

文章编号: 1000-4734(2021)06-0623-12

# 渝东南老厂坪铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征

王皓宇<sup>1,2</sup>, 叶霖<sup>1\*</sup>, 胡宇思<sup>1,2</sup>, 韦晨<sup>1,2</sup>, 李珍立<sup>1,2</sup>, 黄智龙<sup>1</sup>, 双燕<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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 重庆地质矿产研究院 外生成矿与矿山环境重庆市重点实验室, 重庆 400042)

**摘要:** 位于扬子地台东南缘的湘西—黔东铅锌成矿带是华南低温大面积成矿域的重要组成部分。前人研究表明, 该区铅锌矿床成因类型属于 MVT 型铅锌矿床, 但是, 对其中 Ge 和 Ga 的富集特征和赋存形式的研究十分薄弱。位于该成矿带西北段的渝东南的老厂坪是重庆地区最大的铅锌矿床, 本文以该矿床中闪锌矿为研究对象, 通过 LA-ICPMS 原位分析, 结合激光剥蚀曲线, 分析该矿床闪锌矿微量元素组成特征, 揭示其中 Ge 和 Ga 等关键金属元素在闪锌矿中的分布规律及赋存形式, 探讨其替代机制, 为矿山关键金属 Ge 和 Ga 的综合利用提供实际依据。结果表明, 该矿床闪锌矿以富集 Cd、Ga、Ge、Fe, 贫 Mn、Co、Ni、In 为特征, 形成于中低温环境, 其中 Ge 和 Ga 均达到了伴生工业品位要求。类质同象是其重要赋存形式, Ge 和 Ga 在闪锌矿中分布不均是其重要特征, Cu 是影响 Ge 和 Ga 富集的关键控制因素, 耦合替代方式为  $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Cu^{+}$  和  $2Zn^{2+} \leftrightarrow Ga^{3+} + Cu^{+}$ 。总体而言, 该矿床闪锌矿微量元素组成特征与 MVT 型铅锌矿床基本一致, 结合其他地质地球化学特征, 本文认为该矿床属于 MVT 型铅锌矿床。

**关键词:** 闪锌矿; 关键金属; Ge 和 Ga; LA-ICPMS; MVT 型铅锌矿床; 渝东南老厂坪

中图分类号: P611:P59

文献标识码: A

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2021.41.083

第一作者: 王皓宇, 男, 1994 年生, 硕士研究生, 矿床地球化学专业. E-mail: wanghaoyu@mail.gyig.ac.cn

## Trace element characteristics in sphalerites from the Laochangping Pb-Zn deposit in the Southeastern Chongqing

WANG Hao-yu<sup>1,2</sup>, YE Lin<sup>1\*</sup>, HU Yu-si<sup>1,2</sup>, WEI Chen<sup>1,2</sup>, LI Zhen-li<sup>1,2</sup>, HUANG Zhi-long<sup>1</sup>, SHUANG Yan<sup>3</sup>

(1. State Key Lab 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. Chongqing Key Laboratory of Exogenic Mineralization and Mine Environment, Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China)

**Abstract:** The Western Hunan–Eastern Guizhou Pb–Zn metallogenic belt, located in southeast margin of the Yangtze Block, is an important part of the South China large-scale low-temperature metallogenic domain. More and more studies have shown that the Pb–Zn deposits in the belt belong to the MVT type of Pb–Zn deposit. However, researches on the enrichment characteristics and existing forms of critical metals (Ge and Ga, etc.) in those deposits are very limited. The Laochangping Pb–Zn deposit of the southeastern Chongqing, located in the northwest part of the metallogenic belt, is the largest Pb–Zn deposit in Chongqing City. Based on the LA-ICPMS in-situ analysis, combined with the time-resolved depth profiles, we have realized the features of trace elements in sphalerites from the Laochangping deposit, realized the distribution regulation and existing forms of critical metals of Ge and Ga in sphalerites of the deposit, discussed their substitution mechanisms in sphalerites, and provided practical basis for the comprehensive utilization of critical metals of Ge and Ga. The results show that the sphalerite of the Laochangping deposit is characterized by the enrichment of Cd, Ga, Ge, and Fe and depletion of Mn, Co, Ni, and In. The sphalerite was formed in the medium-low temperature environment.

收稿日期: 2021-01-19

基金项目: 贵州省科学技术基金重点项目 (编号: 黔科合基础[2017]1421); 国家自然科学基金项目 (编号: 41673056); 国家重点研发计划 (编号: 2017YFC0602502)

\* 通讯作者, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

Both Ge and Ga contents meet the requirements of industrial grades for the associated Ga and Ge elements. The existing forms of Ga and Ge are dominated by the isomorphism. The uneven distribution of Ge and Ga in sphalerites is an important feature. Cu is a key factor controlling the enrichment of Ge and Ga in the sphalerite, with the possible coupling substitution modes of  $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^+$  and  $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+} + \text{Cu}^+$ . In general, the compositional characteristics of trace elements in sphalerites from the deposit are basically consistent with those of the MVT Pb-Zn deposit. Combined with other geological and geochemical characteristics of the Laochangping deposit, it is suggested that the Laochangping deposit belongs to the MVT type of Pb-Zn deposit.

**Keywords:** Sphalerite; critical metals; Ge and Ga; LA-ICPMS; MVT type of Pb-Zn deposit; the Laochangping Pb-Zn deposit in the southeastern Chongqing

关键金属富集成矿规律是地学研究热点之一<sup>[1-4]</sup>, 锗和镓是高科技产业的重要原材料, 被列为 21 世纪关键性战略资源<sup>[5-10]</sup>。已有研究表明, 作为全球铅锌矿床重要类型的 MVT 型铅锌矿床<sup>[11-12]</sup>是关键金属锗和镓的重要来源之一, 闪锌矿是其载体矿物<sup>[6,13]</sup>, 如我国川滇黔铅锌矿集区, 已成为我国锗等关键金属的主要资源基地, 多个矿床均不同程度伴生锗和镓等关键金属<sup>[13-20]</sup>。位于扬子地台西南缘的湘西—黔东地区是我国西南重要的铅锌成矿带<sup>[21-22]</sup>, 前人研究表明其矿床成因类型属于 MVT 型<sup>[23-28]</sup>, 然而除少量研究<sup>[29-32]</sup>外, 关于镓和锗等关键金属在该区铅锌矿床中的赋存形式和富集规律基本处于空白。渝东南老厂坪铅锌矿床位于扬子克拉通内部湘鄂西褶皱带与川东褶皱带的结合部位, 属于湘西—黔东铅锌成矿带内代表性矿床<sup>[33-34]</sup>。相较湘西—黔东成矿带内的其他铅锌矿床(如湖南花垣李梅、渔塘、贵州牛角塘、大碛喇等), 老厂坪铅锌矿床的地质地球化学研究程度较低, 仅少数学者根据野外地质特征和少量地球化学工作, 提出 MVT 型铅锌矿床<sup>[35-36]</sup>和喷流沉积型铅锌矿床<sup>[37]</sup>不同成因认识。事实上, 上述成因观点缺少实际的地质地球化学依据, 该矿床铅锌成矿作用依然不清楚, 制约了矿区及外围地质勘探的深入。此外, MVT 型矿床是 Ge 和 Ga 等关键金属主要伴生矿床类型, 然而该矿床中这些元素分布规律及赋存形式研究基本是空白, 是否具有综合利用价值尚未知。

