

文章编号: 1000-4734(2020)04-0430-11

湘西大脑坡超大型铅锌矿床黄铁矿 原位微量元素研究

吴涛^{1,2}, 黄智龙^{1*}, 向震中^{1,2}, 叶霖¹, 隋志恒³, 胡宇思^{1,2}, 严再飞¹

(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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 湖南省地质矿产开发局 405 队, 湖南 吉首 416099)

摘要: 大脑坡铅锌矿床位于鄂西—湘西—黔东铅锌成矿域的中部, 是近年来花垣矿田内新发现的又一超大型铅锌矿床。前人对花垣矿田内铅锌矿床的研究获得了较多的认识, 但是关于区内铅锌矿床的成因类型一直备受争议。本文以大脑坡铅锌矿床不同标高的成矿期黄铁矿为研究对象, 通过 LA-ICP-MS 原位点测试和元素 Mapping 分析, 旨在揭示黄铁矿中不同微量元素的赋存状态以及为矿床成因提供新的约束。结果表明, 该矿床黄铁矿所含微量元素种类较少且含量偏低, 指示其形成于相对低温的环境, 相较而言, 黄铁矿较富集 Co、Ni、As、Mn、Cu、Pb 和 Zn 等元素, 其中 Co、As、Ni、Sb 和 Ge 等元素主要是以类质同象的方式赋存于黄铁矿的晶格之中, 大部分的 Zn 和 Pb 分别以闪锌矿微米级包裹体和方铅矿微/纳米级包裹体的形式赋存于黄铁矿中, 而 Cd、Mn 和 Cu、Ag 则以类质同象的方式分别赋存于闪锌矿和方铅矿的晶格中。此外, 黄铁矿的 Co/Ni (均值 1.0), Zn/Ni (均值 42.0) 和 Cu/Ni (均值 3.5) 比值均指示其为热液型的黄铁矿。总体而言, 大脑坡矿床黄铁矿微量元素特征可与典型 MVT 型铅锌矿床类比, 在 Co-Ni 含量投影图上, 样品点与 MVT 型矿床投影区高度吻合。结合矿床地质地球化学和黄铁矿微量元素特征, 我们认为大脑坡矿床属于 MVT 型铅锌矿床。

关键词: 大脑坡铅锌矿床; 黄铁矿; 原位微量元素; MVT 型矿床; LA-ICP-MS

中图分类号: P579; P618

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2020.40.016

第一作者: 吴涛, 男, 1990 年生, 博士研究生, 主要从事矿床地球化学领域研究. E-mail: 315158123@qq.com

In situ trace element study of pyrites from the Danaopo super-large Pb-Zn deposit in the western Hunan, China

WU Tao^{1,2}, HUANG Zhi-long^{1*}, XIANG Zhen-zhong^{1,2}, YE Lin¹, SUI Zhi-heng³, HU Yu-si^{1,2}, YAN Zai-fei¹

(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. 405 Geological Prospecting Party, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Hunan Province, Jishou 416099, China)

Abstract: The Danaopo Pb-Zn deposit, located in the central part of the Western Hubei-Western Hunan-Eastern Guizhou metallogenic province, is a newly discovered super-large deposit in the Huayuan orefield. Although previous studies have obtained a lot of understandings on Pb-Zn deposits in the Huayuan region, the genetic types of Pb-Zn deposits in this area have been debated for a long time. In this paper, we have selected pyrites from ores at different elevations of the Danaopo deposit for the LA-ICP-MS in-situ point test and element mapping analysis, in order to reveal the occurrence states of various trace elements in pyrites and to provide new constraints for the genesis of the deposit. The analytical results show that these pyrites contain a few types and low contents of trace elements, indicating that they were formed in a relatively

收稿日期: 2020-06-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (编号: U1812402; 41673056)

* 通讯作者, E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

low-temperature environment. Comparatively, these pyrites are relatively rich in Co, Ni, As, Mn, Cu, Pb, and Zn. Especially, Co, Ni, As, Sb, and Ge occurred mainly in the pyrite lattice in the form of isomorphism. Most of the Zn and Pb occurred as sphalerite micro-inclusions and galena micro-/nano-particles in the pyrites, whereas the Cd, Mn, and Cu, Ag occurred as isomorphous substitution in the lattices of sphalerite and galena, respectively. In addition, the Co/Ni (mean=1.0), Zn/Ni (mean=42.0), and Cu/Ni (mean=3.5) ratios suggest that these pyrites are hydrothermal ones. Generally, features of trace elements in pyrites from the Danaopo deposit are similar to those of typical MVT type Pb-Zn deposits as pyrite samples are mostly plotted into the projection field of MVT type deposit on the diagram of Co-Ni contents. Hence, combined with the geological and geochemical characteristics of the deposit as well as the trace elements of pyrites, we have suggested that the Danaopo deposit belongs to the MVT type Pb-Zn deposit.

Keywords: The Danaopo Pb-Zn deposit; pyrite; in situ trace elements; MVT type deposit; LA-ICP-MS

大脑坡铅锌矿床位于扬子地块东南缘的鄂西—湘西—黔东铅锌成矿域中部的花垣矿田内^[1] (图 1b), 是近年来区域内新探获的又一超大型铅锌矿床, 累计铅锌金属储量约 4.88×10^9 kg^[2]。前人对花垣矿田内铅锌矿床的地质特征^[3-4], 成矿流体特征^[5-6], 成矿物质来源^[7-8]以及矿床成因^[9-10]等方面都积累了较多的研究成果, 这些矿床均具有相似的成矿背景和矿化特征。但在矿床成因方面仍存在较大的分歧, 先后提出了多因复成型^[11], 低温热卤水型^[12], 沉积-改造型^[3, 9]以及密西西比河谷型 (MVT)^[13-14]等成因类型。相较之下, 区内新发现的大脑坡矿床的研究程度很低, 地质地球化学方面的研究工作基本还未开展, 极大限制了对区域内铅锌成矿作用的认识。黄铁矿是区内矿床的主要矿石矿物之一, 具有多期多阶段性以及与闪锌矿和方铅矿密切共生的特点, 前人对花垣矿田方铅矿和闪锌矿的地球化学特征研究基本都基于传统的单矿物分析技术, 而对于黄铁矿的研究相对较少, 尤其是在微量元素组成上基本是空白, 因为很难挑选出纯的且未被闪锌矿和方铅矿混染的黄铁矿。本文拟通过 LA-ICP-MS 技术对大脑坡铅锌矿床热液成矿期中不同阶段不同标高的黄铁矿进行微量元素原位点测试和元素 Mapping 分析, 旨在丰富区内铅锌矿床的成矿作用认识, 为厘定矿床成因提供新的理论依据。

1 区域及矿床地质特征简介

鄂西—湘西—黔东铅锌成矿域地处上扬子地块东南缘与江南造山带的过渡带上, 北接秦岭造山带, 南邻华南褶皱带^[13] (图 1b)。区域地层由元古界板溪群浅变质岩系基底和震旦系至第四系 (石炭系, 侏罗系和第三系除外) 的滨海-浅海相的碳酸盐岩和生物碎屑岩盖层构成^[15]。区内岩浆活动较弱, 基本与成矿无关^[16], 褶皱和北东向断裂带构造发育, 共同控制了地层岩性、岩相古地理以及矿床的展布^[17]。到目前为止, 区内已探明 700 多个铅锌矿床 (点), 预测铅锌金属储量超过 3.0×10^{10} kg^[10]。

