。

如前所述,麻栗坪铅锌矿体赋存于下寒武统渔户村组灰色白云石中,严格受构造控制,铅锌矿呈脉状充填于断层破碎带中,Pb+Zn 品位较低,矿化以 Zn 为主,其成矿明显晚于赋矿围岩,具有典型的后生成矿特征。围岩蚀变以方解石化、硅化为主。从矿石组构来看,该铅锌矿矿石类型为浸染状、脉状和条带状,以脉状和条带状为主,其中矿物组合相对简单,矿石矿物主要为闪锌矿,方铅矿次之,含少量的黄铁矿,脉石矿物主要为石英、方解石。上述地质特征与典型 MVT 型铅锌矿床组构相似(Leach and Sangster, 1993; Leach *et al.*, 2001, 2006),也和川滇黔接壤地区其他铅锌矿床(如天宝山、会泽等)基本一致(张长青, 2005; Zhang *et al.*, 2015; 叶霖等, 2016)。

如上所述,麻栗坪铅锌矿闪锌矿微量元素组成特征与喷流沉积、岩浆热液等类型矿床差异明显,而与 MVT 型矿床基本一致。结合矿床地质地球化学特征,笔者认为该矿床属

MVT 型铅锌矿床。

## 5 结论

通过对麻栗坪铅锌矿硫化物 LA-ICPMS 微量元素测试和分析,结合矿床地质地球化学特征,本文得到以下认识:

(1) 本铅锌矿床中闪锌矿主要富集 Mn、Cu、Sn、Ge、Cd 和 In,方铅矿主要富集 Sb、Ag 和 Se,黄铁矿主要富集 As、Co 和 Ni。其中分散元素 Ge、Cd 和 In 主要富集于闪锌矿中;

(2) Cd、Ge、Mn、As、Sb 和 Ag 以类质同象形式赋存于闪锌矿中,而 Cu 主要以类质同象形式存在,部分 Cu 以黄铜矿的显微包裹体形式赋存于闪锌矿中,其中以类质同象形式赋存的 Cu 和 Ge 呈现明显的相关型,可能暗示其与 Zn 的置换方式为:  $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^{+}$ ;

(3) 闪锌矿以富集 Cd、Ge 贫 Fe、Mn、Co、Sn 为特征,这些微量元素组成与 MVT 型矿床基本一致,明显有别于喷流沉积和岩浆热液型矿床,其成矿温度属中低温范畴,结合矿床其他地质地球化学特征,该矿床应属于 MVT 型铅锌矿床。但其闪锌矿相对富集 In,这可能与成矿流体萃取了变质基底的中酸性岩浆岩和火山碎屑岩中的 In 有关。

## References

Alfantazi AM and Moskalyk RR. 2003. Processing of indium: A review. *Minerals Engineering*, 16(8): 687–694

Barton Jr PB and Skinner BJ. 1979. Sulfide mineral stabilities. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2<sup>nd</sup> Edition. New York: Wiley, 278–403

Belissant R, Boiron MC, Luais B and Cathelineau M. 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518–540

Belissant R, Muñoz, M, Boiron MC, Luais B and Mathon O. 2016. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by  $\mu$ -XRF and K-edge  $\mu$ -XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 298–314

Cai JH, Zhou WN and Zhang JZ. 1996. Typomorphic characteristics of sphalerites in the Yinshan copper, lead and zinc polymetallic deposit, Jiangxi. *Journal of Guilin University of Technology*, 16(4): 370–375 (in Chinese with English abstract)

Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761–4791

Cook NJ, Sundblad K, Valkama M, Nygård R, Ciobanu CL and Danyushevsky L. 2011. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chemical Geology*, 284(1–2): 62–73

Cook NJ, Etschmann B, Ciobanu CL, Geraki K, Howard DL, Williams T, Rae N, Pring A, Chen GR, Johannessen B and Brugger J. 2015. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite. *Minerals*, 5(2): 117–132

Craig JR and Scott SD. 1974. Sulfide phase equilibria. In: Ribbe PH (ed.). *Sulfide Mineralogy*. Blacksburg: Southern Printing,

C51-110

Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P and Shelley M. 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51–60

di Benedetto F, Andreozzi GB, Bernardini GP, Borgheresi M, Caneschi A, Cipriani C, Gatteschi D and Romanelli M. 2005. Short-range order of  $\text{Fe}^{2+}$  in sphalerite by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(5–6): 339–348