本研究采用 LA-ICPMS 对渝东南老厂坪铅锌矿床闪锌矿开展原位微量元素研究, 以查明 Ge 和 Ga 等关键金属的富集特征, 并结合激光剥蚀曲线揭示这些元素的赋存形式, 为矿山综合利用提供实际依据。此外, 通过与其他类型矿床闪锌矿微量元素进行对比, 结合矿床产出地质特征, 探讨该矿床的形成物化环境及其成因类型, 为认识该矿床铅锌成矿作用提供实际地质地球化学依据。

## 1 区域地质背景与矿床地质特征

渝东南地区经历了多期复杂的构造运动, 在前震旦纪该区为板块边缘地槽, 形成了一套复理石及火山陆源碎屑建造, 其褶皱基底(板溪组)为晋宁运动强烈的褶皱变形作用所形成, 震旦纪冰期碎屑岩和间冰期碳酸盐岩呈角度不整合覆于板溪群上。寒武纪至奥陶纪为成熟被动大陆边缘发展阶段, 沉积一套碳酸盐岩建造和陆源碎屑建造交互出现的地层。加里东期, 上扬子陆块东南部分地区经历了晚志留世到晚石炭世的整体抬升, 剥蚀作用导致缺失泥盆纪和石炭纪的大部分地层以及志留纪的部分地层。燕山-印支运动, 该区地壳抬升, 地层剥蚀并遭受了强烈的褶皱变形, 形成了区内北北东向为主导的新华夏构造体系。目前, 渝东南地区现已探明的铅锌矿床(点)40 余处, 石柱县老厂坪是其中规模最大铅锌矿床。从空间分布来看, 渝东南地区铅锌矿床(点)受地层和构造控制明显(图 1a)<sup>[38]</sup>, 这些矿床(点)主要分布在寒武系至二叠系碳酸岩地层中, 铅锌矿体受岩性控制明显, 主要赋矿岩性为寒武纪白云质灰岩, 其成矿温度相对较低, 通常在 120~200 °C 之间, 主要集中于 140~160 °C<sup>[39]</sup>, 但成矿流体盐度变化范围较大(7.11%~33.6%)<sup>[37]</sup>, 主要成矿年龄为加里东期<sup>[39-40]</sup>。

老厂坪铅锌矿床位于扬子陆块南部碳酸盐台地北缘的武隆凹褶皱束之马武—江口铁铜铅锌铝萤石重晶石成矿带北段, 矿区出露地层由老至新依次为震旦系上统灯影组( $Z_{2d}$ )、寒武系下统牛蹄塘组( $C_{1n}$ )、明心寺组( $C_{1m}$ )、金顶山组( $C_{1j}$ )、清虚洞组( $C_{1q}$ )、寒武系中统高台组( $C_{2g}$ )、茅坪组( $C_{2m}$ )、

平井组 ( $\epsilon_{2p}$ )、寒武系上统耿家店组 ( $\epsilon_{3g}$ )、毛田组 ( $\epsilon_{3m}$ )、奥陶系 (O)、第四系 (Q)。其中清虚洞组 ( $\epsilon_{1q}$ ) 是主要含矿层位, 可细分为 4 个岩性段: 第 1 段 ( $\epsilon_{1q}^1$ ) 为矿区主要容矿层之一, 主要出露于老厂坪和花秋园一带, 厚度在 58~125 m 之间, 岩性以深灰色中厚层条带状和厚层状白云质灰岩为主; 第 2 段 ( $\epsilon_{1q}^2$ ) 薄-中厚层泥质白云岩, 厚度一般 40~90 m; 第 3 段 ( $\epsilon_{1q}^3$ ) 深灰色厚层条带状白云质灰岩, 是矿区铅锌矿最主要的容矿层位, 厚度在 30~40 m 之间; 第 4 段 ( $\epsilon_{1q}^4$ ), 其底部为灰色厚层条带状粉晶白云岩, 下部为灰色中厚层-厚层含泥质粉晶白云岩, 中部为浅灰色角砾状泥质白云岩, 上部为灰色薄-中厚层泥质白云岩, 该地层厚度一般为 40~70 m。此外, 寒武系中统高台组和平井组是矿区铅锌矿的次要容矿层位。