大脑坡矿区位于花垣矿田李梅超大型铅锌矿床以东, 花垣—张家界断裂带以南, 矿区内主要出露地层由老至新分别为寒武系下统石牌组 (E_{1s}) 和清虚洞组 (E_{1q})、寒武系中统高台组 (E_{2g}) 和娄山关组 (E_{2+3ls}) (图 1a, c)。其中清虚洞组下段第 3、4 亚段 ($E_{1q}^{1-(3+4)}$) 厚-巨厚层藻灰岩是区内的主要的赋矿围岩 (图 1c)。与花垣矿田其他铅锌矿床不同的是, 大脑坡矿区褶皱相对简单, 为一南东向的单斜构造^[2], 但是区内的 NE 向 (F_1 组)、NW 向 (F_2 组) 和 NEE (F_3 组) 向断裂构造发育, 分布于矿区西北角 F_1 组 NE 向花垣—张家界深大断裂带 (主要由左旋走滑正断层组成, 倾角 $60^\circ \sim 75^\circ$) 控制着花垣铅锌矿田内矿床的展布, 为成矿热液提供了运移通道和储存空间 (图 1a)^[19]。此外, 清虚洞组藻灰岩地层中发育大量的节理、岩溶孔隙和缝合线等微裂隙构造, 是区内铅锌矿的最佳赋矿空间^[16]。铅锌矿体主要呈层状、似层状和透镜状产于藻灰岩中, 与围岩整合产出, 产状平缓, 目前已圈定大小不等矿体共计 25 个, 由下至上可分为 7 个矿层 (I、II、III、IV、V、VI、VII) 和 13 个亚矿层 (I_1 、 I_2 、 II_1 、 II_2 、 III_1 、 III_2 、 IV_1 、 IV_2 、 V_1 、 V_2 、 VI_1 、 VI_2 、VII) (图 1c)^[19]。矿石的 Pb 和 Zn 的品位分别为 $0.84\% \sim 7.64\%$ 和 $0.05\% \sim 0.7\%$, 工程验证储量约 4.88×10^9 kg^[2], 规模属超大型铅锌矿床。

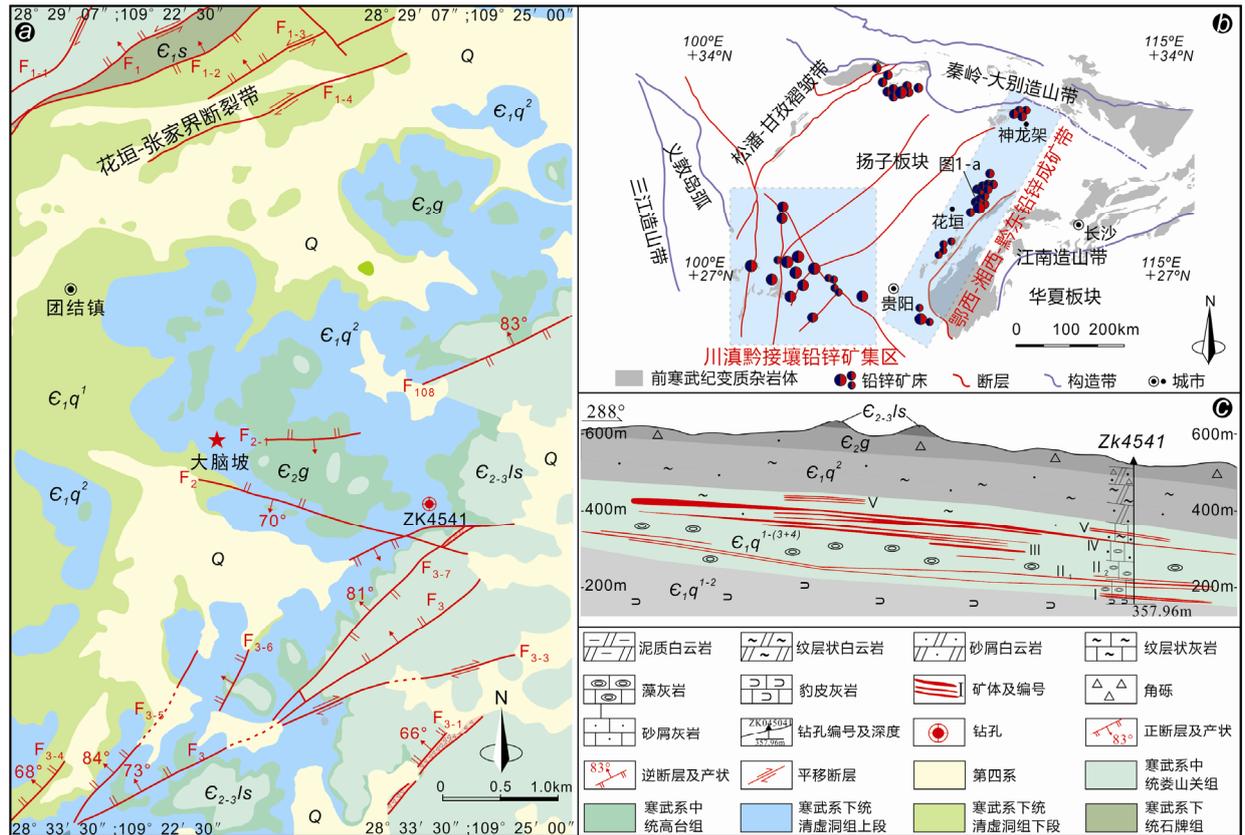


图1 大脑坡铅锌矿床地质简图(a)、第45号勘探线剖面图(c)以及鄂西-湘西-黔东铅锌成矿域大地构造位置和矿床分布图(b) (a和c据余沛然等^[18]修改; b据罗开等^[1]修改)

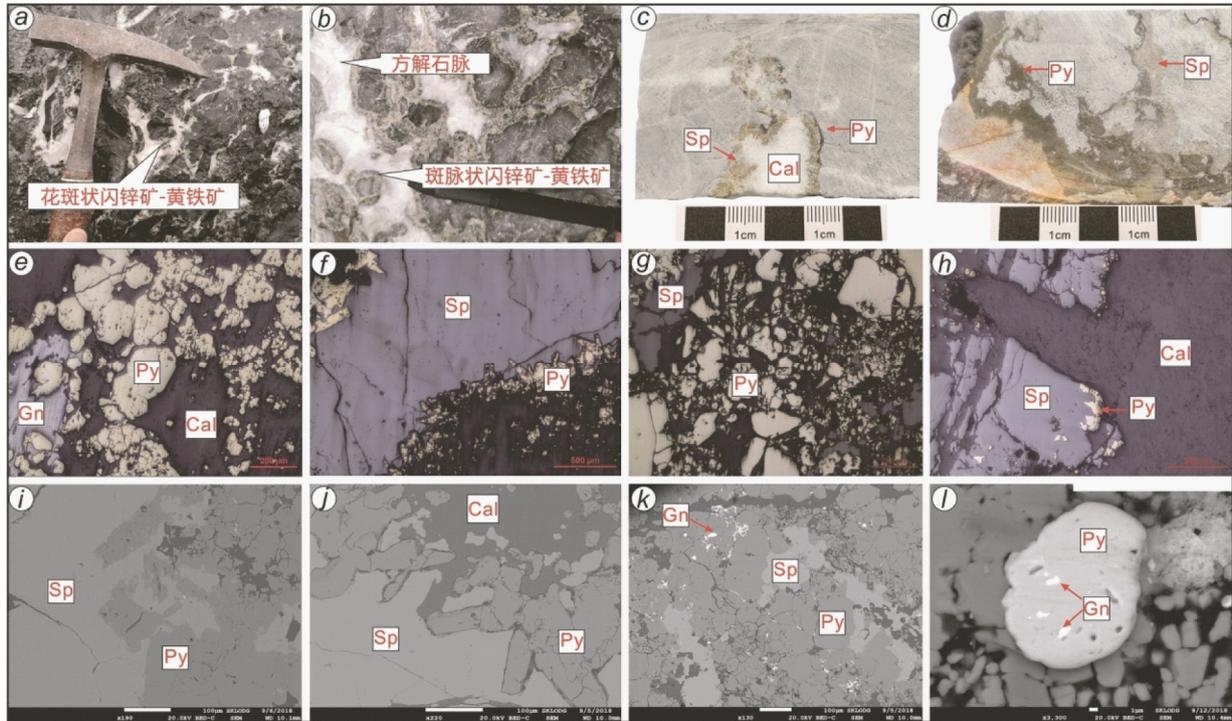
Fig. 1. Geological sketch map (a) and the cross section of No. 45 exploration line (c) for the Danaopo Pb-Zn deposit and the geotectonic location and distribution of mineral deposits of the Western Hubei-Western Hunan -Eastern Guizhou Pb-Zn metallogenic province (a and c were modified after Yu et al. ^[18]; b was modified after Luo et al. ^[1]).