Fernández FG, Both RA, Mangas J and Arribas A. 2000. Metallogenesis of Zn-Pb carbonate-hosted mineralization in the southeastern region of the Picos de Europa (Central northern Spain) Province: Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies. *Economic Geology*, 95(1): 19–40

Frenzel M, Hirsch T and Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type: A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76: 52–78

George L, Cook NJ, Ciobanu CL and Wade BP. 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(2–3): 548–569

Gu XX, Wang Q, Fu SH and Tang JX. 2004. Resources and environmental effects of abnormal enrichment of dispersed elements: Research situation and tendency. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 31(1): 15–21 (in Chinese with English abstract)

Han RS, Hu YZ, Wang XK, Hou BH, Huang ZL, Chen J, Wang F, Wu P, Li B, Wang HJ, Dong Y and Lei L. 2012. Mineralization model of rich Ge-Ag-bearing Zn-Pb polymetallic deposit concentrated district in northeastern Yunnan, China. *Acta Geologica Sinica*, 86(2): 280–294 (in Chinese with English abstract)

He CZ, Xiao CY, Wen HJ, Zhou T, Zhu CW and Fan HF. 2016. Zn-S isotopic compositions of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit in Sichuan, China: Implications for source of ore components. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3394–3406 (in Chinese with English abstract)

He SH, Chen XS and Rong HF. 2014. Geological characteristics and genesis of the Maliping Pb-Zn deposit in the Huize County, Yunnan, China. *China Mining Magazine*, 23(10): 80–87 (in Chinese with English abstract)

Helgeson HC. 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, 267(7): 729–804

Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium: A review. *Ore Geology Reviews*, 30(3–4): 145–180

Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579–588

Hu RZ, Chen WT, Xu DR and Zhou MF. 2017. Reviews and new metallogenic models of mineral deposits in South China: An introduction. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 1–8

Jin ZG. 2006. Research on the ore-controlling factors, metallogenic regularity and prediction of lead-zinc ore district in Northwest Guizhou. Ph. D. Dissertation. Changsha: Central South University, 1–138 (in Chinese with English summary)

Large RR, Maslennikov VV, Robert F, Danyushevsky LV and Chang ZS. 2007. Multistage sedimentary and metamorphic origin of pyrite and gold in the giant Sukhoi Log deposit, Lena gold province, Russia. *Economic Geology*, 102(7): 1233–1267

Leach D, Macquar JC, Lagneau V, Leventhal J, Emsbo P and Premo W. 2006. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Trèves, Cévennes region of southern France. *Geofluids*, 6(1): 24–44

Leach DL and Sangster DF. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. In: Kirkham RV, Sinclair WD, Thorpe RI and Duke JM