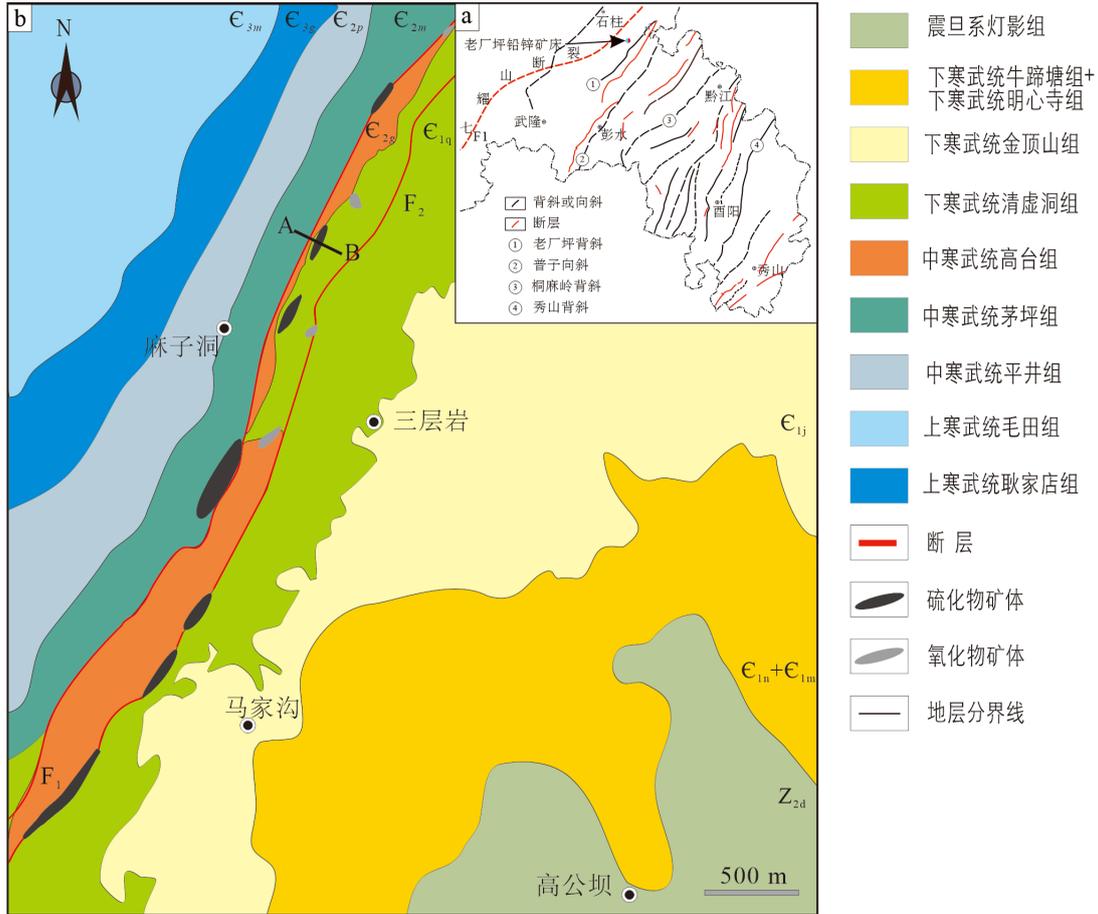


图 1 老厂坪铅锌矿床地质简图 (据<sup>[41]</sup>改)  
 Fig. 1. Geological sketch map for the Laochangping Pb-Zn deposit.

矿区背斜和断裂构造发育, 老厂坪背斜是区内主要构造, 从北东至南西向贯穿全区, 长 44 km, 其轴部以上震旦统灯影组及下寒武统地层为主, 两翼由中、上寒武统及奥陶系地层组成。区内断裂主要分布在老厂坪背斜北西翼及北东倾伏端, 而南东翼仅有少量分布, 按其走向可划分为北东、北西和近南北向三组断裂, 以北东向断裂为主, 该组断裂与铅锌成矿关系密切, 而北西向和近南北向断裂多为成矿后构造, 对地层与矿化体起错断作用。北东向  $F_1$  和  $F_2$  两条主断裂规模最大, 横贯整个矿区, 两条断裂构成叠瓦状构造, 与区内铅锌矿矿化关系密切, 是区内主要导矿和容矿构造 (图 1b 和图 2), 其空间展布特征也决定了矿 (化) 体的分布。其中,  $F_1$  断裂分布于拦虎营—洗脚溪—龙潭乡一线, 主体为纵向张性正断层性质, 走向北东  $30^\circ\sim 40^\circ$ , 洗脚溪以北地段倾向南东, 而洗脚溪以南地段倾向北西, 倾角  $50^\circ\sim 80^\circ$ 。 $F_2$  断裂在  $F_1$  断裂南东侧并与其平行分布, 两者相距 200~400 m, 属老厂坪背斜北西翼纵向张性正断层, 该断裂走向与背斜轴向一致, 区内延伸长约 9.5 km, 走向北东  $30^\circ\sim 40^\circ$ ,

总体倾向北西, 倾角  $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ , 该断裂为矿区次要导矿构造。

该矿床已发现 80 余个矿(化)体, 其规模已达大型矿床。其铅锌矿(化)体主要分布于老厂坪背斜北西翼近轴部地段, 呈透镜状或层状赋存于北东向  $F_1$  和  $F_2$  断层间的层间断层破碎带, 赋矿围岩包括下寒武统清虚洞 1 段 ( $e_{1q}^1$ ) 与 3 段 ( $e_{1q}^3$ )、中寒武统高台组 ( $e_{2g}$ ) 和平井组 ( $e_{1p}$ ) 白云质碳酸盐岩, 其中, 下寒武统清虚洞 3 段

