

滇东北富乐铅锌矿床微量元素和 S-Pb 同位素地球化学研究^{*}

任涛¹ 周家喜^{2, 3**} 王蝶¹ 杨光树¹ 吕昶良⁴

REN Tao¹, ZHOU JiaXi^{2, 3**}, WANG Die¹, YANG GuangShu¹ and LV ChangLiang⁴

1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093

2. 云南大学资源环境与地球科学学院, 昆明 650500

3. 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

4. 广西壮族自治区地球物理勘查院, 柳州 545005

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

2. School of Resource Environment and Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, China

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

4. Guangxi Zhuang Autonomous Region Geophysical Investigation Institute, Liuzhou 545005, China

2018-08-15 收稿, 2019-01-28 改回.

Ren T, Zhou JX, Wang D, Yang GS and Lv CL. 2019. Trace elemental and S-Pb isotopic geochemistry of the Fule Pb-Zn deposit, NE Yunnan Province. Acta Petrologica Sinica, 35(11): 3493–3505, doi: 10.18654/1000-0569/2019.11.15

Abstract The Fule Pb-Zn deposit is located in the southeastern Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn polymetallic metallogenic province, South China. The ore bodies occur as layers and lenses in dolostones of the Middle Permian Yangxin Formation, and are controlled by interlayer fracture zones. The Pb + Zn metal reserves are about 0.5 million tones with an averaged Pb + Zn grade of more than 15.6%. The dissolution, recrystallization and hydrothermal brecciation of host carbonate rocks within and peripheral to mineralized rocks are common in the deposit. These effects may develop in combination with silicification and dolomitization and constitute the major form of wall rock alteration in the deposit. These are the results of the chemical reaction between acid hydrothermal fluids and wall rocks. Hydrothermal dolomite can be formed pre-, syn- and post-ore stages and the late-formed hydrothermal dolomite often has partially replaced the early-formed hydrothermal dolomite. When hydrothermal fluids filled along the fissures and obvious alteration halo can be formed on both sides. The sulfides in the primary ores are mainly sphalerite, galena and pyrite, associated with a small amount of chalcopyrite and tetrahedrite. Dolomite and calcite are the main gangue minerals. The main ore structures include massive, disseminated, vein and breccia. Three colors of black, red and brown sphalerites are identified in the Fule deposit. LA-ICPMS study shows that the elements of Cd, Cu, Ga and Ge are enriched in sphalerite, while the contents of Fe, In and Mn are depleted. In the LA-ICPMS time-resolved profiles, the above-mentioned elements show a level-shaped, consistent with the content changes of S and Zn, indicating that these elements may occur in sphalerite in the form of isomorphous substitution. However, the elements Sb, Pb and Ag fluctuate greatly in LA-ICPMS time-resolved profiles, suggesting that those elements may occur as fine-grained mineral inclusions, which is consistent with the microscopic observation of galena particles in sphalerite. Systematic study shows that the color of Fule sphalerite may be caused by several elements (such as Ni, Cu, Tl, Ga, Hg, Fe and Cr) or element association. Purple sphalerite is attributable to the substitution of Ni, Cu and Ga for zinc in the sphalerites structure, red sphalerite is enriched in Cu and yellow sphalerite has high Ga content. The sulfur isotopic compositions of the three colors of sphalerites vary from 12.2‰ to 14.6‰. These are similar to the sulfur isotopic compositions of sulfate in Permian sedimentary rocks, suggesting that $\delta^{34}\text{S}$ values are enrichment in sulfides and the resources of HS^- or S^{2-} in the hydrothermal fluids were originated mainly from evaporated sulfate by

* 本文受国家重点研发计划项目(2017YFC0602502)、国家自然科学基金项目(41430315、41872095)和云南大学引进人才科研启动项目(YJRC4201804)联合资助。

第一作者简介: 任涛, 男, 1982年生, 博士, 副教授, 主要从事矿床学的研究和教学工作, E-mail: 36467955@qq.com

** 通讯作者: 周家喜, 男, 1982年生, 博士, 研究员, 主要从事低温热液矿床研究, E-mail: zhoujiaxi@ynu.edu.cn

thermochemical sulfate reduction (TSR). $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values of sphalerite are ranging of 15.604 ~ 15.737, 18.570 ~ 18.732 and 38.532 ~ 38.667, respectively. The Pb isotopic ratios of most sphalerites are plotted into the field of the basement metamorphic rocks of the Proterozoic Kunyang Group, with a few plotted into the fields of Emeishan basalts and ore-hosting sedimentary rocks. This shows that the metallogenic metals of the Fule Pb-Zn deposit are mainly derived from the basements, with a certain influence from sediments and basalts. In summary, the Fule Pb-Zn deposit is a carbonate-hosted, high-grade, dispersed elements-rich epigenetic Pb-Zn deposit. The Pb-Zn mineralization occurred within interlayer structures under the background of tectonic compression.

Key words LA-ICPMS; Element geochemistry; Isotope geochemistry; Ore genesis; The Fule Pb-Zn deposit; The Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province

摘要 富乐铅锌矿床位于我国西南川滇黔铅锌多金属矿集区的东南部,矿体呈层状、透镜状赋存于中二叠统阳新组白云岩中,受层间破碎带控制。该矿床铅锌金属资源量超过 50 万吨,铅锌平均品位大于 15.6%。碳酸盐岩围岩溶蚀、重结晶和热液角砾岩化是该矿床普遍发育的热液蚀变类型,是酸性热液流体与碳酸盐岩围岩化学反应的结果。热液白云岩在成矿期前、成矿期和成矿期后都可形成,晚期形成的热液白云岩往往会部分替换早期形成的白云石,热液沿裂隙充填过程中,会引起围岩重结晶作用,形成明显的蚀变晕。矿石中主要硫化物包括闪锌矿、方铅矿和黄铁矿,伴有少量的黄铜矿和黝铜矿,白云石和方解石是主要脉石矿物。矿石的主要构造有致密块状、浸染状、脉状和角砾状。本次工作在富乐矿床厘定出三种颜色闪锌矿,即黑色、红色和棕色。LA-ICPMS 研究表明,三种颜色闪锌矿中 Cd、Cu、Ga 和 Ge 等元素不同程度富集,而 Fe、Mn 和 In 等元素有不同程度亏损。在 LA-ICPMS 时间分辨率剖面图中,上述元素均呈水平直线出现,与 Zn 和 S 等主要元素的含量曲线平行,表明它们可能以类质同象形式赋存于闪锌矿中。而 Sb、Pb 和 Ag 等元素在 LA-ICPMS 时间分辨率剖面图中,呈较大波动趋势,暗示这些元素可能以微细粒包体存在,这与显微观测发现闪锌矿中有方铅矿微小矿物颗粒相吻合。本研究初步认为富乐闪锌矿颜色可能是 Ni、Cu、Tl、Ga、Hg、Fe 和 Cr 等多种元素共同引起的,其中 Ni、Cu 和 Ga 使闪锌矿呈紫色,Cu 使闪锌矿呈红色,Ga 使闪锌矿呈黄色。三种颜色闪锌矿样品的硫同位素组成变化较小,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 12.2‰ ~ 14.6‰,具有富集 ^{34}S 特征,与二叠系海相硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相似,暗示热化学硫酸盐还原作用 (TSR) 可能是该矿床 HS^- 或 S^{2-} 离子形成的主要机制。不同颜色闪锌矿的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值分别为 15.604 ~ 15.737、18.570 ~ 18.732 和 38.532 ~ 38.667。大部分闪锌矿的 Pb 同位素组成与基底昆阳群浅变质岩石的 Pb 同位素组成相似,少量闪锌矿具有与峨眉山玄武岩和赋矿沉积岩相似的 Pb 同位素组成,表明富乐铅锌矿床的成矿金属主要来源于基底岩石,并可能受到沉积岩和玄武岩的影响。综上所述,本文认为富乐铅锌矿床是一个形成于挤压背景下、受层间构造控制的高品位、富分散元素后生碳酸盐岩容矿型铅锌矿床。

关键词 LA-ICPMS; 元素地球化学; 同位素地球化学; 矿床成因; 富乐铅锌矿床; 川滇黔铅锌成矿域

中图法分类号 P597.2; P618.42; P618.43

川滇黔铅锌多金属矿集区位于扬子板块西南缘,为我国重要的铅、锌、银、锗等多金属成矿区之一 (Zhou *et al.*, 2013; Zhang *et al.*, 2015)。矿集区内发育有超大型铅锌矿床 2 个 (会泽铅锌矿床超过 500 万吨铅锌金属资源储量和毛坪铅锌矿床超过 300 万吨铅锌金属资源储量)、大型铅锌矿床 9 个 (天宝山、大梁子、小石房、赤普、麻栗坪、富乐、茂租、乐红和纳雍枝) 和中、小型铅锌矿床 (点) 400 多个,累计探明铅锌金属资源量超过 2000 万吨 (柳贺昌和林文达, 1999; Zhou *et al.*, 2014)。这些铅锌矿床主要赋存于震旦系灯影组至二叠系阳新组碳酸盐岩中,赋矿地层 (组、段) 多达 22 个 (柳贺昌和林文达, 1999)。川滇黔矿集区内的铅锌矿床具有 2 个鲜明的特点: (1) 平均品位特高 (铅锌平均品位大于 15%, 例如会泽和毛坪铅锌矿的 $\text{Pb} + \text{Zn} \geq 25\% \sim 35\%$, 局部高达 50%), 是世界上品位最高的铅锌矿床之一 (黄智龙等, 2003; 李文博等, 2006; 韩润生等, 2012); (2) 矿石除特富 Pb 和 Zn 外, 还伴生 Ge、Ag、Cd、Ga 和 In 等多种元素, 例如会泽铅锌矿床的 Ge 资源量大于 200 吨, Ag 资源量大于 64 吨, 乐马厂铅锌矿床中 Ag 资源量大于 1000 吨 (柳贺昌和林文达, 1999), 而富乐铅锌矿床甚至被称之为分散元素独立矿床 (司