- (eds.). *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada, 108–117
- Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, Symons DT, de Marsily G and Brannon J. 2001. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36(8): 711–740
- Li XF, Yasushi W and Mao JW. 2007. Research situation and economic value of indium deposits. *Mineral Deposits*, 26(4): 475–480 (in Chinese with English abstract)
- Li XF, Yang F, Chen ZY, Bu GJ and Wang YT. 2010. A tentative discussion on geochemistry and genesis of indium in Dachang tin ore district, Guangxi. *Mineral Deposits*, 29(5): 903–914 (in Chinese with English abstract)
- Liu HC and Lin WD. 1999. *Regularity Research of Ag, Zn, Pb Ore Deposits in North-East Yunnan Province*. Kunming: Yunnan University Press, 1–440 (in Chinese)
- Liu YC, Hou ZQ, Yang ZS, Tian SH, Song YC, Yang ZM, Wang ZL and Li Z. 2008. Some insights and advances in study of Mississippi Valley-type (MVT) lead-zinc deposits. *Mineral Deposits*, 27(2): 253–264 (in Chinese with English abstract)
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL, Wang HN, Chu TQ and Zhang JR. 1984. *Geochemistry of Element*. Beijing: Science Press, 1–548 (in Chinese)
- Luo K, Zhou JX, Huang ZL, Cui YL and Jin ZG. 2017. Geochemistry and genesis of Maliping Pb-Zn deposit in Dongchuan, Yunnan Province. *Acta Mineralogica Sinica*, (Suppl. 2): 142 (in Chinese)
- Möller P. 1987. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures. *Chemical Geology*, 61(1–4): 153–159
- Morales-Ruano S, Touray JC, Barbanson L and Hach-Ali PF. 1996. Primary cavities with incompatible fluid fillings in Ge-bearing sphalerite from Cerro del Toro, Alpujarride (Spain). *Economic Geology*, 91(2): 460–465
- Moskalyk RR. 2003. Gallium: The backbone of the electronics industry. *Minerals Engineering*, 16(10): 921–929
- Oftedal IW. 1941. Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineralien norwegischer zinkblendenführender Vorkommen. *Norsk. Vidensk. Akad. Skr. Mat.-Nat. Kl.* 8: 1–103
- Shen L, Rao XH, Wei WB, Zhang MH and Tao YL. 2014. Geological characteristics and its genesis of Guanyingyan ore section in maliping Pb-Zn deposit, Huize, Yunnan. *Science Technology and Engineering*, 14(18): 149–155, 172 (in Chinese with English abstract)
- Sun WH, Zhou MF, Yan DP, Li JW and Ma YX. 2008. Provenance and tectonic setting of the Neoproterozoic Yanshan Group, western Yangtze Block (SW China). *Precambrian Research*, 167(1–2): 213–236
- Tu GC and Gao ZM. 2003. Ore-forming mechanism of the dispersed elements. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 18(5): 358–361 (in Chinese with English abstract)
- Warren HV and Thompson RM. 1945. Sphalerites from western Canada. *Economic Geology*, 40(5): 309–335
- Wei C, Huang ZL, Yan ZF, Hu YS and Ye L. 2018. Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb deposit, northwestern Guizhou, China: Insights into incorporation mechanisms, metallogenic temperature and ore genesis. *Minerals*, 8(11): 490, doi: 10.3390/min8110490
- Wright K and Gale JD. 2010. A first principles study of the distribution of iron in sphalerite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(12): 3514–3520
- Wu Y. 2013. The age and ore-forming process of MVT deposits in the boundary area of Sichuan-Yunnan-Guizhou provinces, Southwest China. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences, 1–167 (in Chinese with English summary)
- Xu J and Li XF. 2018. Spatial and temporal distributions, metallogenic backgrounds and processes of indium deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3611–3626 (in Chinese with English abstract)
- Yan DP, Zhou MF, Song HL and Fu ZR. 2003. Structural style and tectonic significance of the Jianglang dome in the eastern margin of the Tibetan Plateau, China. *Journal of Structural Geology*, 25(5): 765–779
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Liu YP, Qian Z, Liu TG, Wei G, Yang YL and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217
- Ye L, Gao W, Yang YL, Liu TG and Peng SS. 2012. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1362–1372 (in Chinese with English abstract)
- Ye L, Li ZL, Hu YS, Huang ZL, Zhou JX, Fan HF and Leonid D. 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377–3393 (in Chinese with English abstract)
- Yuan B, Zhang CQ, Yu HJ, Yang YM, Zhao YX, Zhu CC, Ding QF, Zhou YB, Yang JC and Xu Y. 2018. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China. *Journal of Geochemical Exploration*, 186: 187–201
- Zhang CQ. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in the triangle area of Sichuan-Yunnan-Guizhou provinces. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences, 1–101 (in Chinese with English summary)
- Zhang CQ, Wu Y, Hou L and Mao JW. 2015. Geodynamic setting of mineralization of Mississippi Valley-type deposits in world-class Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb triangle, Southwest China: Implications from age-dating studies in the past decade and the Sm-Nd age of Jinshachang deposit. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 103–114
- Zhang Q. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. *Chinese Journal of Geochemistry*, 6(2): 177–190
- Zhang Q, Zhu XQ, Gao ZM and Pan JY. 2005. A review of enrichment and mineralization of the dispersed elements in China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(4): 342–349 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ZB, Li CY, Tu GC, Xia B and Wei ZQ. 2006. Geotectonic evolution background and ore-forming process of Pb-Zn deposits in Chuan-Dian-Qian area of Southwest China. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(3): 343–354 (in Chinese with English abstract)
- Zhao XF, Zhou MF, Li JW, Sun M, Gao JF, Sun WH and Yang JH. 2010. Late Paleoproterozoic to Early Mesoproterozoic Dongchuan Group in Yunnan, SW China: Implications for tectonic evolution of the Yangtze block. *Precambrian Research*, 182(1–2): 57–69
- Zhou JX. 2011. Geochemistry of dispersed elements and zinc isotope in carbonate-hosted lead-zinc ore deposits district, northwest Guizhou Province, China. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1–141 (in Chinese with English summary)
- Zhou JX, Huang ZL, Zhou MF, Li XB and Jin ZG. 2013. Constraints of C-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China. *Ore Geology Reviews*, 53: 77–92
- Zhou MF, Yan DP, Kennedy AK, Li YQ and Ding J. 2002. SHRIMP U-Pb Zircon Geochronological and geochemical evidence for neoproterozoic arc-magmatism along the western margin of the Yangtze Block, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1–2): 51–67