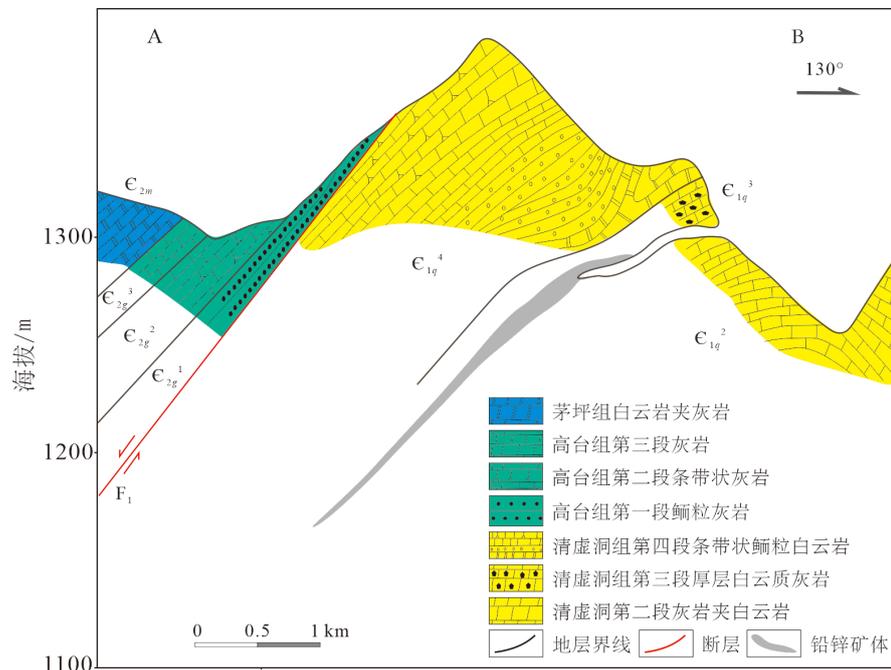
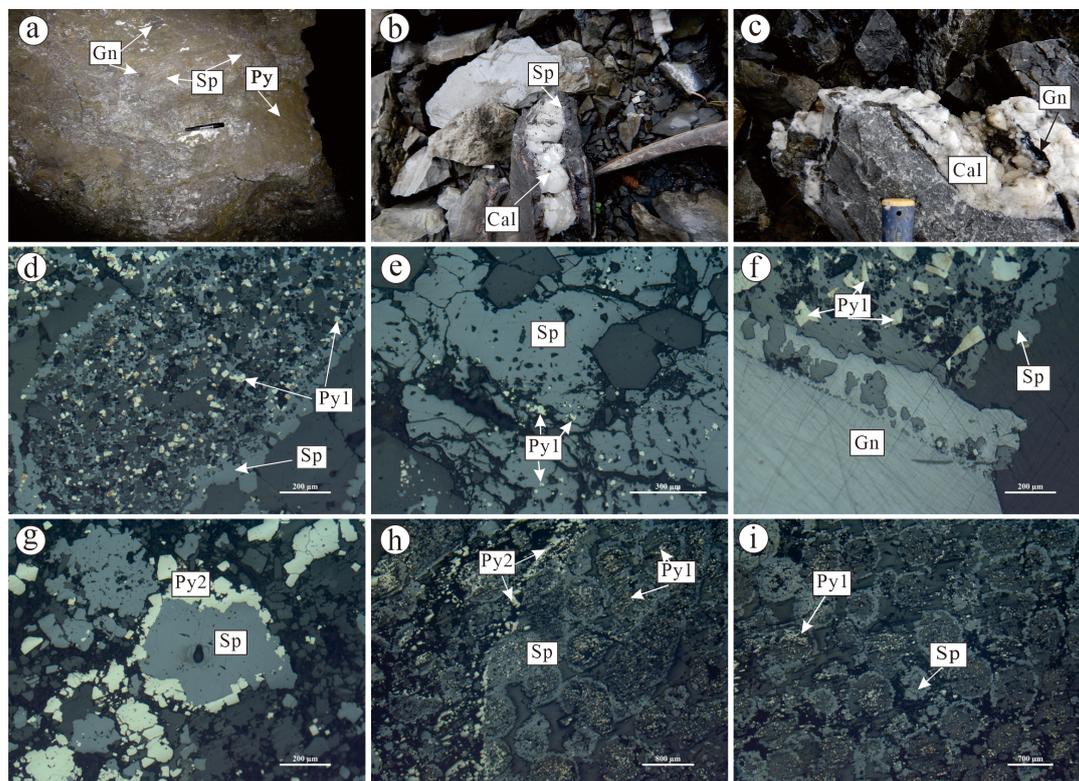


图 2 老厂坪铅锌矿床硫磺矿体剖面图 (据文献[41]修改)

Fig. 2. Geological profile for the Liuhuangdong orebody from the Laochangping Pb-Zn deposit.

( $e_{1q}^3$ ) 深灰色厚层条带状白云质灰岩为矿区内主要赋矿层位, 其矿体数量约占矿区总量的 75%。已有的勘探及采矿工程表明, 该矿床铅锌矿体主要呈透镜状或层状产出, 其倾角在  $45^{\circ}\sim 80^{\circ}$  之间, 与地层产状基本一致, 沿走向延伸长度一般为  $50\sim 400$  m, 厚度  $N\sim N\times 10$  m 不等 (图 2)。此外, 少量矿体呈不规则囊状或脉状产出于  $F_1$  和  $F_2$  断层破碎带及其次级裂隙与节理中, 这类矿体多具穿层特征, 其倾角一般  $50^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。目前, 矿区共圈定红铜子、宝龙塘、硫磺洞、张家湾和珍宝洞、下仓、石门坎、南家巷等 8 个主要工业铅锌矿体, 单个矿体规模均为小型, 其中氧化矿 14.49 万吨, 硫化物矿 46.9 万吨, 平均 Pb+Zn 品位: 氧化矿体为 8.2%, 硫化物矿体为 4.8%。

该矿床矿石按照氧化程度可以分为氧化矿石与原生硫化物矿石, 其中氧化矿石多具有蜂窝状、皮壳状、土块状构造矿物主要为褐铁矿和菱锌矿, 其次为白铅矿、水锌矿, 含少量的孔雀石、菱锰矿和铅矾<sup>[37]</sup>; 原生硫化物矿石多为致密块状、角砾状和浸染状, 部分矿石呈条带状, 其中矿物组成简单, 矿石矿物以闪锌矿、方铅矿为主 (图 3), 在矿石中所占比例分别为  $10\%\sim 30\%$  和  $5\%\sim 10\%$ , 而脉石矿物主要包括黄铁矿、白云石、方解石、萤石和重晶石, 偶见石英。该类矿石以半自形-他形粒状结构、碎裂结构、溶蚀交代结构和包裹交代结构为主。闪锌矿是该矿床最主要的矿石矿物, 颜色以浅棕色为主, 呈他形团斑状、浸染状分布于矿石中 (图 3), 镜下多见其内部包裹早期他形黄铁矿 (Py1) 和其它脉石矿物 (图 3d, e), 暗示其可能在偏低温、不稳定条件下结晶形成, 晚期半自型黄铁矿 (Py2) 包裹或交代闪锌矿 (图 3g) 现象普遍。方铅矿多呈它形, 沿闪锌矿边缘交代闪锌矿, 形成不规则的接触界线并在接触带包裹少量闪锌矿 (图 3f), 部分方铅矿产于方解石脉裂隙中 (图 3c), 表明方铅矿形成时间晚于闪锌矿。矿床中黄铁矿明显可分为 2 期, 其中早期黄铁矿 (Py1) 呈他形包裹于闪锌矿中 (图 3d, e, i), 表明其形成早于闪锌矿结晶, 其粒度相对较小 ( $8.4\sim 105\ \mu\text{m}$ )。晚期黄铁矿 (Py2) 呈半自形型细脉状填充于闪锌矿和脉石矿物间隙 (图 3h), 表明其形成晚于闪锌矿, 其粒度相对较大 ( $24\sim 600\ \mu\text{m}$ )。综上所述, 可以总结本矿床的主要硫化物生成顺序为: 早期他形黄铁矿 (Py1)  $\rightarrow$  闪锌矿  $\rightarrow$  方铅矿  $\rightarrow$  晚期半自形黄铁矿 (Py2)。



(a) 层状铅锌矿体; (b) 层间裂隙充填的闪锌矿与方解石脉; (c) 充填于层间裂隙中方解石脉包裹方铅矿; (d) 闪锌矿内包裹的早期他形黄铁矿 (Py1) 和其他脉石矿物 (反射光); (e) 闪锌矿包裹的早期他形黄铁矿 (Py1) (反射光); (f) 方铅矿包裹交代闪锌矿 (反射光); (g) 晚期半自形黄铁矿 (Py2) 包裹交代闪锌矿 (反射光); (h) 早期他形黄铁矿 (Py1) 被闪锌矿包裹, 晚期黄铁矿 (Py2) 沿闪锌矿间隙充填 (反射光); (i) 早期黄铁矿 (Py1) 和脉石矿物包裹于他形闪锌矿中 (反射光)

图3 老厂坪铅锌矿产出特征 (a~c) 及矿相特征 (d~i)

Fig. 3. Photos (a-c) and micrographs (g-i) showing occurrence and mineral phase characteristics of ores from the Laochangping Pb-Zn ore deposit.