荣军, 2005)。由于本区铅锌矿床成矿极具特色, 国内研究者早在 20 世纪 50 年代就对该区开始了研究工作, 提出了众多成因观点, 例如岩浆热液成因 (柳贺昌和林文达, 1999)、沉积成因 (陈士杰, 1986)、沉积改造成因 (柳贺昌和林文达, 1999)、密西西比河谷型 (MVT; 张长青等, 2005) 和独特的 SYG 型 (川滇黔型, 自四川、云南、贵州的拼音首字符; Zhou *et al.*, 2015, 2018; 崔银亮等, 2018) 等。同时, 对成矿动力学机制也有不同认识, 例如黄智龙等 (2004) 提出“均一化成矿流体贯入”成矿, 而韩润生等 (2001) 提出“贯入-萃取-控制”成矿。尽管如此, 对川滇黔接壤区铅锌矿床为后生矿床的认识趋于一致。

富乐铅锌矿床位于川滇黔矿集区东南段, 该矿床赋存于中二叠统阳新组白云岩的层间破碎带中, 矿体呈似层状、透镜状, 是滇东北地区富分散元素矿床中研究程度较高的一个 (司荣军等, 2011, 2013; 吕豫辉等, 2015; 梁峰等, 2016; Liu *et al.*, 2017; Zhu *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2018; 崔银亮等, 2018)。前人对该矿床开展的研究主要包括分散元素富集规律、赋存状态和成因机制 (司荣军等, 2011, 2013)、成矿流体特征 (司荣军, 2005)、硫化物 Re-Os 年代学 (Liu *et al.*,

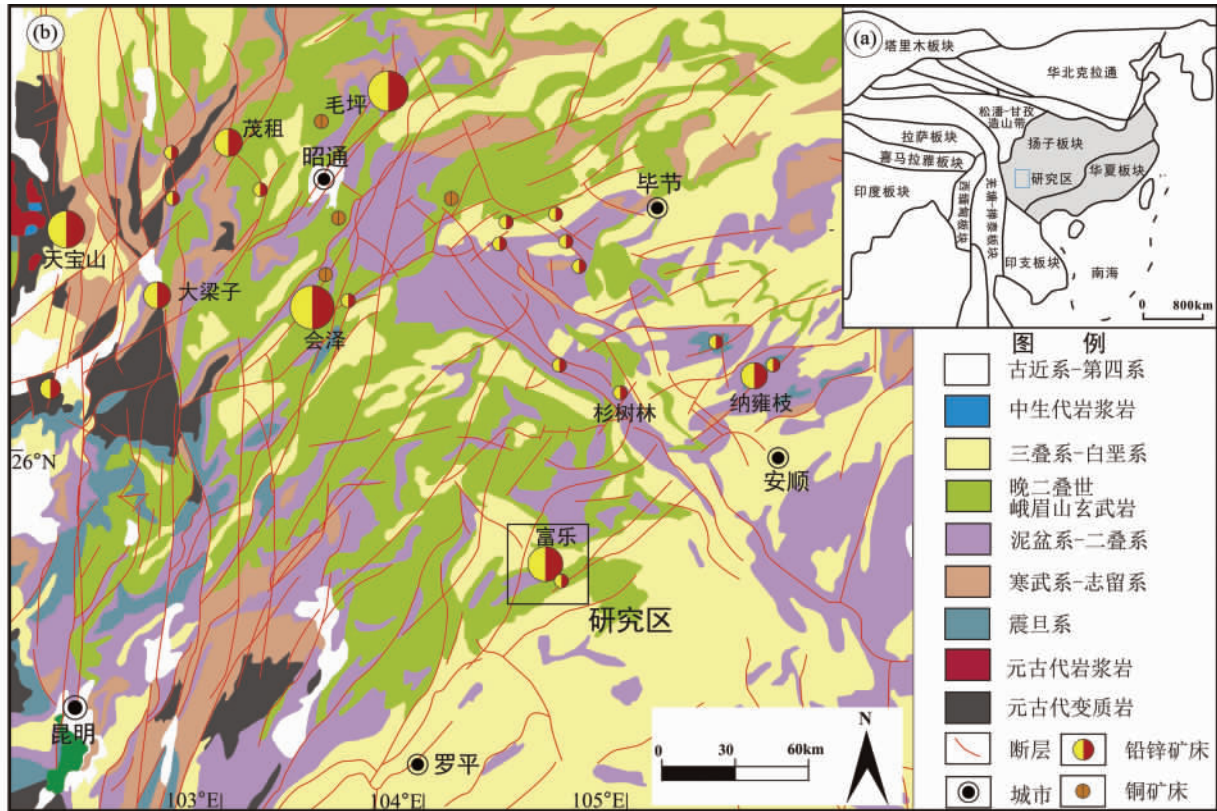


图1 川滇黔 Pb-Zn 多金属矿集区地质略图(据柳贺昌和林文达,1999; Zhou *et al.*, 2018)

Fig.1 The geological sketch map of the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn-polymetallic metallogenic province (modified after Liu and Lin, 1999; Zhou *et al.*, 2018)

2015)、控矿构造(吕豫辉等,2015)、热液碳酸盐岩成因(梁峰等,2016)、Cd 同位素(Zhu *et al.*, 2017)和原位 S-Pb 同位素(Zhou *et al.*, 2018)。尽管对矿床的成矿作用有了较深的认识,但对其成因和成矿时代等方面仍存有较大争议,例如成因方面,有 MVT 矿床(司荣军,2005)和与峨眉山岩浆作用有关之争(柳贺昌和林文达,1999; 秦建华等,2016; Zhou *et al.*, 2018);而在成矿时代上,则有印支期-燕山期成矿和喜山期成矿的分歧(司荣军,2005; Liu *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2017; Zhou *et al.*, 2018)。

本文在前人研究的基础上,系统翔实描述了该矿床地质、矿石类型和组构特征,并对闪锌矿颜色进行了识别,主要有黑色、红色和棕色三种,并对不同颜色闪锌矿进行了较为系统的 LA-ICPMS 微量元素和 S、Pb 同位素组成分析,以期查明该矿床闪锌矿中微量元素的赋存状态和富集机制,并揭示成矿物质的来源,为理解该矿床的成因提供更加丰富的矿床地质及元素和同位素地球化学信息。

1 区域构造背景

川滇黔铅锌多金属矿集区位于扬子板块西南缘(图 1a, b),被限制在由 SN 向小江深断裂带、NW 向紫云-垭都深断

裂带及 NE 向弥勒-师宗深断裂带所围成的“三角区”内(Zhou *et al.*, 2013, 2015, 2018)。

研究区内地层发育齐全,由变质基底和沉积盖层组成,两者呈角度不整合接触。变质基底主要由古元古界(2451 ~ 2062Ma)康定群、中元古界昆阳群、会理群、盐边群和大量中、新元古界岩浆杂岩组成,沉积盖层则包括震旦系至二叠系的海相沉积地层和中新生界陆相沉积地层。

古元古代(2451 ~ 2062Ma)以康定群(结晶基底)为轴,在其东、西两侧各形成了一条南北向活动带。西带发育了一套以海相火山岩为主的岩石组合,称为盐边群;东带则发育了一套以沉积岩为主的岩石组合,称为昆阳群-会理群。这两套地层经晋宁运动发生变质变形,形成了中-低级变质岩,构成了本区的褶皱基底。在褶皱基底形成过程中,曾发生了多期构造-岩浆活动。

晚震旦世开始,不断海侵作用在该区形成了一个广阔的浅海台地,发育了一套以碳酸盐岩为主的沉积地层,震旦系上统灯影组是该区主要的赋矿地层,包括大梁子、天宝山、茂租、乐红大型铅锌矿床(图 1b)和金沙厂、东坪等小型铅锌矿床;寒武纪-二叠纪,大部分地区接受海相沉积作用,岩性主要为泥、砂质碎屑岩、白云岩、泥灰岩、页岩和硅质灰岩等。寒武系-二叠系也是区域铅锌矿床主要赋矿地层,如:五指