#### 附中文参考文献

- 蔡劲宏, 周卫宁, 张锦章. 1996. 江西银山铜铅锌多金属矿床闪锌矿的标型特征. *桂林工学院学报*, 16(4): 370–375
- 顾雪祥, 王乾, 付绍洪, 唐菊兴. 2004. 分散元素超常富集的资源与

- 环境效应: 研究现状与发展趋势. 成都理工大学学报(自然科学版), 31(1): 15-21
- 韩润生, 胡煜昭, 王学琨, Hou BH, 黄智龙, 陈进, 王峰, 吴鹏, 李波, 王洪江, 董英, 雷丽. 2012. 滇东北富锶银铅锌多金属矿集区矿床模型. 地质学报, 86(2): 280-294
- 何承真, 肖朝益, 温汉捷, 周汀, 朱传威, 樊海峰. 2016. 四川天宝山铅锌矿床的锌-硫同位素组成及成矿物质来源. 岩石学报, 32(11): 3394-3406
- 贺胜辉, 陈贤胜, 荣惠锋. 2014. 云南省会泽县麻栗坪铅锌矿床地质特征及成因研究. 中国矿业, 23(10): 80-87
- 金中国. 2006. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测研究. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 1-138
- 李晓峰, Yasushi W, 毛景文. 2007. 铜矿床研究现状及其展望. 矿床地质, 26(4): 475-480
- 李晓峰, 杨锋, 陈振宇, 卜国基, 王义天. 2010. 广西大厂锡矿铜的地球化学特征及成因机制初探. 矿床地质, 29(5): 903-914
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社, 1-440
- 刘英超, 侯增谦, 杨竹森, 田世洪, 宋玉财, 杨志明, 王召林, 李政. 2008. 密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床: 认识与进展. 矿床地质, 27(2): 253-264
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1-548
- 罗开, 周家喜, 黄智龙, 崔银亮, 金中国. 2017. 云南东川麻栗坪铅锌矿床地球化学及成因. 矿物学报, 37(增2): 142
- 沈良, 饶细辉, 韦文彪, 张苗红, 陶永林. 2014. 云南会泽麻栗坪观音岩铅锌矿床地质特征与矿床成因. 科学技术与工程, 14(18): 149-155, 172
- 涂光炽, 高振敏. 2003. 分散元素成矿机制研究获重大进展. 中国科学院院刊, 18(5): 358-361
- 吴越. 2013. 川滇黔地区MVT铅锌矿床大规模成矿作用的年代与机制. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-167
- 徐净, 李晓峰. 2018. 铜矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程. 岩石学报, 34(12): 3611-3626
- 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 刘铁庚, 彭绍松. 2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成. 岩石学报, 28(5): 1362-1372
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Leonid D. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS研究. 岩石学报, 32(11): 3377-3393
- 张长青. 2005. 川滇黔地区MVT铅锌矿床分布、特征及成因研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-101
- 张乾, 朱笑青, 高振敏, 潘家永. 2005. 中国分散元素富集与成矿研究新进展. 矿物岩石地球化学通报, 24(4): 342-349
- 张志斌, 李朝阳, 涂光炽, 夏斌, 韦振权. 2006. 川、滇、黔接壤地区铅锌矿床产出的大地构造演化背景及成矿作用. 大地构造与成矿学, 30(3): 343-354
- 周家喜. 2011. 黔西北铅锌成矿区分散元素及锌同位素地球化学. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1-141



附表 1 麻栗坪铅锌矿中硫化物微量元素组成分析表(  $\times 10^{-6}$  )

Appendix Table 1 Trace elements in sulfide minerals from the Maliping Pb-Zn deposit (  $\times 10^{-6}$  )

矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
MLP14-3 2638m 中段													
	477	889	0.51	< LOD	557	19.4	7.71	< LOD	20.5	3345	140	38.5	236
	549	767	0.27	0.12	584	18.4	15.8	< LOD	50.4	3258	114	32.7	397
	156	1371	1.25	< LOD	582	0.73	1.20	4.42	2.12	3197	246	64.7	0.25
闪锌矿	513	806	0.56	< LOD	81.5	2.89	< LOD	< LOD	2.02	3235	69.1	9.40	5.19
	5.11	407	2.02	0.23	104	0.36	< LOD	2.68	1.39	3063	77.1	19.0	0.19
	516	956	0.65	< LOD	238	5.78	3.44	< LOD	8.72	3058	19.0	7.95	104
	537	1229	0.72	< LOD	452	19.4	3.64	< LOD	7.96	3125	48.5	92.6	65.3
	63.2	-	12.3	57.2	1106	4.76	687	2.05	49.5	2.04	0.07	0.16	93.6
	10.9	-	6.52	44.7	475	4.45	190	2.20	33.1	1.26	0.07	0.09	69.6
	35.2	-	25.9	200	1347	26.4	534	1.32	194	3.66	0.12	1.56	147
	24	-	7.89	56.6	4940	7.65	2485	< LOD	73.2	19.2	0.35	0.55	688
	17.3	-	< LOD	1.68	712	61.8	1.28	1.63	512	< LOD	< LOD	< LOD	1.10
	158	-	1.03	12.1	474	1.76	757	1.70	3.30	< LOD	< LOD	< LOD	38.9
黄铁矿	320	-	0.46	34.2	274	5.01	< LOD	< LOD	0.90	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	0.91	-	1.43	74.2	4575	8.12	604	< LOD	53.7	1.56	0.02	3.73	253
	0.61	-	0.11	8.46	856	17.6	58.2	1.80	36.1	< LOD	0.09	20.1	200
	94	-	0.37	12.2	438	5.70	317	< LOD	52.7	1.04	0.03	0.05	65.9
	258	-	0.45	7.97	224	1.61	402	< LOD	1.70	< LOD	< LOD	< LOD	22.4
	10.9	-	21.5	63.5	2202	11.1	769	< LOD	172	5.34	0.12	0.17	266
	3.4	-	7.77	17.4	1219	3.55	90.8	< LOD	43.4	< LOD	0.16	0.13	29.2
	27	-	6.40	60.0	783	4.93	222	< LOD	51.1	1.40	0.32	0.20	38.3
MLP14-4 2638m 中段													
	527	975	< LOD	< LOD	484	11.0	5.99	2.07	18.87	3152	128	1.06	147
闪锌矿	533	1868	0.03	< LOD	330	15.0	4.33	2.92	9.04	3116	75.8	9.90	110
	483	1037	0.17	< LOD	981	80.1	9.39	< LOD	76.2	3048	129	4.85	746
	522	865	< LOD	0.10	197	4.38	1.65	< LOD	3.67	3027	118	44.5	22.1
	< LOD	< LOD	< LOD	0.03	0.24	< LOD	< LOD	97.5	374	35.6	0.09	3.06	421
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.20	< LOD	< LOD	101	381	30.3	0.07	2.85	434
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.45	0.15	< LOD	98.0	418	33.4	0.08	3.65	479
方铅矿	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.17	< LOD	< LOD	113	174	17.2	0.02	0.79	190
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.25	< LOD	< LOD	103	401	29.1	0.05	4.59	450
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.30	0.15	< LOD	105	292	26.7	0.05	3.71	333
	< LOD	< LOD	< LOD	0.08	0.58	0.19	< LOD	105	224	19.9	0.02	2.35	260
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.20	< LOD	< LOD	102	334	27.5	0.05	3.18	386
MLP14-6 2638m 中段													
闪锌矿	366	852	1.49	0.54	331	15.4	19.4	< LOD	34.4	3250	215	0.26	198
	578	2935	1.25	0.24	303	30.1	5.65	< LOD	6.97	3353	140	9.02	39.0