大脑坡矿床在形成过程中经历了沉积成岩期、热液成矿期和表生氧化期^[4], 热液成矿期由早、中、晚 3 个阶段构成, 形成的矿石组构较简单, 矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿和黄铁矿, 脉石矿物主要为方解石和白云石, 其次为萤石和重晶石。矿石结构主要包括它形-半自形(图 2e, i, j)、交代(图 2f, h)和填隙(图 2g, k)结构等。矿石构造则以花斑状(图 2a)、斑脉状(图 2b, c)和脉状(图 2d)构造为主。矿床中早阶段形成的黄铁矿多呈它形-半自形被闪锌矿和方铅矿交代(图 2e, g, h, i, k), 亦可见成矿晚阶段黄铁矿包裹和穿插交代早期形成的闪锌矿和方铅矿(图 2f, j, l)。区内与铅锌成矿作用关系密切的围岩蚀变主要为方解石化、白云石化、重晶石化和萤石化。矿区内发育大量铅锌矿化的地方通常发育萤石和重晶石, 两者是区内重要的找矿标志之一。

2 样品采集及测试方法

黄铁矿样品主要采自大脑坡铅锌矿床 ZK045041 钻孔中 294 m、220 m、212 m 和 180 m 等不同标高的位置。对采集的样品进行了细致的描述与鉴定, 并磨制光(薄)片进行显微镜下观察, 借助扫描电镜和能谱分析等手段, 精确厘定矿床中矿物的共生关系及生成顺序, 这些前期准备工作均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。黄铁矿原位微区微量元素组成和元素 Mapping 在广州市拓岩检测技术有限公司利用 LA-ICP-MS 完成。测试元素包括 Fe、Ti、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Zr、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Au、Pb 和 Tl。实验室采用 NWR193UC 激光剥蚀系统, 该系统由 NWR 193 nm ArF 准分子激光器和光学系统组成, ICP-MS 型号为 iCAP RQ。激光剥蚀

过程中采用氦气作载气, 激光剥蚀系统配置有信号平滑装置。本次分析的激光束斑为 $30\ \mu\text{m}$, 频率为 8Hz 。单矿物微量元素含量处理中采用标准物质(NIST610、GSE-2G 和 GE7)和 ^{57}Fe ($\text{Fe}=466700\times 10^{-6}$) 进行多外标单内标校正。每个时间分辨分析数据包括大约(50 s)空白信号和(40s)样品信号。对分析数据的离线处理采用 *iolite* 软件完成。所获大部分数据的分析误差 $<5\%$, 部分分析结果列于图3~5。



(a) 花斑状黄铁矿-闪锌矿矿体; (b) 斑脉状黄铁矿-闪锌矿矿体; (c, d) 斑脉状黄铁矿-闪锌矿矿石; (e) 方铅矿包裹交代早期黄铁矿; (f, j) 黄铁矿穿插交代闪锌矿脉; (g) 闪锌矿脉穿插交代黄铁矿; (h, i) 闪锌矿包裹交代黄铁矿; (k) 方铅矿, 闪锌矿脉穿插交代黄铁矿; (l) 黄铁矿中微米级的方铅矿包裹体; Py-黄铁矿, Sp-闪锌矿, Gn-方铅矿, Cal-方解石

图2 大脑坡铅锌矿床矿体 (a-b)、矿石 (c-d) 和矿相 (e-l) 照片

Fig. 2. Photos for the orebodies (a-b) and ores (c-d) and micrographs for ores (e-l) from the Danaopo Pb-Zn deposit.

3 测试结果

本次分析共获得6个不同标高黄铁矿的41个测点的微量元素组成以及成矿主阶段黄铁矿颗粒的微量元素 Mapping 特征。结果显示, 大脑坡铅锌矿床不同标高以及不同成矿阶段的黄铁矿具有相似的微量元素组成, 含量普遍较低, 相较而言主要富含的微量元素有 Co、Ni、As、Mn、Zn、Pb、Cu、Ag、Ge、Cd、Sb 和 Tl (表1)。LA-ICP-MS 分析结果表明其微量元素组成具有如下特征: 1) Pb 和 Zn 的含量较高, 但是变化范围很大, 分别为 $16.6\times 10^{-6}\sim 2140\times 10^{-6}$ (均值 590.3×10^{-6} , $n=41$) 和 $0.9\times 10^{-6}\sim 870.0\times 10^{-6}$ (均值 101.8×10^{-6} , $n=39$)。黄铁矿中 Pb 的含量有随着海拔升高而降低的趋势 (图5); 2) Co、Ni、As 和 Mn 的含量较低, 其变化范围分别为 $0.1\times 10^{-6}\sim 18.8\times 10^{-6}$ (均值 2.9×10^{-6} , $n=40$), $0.2\times 10^{-6}\sim 46.1\times 10^{-6}$ (均值 5.4×10^{-6}), $2.1\times 10^{-6}\sim 136.0\times 10^{-6}$ (均值 17.0×10^{-6} , $n=41$) 和 $0.2\times 10^{-6}\sim 144.0\times 10^{-6}$ (均值 11.1×10^{-6} , $n=29$); 3) Cd、Ge 和 Tl 等微量元素含量很低, 其含量变化范围分别为 $0.1\times 10^{-6}\sim 34.3\times 10^{-6}$ (均值 3.9×10^{-6} , $n=26$), $0.3\times 10^{-6}\sim 4.7\times 10^{-6}$ (均值 1.4×10^{-6} , $n=25$) 和 $0.1\times 10^{-6}\sim 0.6\times 10^{-6}$ (均值 0.2×10^{-6} , $n=21$); 4) Cu、Sb 和 Ag 等元素含量很低且波动不大, 变化范围分别为 $0.2\times 10^{-6}\sim 39.0\times 10^{-6}$ (均值 41.0×10^{-6} , $n=41$), $0.3\times 10^{-6}\sim 4.0\times 10^{-6}$ (均值 1.2×10^{-6} , $n=35$) 和 $0.1\times 10^{-6}\sim 0.6\times 10^{-6}$ (均值 0.2×10^{-6} , $n=28$); 5) 部分微量元素含量极低, 有的甚至低于检出限, 如 Ga、Se、Sn、In、Au、Te 和 Zr 等元素。

表 1 黄铁矿原位微量元素组成 ($w_B/10^{-6}$) 及其相关参数
Table 1. In situ trace element compositions and related parameters of pyrites