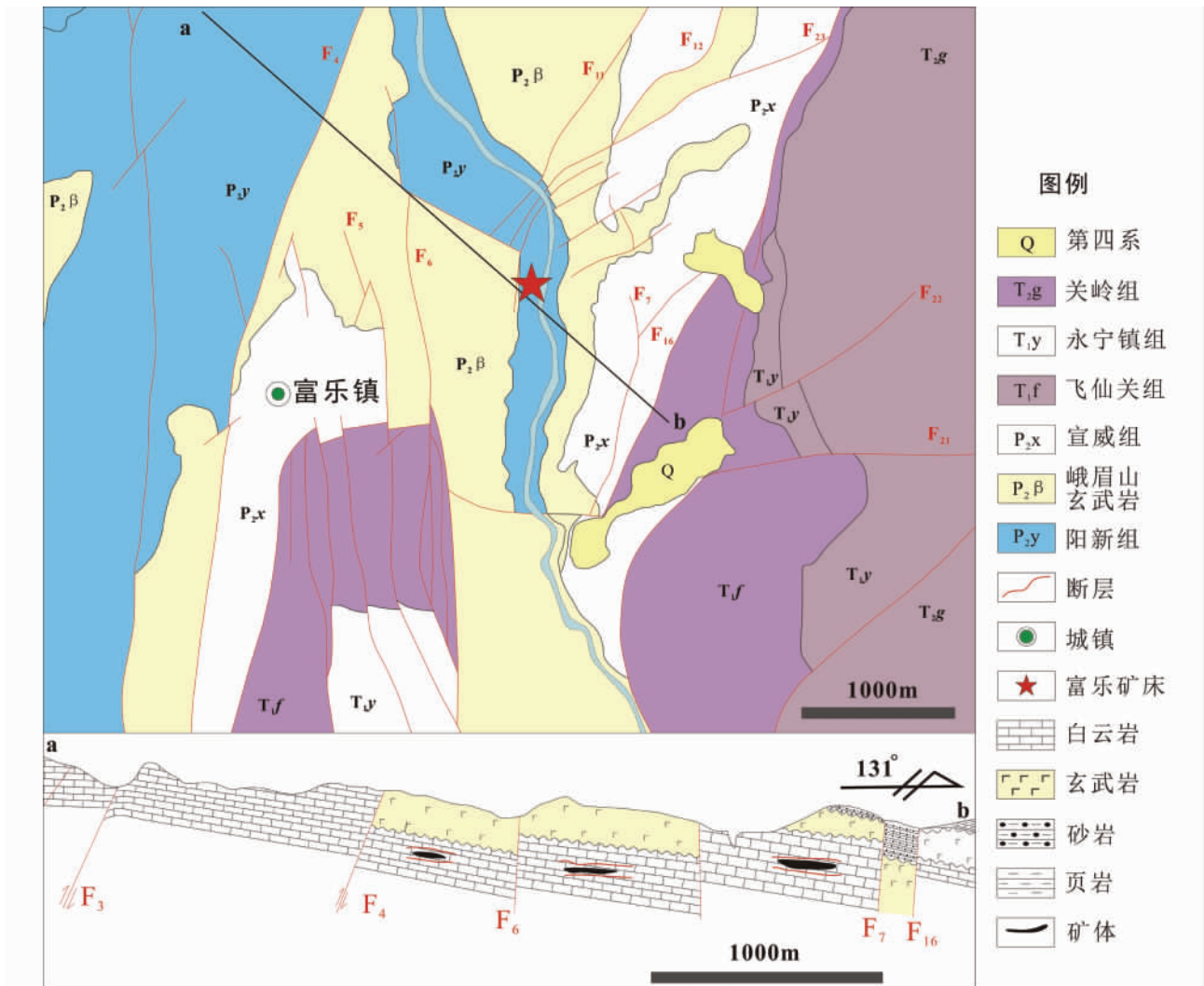


图2 富乐铅锌矿床矿区地质图(据 Zhou *et al.*, 2018)

Fig. 2 The geological sketch map of the Fule Pb-Zn deposit (after Zhou *et al.*, 2018)

山、底舒、阿尔和跑马乡等铅锌矿床均赋存于寒武系地层; 乌依和宝贝函等铅锌矿床则赋存于奥陶系地层; 松林小型铅锌矿床赋存于志留系地层; 昭通超大型和火德红大型铅锌矿赋存于泥盆系地层; 会泽超大型(图 1b) 及银厂坡和杉树林等中型铅锌矿赋存于石炭系地层; 富乐大型铅锌矿(图 1b) 赋存于二叠系地层。侏罗纪, 扬子地台西缘受到来自西边古特提斯洋演化的强烈影响, 构造运动间歇性的抬升, 为大陆内部的发展阶段, 以陆相沉积为主, 岩性主要为泥岩、砂岩、粉砂岩、泥质粉砂岩、钙质粉砂岩。

二叠纪峨眉山玄武岩分布面积大于 25 万平方千米(图 1b; Chung and Jahn, 1995)。为一套大陆裂谷型拉斑玄武岩系列组合, 由致密块状玄武岩、气孔杏仁状玄武岩、玄武质凝灰岩夹紫红色凝灰岩组成, 局部可见斑状玄武岩和安山岩。峨眉山玄武岩的主喷发期大致为 ~260Ma (Zhou *et al.*, 2002)。

2 矿区地质

2.1 地层

富乐大型铅锌矿床位于川滇黔多金属矿集区东南段, 大地构造位置处于扬子板块西南缘。早中二叠世为该区晚古生代最大的一次海侵过程, 以碳酸盐岩沉积为主; 而后受大陆隆升的影响, 发育了一套浅海相含镁质碳酸盐岩组合。矿区出露中二叠统阳新组(P_{2y}) 地层, 下段(P_{2y}¹) 岩性为浅灰色灰岩夹白云岩(图 2); 中段(P_{2y}²) 主要以浅灰色灰岩和白云岩互层, 局部含硅质白云岩, 在中段中部为白云岩夹灰岩, 是铅锌多金属矿床的主要赋存地层; 上段(P_{2y}³) 为灰色中厚层状结晶灰岩, 少量白云质灰岩及白云岩, 含较多燧石条带。该地层中见铅锌矿化和热液白云石脉, 不具有工业开采经济价值。

中二叠世晚期峨眉山玄武岩假整合于二叠系阳新组之上,该火山岩可分为致密块状玄武岩、气孔杏仁状玄武岩、玄武质凝灰岩夹紫红色凝灰岩。

晚二叠世早期地壳逐渐上隆,沉积了碎屑及泥质混合沉积物,并出现了海陆交互的含煤及硅质组合的沉积物。矿区出露上二叠统宣威组(P_3x),岩性为灰绿色钙质页岩,泥质及黑色碳质页岩,夹薄层硅质岩及砂岩,含数层煤层。

晚三叠世强烈隆升的华南地块西南缘川滇黔地区形成了一个相对封闭的碳酸盐岩台地,局部形成潮上河床砂砾岩相沉积。在矿区东部和南部出露的飞仙关组(T_1f)下段为褐黄色泥岩、页岩及粉砂质页岩。上段为紫色中、厚层状岩屑砂岩,夹粉砂岩。永宁镇(T_1y)组主要为浅灰色中、厚层状白云岩、灰岩、紫红薄层砂岩。关岭组下段(T_2g^1)岩性为紫红色泥岩、砂质泥岩及黄色白云岩;中段(T_2g^2)岩性为灰色中、厚层状灰岩;上段(T_2g^3)为灰白色细晶白云岩。

沟谷中为松散角砾或卵石夹漂块石为第四系沉积物(图 2a)。

2.2 构造特征

弥勒-师宗断裂是区域主干断裂(图 1b),矿区西侧的托牛-肚杂背斜是区域最主要的褶皱构造(图 2),二者控制了区域地层的分布和次级构造的展布以及成矿作用。弥勒-师宗断裂总体呈 NE 向(在矿区附近为 NNE 向),该断裂带由多条高角度陡立断裂组成,断裂一般为挤压性质逆断层。托牛-肚杂背斜为缓背斜构造,两翼地层倾角为 $10^\circ \sim 12^\circ$,轴向为 NNE 向,与弥勒-师宗断裂基本一致。

晚二叠世该区经历了近 SN 向的拉伸作用,晚三叠世受印支板块和华南板块、义敦岛弧碰撞造山等构造事件影响(图 1a, b),形成了一系列近 SN-NNE 向压扭性断裂。受晚三叠世挤压构造和托牛-肚杂背斜的影响,在阳新组中段(P_2y^2)地层内产生一系列张性裂隙和层间破碎带,为富乐铅锌矿体就位提供了有利的储存空间,矿体主要产于这些裂隙和层间破碎带内。矿区发育的 NE-NNE 向构造(F_4 、 F_6 、 F_7 和 F_{16} ;图 2),倾角多为 $50^\circ \sim 80^\circ$,为成矿期后构造,对矿体的连续性具有一定的破坏作用。

2.3 矿体特征

富乐矿床隐伏于地表之下 100m ~ 150m,目前已圈定铅锌金属矿体 28 个,矿体走向 NE,倾向 SE(图 2b),倾角 10° 左右,延伸大于 3000m。矿体呈透镜状、似层状、脉状赋存于中二叠统阳新组第二段白云质灰岩中,沿层间裂隙顺层平缓产出(图 2b),大部分矿体为单层,少数矿体有两层。该矿床规模较大的矿体主要呈似层状分布,而规模较小的矿体主要呈透镜状“卫星式”分布于大矿体的外侧,在已探明的 28 个矿体中,耳洞矿体的规模最大,矿体长约 1000m,宽约 300 ~ 500m,矿体厚度变化于 0 ~ 20m 之间;此外还包括大闹堂,白沙堂、新君台等矿体。据 2009 年统计数据该矿床累计

开采 + 探明铅锌金属资源储量大于 50 万吨,平均品位约 15.6%。

2.4 围岩蚀变及矿物分带

碳酸盐岩围岩溶蚀、重结晶和热液角砾岩化是该矿床普遍发育的热液蚀变类型,是酸性热液流体与碳酸盐岩围岩化学反应的结果。热液白云岩在成矿期前、成矿期和成矿期后都可形成,晚期形成的热液白云岩往往会部分替换早期形成的白云石,热液沿裂隙充填过程中,会引起围岩重结晶作用,形成明显的蚀变晕。

本研究对富乐铅锌矿床 1440m 中段进行了详细的地质-蚀变研究(图 3a)。该矿床不同蚀变类型在空间上与构造关系密切,热液由层间破碎带(矿体)向两侧交代围岩,在平面上表现出明显的分带现象,蚀变矿物组合自矿体中心向围岩发生了有规律的变化,呈现出蚀变强度以矿体为中心向外依次减弱的特征。根据蚀变共生矿物组合,可以划分成三个围岩蚀变岩相带:内蚀变带、过渡蚀变带和外蚀变带。内蚀变带发育网状、脉状热液白云岩,在脉体中及围岩接触带见脉状、小团块状闪锌矿,该蚀变带内闪锌矿主要呈棕色,少量呈黑色;碳酸盐岩围岩普遍发生重结晶现象,矿物颗粒增大,在蚀变围岩中见浸染状、局部见团块状黄铁矿;过渡蚀变带见细脉状热液白云岩,脉体周围见蚀变晕,白云岩脉与碳酸盐岩围岩接触带见少量脉状、斑团状闪锌矿,闪锌矿主要呈棕色,少量为红色;外蚀变带发育成矿期后热液白云岩脉,脉体延伸可达数十米。

2.5 矿石构造

浸染状构造:在上盘围岩接触带中可见闪锌矿以浸染状分布于粗晶白云岩中(图 3e),闪锌矿矿物颗粒一般小于 0.5cm。

角砾状构造:早阶段形成的硫化物被后期热液溶蚀垮塌所致。硫化物角砾大小混杂,一般为 5 ~ 20cm 伴随移动和旋转作用(图 3f)。

块状构造:是该矿床最主要的矿石构造类型,块状硫化物局部交代碳酸盐岩围岩或者硫化物充填在规模较大的张性断裂中,形成块状构造(图 3b-d)。块状矿化(体)主要呈板状或层状,可以平行多层产出,延长几米至数十米不等,单层硫化物矿体厚度变化于 30 ~ 100cm。