## 2 分析测试方法

3 个样品采自老厂坪铅锌矿床坑道, 见图 2 剖面处。闪锌矿 LA-ICPMS 原位微量元素分析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。采用的激光剥蚀系统为 GeoLasPro 193nm ArF 准分子激光器, ICP-MS 为 Agilent 7700x 电感耦合等离子质谱仪, 激光剥蚀过程中束斑直径为 26  $\mu\text{m}$ , 激光频率为 5 Hz, 能量密度为 3  $\text{J}/\text{cm}^2$ , 采用氦气作载气 (350 mL/min), 将经过剥蚀的气溶胶与输送气体 Ar (900 mL/min) 在样品仓中混合。每次分析包括大约 30 s 的背景采集 (空白气体) 和 60 s 的数据采集时间, 测试过程采用 GSE-1G、GSD-1G 和 MASS-1 作为外标。本研究共完成 3 个代表性闪锌矿样品 22 个测点分析, 测试元素包括  $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{71}\text{Ga}$ 、 $^{72}\text{Ge}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{115}\text{In}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{121}\text{Sb}$ 、 $^{202}\text{Hg}$ 、 $^{208}\text{Pb}$  和  $^{209}\text{Bi}$ , 详细分析流程参见<sup>[29,42]</sup>。数据处理采用 Ladi 软件, 并采用闪锌矿中 Zn 含量理论值作为内标, 这种处理方法所得的微量元素含量通常要比实际值偏高, 但根据前人的研究成果, 其变化幅度一般不超过 5%<sup>[30]</sup>。因此, 本文认为用闪锌矿中 Zn 含量理论值作为内标计算得到的 Ga、Ge 等微量元素的含量仍然是可靠的<sup>[42]</sup>, 因此本次测试分析误差小于 10%, 精度优于 5%。

## 3 闪锌矿微量元素特征

老厂坪闪锌矿以浅棕色为主, LA-ICPMS 分析结果表明, 该矿床闪锌矿微量元素组成变化范围较宽 (表 1 和图 4)。

表 1 老厂坪铅锌矿中闪锌矿微量元素组成 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 1. Compositions of trace elements in sphalerites from the Laochangping Pb-Zn Deposit

样品编号	测试点	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Hg	Pb
WB17-2-3	90527B18	19.1	27022	<LOD	<LOD	591	234	95.8	4.85	3225	1.14	7.06	21.3	483	3.77
WB17-2-3	90527B19	29.0	57493	<LOD	<LOD	670	60.1	145	12.83	4616	109	1.46	30.6	770	24.4
WB17-2-3	90527B20	6.75	18781	<LOD	<LOD	76.5	55.6	12.4	0.442	3317	3.49	0.131	1.25	614	0.464
WB17-2-3	90527B21	3.71	14275	<LOD	<LOD	98.3	73.8	5.63	0.247	2906	2.95	0.836	<LOD	443	0.274
WB17-2-3	90527B22	4.33	14483	<LOD	<LOD	147	69.1	6.85	8.65	2793	5.53	6.28	17.7	456	7.86
WB17-2-3	90527B23	23.1	25056	<LOD	<LOD	1011	84.7	36	9.36	4095	0.245	1.67	48.5	582	8.93
WB17-2-3	90527B24	7.51	25875	<LOD	<LOD	255	122	23.4	5.66	3563	2.32	0.981	15.5	405	3.13
WB17-2-3	90527B25	20.1	63586	<LOD	<LOD	905	101	186	18.4	5382	0.559	0.89	27.8	680	16.8
WB17-2-1	90527B72	43.8	71441	<LOD	<LOD	185	17	43.2	4.7	5273	0.083	0.283	10.2	693	9.91
WB17-2-1	90527B80	30.4	86045	<LOD	<LOD	252	17.4	105	6.58	6378	10	0.526	19.5	755	1.27
WB17-2-1	90527B81	16.1	64383	<LOD	<LOD	52.6	11.9	15.5	1.24	5897	0.03	0.095	1.49	1151	0.677
WB17-2-1	90527B82	8.51	35366	<LOD	<LOD	80.5	24.8	25	4.59	4546	0.481	1.53	16.3	802	7.72
WB17-2-1	90527B83	27.9	25905	<LOD	<LOD	69.2	24.2	21.3	1.93	4790	0.883	0.779	4.13	382	1.14
WB17-2-1	90527B84	13.9	47679	<LOD	<LOD	156	43.9	40.2	0.914	4681	0.019	0.659	1.65	280	0.591
WB17-2-1	90527B85	30.2	31724	<LOD	<LOD	119	40.2	25.2	4.9	3332	0.048	0.498	13.61	279	6.94
WB17-2-1	90527B86	37.9	54019	<LOD	<LOD	213	32.5	60.9	6.01	4637	3.16	3.61	12.68	592	8.3
WB17-3-2	90528C89	0.284	1138	0.08	<LOD	300	136	132	1.81	1888	0.239	1.09	<LOD	88	8.55
WB17-3-2	90528C90	2.09	1696	<LOD	<LOD	82.4	10.1	14.8	2.01	6296	<LOD	0.644	0.179	96.8	118
WB17-3-2	90528C91	0.428	1058	<LOD	<LOD	31.9	0.325	2.13	0.894	5526	<LOD	0.097	<LOD	58.2	33.8
WB17-3-2	90528D08	1.57	2563	<LOD	<LOD	161	18.7	99.9	3.75	7098	<LOD	0.333	<LOD	53.4	85.9
WB17-3-2	90528D09	2.56	3704	<LOD	<LOD	616	169	302	12.3	4723	0.012	0.498	<LOD	65.2	54.6
WB17-3-2	90528D10	1.75	4508	<LOD	<LOD	364	19.5	202	1.5	6287	0.018	1.15	0.458	54	60.3