| 编号 | 高程/m | Co | Ni | As | Mn | Zn | Pb | Cu | Ag |
|-------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| DNP-03-01 | 294 | 0.26 | 1.19 | 7.32 | - | 3.60 | 27.80 | 0.62 | - |
| DNP-03-02 | 294 | 0.22 | 1.24 | 6.27 | - | - | 16.60 | 1.54 | - |
| DNP-03-03 | 294 | 0.57 | 1.68 | 8.40 | - | - | 110 | 2.39 | 0.11 |
| DNP-03-04 | 294 | 0.46 | 0.93 | 6.30 | - | 3.40 | 215 | 5.44 | 0.61 |
| DNP-03-05 | 294 | 0.24 | 0.90 | 5.71 | - | 0.91 | 16.90 | 5.90 | 0.28 |
| DNP-03-06 | 294 | 1.21 | 2.37 | 5.67 | 0.83 | 86.0 | 197 | 3.29 | 0.52 |
| DNP-03-07 | 294 | 0.65 | 5.04 | 29.20 | - | 2.20 | 57.30 | 1.52 | 0.02 |
| DNP-03-08 | 294 | 5.09 | 3.73 | 6.20 | 47.00 | 119 | 160 | 2.16 | 0.19 |
| DNP-03-10 | 294 | 1.06 | 1.53 | 6.60 | - | 2.80 | 124 | 1.88 | 0.21 |
| DNP-03-11 | 294 | 1.96 | 2.23 | 8.39 | - | 11.70 | 28.0 | 1.02 | 0.10 |
| DNP-03-12 | 294 | 0.37 | 1.17 | 15.30 | - | 28.20 | 67.0 | 6.50 | 0.03 |
| DNP-03-13 | 294 | 0.67 | 0.88 | 5.70 | - | 8.80 | 82.0 | 1.31 | - |
| DNP-03-14 | 294 | 1.11 | 1.59 | 8.08 | - | 5.20 | 143 | 2.50 | 0.30 |
| DNP-03-15 | 294 | 0.70 | 1.35 | 5.44 | 0.76 | 4.10 | 191 | 6.42 | 0.41 |
| DNP-03-16 | 294 | 0.27 | 0.82 | 21.50 | 1.50 | 7.70 | 96.0 | 3.60 | 0.10 |
| Min | | 0.22 | 0.82 | 5.44 | 0.53 | 0.91 | 16.60 | 0.62 | 0.10 |
| Max | | 5.09 | 5.04 | 29.20 | 47.00 | 119 | 215 | 6.50 | 0.41 |
| Mean | | 0.99 | 1.78 | 9.74 | 12.52 | 21.82 | 102 | 3.13 | 0.24 |
| S.D. | | 1.23 | 1.35 | 7.89 | 22.99 | 42.66 | 70.51 | 2.11 | 0.14 |
| DNP-04-01 | 220 | 0.86 | 2.39 | 22.90 | 1.40 | 13.60 | 94.00 | 2.20 | 0.02 |
| DNP-04-02 | 220 | 0.27 | 0.97 | 14.90 | 0.20 | 1.90 | 46.0 | 1.25 | 0.02 |
| DNP-04-03 | 220 | 0.46 | 1.51 | 32.00 | 0.28 | 208 | 1870 | 6.90 | 0.10 |
| DNP-04-04 | 220 | 0.05 | - | 13.10 | 0.35 | 15.40 | 27.30 | 1.70 | 0.03 |
| DNP-04-05 | 220 | 8.52 | 1.98 | 10.10 | 3.46 | 477 | 726 | 26.30 | 0.26 |
| DNP-07PY-01 | 220 | 16.10 | 7.70 | 14.40 | 10.70 | 870 | 818 | 17.10 | 0.06 |
| DNP-07PY-02 | 220 | 6.50 | 3.03 | 8.70 | 3.60 | 68.00 | 133 | 5.90 | 0.04 |
| DNP-07PY-03 | 220 | 7.55 | 23.20 | 18.20 | 144 | 81.00 | 795 | 13.00 | 0.08 |
| DNP-07PY-04 | 220 | 18.80 | 46.10 | 52.80 | 18.30 | 160 | 729 | 20.80 | 0.11 |
| DNP-07PY-05 | 220 | 6.68 | 3.53 | 14.80 | 19.90 | 311 | 562 | 16.80 | 0.05 |
| DNP-07PY-06 | 220 | 5.07 | 1.67 | 12.60 | 3.67 | 99.00 | 421 | 5.50 | 0.06 |
| Min | | 0.05 | 1.67 | 8.70 | 0.20 | 1.90 | 27.30 | 1.25 | 0.02 |
| Max | | 18.80 | 46.10 | 52.80 | 144 | 870 | 818 | 26.30 | 0.26 |
| Mean | | 6.44 | 9.21 | 19.50 | 18.71 | 209 | 413 | 10.68 | 0.07 |
| S.D. | | 6.74 | 17.90 | 14.76 | 50.38 | 297 | 323 | 9.06 | 0.08 |
| DNP-08-01 | 212 | 4.62 | 4.41 | 9.50 | 1.60 | 176 | 1460 | 17.50 | 0.20 |
| DNP-08-02 | 212 | 3.79 | 1.42 | 4.40 | 0.91 | 37.80 | 850 | 11.10 | 0.14 |
| DNP-08-03 | 212 | 3.33 | 1.79 | 10.00 | 1.76 | 61.00 | 2000 | 39.00 | 0.19 |
| DNP-08-04 | 212 | 2.91 | 11.10 | 9.00 | - | 97.00 | 529 | 9.20 | 0.06 |
| DNP-08-05 | 212 | 1.10 | 0.41 | 2.10 | 1.14 | 127 | 880 | 3.80 | 0.07 |
| DNP-09-01 | 212 | 0.72 | 1.47 | 11.90 | 0.51 | 43.50 | 1750 | 1.31 | 0.06 |
| DNP-09-02 | 212 | 2.32 | 1.81 | 7.30 | 0.81 | 22.80 | 1090 | 1.65 | 0.03 |
| DNP-09-03 | 212 | 1.59 | 1.38 | 12.50 | 0.48 | 16.50 | 648 | 0.87 | 0.01 |
| DNP-09-04 | 212 | 2.60 | 2.35 | 7.30 | 2.00 | 101 | 2140 | 3.71 | 0.06 |
| DNP-09-05 | 212 | 0.11 | 0.48 | 6.40 | 0.36 | 5.60 | 390 | 0.15 | - |
| Min | | 0.11 | 0.41 | 2.10 | 0.36 | 5.60 | 390 | 0.15 | 0.01 |
| Max | | 4.62 | 11.10 | 12.50 | 2.00 | 176 | 2140 | 39.00 | 0.20 |
| Mean | | 2.31 | 2.66 | 8.04 | 1.06 | 68.82 | 1174 | 8.83 | 0.09 |
| S.D. | | 1.43 | 3.17 | 3.52 | 0.60 | 59.55 | 651 | 13.66 | 0.07 |
| DNP-14-01 | 180 | 1.38 | 18.50 | 90.10 | 11.56 | 5.50 | 1600 | 2.09 | 0.10 |
| DNP-14-02 | 180 | 0.71 | 0.51 | 7.60 | 11.81 | 59.00 | 1346 | 1.14 | 0.10 |
| DNP-14-03 | 180 | 1.01 | 3.73 | 20.20 | 17.92 | 481 | 1747 | 2.64 | 0.13 |
| DNP-14-04 | 180 | - | 0.16 | 3.80 | 1.52 | 1.70 | 142 | 2.82 | 0.17 |
| DNP-14-05 | 180 | 3.19 | 46.00 | 136 | 12.70 | 147 | 1560 | 1.90 | 0.18 |
| Min | | 0.71 | 0.16 | 3.80 | 1.52 | 1.70 | 142 | 1.14 | 0.10 |
| Max | | 3.19 | 46.00 | 136 | 17.92 | 481 | 1747 | 2.82 | 0.18 |
| Mean | | 1.57 | 13.78 | 51.54 | 11.10 | 139 | 1279 | 2.12 | 0.14 |
| S.D. | | 1.11 | 19.51 | 58.76 | 5.95 | 200 | 652 | 0.67 | 0.04 |