续附表 1

Continued Appendix Table 1

矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
闪锌矿	882	2614	4.71	< LOD	13.3	0.94	1.28	< LOD	2.83	3352	11.8	0.17	8.59
	697	2160	2.75	< LOD	92.7	2.84	3.77	2.35	8.21	3444	57.5	0.52	56.6
	0.65	-	3.60	254	1.73	1.82	7.32	4.44	0.05	< LOD	< LOD	0.06	0.73
	0.64	-	0.29	2.70	3.49	1.70	< LOD	3.35	0.03	< LOD	< LOD	0.06	0.17
	< LOD	-	23.5	28.8	9.09	2.27	9.01	2.49	1.17	< LOD	< LOD	< LOD	1.13
	0.70	-	0.08	1.36	2.68	2.04	< LOD	2.94	0.06	< LOD	< LOD	< LOD	0.44
	3.05	-	0.24	18.4	7.16	1.72	59.5	4.30	0.39	< LOD	< LOD	0.06	1.01
黄铁矿	9.12	-	12.8	48.6	26.8	1.93	89.9	7.47	2.36	< LOD	< LOD	0.08	4.81
	0.81	-	3.59	83.0	12.7	1.18	5.71	< LOD	0.40	< LOD	< LOD	0.05	0.63
	1.44	-	0.03	5.18	7.10	1.51	3.02	1.97	0.11	< LOD	< LOD	< LOD	0.25
	< LOD	-	< LOD	0.19	5.44	1.31	< LOD	1.89	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD
	1.1	-	0.04	17.1	9.10	1.98	4.77	< LOD	0.28	< LOD	< LOD	< LOD	0.32
	0.89	-	3.58	1.53	66.3	2.90	< LOD	10.6	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	3.04
	0.84	-	1.87	86.0	10.3	1.33	1.58	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.20
	1.32	-	0.46	27.8	15.3	1.25	< LOD	26.3	0.03	< LOD	< LOD	< LOD	4.46
	< LOD	-	1.69	84.3	16.1	1.42	1.00	9.94	0.10	< LOD	< LOD	< LOD	1.61
	MLP14-15 2638m 中段												
闪锌矿	13	13969	7.05	< LOD	9.53	0.93	< LOD	< LOD	1.93	2497	0.01	0.55	7.35
	9.45	12988	5.91	< LOD	156	21.1	< LOD	< LOD	1.73	1860	44.6	1.69	1.08
	17.8	6277	13.9	< LOD	227	28.1	1.83	< LOD	1.95	2997	0.76	2.34	7.65
	17.8	2110	0.99	< LOD	25.7	< LOD	< LOD	< LOD	2.7	2200	13.2	0.74	21.2
	19.2	145451	14.8	< LOD	1.62	0.35	< LOD	< LOD	1.34	4288	< LOD	< LOD	0.08
	9.55	6474	12.2	< LOD	291	19.6	1.16	< LOD	2.12	3143	109	19.3	12.2
	< LOD	< LOD	< LOD	0.02	1.41	0.18	< LOD	50.5	533	25.5	0.03	0.37	668
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2.44	< LOD	< LOD	3.15	550	25.6	0.04	0.31	720
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1.73	0.14	< LOD	49.2	487	19.1	0.02	0.50	581
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1.87	< LOD	< LOD	68.8	521	21.3	0.02	0.35	632
方铅矿	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2.56	< LOD	< LOD	77.3	567	21.7	0.02	0.32	722
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	2.72	0.20	< LOD	36.8	568	25.8	0.03	0.2	742
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	3.31	0.19	0.29	93.8	530	19.3	0.01	0.24	698
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1.33	0.17	< LOD	77.6	535	21.0	0.02	0.28	657
	MLP14-52 2568m 中段												
闪锌矿	68.8	623	0.70	< LOD	644	117	17.6	2.52	7.39	1511	0.53	0.11	90.9
	22.8	520	2.35	0.13	266	45.5	19.1	2.68	20.9	1879	0.25	0.38	149
	20.7	663	2.00	< LOD	165	29.4	9.89	< LOD	11.3	1824	0.10	0.14	68.8
	18.7	804	1.16	< LOD	378	63.3	9.89	3.04	4.45	2164	0.81	0.12	47.3
	6.61	903	1.33	< LOD	4.04	0.56	1.20	< LOD	1.61	2662	< LOD	0.10	1.38
	4.32	1099	2.58	< LOD	68.7	19.9	2.55	< LOD	2.85	1913	9.02	0.23	19.1