注: <LOD 为低于检测限。

1) Fe: 其含量在闪锌矿微量元素中相对最高,  $w(\text{Fe})$ 变化范围较宽, 在 0.45%~8.60%之间 (均值为 3.08%,  $n=22$ ), 低于铁闪锌矿标准 ( $w(\text{Fe}) > 10\%$ ), 但高于湘西—黔东南成矿带铅锌矿床闪锌矿, 如贵州大碛喇<sup>[32]</sup>、贵州都匀牛角塘<sup>[29-30]</sup>和湖南花垣<sup>[31]</sup>。

2) Cd: 在闪锌矿微量元素中含量仅次于 Fe,  $w(\text{Cd})$ 多超过  $2\ 000 \times 10^{-6}$ , 范围在  $3\ 225 \times 10^{-6} \sim 7\ 098 \times 10^{-6}$  之间, 均值为  $4\ 602 \times 10^{-6}$  ( $n=22$ ), 接近湘西—黔东南成矿带铅锌矿床闪锌矿<sup>[29-32]</sup>。

3) Cu 和 Hg: 在闪锌矿中含量多超过  $100 \times 10^{-6}$ , 其中,  $w(\text{Cu})$ 在  $31.9 \times 10^{-6} \sim 1\ 011 \times 10^{-6}$  (均值为  $293 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 之间, 而  $w(\text{Hg})$ 在  $53.4 \times 10^{-6} \sim 1\ 151 \times 10^{-6}$  (均值为  $445 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 之间。

4) Ge 和 Ga: 该矿床闪锌矿中相对富集 Ge 和 Ga, 其含量多集中在  $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$  之间, 其中,  $w(\text{Ge})$  范围为  $2.13 \times 10^{-6} \sim 302 \times 10^{-6}$ , 均值为  $72.7 \times 10^{-6}$  ( $n=22$ ), 而  $w(\text{Ga})$  在  $0.325 \times 10^{-6} \sim 234 \times 10^{-6}$  (均值为  $62.1 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 之间。可见, 该矿床闪锌矿中 Ge 和 Ga 含量多数已达到了伴生工业品位要求 (Ge 和 Ga 伴生工业品位均为  $20 \times 10^{-6}$ )<sup>[44]</sup>。

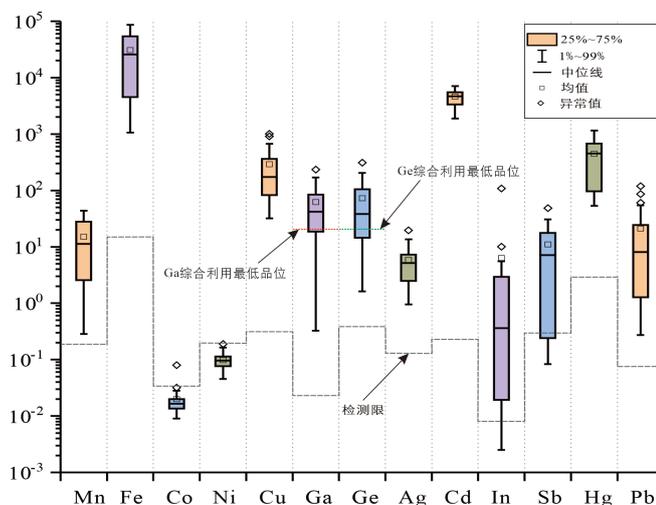


图 4 老厂坪铅锌矿床闪锌矿微量元素组成图

Fig. 4. The plot showing compositional characteristics of trace elements in sphalerites from the Laochangping Pb-Zn deposit.

5) Pb、Sb 和 Ag: 含量相对较低,  $w(\text{Pb})$  在  $0.27 \times 10^{-6} \sim 85.9 \times 10^{-6}$  (均值  $21.1 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ )、 $w(\text{Sb})$   $0.08 \times 10^{-6} \sim 48.5 \times 10^{-6}$  (均值为  $11.1 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ),  $w(\text{Ag})$   $0.247 \times 10^{-6} \sim 12.3 \times 10^{-6}$  (均值为  $5.16 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 之间。

6) Mn 和 In: 该矿床闪锌矿中 Mn 和 In 的含量均相对较低, 与贵州大碛喇<sup>[32]</sup>和牛角塘矿床<sup>[28,57]</sup>闪锌矿 Mn 和 In 含量相似, 其  $w(\text{Mn})$  在  $0.28 \times 10^{-6} \sim 37.9 \times 10^{-6}$  (均值为  $15.0 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 之间, 远低于岩浆热液矽卡岩型矿床<sup>[29,45]</sup>。除 1 个测点  $w(\text{In})$  为  $109 \times 10^{-6}$  外, 其余测点  $w(\text{In})$  均低于  $10 \times 10^{-6}$ , 变化范围集中在  $<0.005 \sim 1.00 \times 10^{-6}$  之间。

7) Co 和 Ni: 其含量大多数低于检测限。 $w(\text{Co})$  变化范围为  $<0.018 \times 10^{-6} \sim 0.03 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Ni})$  为  $<0.091 \times 10^{-6} \sim 0.19 \times 10^{-6}$ 。

可见, 该矿床闪锌矿微量元素以富集 Fe、Cd、Ge、Ga、Cu 和亏损 Mn、In、Co、Ni 为特征, 总体与湘西—黔东铅锌成矿带内其他铅锌矿床闪锌矿微量元素组成相似。