续表 1

| 编号 | 高程/m | Ge | Cd | Sb | Tl | Co/Ni | Zn/Ni | As/Ni | Cu/Ni |
|-------------|------|------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| DNP-03-01 | 294 | - | - | 0.53 | - | 0.2 | 3.0 | 6.2 | 0.5 |
| DNP-03-02 | 294 | 2.00 | - | 0.35 | - | 0.2 | - | 5.1 | 1.2 |
| DNP-03-03 | 294 | 1.07 | - | 0.54 | 0.10 | 0.3 | - | 5.0 | 1.4 |
| DNP-03-04 | 294 | 2.60 | - | 1.83 | 0.14 | 0.5 | 3.7 | 6.8 | 5.8 |
| DNP-03-05 | 294 | 4.70 | - | 2.00 | 0.06 | 0.3 | 1.0 | 6.3 | 6.6 |
| DNP-03-06 | 294 | 1.25 | 0.10 | 0.39 | 0.09 | 0.5 | 36.3 | 2.4 | 1.4 |
| DNP-03-07 | 294 | 3.00 | - | 0.50 | 0.01 | 0.1 | 0.4 | 5.8 | 0.3 |
| DNP-03-08 | 294 | - | - | 1.02 | 0.05 | 1.4 | 31.9 | 1.7 | 0.6 |
| DNP-03-10 | 294 | 0.75 | - | 0.27 | 0.04 | 0.7 | 1.8 | 4.3 | 1.2 |
| DNP-03-11 | 294 | 0.72 | - | 0.27 | 0.01 | 0.9 | 5.2 | 3.8 | 0.5 |
| DNP-03-12 | 294 | 0.55 | 0.09 | 0.34 | 0.01 | 0.3 | 24.1 | 13.1 | 5.6 |
| DNP-03-13 | 294 | 0.88 | - | - | 0.01 | 0.8 | 10.0 | 6.5 | 1.5 |
| DNP-03-14 | 294 | 1.12 | - | 1.42 | 0.03 | 0.7 | 3.3 | 5.1 | 1.6 |
| DNP-03-15 | 294 | 0.55 | - | 0.70 | 0.12 | 0.5 | 3.0 | 4.0 | 4.8 |
| DNP-03-16 | 294 | 0.80 | - | 0.48 | 0.03 | 0.3 | 9.4 | 26.2 | 4.4 |
| Min | | 0.55 | 0.10 | 0.27 | 0.01 | 0.1 | 0.4 | 1.7 | 0.3 |
| Max | | 1.12 | 0.29 | 2.00 | 0.14 | 1.4 | 36.3 | 26.2 | 6.6 |
| Mean | | 1.54 | 0.09 | 0.76 | 0.05 | 0.5 | 10.2 | 6.8 | 2.5 |
| S.D. | | 0.32 | 0.11 | 0.58 | 0.05 | 0.3 | 12.3 | 6.0 | 2.2 |
| DNP-04-01 | 220 | 0.48 | 3.70 | 1.94 | - | 0.4 | 5.7 | 9.6 | 0.9 |
| DNP-04-02 | 220 | - | 0.06 | 0.39 | - | 0.3 | 2.0 | 15.4 | 1.3 |
| DNP-04-03 | 220 | 1.02 | 1.01 | 0.54 | 0.01 | 0.3 | 137.7 | 21.2 | 4.6 |
| DNP-04-04 | 220 | - | 0.19 | 0.47 | 0.04 | - | - | - | - |
| DNP-04-05 | 220 | 0.63 | 11.80 | 0.77 | 0.04 | 4.3 | 240.9 | 5.1 | 13.3 |
| DNP-07PY-01 | 220 | - | 34.30 | 2.45 | 0.17 | 2.1 | 113.0 | 1.9 | 2.2 |
| DNP-07PY-02 | 220 | - | 0.74 | 0.48 | 0.11 | 2.1 | 22.4 | 2.9 | 1.9 |
| DNP-07PY-03 | 220 | - | 3.72 | 2.91 | 0.31 | 0.3 | 3.5 | 0.8 | 0.6 |
| DNP-07PY-04 | 220 | 1.11 | 4.52 | 3.99 | 0.26 | 0.4 | 3.5 | 1.1 | 0.5 |
| DNP-07PY-05 | 220 | 1.30 | 10.00 | 1.93 | 0.30 | 1.9 | 88.1 | 4.2 | 4.8 |
| DNP-07PY-06 | 220 | 0.29 | 1.06 | 1.33 | 0.10 | 3.0 | 59.3 | 7.5 | 3.3 |
| Min | | 0.29 | 0.06 | 0.39 | 0.01 | 0.3 | 2.0 | 0.8 | 0.5 |
| Max | | 1.30 | 34.30 | 3.99 | 0.31 | 4.3 | 240.9 | 21.2 | 13.3 |
| Mean | | 0.81 | 6.46 | 1.56 | 0.15 | 1.5 | 67.6 | 7.0 | 3.3 |
| S.D. | | 0.40 | 11.73 | 1.28 | 0.12 | 1.4 | 78.8 | 6.7 | 3.8 |
| DNP-08-01 | 212 | 3.30 | 1.88 | 1.81 | 0.21 | 1.0 | 39.9 | 2.2 | 4.0 |
| DNP-08-02 | 212 | 1.90 | 0.44 | 2.90 | 0.41 | 2.7 | 26.6 | 3.1 | 7.8 |
| DNP-08-03 | 212 | - | 0.78 | 3.60 | 0.25 | 1.9 | 34.1 | 5.6 | 21.8 |
| DNP-08-04 | 212 | - | 0.94 | - | 0.24 | 0.3 | 8.7 | 0.8 | 0.8 |
| DNP-08-05 | 212 | - | 0.54 | - | 0.12 | 2.7 | 309.8 | 5.1 | 9.3 |
| DNP-09-01 | 212 | 0.58 | 0.57 | 0.41 | 0.04 | 0.5 | 29.6 | 8.1 | 0.9 |
| DNP-09-02 | 212 | - | 0.78 | 0.42 | - | 1.3 | 12.6 | 4.0 | 0.9 |
| DNP-09-03 | 212 | - | 0.35 | - | - | 1.2 | 12.0 | 9.1 | 0.6 |
| DNP-09-04 | 212 | - | 1.83 | - | 0.01 | 1.1 | 43.0 | 3.1 | 1.6 |
| DNP-09-05 | 212 | - | 0.34 | - | - | 0.2 | 11.7 | 13.3 | 0.3 |
| Min | | 0.58 | 0.34 | 0.41 | 0.01 | 0.2 | 8.7 | 0.8 | 0.3 |
| Max | | 3.30 | 1.88 | 3.60 | 0.41 | 2.7 | 309.8 | 13.3 | 21.8 |
| Mean | | 1.93 | 0.85 | 1.83 | 0.18 | 1.3 | 52.8 | 5.4 | 4.8 |
| S.D. | | 1.36 | 0.57 | 1.44 | 0.14 | 0.9 | 91.2 | 3.8 | 6.8 |
| DNP-14-01 | 180 | 2.00 | - | 3.17 | 0.41 | 0.1 | 0.3 | 4.9 | 0.1 |
| DNP-14-02 | 180 | - | 1.12 | 0.37 | 0.41 | 1.4 | 115.7 | 14.9 | 2.2 |
| DNP-14-03 | 180 | 1.60 | 17.60 | 1.16 | 0.57 | 0.3 | 129.0 | 5.4 | 0.7 |
| DNP-14-04 | 180 | 0.55 | 0.03 | 0.41 | 0.26 | - | 10.6 | 23.8 | 17.6 |
| DNP-14-05 | 180 | - | 2.50 | 1.59 | 0.29 | 0.1 | 3.2 | 3.0 | 0.1 |
| Min | | 0.55 | 0.03 | 0.37 | 0.26 | 0.1 | 0.3 | 3.0 | 0.1 |
| Max | | 2.00 | 17.60 | 3.17 | 0.57 | 1.4 | 129 | 23.8 | 17.6 |
| Mean | | 1.38 | 5.31 | 1.34 | 0.39 | 0.5 | 51.8 | 10.4 | 4.2 |
| S.D. | | 0.75 | 8.25 | 1.15 | 0.12 | 0.6 | 64.7 | 8.8 | 7.6 |

4 讨论

4.1 黄铁矿中微量元素赋存形式

LA-ICP-MS 能够获取硫化物中精确的微量元素含量, 结合其时间分辨率剖面图和微量元素 Mapping 分析, 能更加准确地获悉微量元素在黄铁矿中的赋存形式^[20-22]。大脑坡矿床黄铁矿的微量元素 LA-ICP-MS Mapping 图像显示, Co、As、Ni、Sb 和 Ge 等元素的面扫描基本未发现明显高于本底的富集点(图 3), 结合其在时间分辨率剖面图上与 Fe 近于平行的平滑的谱线(图 4a, b), 认为这些元素主要是以类质同象的方式赋存于黄铁矿晶格之中。样品中 Zn 的含量较高, 但是在 Mapping 图像中发现黄铁矿边部和中部有较多的高于本底的 Cd、Mn 和 Zn 的富集点, 三者之间具有良好的协同变化关系(图 3), 并且在时间剖面图上出现 Zn、Cd 和 Mn 的峰谱(图 4a, c), 在含量变化协变图上 Cd 和 Mn 的含量随着 Zn 含量增加而增加(图 4e), 暗示黄铁矿在形成后被富锌的热液交代, Zn 以闪锌矿显微包裹体的方式赋存于黄铁矿中, 而 Cd 和 Mn 则是以类质同象的方式赋存于闪锌矿晶格之中。Pb 在黄铁矿中含量最高, 变化范围也最大, 在时间分辨率剖面图既可见到 Pb 的峰谱, 亦可见相对较平滑的谱线, 峰谱的存在暗示黄铁矿中含有微米级的方铅矿包裹体, 这通过扫描电镜和能谱分析已经得到证实(图 21)。但是 Pb 为亲铜元素, 很难以类质同象的方式替代黄铁矿中的 Fe^[23], 因此具有平滑谱线的 Pb 可能是纳米级的方铅矿颗粒均匀地分布在黄铁矿中所导致的结果^[24]。另外在 Mapping 图像上出现 Pb、Cu 和 Ag 的富集点, 并且在含量上具有较好的协同变化关系(图 3, 图 4d), 说明 Cu 和 Ag 是以类质同象的方式存在于方铅矿的晶格中。