脉状充填构造:脉状矿化不仅可以出现在网脉状裂隙体系中,而且也可以以单独脉体的形式出现(图 3g, h)。

3 测试方法

3.1 LA-ICPMS 元素测量

本研究黑色和棕色闪锌矿采自内蚀变带,红色闪锌矿采自过渡蚀变带。本研究采用 LA-ICPMS 对不同颜色闪锌矿

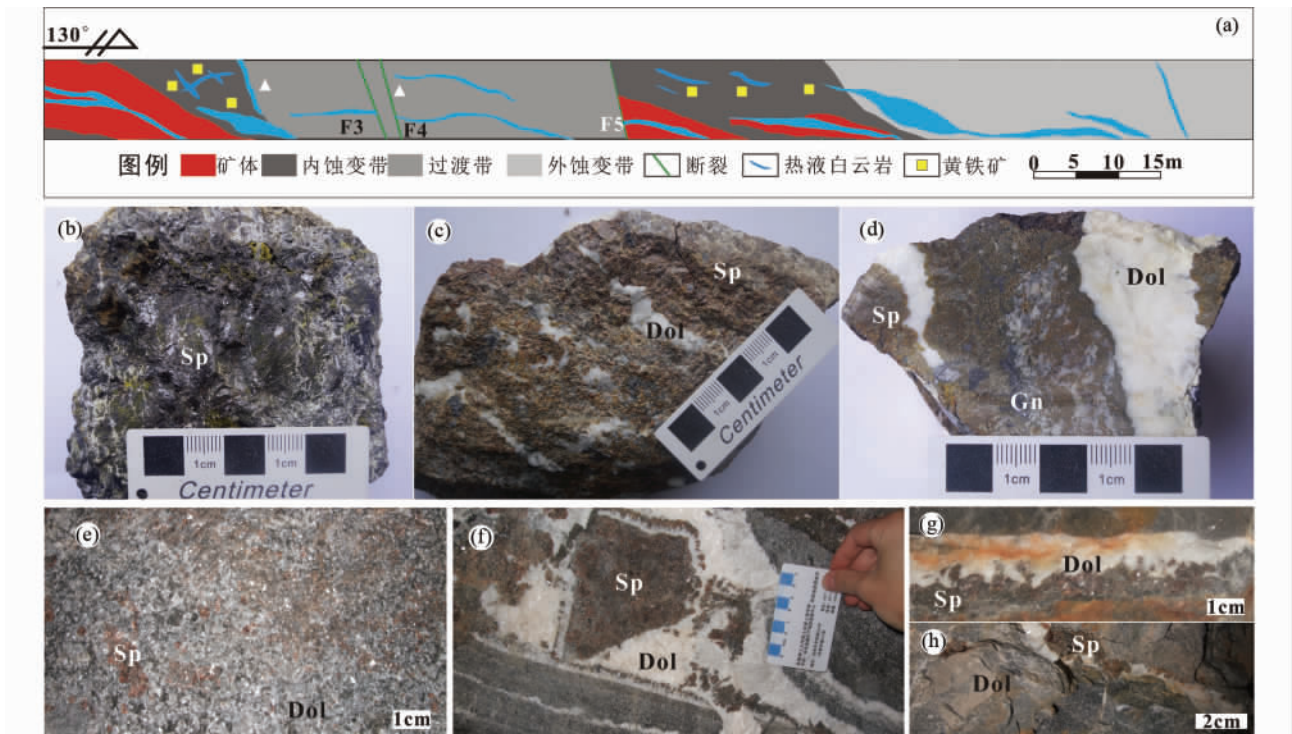


图3 富乐铅锌矿床1440中段水平蚀变分带图(a)和典型矿石构造照片(b-h)

(b) 块状黑色闪锌矿; (c) 块状红色闪锌矿; (d) 块状棕色闪锌矿; (e) 棕色闪锌矿呈浸染状分布于粗晶白云岩中; (f) 角砾状棕色闪锌矿分布于热液白云岩脉中; (g、h) 棕色闪锌矿呈脉状分布于白云岩裂隙中. Sp-闪锌矿; Gn-方铅矿; Dol-白云岩

Fig. 3 Alteration zoning map of 1440 level from the Fule Pb-Zn deposit (a) and hand specimen photos show typical ore textures of the Fule deposit (b-h)

(b) massive black sphalerite; (c) massive red sphalerite; (d) massive brown sphalerite; (e) disseminated brown sphalerite in coarse-grained dolomite; (f) brown sphalerite breccia in hydrothermal dolomite vein; (g, h) brown sphalerite veins filled in dolomite fissures. Sp-sphalerite; Gn-galena; Dol-dolomite

(图3b-d)进行了元素分析,实验在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完成。LA-ICPMS系统为GeolasPro 193nm/Newave213 nm激光剥蚀系统+Agilent 7700x质谱仪,测试所用束斑直径为30 μ m,测试元素包括:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、Tl、Pb、Bi、Th和U等,每个测点分析时间为90s,所用标样为STDGL2b-2,该标样适合于不同类型硫化物定量分析测试。闪锌矿采用Zn含量(EPMA测量数据)作为内标元素进行校正,然后再分别采用不同的校正因子对二者中的元素含量进行校正(参见Danyushevsky *et al.*, 2011),分析误差<5%。

3.2 S同位素

将清洗干净后的闪锌矿单矿物用玛瑙研钵研磨至200目,称取适量的粉末样品,在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MAT-253气体质谱仪上完成S同位素分析。以Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT)作为参照标准,以STD1 (-0.22‰)、STD2 (22.57‰)和STD3 (32.53‰)为标样校正,测试误差 $\pm 0.1\%$ 。

3.3 Pb同位素

将纯度>99%的闪锌矿单矿物样品5g在玛瑙钵里研磨至200目以下送往核工业北京地质研究院分析测试研究中心进行分析测试。测试先用混合酸分解,然后用树脂交换法分离出铅,蒸干后用热表面电离质谱法进行铅同位素测量,仪器型号为IsoProbe-T,测量精度对1 μ g铅其 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 低于0.05%, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 一般不大于0.005%。

4 结果

4.1 LA-ICPMS元素含量特征

4.1.1 贫Fe、富Cd

富乐矿床闪锌矿中Fe含量相对较低,且变化范围较小,为 $984 \times 10^{-6} \sim 2162 \times 10^{-6}$ (表1、图4),其中黑色闪锌矿中Fe含量为 $984 \times 10^{-6} \sim 1611 \times 10^{-6}$,平均值为 1345×10^{-6} ;红色闪锌矿中Fe含量为 $1379 \times 10^{-6} \sim 2459 \times 10^{-6}$,平均值为 1940×10^{-6} ;棕色闪锌矿中Fe含量为 $993 \times 10^{-6} \sim 1768 \times 10^{-6}$,平均值为 1419×10^{-6} 。闪锌矿Cd超高含量是富乐矿

表1 富乐铅锌矿床不同颜色闪锌矿 LA-ICPMS 测试结果($\times 10^{-6}$)Table 1 Trace element compositions of sphalerites from the Fule deposit ($\times 10^{-6}$)

样品特征	样品号	测试点	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	Sb	Pb	
黑色闪 锌矿	Fs1	Fs1-1	2.32	1369	16.0	2.21	147	48.8	17.2	2.57	61.3	2.33	13233	68.7	165	
		Fs1-2	2.72	1129	15.1	1.52	690	154	139	15.9	63.2	11.2	12140	420	282	
		Fs2-1	2.95	984	13.6	1.79	55.5	0.35	0.72	0.34	7.80	2.52	19814	5.75	154	
	Fs2	Fs2-2	1.70	1445	10.9	1.20	1089	20.7	556	50.4	7.34	7.76	9133	369	180	
		Fs2-3	1.28	1581	14.2	1.98	115	17.4	13.3	3.76	10.5	3.35	11370	61.6	31.3	
		Fs2-4	1.71	1611	13.5	0.96	44.0	0.15	0.28	0.42	7.06	1.60	15245	14.6	380	
	Fs5	Fs5-1	1.73	1132	7.64	-	1587	11.2	266	112	10.6	36.0	15132	1403	511	
		Fs5-2	2.45	1503	17.9	2.25	1590	62.2	524	76.0	9.95	18.4	7970	889	178	
	红色闪 锌矿	Fs6	Fs6-1	3.64	2458	3.80	0.76	19.5	0.68	3.50	0.43	6.09	0.61	19268	8.25	5.26
			Fs6-2	1.68	1635	3.51	-	432	0.89	315	3.95	5.20	1.49	8484	37.1	8.64
Fs6-3			3.09	2000	3.25	1.00	37.4	0.75	4.49	0.85	5.76	0.95	22049	22.2	5.67	
Fs7		Fs7-1	2.92	2119	4.31	1.08	527	42.2	310	9.35	7.08	1.58	8464	98.9	22.2	
		Fs7-2	2.52	2162	4.17	1.42	773	86.2	470	10.3	6.76	4.19	7120	112	33.3	
Fs8		Fs8-1	2.08	2133	3.24	-	651	488	36.1	0.96	18.7	0.82	17364	9.44	5.51	
		Fs8-2	2.18	1909	6.50	0.93	357	255	26.8	5.83	23.9	1.70	13856	22.8	15.5	
Fs9		Fs9-1	1.26	1658	3.41	-	1019	107	544	15.8	6.77	2.54	9284	224	25.6	
		Fs9-2	1.52	1379	5.39	1.39	1517	189	941	21.8	7.62	1.56	4589	117	19.3	
棕色闪 锌矿		Fs10	Fs10-1	0.83	1768	12.2	1.85	423	3.51	26.5	46.2	7.79	22.3	10076	424	144
	Fs10-2		-	1417	15.7	1.38	440	16.3	53.7	33.1	6.09	23.3	8375	393	75.4	
	Fs11	Fs11-1	1.36	1729	8.81	1.24	574	1.23	89.9	119	5.71	28.4	6502	363	177	
		Fs11-2	1.33	1583	11.3	-	21.6	0.79	5.41	0.84	5.18	1.16	11304	5.40	2.35	
	Fs12	Fs12-1	0.69	993	13.6	1.03	629	1.94	280	33.7	5.12	9.18	5360	264	56.5	
		Fs12-2	-	1021	12.9	-	452	2.29	205	25.1	5.24	6.17	6025	194	45.6	