## 4 讨论

### 4.1 Ge 和 Ga 等关键金属富集特征及其赋存形式

与电子探针相比, LA-ICPMS 具有更低的检测限, 不仅获得更精确硫化物中微量元素精确数据, 而且结合时间剥蚀曲线分析, 可以更好认识微量元素在矿物中的赋存形式<sup>[20,29,42,46-47]</sup>。川滇黔铅锌矿集区是我国重要 Ge 资源基地<sup>[13]</sup>, 多数矿床闪锌矿中均相对富集 Ge, 并达到伴生工业利用标准<sup>[17-20,29]</sup>, 但这类矿床中很少出现 Ge 与 Ga 共同富集的现象, 如云南会泽<sup>[29]</sup>和四川大梁子<sup>[18]</sup>等矿床, 均未出现 Ga 和 Ge 含量同时超过综合利用标准<sup>[44]</sup>。我们的研究表明, 渝东南老厂坪铅锌矿床 Ge 和 Ga 在闪锌矿中同时富集,  $w(\text{Ga})$  和  $w(\text{Ge})$  分别在  $2.13 \times 10^{-6} \sim 302 \times 10^{-6}$  (均值  $72.7 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 和  $0.325 \times 10^{-6} \sim 234 \times 10^{-6}$  (均值  $62.1 \times 10^{-6}$ ,  $n=22$ ) 之间, 分布不均是其重要特征, 这与黔西北纳雍枝矿床<sup>[47]</sup>较为相似。该矿床闪锌矿中 Fe 含量相对较高, 但 Fe 与 Ge 和 Ga 不存在相关关系 (图 5a), 表明闪锌矿中 Ge 和 Ga 的富集与其中 Fe 无关。值得注意的是, 闪锌矿中 Cu 与 Ge 和 Ga 呈现出良好线性关系, 其相关系数 ( $n=22$ ) 分别为 0.59 (图 5c) 和 0.55 (图 5d), 暗示闪锌矿中 Cu 是影响 Ge 和 Ga 富集的关键控制因素, 这与川滇黔地区铅锌矿床<sup>[17-20]</sup>和湘西—黔东成矿带大碛喇矿床<sup>[32]</sup>一致, 而不同于 Ag 为关键控制因素的法国 Noailhac-Saint-Salvy 矿床<sup>[48]</sup>。此外, 该矿床闪锌矿富集 Cd ( $w(\text{Cd}) > 2000 \times 10^{-6}$ ), 但 In 相对亏损 ( $w(\text{In}) < 5 \times 10^{-6}$ ), 仅有 1 个测点 (90527B19) 含量高达  $109 \times 10^{-6}$ , 对应的 LA-ICPMS 时间剥蚀曲线与 Zn 和 S 一致 (图 5), 暗示其以类质同象形式进入闪锌矿晶格。造成 In 富集的原因很可能为成矿流体在长距离的运移过程中<sup>[49]</sup>, 流经变质基底的中酸性岩浆岩或富 In 的火山碎屑岩, 萃取其中 In, 造成闪锌矿中富集, 滇东北麻栗坪<sup>[16]</sup>和茂租<sup>[20]</sup>铅锌矿床也出现类似现象。

从老厂坪矿床闪锌矿 LA-ICPMS 激光剥蚀曲线 (图 6) 可以看出, Ge、Ga 和 Cu 等元素均呈现平滑曲线, 其变化幅度与闪锌矿主元素 Zn 和 S 保持一致, 且在显微观察过程中, 并未发现闪锌矿包裹其他 Cu 的独立矿物, 这暗示该矿床闪锌矿中 Ge 和 Ga 并非以灰锗矿 ( $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{GeS}_4$ )、锗石 ( $\text{GeO}_2$ ) 等<sup>[6,50]</sup>显微矿物包裹体形式赋存于其中, 而是以类质同象形式为主要赋存形式。目前, 关于 Ge 在闪锌矿中替代机制虽然存在较大争议<sup>[29,43,48,51-53]</sup>, 但已有的研究表明, 闪锌矿晶格中 Cu 多以  $\text{Cu}^+$  的形式<sup>[52]</sup>存在, 而 Ge 则以  $\text{Ge}^{4+}$  形式<sup>[53]</sup>存在; Ga 的地球化学行为与 Al 相似, 热液环境中以  $\text{Ga}^{3+}$  的离子形式稳定, 当不存在硅铝酸盐矿物时, Ga 更倾向于富集闪锌矿中<sup>[5,54]</sup>。本矿床闪锌矿中 Ag 含量多低于  $10 \times 10^{-6}$ , 表明  $\text{Ge}^{4+}$  和  $\text{Ag}^+$  成对替代 Zn ( $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Ag}^+$ )<sup>[48]</sup> 的方式在该矿床中并不适用。而 Cu 与 Ge 和 Ga 存在良好线性关系, 这样的闪锌矿微量元素组成与 Johan<sup>[51]</sup>提出闪锌矿中微量元素替代机制:  $(x+2y)\text{M}(\text{I})^+ + y\text{M}(\text{II})^{2+} + x\text{M}(\text{III})^{3+} + y\text{M}(\text{IV})^{4+} \rightarrow (2x+4y)\text{Zn}^{2+}$  相似。根据该公式计算, 我们得到  $3\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{4+} + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 6\text{Zn}^{2+}$ , 然而这种耦合替代方式首先要求 Cu 的含量不低于 (Ge+Ga) 的 4 倍,

这明显不符合事实。此外,该矿床闪锌矿(Ag+Cu)分别与(Ga+In+Sb)和(Ge+Sn)呈现出较好的相关关系(图 5e, f),其相关系数分别为 0.66 和 0.59,是否存在  $(\text{Ge}^{4+}+\text{Sn}^{4+})+(\text{Ga}^{3+}+\text{In}^{3+}+\text{Sb}^{3+})+3(\text{Ag}^{+}+\text{Cu}^{+})\leftrightarrow 5\text{Zn}^{2+}$  替代方式尚缺少实际依据,而且这些测点中(Cu+Ag)含量仅极少数能达到(Ge+Ga)含量的 3 倍,多元素复杂耦合替代可能会影响甚至改变闪锌矿的晶胞参数,因此在有相关实验确定其影响程度之前,我们对多元素耦合替代机制持保留态度。因此,综合川滇黔集矿区<sup>[17-20]</sup>和湘西—黔东成矿带<sup>[32]</sup>MVT 型铅锌矿床已有研究成果,我们认为本矿床闪锌矿中 Ge 和 Ga 分别以简单耦合的方式与 Cu 一起置换 Zn,其具体替代方式可能为:  $3\text{Zn}^{2+}\leftrightarrow\text{Ge}^{4+}+2\text{Cu}^{+}$  和  $2\text{Zn}^{2+}\leftrightarrow\text{Ga}^{3+}+\text{Cu}^{+}$ 。