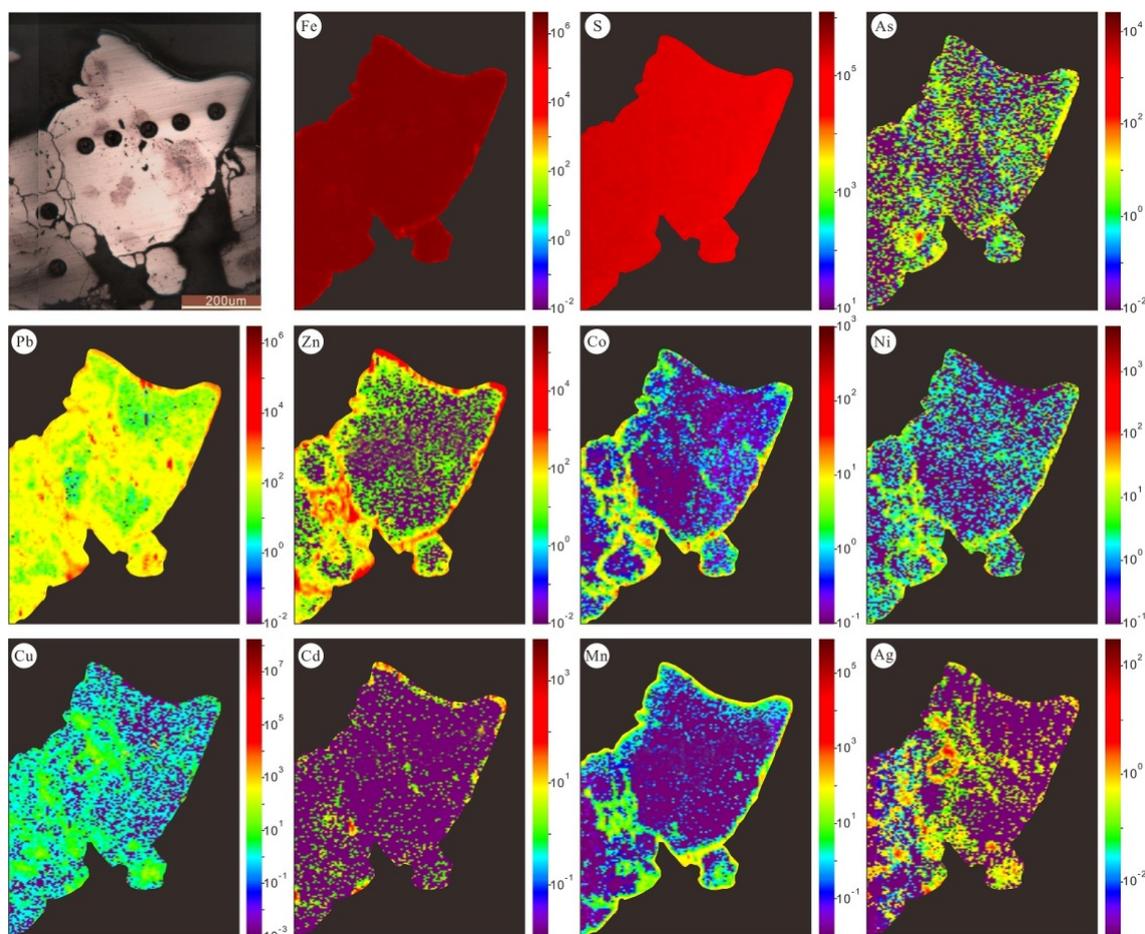


图 3 大脑坡矿床黄铁矿微量元素 LA-ICP-MS Mapping 图像

Fig. 3. The LA-ICP-MS mapping images for trace elements in pyrites from the Danaopo deposit.

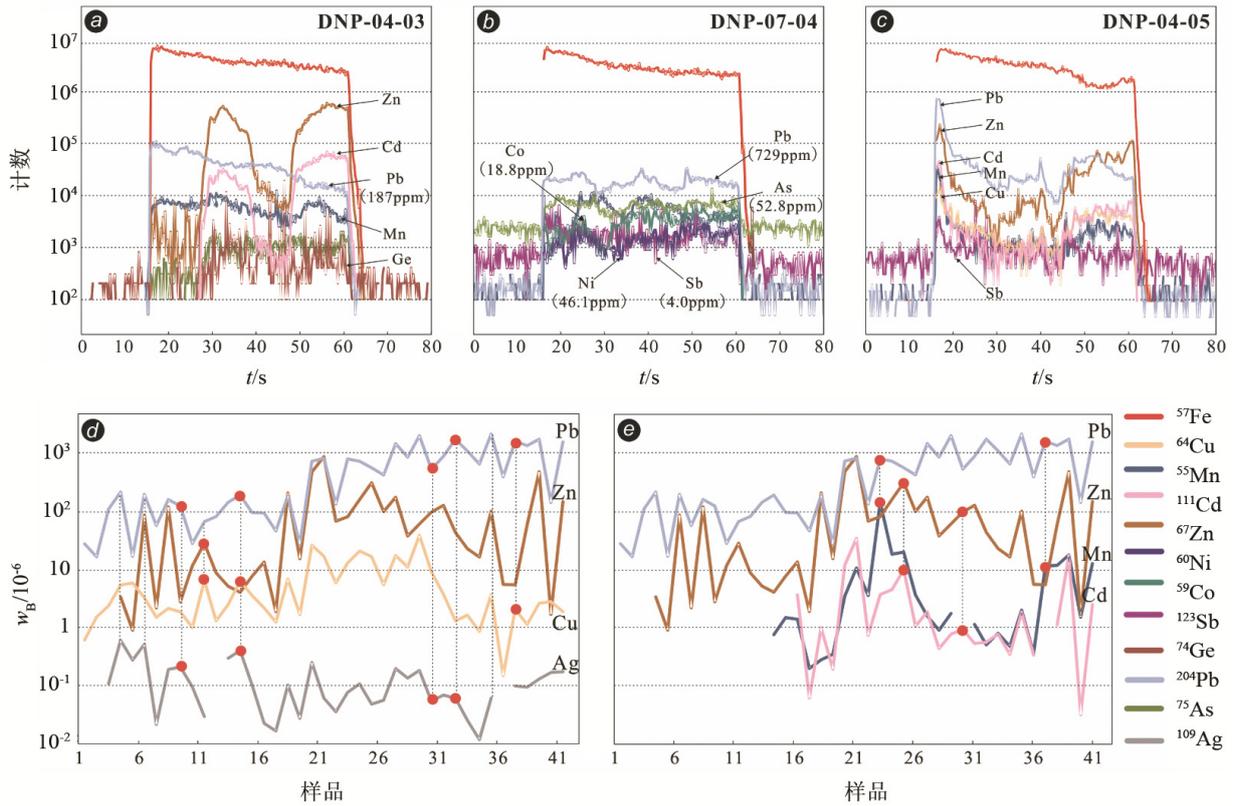


图 4 大脑坡矿床黄铁矿 LA-ICP-MS 时间分辨率剖面图 (a, b, c) 与部分元素含量变化协变图 (d, e)

Fig. 4. The LA-ICP-MS time-resolved depth profiles (a, b, c) and the collaborative variation of some trace elements (d, e) for pyrites from the Danaopo deposit.