床一个显著特点,全部测试数据变化于 $6025 \times 10^{-6} \sim 22049 \times 10^{-6}$ 之间,其中黑色闪锌矿 Cd 含量为 $913 \times 10^{-6} \sim 19814 \times 10^{-6}$,平均值为 13005×10^{-6} ;红色闪锌矿 Cd 含量为 $7120 \times 10^{-6} \sim 22049 \times 10^{-6}$,平均值为 12279×10^{-6} ;棕色闪锌矿中 Cd 含量为 $6025 \times 10^{-6} \sim 11304 \times 10^{-6}$,平均值为 7940×10^{-6} 。可见闪锌矿总体特征是贫 Fe、富 Cd,而不同颜色闪锌矿间 Fe 和 Cd 含量的差异并不显著。

4.1.2 富集 Cu、Ge、Se 和 Ga

闪锌矿 Cu 含量变化于 $19.5 \times 10^{-6} \sim 1590 \times 10^{-6}$ 之间(表1、图4),其中黑色闪锌矿 Cu 含量最高,为 $44.0 \times 10^{-6} \sim 1590 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 665×10^{-6} ;红色闪锌矿 Cu 含量次之,为 $19.5 \times 10^{-6} \sim 1517 \times 10^{-6}$,均值为 593×10^{-6} ;棕色闪锌矿中 Cu 含量最低,为 $21.6 \times 10^{-6} \sim 629 \times 10^{-6}$,均值为 423×10^{-6} 。Ge 含量变化于 $0.28 \times 10^{-6} \sim 941 \times 10^{-6}$ 之间,其中黑色闪锌矿 Ge 含量为 $0.28 \times 10^{-6} \sim 556 \times 10^{-6}$,均值为 190×10^{-6} ;红色闪锌矿 Ge 含量为 $3.50 \times 10^{-6} \sim 941 \times 10^{-6}$,均值为 295×10^{-6} ;棕色闪锌矿中 Ge 含量为 $5.41 \times 10^{-6} \sim 280 \times 10^{-6}$,均值为 110×10^{-6} 。

闪锌矿中 Ga 含量较高,数据变化于 $0.15 \times 10^{-6} \sim 488 \times 10^{-6}$ (表1、图4),其中黑色闪锌矿 Ga 含量为 $0.15 \times 10^{-6} \sim 154 \times 10^{-6}$,平均值为 39.4×10^{-6} ;红色闪锌矿中 Ga 含量为 $0.68 \times 10^{-6} \sim 488 \times 10^{-6}$,平均值为 130×10^{-6} ;棕色闪锌矿中 Ga 含量为 $0.79 \times 10^{-6} \sim 16.3 \times 10^{-6}$,平均值为 4.35×10^{-6} 。黑色闪锌矿 Se 含量为 $7.06 \times 10^{-6} \sim 63.2 \times 10^{-6}$,平

均值为 22.2×10^{-6} ;红色闪锌矿中 Se 含量为 $5.20 \times 10^{-6} \sim 23.9 \times 10^{-6}$,平均值为 9.76×10^{-6} ;棕色闪锌矿中 Se 含量为 $5.12 \times 10^{-6} \sim 7.79 \times 10^{-6}$,平均值为 5.86×10^{-6} 。

4.1.3 贫 Sb、Pb 和 Ag

富乐闪锌矿具有较低的 Ag 含量,黑色闪锌矿中 Ag 含量最高(表1、图4),为 $1.60 \times 10^{-6} \sim 36.0 \times 10^{-6}$,平均值为 10.4×10^{-6} ;棕色闪锌矿 Ag 含量次之,为 $1.16 \times 10^{-6} \sim 28.4 \times 10^{-6}$,平均值为 7.39×10^{-6} ;红色闪锌矿 Ag 含量最低,平均值为 $0.61 \times 10^{-6} \sim 4.19 \times 10^{-6}$,平均值为 1.71×10^{-6} 。黑色闪锌矿 Pb 含量为 $31.3 \times 10^{-6} \sim 511 \times 10^{-6}$,平均值为 192×10^{-6} ;棕色闪锌矿 Pb 含量为 $2.35 \times 10^{-6} \sim 177 \times 10^{-6}$,平均值为 83.6×10^{-6} ;红色闪锌矿 Pb 含量为 $5.26 \times 10^{-6} \sim 33.3 \times 10^{-6}$,平均值为 15.7×10^{-6} 。黑色闪锌矿中 Sb 为 $5.75 \times 10^{-6} \sim 1403 \times 10^{-6}$,平均值 404×10^{-6} ;棕色闪锌矿中 Sb 含量为 $5.40 \times 10^{-6} \sim 424 \times 10^{-6}$,平均值为 274×10^{-6} ;红色闪锌矿 Sb 含量为 $8.25 \times 10^{-6} \sim 224 \times 10^{-6}$,平均值 72.4×10^{-6} 。Sb、Pb 和 Ag 在黑色→棕色→红色闪锌矿中均表现为有规律的降低(图4)。

4.2 S 同位素组成

不同颜色闪锌矿单矿物硫同位素组成测试结果见表2和图5,可见闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值总体变化较小,其中黑色闪锌矿硫同位素为 $12.9\% \sim 13.8\%$,红色闪锌矿硫同位素值为

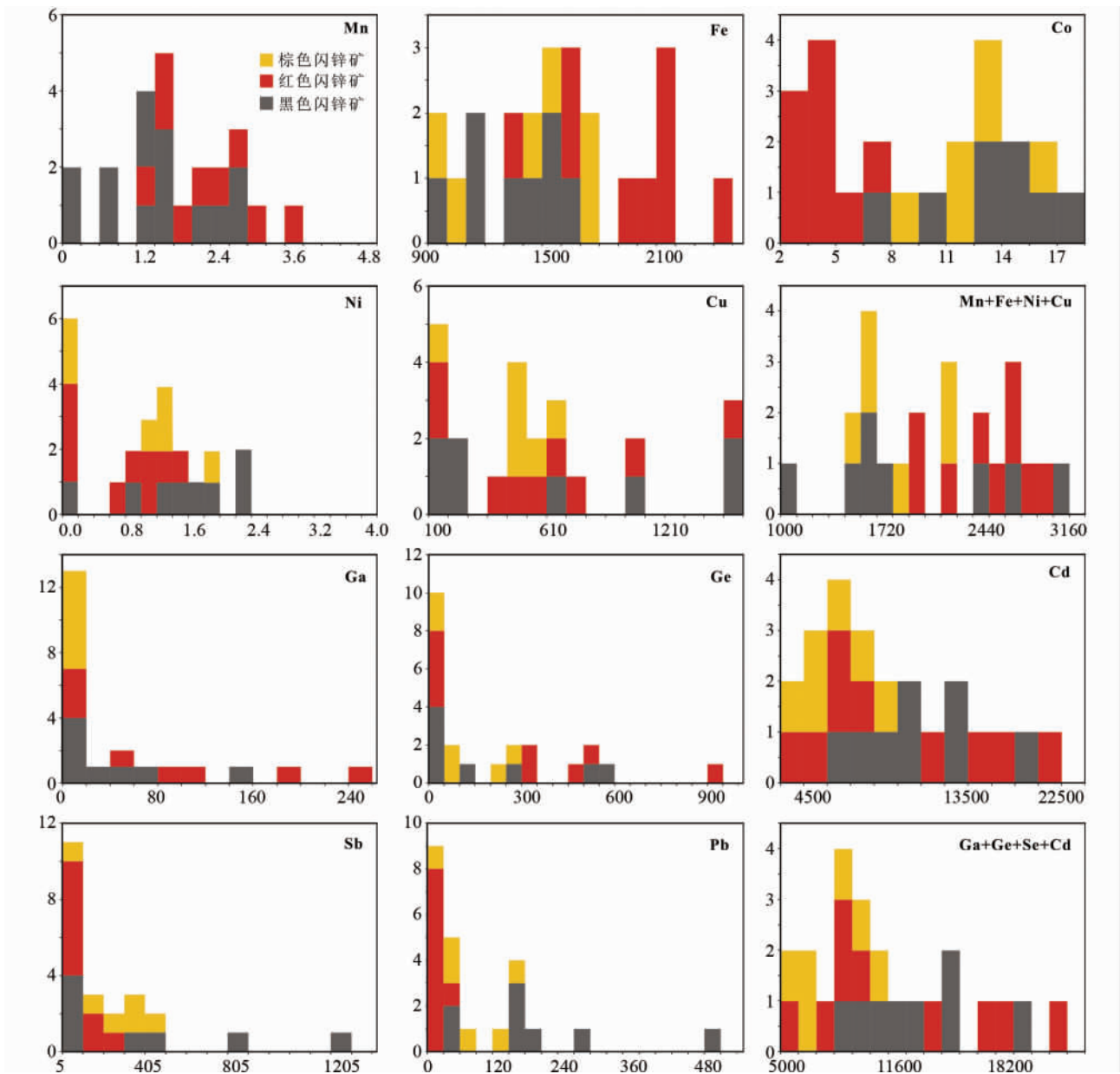


图4 富乐铅锌矿床闪锌矿元素组成直方图

Fig. 4 Histogram of elements for sphalerites from the Fule deposit

13.8‰~14.6‰,棕色闪锌矿硫同位素为12.2‰~13.7‰。三种颜色闪锌矿硫同位素组成没有显著差别,暗示它们可能具有相似的硫源。

4.3 Pb 同位素

富乐矿床不同颜色闪锌矿的Pb同位素组成见表2,可见不同颜色闪锌矿Pb同位素组成总体变化不大,其中黑色闪锌矿 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 分别为15.678~15.736、18.598~18.604和38.587~38.631;红色闪锌矿 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 分别为15.672~15.737、18.570~18.732和38.572~38.667;棕色闪锌矿

$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 分别为15.604~15.732、18.576~18.727和38.532~38.627。三种不同颜色闪锌矿的Pb同位素组成相似,表明它们具有相似的源区。