续附表 1

Continued Appendix Table 1

矿物	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
	< LOD	-	11.4	38.9	12.6	1.36	75.9	5.47	0.26	< LOD	< LOD	< LOD	2.46
	0.95	-	1.36	81.7	6.18	1.15	192	2.75	0.89	< LOD	< LOD	< LOD	6.51
	1.62	-	0.96	9.48	12.1	1.40	31.5	< LOD	1.40	< LOD	< LOD	< LOD	5.90
	0.85	-	4.32	9.15	8.93	1.90	19.4	5.97	0.07	< LOD	< LOD	< LOD	1.45
	1.98	-	0.14	1.42	8.12	1.67	2.00	2.92	0.08	< LOD	< LOD	0.05	1.66
	1.36	-	6.19	15.6	18.4	1.48	11.3	2.92	3.21	< LOD	< LOD	< LOD	10.4
黄铁矿	4.50	-	1.50	58.6	2.51	1.79	49.7	< LOD	0.10	< LOD	< LOD	< LOD	4.83
	2.76	-	0.40	8.03	8.49	1.50	30.9	< LOD	0.44	< LOD	< LOD	0.07	5.32
	1.71	-	1.14	28.1	10.0	1.73	47.6	2.80	0.27	< LOD	< LOD	< LOD	6.60
	3.79	-	0.12	0.77	3.70	1.36	2.58	< LOD	0.06	1.08	< LOD	< LOD	0.51
	57.5	-	0.70	7.14	2.44	1.34	97.5	< LOD	0.18	< LOD	< LOD	0.08	9.59
	< LOD	-	0.14	0.59	7.71	1.25	< LOD	< LOD	0.07	< LOD	< LOD	< LOD	0.25
	2.07	-	0.15	3.92	4.64	1.46	5.48	< LOD	0.18	< LOD	< LOD	< LOD	1.80
MLP14-54 2568m 中段													
	134	3429	1.15	0.15	539	33.0	18.6	5.04	31.4	2748	31.3	0.13	231
	127	1381	1.44	0.47	846	32.0	46.1	3.61	61.6	2694	342	32.1	497
	99.2	1447	1.42	0.25	290	22.1	5.61	2.96	6.35	2646	148	4.14	42.0
闪锌矿	101	1480	1.01	0.15	135	1.55	4.09	< LOD	4.85	2700	163	1.54	19.3
	62.4	1185	1.54	< LOD	142	6.89	2.29	< LOD	2.30	2653	125	1.62	8.25
	134	1132	0.86	< LOD	638	52.8	16.5	< LOD	24.6	2617	106	12.9	176
	78.1	2946	2.47	0.25	256	33.7	1.59	< LOD	3.50	2636	112	0.91	17.3
	122	1593	1.56	< LOD	70.3	0.91	< LOD	< LOD	1.69	2651	117	0.13	0.90
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.22	0.32	23.1	401	25.4	0.09	2.05	472
	< LOD	< LOD	< LOD	< 0.042	0.15	0.23	< LOD	30.3	316	22.9	0.09	3.42	367
	< LOD	< LOD	< LOD	0.05	0.41	0.16	0.38	31.5	289	19.4	0.07	2.42	349
方铅矿	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.19	< LOD	29.2	336	24.7	0.11	3.23	387
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.11	0.19	< LOD	30.1	349	26.3	0.13	3.65	401
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.30	< LOD	< LOD	31.5	345	26.1	0.08	2.98	419
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.18	< LOD	29.3	270	23.0	0.07	3.33	328
	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	0.23	0.30	31.6	366	27.0	0.14	3.98	425
MLP14-75 2568m 中段													
	69.4	5474	9.03	0.37	5620	0.71	< LOD	4.57	3.8	2235	12.9	< LOD	< LOD
	68.8	5869	8.93	0.25	6558	5.44	< LOD	< LOD	4.15	2217	25.5	0.59	0.96
	65.5	7940	9.14	0.25	8927	0.69	< LOD	< LOD	7.67	2328	36.8	< LOD	0.07
闪锌矿	60.8	3157	7.70	0.39	3709	56.9	3.85	< LOD	4.81	2243	42.1	1.54	23.5
	59.8	4528	4.79	< LOD	6149	231	25.6	3.05	24.2	2392	72.1	4.65	228
	51.4	5918	1.19	< LOD	6756	1.90	< LOD	3.78	7.68	2502	89.1	2.76	1.24
	33.9	10999	4.22	0.18	12183	1.26	< LOD	< LOD	3.85	2354	19.8	1.17	0.52
	24.7	6947	7.57	< LOD	7827	23.5	< LOD	< LOD	3.63	2302	11.8	0.08	0.59

注: < LOD 为低于检测限