综上所述, 黄铁矿中 Co、As、Ni、Sb 和 Ge 等元素主要是以类质同象的方式赋存于黄铁矿的晶格之中, Zn 和 Pb 大多以闪锌矿显微包裹体和方铅矿微米级和纳米级包裹体的形式赋存于黄铁矿中, 而 Cd、Mn 和 Cu、Ag 则以类质同象的方式分别赋存于闪锌矿和方铅矿的晶格之中。

4.2 对成矿温度的指示

温度可以控制黄铁矿中微量元素的种类和含量, 一般而言, 高温环境下产生的黄铁矿具有种类丰富和高含量的微量元素组成, 而低温环境下则微量元素的种类偏少且含量相应偏低^[25-27]。由于 Co 和 Ni 可以类质同象的方式替代黄铁矿中的 Fe 而形成 CoS₂ 和 NiS₂, 温度越高, 这种类质同象的替代作用就越彻底, 即黄铁矿中 Co 和 Ni 含量也会随之升高^[23], 例如与高温岩浆热液有关的 VMS 型矿床中的黄铁矿一般都富含微量元素且具有较高的 Co 和 Ni 含量^[28]。而大脑坡矿床黄铁矿微量元素种类较少, 包括 Co 和 Ni 等大多数元素的含量都很低, 还有部分低于检出限, 可能暗示了大脑坡矿床相对较低的成矿温度。前人研究认为热液矿床中黄铁矿的 Co/Ni 比值会随着成矿早阶段到晚阶段温度的降低而降低^[29], 大脑坡矿床中 294 m、220 m、212 m 和 180 m 等不同标高的黄铁矿的 Co/Ni 比值范围 (表 1) 分别为 0.1~1.4 (均值 0.5, n=15), 0.3~4.3 (均值 1.5, n=10), 0.2~2.7 (均值 1.3, n=10) 和 0.1~1.4 (均值 0.5, n=4), 整体上看由下往上并无明显的变化规律, 但是中部矿体 (212~220 m) 的 Co/Ni 比值均高于上部 (294 m) 和下部 (180 m) 的矿体, 暗示中部矿体中的多数黄铁矿可能先于上部和下部矿体黄铁矿形成。此外, 花垣矿田内部分矿床的闪锌矿包裹体均一温度范围集中于 140℃~200℃^[5-6], 亦给大脑坡矿床中低温成矿温度提供了佐证。

4.3 对矿床成因的约束

不同成因类型黄铁矿的微量元素组成能记录和反映成矿流体的成分和成矿时物理化学条件^[26], 而不同成因类型的矿床一般具有不同的成矿物理化学环境^[24], 因此可以通过对黄铁矿微量元素的含量或者相关比值参数的对比来探讨矿床的成因类型^[25,30]。如前所述, 大脑坡铅锌矿床富含的微量元素种类有限且含量偏低, 这与川滇黔铅锌矿集区以及典型的密西西比河谷型 (MVT) 铅锌矿床类似, 而区别于典型的火山成因 (VMS) 和喷流沉积型 (SEDEX) 矿床^[27] (图 5)。

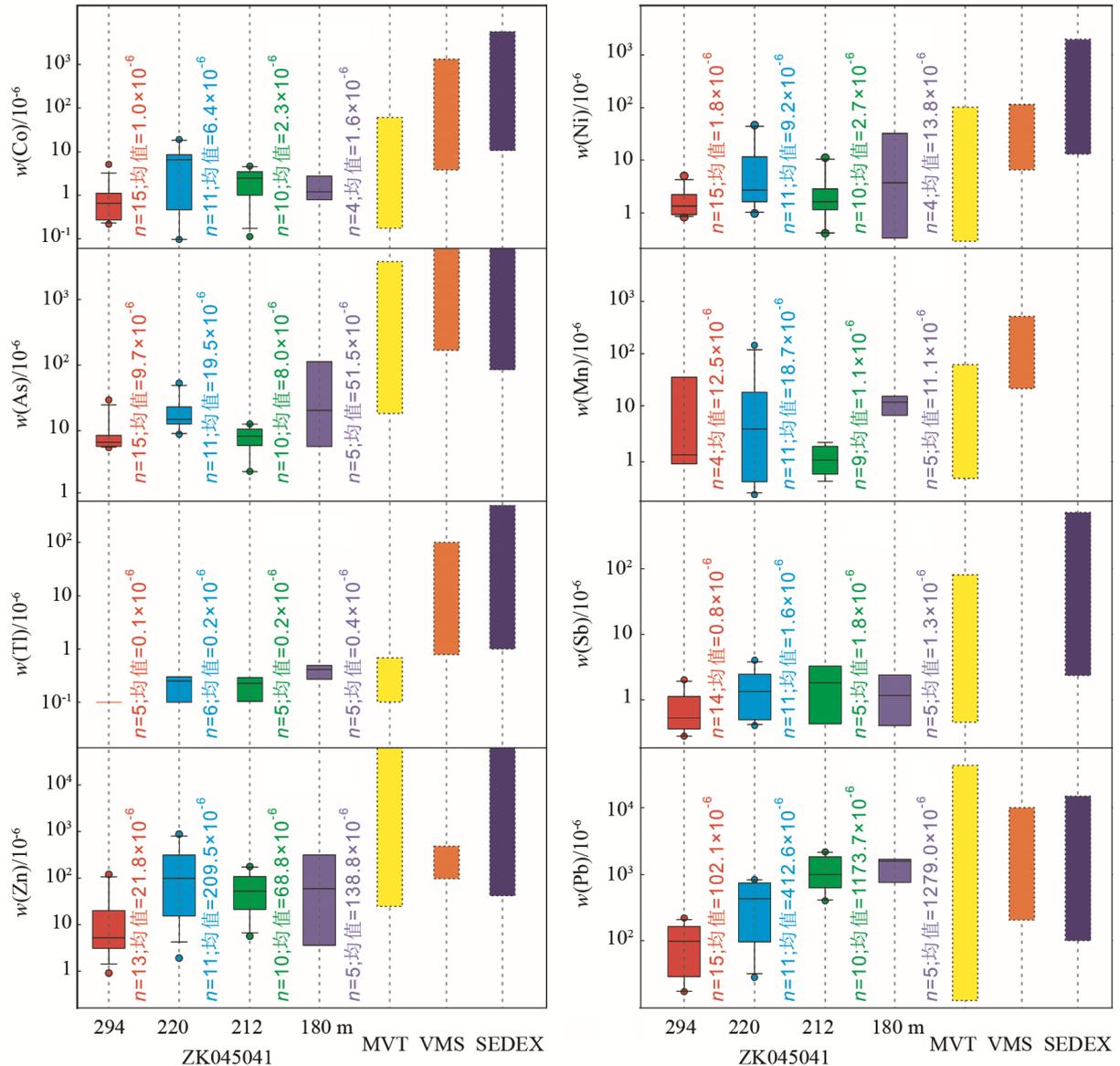


图 5 大脑坡矿床钻孔 (ZK045041) 中不同高程黄铁矿微量元素含量与典型铅锌矿床的对比 (MVT、VMS 和 SEDEX 的数据范围引自李珍立等^[27])

Fig. 5. Comparison of trace elements contents of pyrites in ores at the different altitudes of borehole (ZK045041) in the Danaopo deposit with those of the typical Pb-Zn deposits of various genetic types (the fields of MVT, VMS, and SEDEX are adapted from Li et al. ^[27]).

此外, 黄铁矿的 Co/Ni 比值范围通常可以指示不同成因类型的黄铁矿^[31], 同生沉积型黄铁矿的 Co/Ni 比值一般小于 1^[24], 热液矿床中的黄铁矿 Co/Ni 比值则通常大于 1, 但是一般小于 5^[27], 而火山成因黄铁矿的 Co/Ni 比值通常介于 5 至 100 之间^[24]。大脑坡矿床黄铁矿的 Co/Ni 比值范围为 0.1~4.3

(均值 1.0, $n=39$), 指示其为可能为热液成因黄铁矿, 很多比值小于 1 可能暗示黄铁矿受到了沉积改造作用^[27]。通过对比黄铁矿的 Zn/Ni 和 Cu/Ni 比值可以区分其为沉积成因还是热液成因, 沉积成因黄铁矿的 Zn/Ni 和 Cu/Ni 比值范围一般分别为 0.01~10 和 0.01~2^[32]。大脑坡矿床的黄铁矿与典型沉积成因黄铁矿具有截然不同的 Zn/Ni (0.3~309.8, 均值 42.0, $n=38$) 和 Cu/Ni (0.1~21.8, 均值 3.5, $n=40$) 比值, 说明在黄铁矿的形成是热液驱动的结果。此外, 在 Co-Ni 元素含量图上 (图 6), 大脑坡黄铁矿的投点位置与 MVT 型铅锌矿床的范围高度重合, 而与典型的 SEDEX、VMS 和矽卡岩型 (Skarn-type) 矿床存在较大的差别。再结合大脑坡铅锌矿床中低温 (140~200 °C^[5]) 的成矿温度、典型后生成因^[2]、赋存于清虚洞组碳酸盐岩且矿石组构简单^[19]以及矿体受区域断裂带和藻礁带控制^[4]等地质地球化学特征。因此, 我们认为大脑坡铅锌矿床的成因类型为 MVT 型。