5 讨论

5.1 分散元素赋存状态

Fe和Cd是该矿床闪锌矿中含量最高的微量元素,其变化范围较窄,在元素直方图中未呈正态分布,在LA-ICPMS时间分辨率剖面中均以水平直线出现,与Zn和S变化趋势保持平行,表明闪锌矿中Fe和Cd以类质同象形式赋存。由于

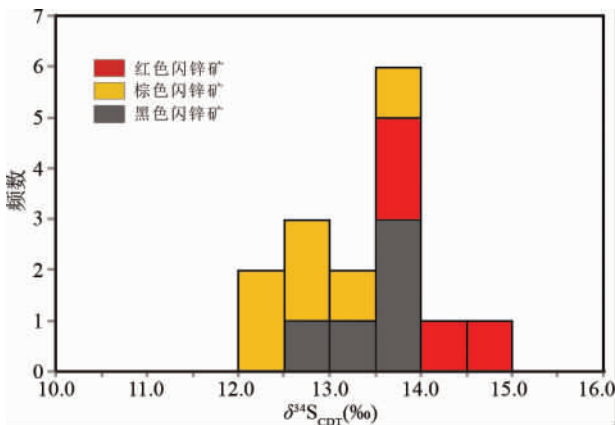


图5 富乐铅锌矿床闪锌矿硫同位素直方图

Fig. 5 Histogram of the sulfur isotopic compositions of sphalerites from the Fule deposit

表2 富乐铅锌矿床不同颜色闪锌矿 S-Pb 同位素测试结果

Table 2 Sulfur and lead isotopic compositions of sphalerites from the Fule deposit

样品特征	样品号	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ (‰)	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$
黑色闪锌矿	Fs-1	13.6	38.624	15.726	18.583
	Fs-2	13.4	38.587	15.678	18.600
	Fs-3	12.9	38.625	15.723	18.602
	Fs-4	13.8	38.616	15.701	18.598
	Fs-5	13.5	38.631	15.736	18.604
红色闪锌矿	Fs-6	13.9	38.667	15.724	18.570
	Fs-7	13.8	38.639	15.737	18.732
	Fs-8	14.3	38.598	15.687	18.707
	Fs-9	14.6	38.572	15.672	18.718
棕色闪锌矿	Fs-10	13.2	38.536	15.604	18.723
	Fs-11	12.6	38.627	15.732	18.576
	Fs-12	13.7	38.609	15.713	18.720
	Fs-13	12.3	38.612	15.721	18.727
	Fs-14	12.5	38.597	15.704	18.712
	Fs-15	12.2	38.583	15.694	18.717

Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} 的离子半径相似,三者可以互相置换(刘铁庚等,2015)。高温环境中,Fe 具有强烈类质同象置换 Zn 的能力,然而随着温度降低,Cd 进入闪锌矿占据原来 Fe 的晶格位置,导致黑色闪锌矿 Cd 和 Fe 呈负相关关系(图6)。而浅色闪锌矿多形成于热液结晶中晚期,此时 Cd 和 Fe 同时进入闪锌矿,故二者呈弱正相关关系。

尽管三种颜色闪锌矿中 Cu 和 Ge 含量变化较大,但大部分测试点中 Cu 含量大于 100×10^{-6} ,Ge 含量大于 10×10^{-6} ,同时在 LA-ICPMS 时间分辨率剖面图中 Cu、Ge 元素呈水平直线出现,变化幅度与 Zn 和 S 等元素保持平行,因此 Cu 和 Ge 也可能以类质同象形式赋存于闪锌矿中。 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ge^{2+} 离子的四面体共价半径分别为 1.35\AA 、 1.31\AA 和 1.22\AA ,其中 Cu^{2+} 较 Ge^{2+} 更易进入闪锌矿晶格(刘英俊等,1984),两

者结合后的平均离子半径更接近 Zn^{2+} 的离子半径,将更有利于类质同象发生,其可能发生的方式是: $n\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \rightarrow (n+1)\text{Zn}^{2+}$ (叶霖等,2016)。这种猜测也得到了两方面的证实:(1)前人在该矿床中发现了砷黝铜矿和少量黄铜矿,说明成矿流体中富 Cu 元素;(2)在 Cu-Ge 关系图上(图6),Cu 和 Ge 具有良好的正相关关系,说明 Cu 和 Ge 同步进入闪锌矿。这可能是本矿床闪锌矿不同程度富集 Ge 的主要原因之一。

Ag、Sb、Pb 和 As 在闪锌矿中含量相对较低,含量变化相差 3 个数量级,在多数 LA-ICPMS 时间分辨率剖面图中,Pb 呈凸凹不平滑曲线出现,而 Ag 和 Sb 与其变化幅度接近,表明 Pb 可能以微细粒方铅矿包体形式存在,而 Ag、Sb 和 As 则可能以类质同象形式赋存于方铅矿显微包体中。

前人做了大量有关闪锌矿颜色变化原因的研究工作,可以归纳为以下几种因素:(1)与 Fe 含量关系密切,一般来说随着闪锌矿中 Fe 含量的增加,其颜色由无色逐渐变成黄色、褐色、甚至黑色(陈丰,1979;刘英俊等,1984);(2)天然闪锌矿中多种杂质元素引起,如与 Cu、Tl 和 Cd 等元素的加入有关(Toulmin III *et al.*, 1991);(3)在 Fe 含量低于 1% 时,闪锌矿才可能具有其他颜色,而黄色可能与 Cu、Ga 元素类质同象有关,红色可能由 Cu、Ga 和 Hg 等元素加入引起(李迪恩和彭明生,1990);(4)闪锌矿颜色与硫同位素有关(刘铁庚等,1994)。司荣军(2005)对富乐矿床进行系统研究后认为,富乐闪锌矿颜色可能是 Ni、Cu、Tl、Ga、Hg、Fe 和 Cr 等多种元素共同引起的,其中 Ni、Cu 和 Ga 使闪锌矿呈紫色,Cu 使闪锌矿呈红色,Ga 使闪锌矿呈黄色。我们的测试结果发现黑色闪锌矿中 Fe 元素含量最低(平均值为 1345×10^{-6}),似乎暗示 Fe 可能并非造成富乐闪锌矿颜色变化的原因,更可能是多种元素共同作用的结果。该矿床不同颜色闪锌矿硫同位素变化较小,似乎也不支持闪锌矿颜色与硫同位素有关的论点。一般来说闪锌矿微观颜色是不均匀,宏观表现出来的颜色是紫色、红色、黄色和无色四种颜色的综合效应,因此造成不同颜色闪锌矿微量元素变化规律相对较差(司荣军,2005)。Ni、Cu 和 Cd 含量在黑色→红色→棕色闪锌矿中含量逐渐降低,说明深色闪锌矿中更富集 Ni、Cu 和 Cd 元素。同时 Ag、Sb 和 Pb 含量在黑色→棕色→红色闪锌矿中有规律的降低趋势,是否是引起闪锌矿颜色变化的原因尚需进一步研究。

5.2 硫源

富乐铅锌矿中三种颜色闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较窄,为 $12.2\text{‰} \sim 14.6\text{‰}$,该数据远高于岩浆来源的硫同位素值;均一的重硫同位素值说明存在一个硫酸盐还原硫储库。硫酸盐还原主要通过两种机制:热化学还原模式和细菌还原模式(Ohmoto, 1986)。显微测温表明富乐闪锌矿中流体包裹体均一温度约为 $\sim 200\text{°C}$,该温度超过了细菌的生存环境(Jørgensen *et al.*, 1992)。此外细菌硫酸盐还原作用(BSR)将造成约 40% 甚至更大的 S 同位素分馏(相对于硫酸盐:

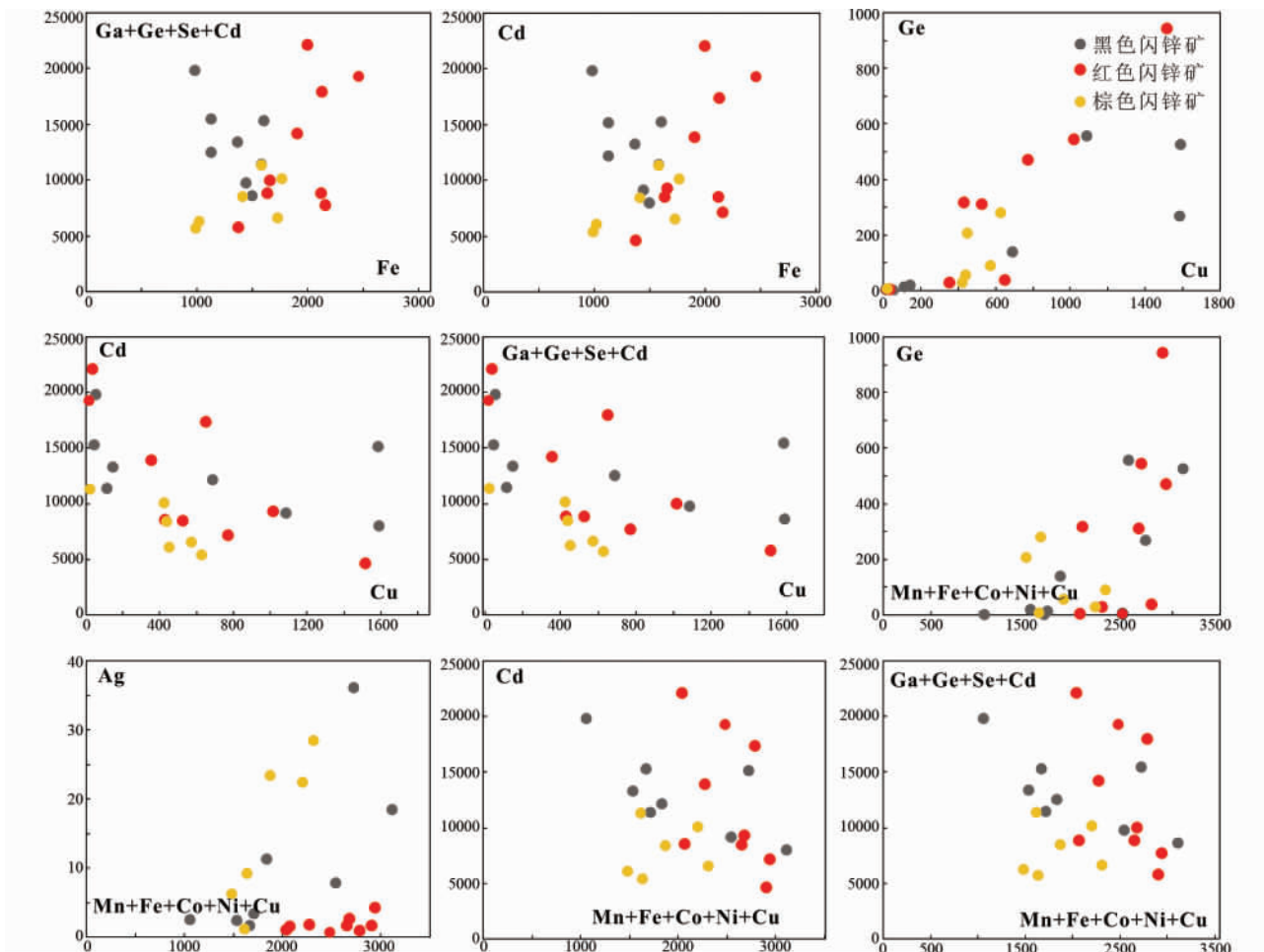


图6 富乐铅锌矿床微量元素协变图

Fig. 6 Trace element variation diagrams of sphalerites from the Fule deposit

Ohmoto, 1986) 与该矿床硫酸盐和硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值比较接近的事实不符。

前人研究表明,滇东北地区不同时代的海相硫酸盐具有不同的硫同位素组成:震旦纪、石炭纪和二叠纪海相硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 17‰、14‰和 11‰(柳贺昌和林文达, 1999)。富乐闪锌矿硫同位素为 12.2‰~14.6‰,与同期海相硫酸盐和区域下伏地层中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 接近,说明热化学硫酸盐还原作用(TSR)可能是该矿床还原性硫形成的主要机制,通过 TSR 模式能在短时间内产生大量还原性硫(Ohmoto, 1972),并且在还原硫与硫酸盐之间不会产生明显的硫同位素分馏(Ohmoto, 1986),前人研究认为 TSR 反应引起的 $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{S}$ 之间的硫同位素分馏系数为 1.030(Ottaway *et al.*, 1994)。~200°C 温度条件下(Ohmoto, 1986),TSR 可以达到最高生产效率,与富乐闪锌矿中流体包裹体均一温度一致(司荣军,2005)。同时在矿石中见斑团状有机质,该有机质为 TSR 反应发生提供了物质条件。

5.3 金属来源

在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图上(图7),富乐铅锌矿床闪

锌矿具有均一的 Pb 同位素组成,其投点处于上地壳和造山带来源之间。将区域结晶基底(昆阳群)、各时代沉积地层及峨眉山玄武岩铅同位素组成投影到 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图中进行比较,可以发现该矿床 Pb 同位素主要集中于昆阳群 Pb 同位素组成范围内,少量样品落入峨眉山玄武岩或碳酸盐岩盖层区域。该 Pb 同位素特征与川滇黔接壤区的会泽、大梁子、毛坪和天桥等铅锌矿床一致,说明扬子西南缘铅锌矿床可能具有相似的物质来源(司荣军,2005; Zhou *et al.*, 2013, 2015, 2018)。富乐矿床闪锌矿 Pb 同位素数据呈正相关趋势说明该矿床硫化物 Pb 可能具有混合来源(Canals and Cardellach, 1997)。司荣军(2005),崔银亮等(2018)和 Zhou *et al.* (2018) 也认为富乐铅锌矿 Pb 同位素具有多来源的特征。结合区域地质和矿床地球化学特征,本研究认为富乐铅锌矿金属元素可能具有多来源的特征,但可能主要来源于昆阳群。

5.4 矿床成因分析

柳贺昌和林文达(1999)认为富乐矿床与峨眉山玄武岩

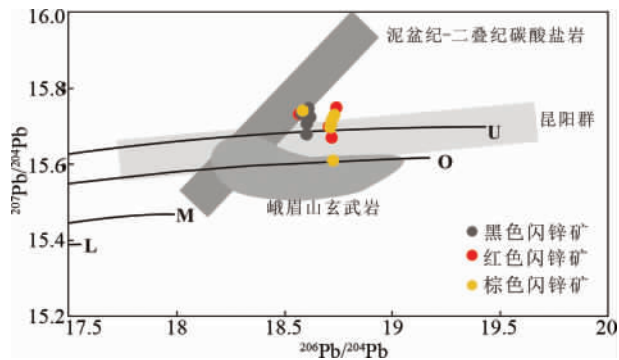


图7 富乐铅锌矿床闪锌矿、地层沉积岩、基底岩石和峨眉山玄武岩 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解(底图据 Zartman and Doe, 1981)

上地壳(U)、造山带(O)、地幔(M)和下地壳(L)

Fig. 7 Plot of $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of sphalerites from the Fule deposit

Trends for the upper crust (U), orogenic belt (O), mantle (M) and lower crust (L) are taken from Zartman and Doe (1981); Pb isotope data of Late Permian Emeishan basalts, Devonian to Permian carbonate rocks and Precambrian basement rocks are taken from Huang *et al.* (2004), Li *et al.* (2007), Yan *et al.* (2007), Zhou *et al.* (2013, 2014) and Bao *et al.* (2017)

有成因关系,秦建华等(2016)将其归为与侵入作用有关的矿床类型中,司荣军(2005)认为该矿床可能属于MVT铅锌矿床。区域成矿年代学研究表明(黄智龙等,2004; Zhou *et al.*, 2013, 2015; Zhang *et al.*, 2015),以会泽、天桥、茂租、金沙厂等为代表的铅锌矿床形成于晚三叠-早侏罗世(245~190Ma),晚于峨眉山玄武岩的形成年龄(~260Ma),表明峨眉山岩浆作用与铅锌成矿作用没有关系。

富乐铅锌矿床中矿物组成简单,围岩蚀变较弱,矿化以Zn为主,成矿温度低(~200°C),铅锌矿体主要赋存于中二叠世阳新组白云岩中,并严格受构造控制,铅锌矿化呈似层状充填于断层破碎带内,后生成矿作用明显,上述地质特征与典型MVT矿床(Leach and Sangster, 1993; Leach *et al.*, 2001, 2005)基本一致,与川滇黔地区其他铅锌矿床(张长青,2008)成矿特征也比较类似。前人对不同类型铅锌矿床中闪锌矿LA-ICPMS微量元素研究的结果表明(叶霖等,2012, 2016):喷流沉积型(Sedex)铅锌矿床富Fe、Mn和In,贫Cd、Ge和Ga元素;远源夕卡岩型铅锌矿床则富集Mn和Co,贫In、Sn和Fe元素;岩浆热液型铅锌矿床富集Fe、Mn、In、Sn和Co,贫Cd、Ge和Ga;而MVT铅锌矿床则富集Cd、Ge和Ga,贫Fe、Mn、In、Sn和Co。富乐铅锌矿床闪锌矿LA-ICPMS分析结果表明,In和Mn含量异常低,明显区别于喷流沉积矿床和岩浆热液型铅锌矿床,同时Co和Mn含量明显低于远源夕卡岩型铅锌矿床。富乐铅锌矿床闪锌矿富集Cd、Ga和Ge,贫Fe、Mn、In和Co与MVT矿床基本一致。与典型MVT矿床所不同的是,本矿床中Cu含量较高,并观察到黄铜矿、黝铜矿呈脉状和水滴状分布于闪锌矿中;同时矿

体受挤压性构造控制和高Pb+Zn品位(通常大于10%,局部矿体可达30%~40%)也有别于典型MVT矿床(Zhou *et al.*, 2018; 崔银亮等,2018)。综合野外地质特征、闪锌矿微量元素和S、Pb同位素地球化学特征,本文认为富乐铅锌矿床应属于后生碳酸盐岩容矿型铅锌矿床。

6 结论

(1) 闪锌矿中Fe、Cd、Cu和Ge可能以类质同象形式赋存,Pb可能以方铅矿显微包体形式存在,而Ag、Sb和As则可能以类质同象形式赋存于方铅矿显微包体中。

(2) Ni、Cu和Cd含量在黑色→红色→棕色闪锌矿中含量逐渐降低,这些元素可能会引起闪锌矿颜色变化。

(3) 成矿流体中硫主要来源于地层蒸发岩,是热化学硫酸盐还原作用(TSR)产物,成矿金属则主要来源于基底岩石。

(4) 富乐铅锌矿床赋存于中二叠统阳新组白云岩中,受层间挤压性构造控制,后生成矿特征明显,且铅锌品位高,富集Cd、Ga和Ge等多种分散元素,与典型MVT矿床略有区别,初步将其厘定为后生碳酸盐岩容矿型铅锌矿床。

致谢 野外工作得到云南罗平锌电公司和富源县富盛矿业公司相关同志的支持;实验得到中国科学院地球化学研究所谷静、戴智慧博士及核工业北京地质研究院分析测试研究中心工作人员的帮助;两位审稿人提出了许多宝贵的修改意见;在此一并致以诚挚的谢意!