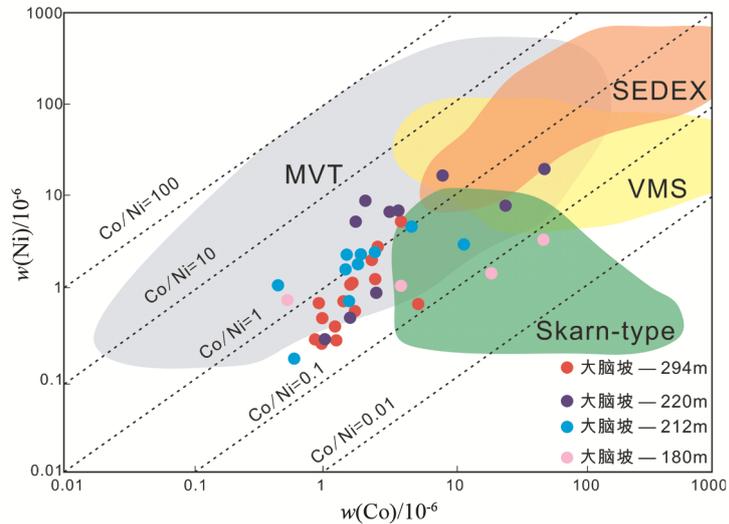


图 6 大脑坡矿床黄铁矿 Co-Ni 成因分类图 (底图据李珍立等^[27]修改)
Fig. 6. The Co-Ni genetic classification diagram for pyrites from the Danaopo deposit (the fields are modified from Li et al. ^[27]).

5 结论

通过对大脑坡黄铁矿的 LA-ICP-MS 微量元素组成及元素 Mapping 图像的研究, 本文主要获得以下认识:

1) 黄铁矿中 Co、As、Ni、Sb 和 Ge 等元素主要是以类质同象的方式赋存于黄铁矿的晶格之中, Zn 和 Pb 含量高的原因是因为黄铁矿中有闪锌矿和方铅矿的包体, 而 Cd、Mn 和 Cu、Ag 则以类质同象的形式分别存在于黄铁矿中的微米级闪锌矿和微/纳米级方铅矿晶格中。

2) 矿床中不同成矿阶段和不同标高的黄铁矿的微量元素均具有种类少含量低的特点, 结合花垣矿田的闪锌矿包裹体测温结果, 认为大脑坡矿床形成于中低温环境。

3) 结合矿床地质特征与黄铁矿 Co/Ni、Zn/Ni 和 Cu/Ni 等微量元素参数, 本文认为大脑坡矿床属于 MVT 型铅锌矿床。

致谢: 在分析测试过程中得到了广州市拓岩检测技术有限公司杨毓波总经理的悉心照顾与指导, 野外地质采样过程得到了湖南省地质矿产开发局 405 队曾健康总工的热心帮助, 在此一并表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Luo K, Zhou JX, Huang ZL, et al. New insights into the evolution of Mississippi Valley-Type hydrothermal system: A case study of the Wusihe Pb-Zn deposit, South China, using quartz in-situ trace elements and sulfides in situ S-Pb isotopes[J]. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 2020, 105(1): 35-51.
- [2] 陈迎培, 向宁, 唐琪, 等. 湘西大脑坡铅锌矿床地质特征及成矿地质条件研究[J]. 矿产勘查, 2018, 9(6): 1127-1132.
- [3] 陈明辉, 胡祥昭, 鲍振襄, 等. 湖南渔塘铅锌矿集中区地质特征及成矿问题讨论[J]. 地质与勘探, 2011, 47(2): 251-260.
- [4] 隗含涛, 邵拥军, 熊伊曲, 等. 湘西花垣铅锌矿田成矿模式[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(9): 2403-2413.

- [5] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. 矿床地质, 2000, 19(2):173-181.
- [6] 周云, 段其发, 曹亮, 等. 湘西-鄂西地区铅锌矿的大范围低温流体成矿作用研究[J]. 高校地质学报, 2014, 20(2): 198-212.
- [7] 周云, 段其发, 唐菊兴, 等. 湘西花垣地区铅锌矿床 C、H、O 同位素特征及其对成矿流体来源的指示[J]. 地质通报, 2017, 36(5): 823-833.
- [8] 曹亮, 段其发, 彭三国, 等. 湘西地区铅锌矿成矿物质来源-来自 S、Pb 同位素的证据[J].地质通报, 2017, 36(5): 834-845.
- [9] 罗卫, 尹展, 孔令, 等. 花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因探讨[J]. 地质调查与研究, 2009, 33(3): 194-202.
- [10] 段其发. 湘西-鄂西地区震旦系-寒武系层控铅锌矿成矿规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2014.
- [11] 周振冬, 王润民, 庄汝贤, 等. 湖南花垣鱼塘铅锌矿床成因的新认识[J]. 成都地质学院学报, 1983, 3: 1-19.
- [12] 舒见闻, 彭国忠. 湖南花垣县鱼塘铅锌矿床运用地洼学说成矿学找寻富矿的体会[J]. 大地构造与成矿, 1986, 10(4): 359-367.
- [13] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志[J]. 地质通报, 2007, 26(7): 899-908.
- [14] 蔡应雄, 杨红梅, 段瑞春, 等. 湘西-黔东下寒武统铅锌矿床流体包裹体和硫、铅、碳同位素地球化学特征[J]. 现代地质, 2014, 28(1): 29-41.
- [15] 李堃, 吴昌雄, 汤朝阳, 等. 湘西黔东地区铅锌矿床 C-O 同位素地球化学特征及其对成矿过程的指示[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1608-1619.
- [16] 付胜云. 湘西铅锌矿富矿成矿规律探讨[J]. 有色金属, 2011, 63(6): 27-35.
- [17] 赵爽, 潘文, 杨胜堂, 等. 湘西-黔东北地区下寒武统铅锌矿床地质特征及成因探讨[J]. 贵州地质, 2016, 33(4): 257-264.
- [18] 余沛然, 邓卫东, 曾建康, 等. 湖南省花垣县大脑坡矿区铅锌矿普查报告[R]. 吉首: 湖南省地矿局四〇五队, 2014: 5-119.
- [19] 毛党龙. 湖南省花垣县大脑坡铅锌矿地质特征及成因[J]. 现代矿业, 2016, 32(2): 90-97.
- [20] Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 39(4): 188-217.
- [21] George L, Cook NJ, Ciobanu CL, Wade BP. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study[J]. American Mineralogist, 2015, 100(2/3): 548-569.
- [22] 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 等. 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[J]. 岩石学报, 2019, 35(11): 3478-3492.
- [23] 傅晓明, 张德贤, 戴塔根, 等. 不同成因类型矿化中黄铁矿微量元素地球化学记录—以广东大宝山多金属矿床为例[J]. 大地构造与成矿学, 2018, 42(3): 505-519.
- [24] 冷成彪. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. 地学前缘, 2017, 24(6): 162-175.
- [25] Craig JR, Vokes FM, Solberg TN. Pyrite: Physical and chemical textures[J]. Mineralium Deposita, 1998, 34(1): 82-101.
- [26] Large RR, Danyushevsky L, Hollit C, et al. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits[J]. Economic Geology, 2009, 104(5): 635-668.
- [27] 李珍立, 叶霖, 胡宇思, 等. 云南富乐铅锌矿床黄铁矿微量(稀散)元素组成及成因信息: LA-ICPMS 研究[J]. 岩石学报, 2019, 35(11): 3370-3384.
- [28] Basori MBI, Gilbert S, Large RR, et al. Textures and trace element composition of pyrite from the Bukit Botol volcanic-hosted massive sulphide deposit, Peninsular Malaysia[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2018, 158: 173-185.
- [29] 匡耀求. 微量元素地球化学应用中的若干问题[J]. 地质与勘探, 1991, (3): 48-52.
- [30] Mukherjee I, Large R. Application of pyrite trace element chemistry to exploration for SEDEX style Zn-Pb deposits: McArthur Basin, Northern Territory, Australia[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 81: 1249-1270.
- [31] Bralía A, Sabatini G, Troja F. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems[J]. Mineralium Deposita, 1979, 14(3): 353-374.
- [32] Gregory DD, Lyons TW, Large RR, et al. Whole rock and discrete pyrite geochemistry as complementary tracers of ancient ocean chemistry: An example from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, 216: 201-220.