References

- Bao ZW, Li Q and Wang CY. 2017. Metal source of giant Huize Zn-Pb deposit in SW China: New constraints from in situ Pb isotopic compositions of galena. *Ore Geology Reviews*, 91: 824-836
- Canals A and Cardellach E. 1997. Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain). *Mineralium Deposita*, 32(3): 243-249
- Chen F. 1979. The nature of mineral color. *Geology and Geochemistry*, (4): 10-16 (in Chinese)
- Chen SJ. 1986. Research on the genesis of lead-zinc ore-deposits in western Guizhou and northeastern Yunnan. *Guizhou Geology*, 3(3): 211-222 (in Chinese with English abstract)
- Chung SL and Jahn BM. 1995. Plume-lithosphere interaction in generation of the Emeishan flood basalts at the Permian-Triassic boundary. *Geology*, 23(10): 889-892
- Cui YL, Zhou JX, Huang ZL, Luo K, Nian HL, Ye L and Li ZL. 2018. Geology, geochemistry and ore genesis of the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, Southwest China. *Acta Petrologica Sinica*, 34(1): 194-206 (in Chinese with English abstract)
- 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
- Han RS, Liu CQ, Huang ZL, Chen J, Ma DY and Li Y. 2001. Genesis

- modeling of Huize lead-zinc ore deposit in Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 674–680 (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)
- Huang ZL, Li WB, Chen J, Wu J, Han RS and Liu CQ. 2003. REE geochemistry of calcites from fault zone of Huize superlarge Pb-Zn deposits in Yunnan Province. *Mineral Deposits*, 22(2): 199–207 (in Chinese with English abstract)
- Huang ZL, Chen J, Han RS, Li WB, Liu CQ, Zhang ZL, Ma DY, Gao DR and Yang HL. 2004. Geochemistry and Ore-Formation of the Huize Giant Lead-zinc Deposit, Yunnan Province, China: Discussion on the Relationship between the Emeishan Flood Basalts and Lead-zinc Mineralization. Beijing: Geological Publishing House, 1–214 (in Chinese)
- Jørgensen BB, Isaksen MF and Jannasch HW. 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 258(5089): 1756–1757
- 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*. Newfoundland, Canada: Geological Association of Canada, Special Papers, 289–314
- 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
- Leach DL, Sangster DF, Kelley KD, Large RR, Garven G, Allen CR, Gutzmer J and Walters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ and Richards JP (eds.). *One Hundredth Anniversary Volume*. Littleton: Society of Economic Geologists, 561–607
- Li DE and Peng MS. 1990. Absorption spectra and coloration of sphalerite. *Acta Mineralogica Sinica*, 10(1): 29–34 (in Chinese with English abstract)
- Li WB, Huang ZL and Zhang G. 2006. Sources of the ore metals of the Huize ore field in Yunnan Province: Constraints from Pb, S, C, H, O and Sr isotope geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2567–2580 (in Chinese with English abstract)
- Li WB, Huang ZL and Yin MD. 2007. Dating of the giant Huize Zn-Pb ore field of Yunnan Province, Southwest China: Constraints from the Sm-Nd system in hydrothermal calcite. *Resource Geology*, 57(1): 90–97
- Liang F, Bi XW, Feng CX, Tang YY, Wei DX and Dai ZH. 2016. Mineralogical and geochemical characteristics of carbonate and implications for ore-forming mechanism of the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3418–3430 (in Chinese with English abstract)
- Liu HC and Lin WD. 1999. Regularity Research of Ag, Zn, Pb Ore Deposits North-East Yunnan Province. Kunming: Yunnan University Press, 1–468 (in Chinese)
- Liu TG, Qiu YZ and Ye L. 1994. Relationship between colour, chemical composition and sulfur isotopic composition of sphalerite. *Acta Mineralogica Sinica*, 14(2): 199–205 (in Chinese with English abstract)
- Liu TG, Ye L, Shen NP and Zhou JX. 2015. Cd content in sphalerite with different color. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(1): 51–55 (in Chinese with English abstract)
- Liu WH, Zhang J and Wang J. 2017. Sulfur isotope analysis of carbonate-hosted Zn-Pb deposits in northwestern Guizhou Province, Southwest China: Implications for the source of reduced sulfur. *Journal of Geochemical Exploration*, 181: 31–44
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL, Wang HN, Chu TQ and Zhang JR. 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 1–548 (in Chinese)
- Liu YY, Qi L, Gao JF, Ye L, Huang ZL and Zhou JX. 2015. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan Province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 343–351
- Lü YH, Han RS, Ren T, Qiu WL, Rang H and Gao Y. 2015. Ore-controlling characteristics of fault structures and their relations to mineralization at Fulechang Zn-Pb mining district in deposit concentration district of northeastern Yunnan, China. *Geoscience*, 29(3): 563–575 (in Chinese with English abstract)
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551–578
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 16(1): 491–559
- Ottaway TL, Wicks FJ, Bryndzia LT, Kyser TK and Spooner ETC. 1994. Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia. *Nature*, 369(6481): 552–554
- Qin JH, Liao ZW, Zhu SB and Lai Y. 2016. Mineralization of the carbonate-hosted Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou area, southwestern China. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 36(1): 1–13 (in Chinese with English abstract)
- Si RJ. 2005. Ore deposit geochemistry of the Fule dispersed element-polymetallic deposit, Yunnan Province. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1–103 (in Chinese with English summary)
- Si RJ, Gu XX, Xiao C, Yu HT, Wang ZW, Chen YJ and Qiu N. 2011. Geochemical character of trace elements in sphalerite from Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 31(3): 34–40 (in Chinese with English abstract)
- Si RJ, Gu XX, Xie LX and Zhang N. 2013. Geological characteristics of the Fule polymetallic deposit in Yunnan Province: A Pb-Zn deposit with dispersed elements and unusual enrichment. *Geology and Exploration*, 49(2): 313–322 (in Chinese with English abstract)
- Toulmin III P, Barton Jr PB and Wiggins LB. 1991. Commentary on the sphalerite geobarometer. *American Mineralogist*, 76(5–6): 1038–1051
- Yan ZF, Huang ZL, Xu C, Chen M and Zhang ZL. 2007. Signatures of the source for the Emeishan flood basalts in the Ertan area: Pb isotope evidence. *Chinese Journal of Geochemistry*, 26(2): 207–213
- 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 Danyushevskiy L. 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)
- Zartman RE and Doe BR. 1981. Plumbotectonics: The model. *Tectonophysics*, 75(1–2): 135–162
- Zhang CQ, Mao JW, Wu SP, Li HM, Liu F, Guo BJ and Gao DR. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou area. *Mineral Deposits*, 24(3): 336–348 (in Chinese with English abstract)
- Zhang CQ. 2008. The genetic model of Mississippi Valley-type deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1–167 (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
- 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 JX, Huang ZL, Zhou MF, Zhu XK and Muchez P. 2014. Zinc,

- sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 58: 41 - 54
- Zhou JX, Bai JH, Huang ZL, Zhu D, Yan ZF and Lv ZC. 2015. Geology, isotope geochemistry and geochronology of the Jinshachang carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 98: 272 - 284
- Zhou JX, Luo K, Wang XC, Wilde SA, Wu T, Huang ZL, Cui YL and Zhao JX. 2018. Ore genesis of the Fule Pb-Zn deposit and its relationship with the Emeishan Large Igneous Province: Evidence from mineralogy, bulk C-O-S and in situ S-Pb isotopes. *Gondwana Research*, 54: 161 - 179
- Zhou MF, Malpas J, Song XY, Robinson PT, Sun M, Kennedy AK, Leshner CM and Keays RR. 2002. A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(3-4): 113 - 122
- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX, Fu SH, Fan HF and Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China. *Mineralium Deposita*, 52(5): 675 - 686
- ### 附中文参考文献
- 陈丰. 1979. 矿物颜色的本质. *地质地球化学*, (4): 10 - 16
- 陈士杰. 1986. 黔西滇东北铅锌矿成因探讨. *贵州地质*, 3(3): 211 - 222
- 崔银亮, 周家喜, 黄智龙, 罗开, 念红良, 叶霖, 李珍立. 2018. 云南富乐铅锌矿床地质、地球化学及成因. *岩石学报*, 34(1): 194 - 206
- 韩润生, 刘丛强, 黄智龙, 陈进, 马德云, 李元. 2001. 论云南会泽富铅锌矿床成矿模式. *矿物学报*, 21(4): 674 - 680
- 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
- 黄智龙, 李文博, 陈进, 吴静, 韩润生, 刘丛强. 2003. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学. *矿床地质*, 22(2): 199 - 207
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京: 地质出版社, 1 - 214
- 李迪恩, 彭明生. 1990. 闪锌矿的吸收光谱和颜色的本质. *矿物学报*, 10(1): 29 - 34
- 李文博, 黄智龙, 张冠. 2006. 云南会泽铅锌矿田成矿物质来源: Pb、S、C、H、O、Sr 同位素制约. *岩石学报*, 22(10): 2567 - 2580
- 梁峰, 毕献武, 冯彩霞, 唐永永, 韦东晓, 戴智慧. 2016. 云南富乐铅锌矿床碳酸盐矿物化学特征及其对成矿作用的指示. *岩石学报*, 32(11): 3418 - 3430
- 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 - 468
- 刘铁庚, 裘愉卓, 叶霖. 1994. 闪锌矿的颜色、成分和硫同位素之间的密切关系. *矿物学报*, 14(2): 199 - 205
- 刘铁庚, 叶霖, 沈能平, 周家喜. 2015. 闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系. *矿物学报*, 35(1): 51 - 55
- 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
- 吕豫辉, 韩润生, 任涛, 邱文龙, 让昊, 高原. 2015. 滇东北矿集区云南富乐厂铅锌矿区断裂构造控矿特征及其与成矿的关系. *现代地质*, 29(3): 563 - 575
- 秦建华, 廖震文, 朱斯豹, 赖杨. 2016. 川滇黔相邻区碳酸盐岩容矿铅锌矿成矿特征. *沉积与特提斯地质*, 36(1): 1 - 13
- 司荣军. 2005. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1 - 103
- 司荣军, 顾雪祥, 肖淳, 于海涛, 王中伟, 陈彦交, 邱宁. 2011. 云南省富乐铅锌矿床闪锌矿中微量元素地球化学特征——兼论深色闪锌矿富集 Cd 的原因. *矿物岩石*, 31(3): 34 - 40
- 司荣军, 顾雪祥, 谢良鲜, 张娜. 2013. 云南省富乐分散元素多金属矿床地质特征——一个分散元素超常富集的铅锌矿床. *地质与勘探*, 49(2): 313 - 322
- 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, Danyushevskiy L. 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, 毛景文, 吴锁平, 李厚民, 刘峰, 郭保健, 高德荣. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因. *矿床地质*, 24(3): 336 - 348
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型 (MVT) 铅锌矿床成矿模型. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 1 - 167