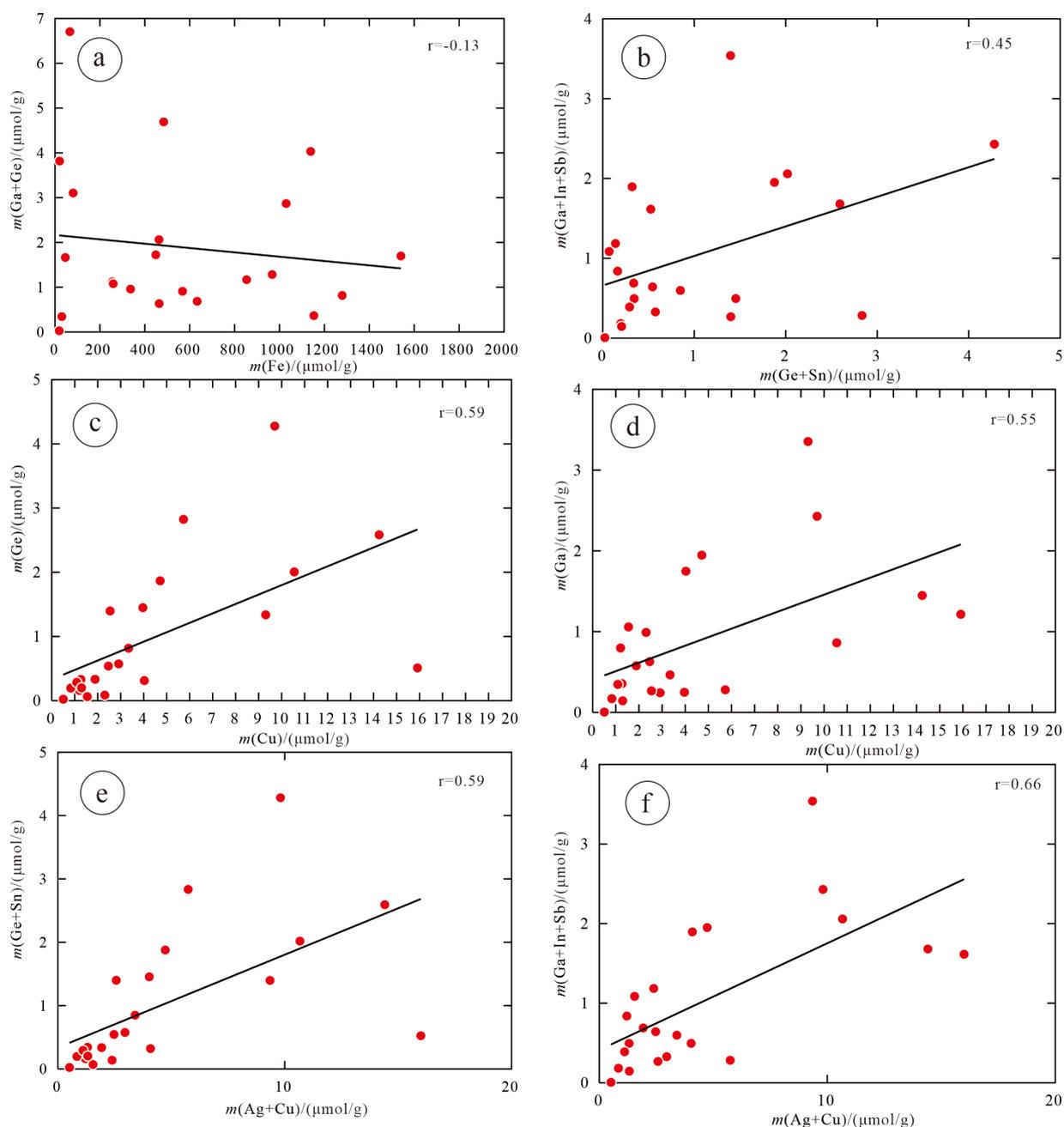


图 5 老厂坪铅锌矿闪锌矿 Fe-Ge+Ga (a)、Ge+Sn-Ga+In+Sb (b)、Cu-Ge (c)、Cu-Ga (d)、Ag+Cu-Ge+Sn (e) 和 Ag+Cu-Ga+In+Sb (f) 关系图

Fig. 5. The diagrams of Fe vs. Ge +Ga (a), Ge+Sn vs. Ga+In+Sb (b), Cu vs. Ge (c), Cu vs. Ga (d), Ag+Cu vs. Ge+Sn (e), and Ag+Cu vs. Ga+In+Sb (f) for sphalerites of the Laochangping Pb-Zn deposit.

## 4.2 成矿温度

已有的研究表明闪锌矿微量元素组成特征能反映矿物结晶时期的温度, 一般认为高温环境下形成的闪锌矿具有较高含量的 Fe、Mn、Co 和 In, 且贫 Cd、Ga 和 Ge, 并以较高 In/Ge 比值为特征; 而形成于低温条件下的闪锌矿则具有较高含量的 Cd、Ga 和 Ge, 相对贫 Fe、Mn、Co 和 In, 并以较低 In/Ge 比值为特征<sup>[54-56]</sup>。如

前所述, 老厂坪矿床闪锌矿以富集 Cd、Ga 和 Ge, 贫 Mn、Co 和 In 为特征, 其微量元素组成与湘西—黔东典型铅锌矿床闪锌矿基本相似。而这些矿床成矿温度以中-低温为主, 如贵州都匀牛角塘<sup>[57]</sup> (101~172 °C) 和纳雍枝<sup>[47,58]</sup> (<164.4 °C)、湘西花垣李梅矿床<sup>[59]</sup> (99~192 °C) 和凤凰矿田内铅锌矿床<sup>[60]</sup> (109~173 °C)。该矿床闪锌矿的 In/Ge 比值和 In/Ga 比值均较低, 其 In/Ge 比值变化在 0.001~0.88 之间, 均值为 0.13 ( $n=22$ ), 远远低于高温热液矿床 (如, 芙蓉锡矿田狗头岭矿区<sup>[61]</sup>: 2 000~17 000) 和中高温矿床 (如, 澜沧老厂铅锌多金属矿床<sup>[30]</sup>: 10~1 700), 接近低温闪锌矿 In/Ge 比值, 如贵州大碛喇<sup>[32]</sup> (<0.01)。该矿床闪锌矿的 In/Ga 比值介于  $1.00 \times 10^{-4} \sim 1.80$  之间, 均值为 0.12 ( $n=22$ ), 与典型的低温闪锌矿相似, 如贵州大碛喇矿床<sup>[32]</sup> (0.001~0.186) 和贵州天桥铅锌矿床<sup>[14]</sup> (0.002~1.32) 等。此外, 采用 Frenzel<sup>[56]</sup> 总结的公式:

$$PC1^* = \ln(m(\text{Ga})^{0.22} \cdot m(\text{Ge})^{0.22} \cdot m(\text{Fe})^{-0.37} \cdot m(\text{Mn})^{-0.2} \cdot m(\text{In})^{-0.11})$$

$$t/^\circ\text{C} = -(54.4 \pm 7.3) \cdot PC1^* + (208 \pm 10)$$

计算出该矿床闪锌矿成矿温度主要集中在 120~180 °C 之间。综上所述, 老厂坪矿床的成矿温度以中低温为主, 这与前人在本矿床进行的流体包裹体研究结果相似<sup>[38]</sup> (流体包裹体测温结果为 140.5~200.2 °C, 集中于 140~160 °C), 其成矿温度范围与典型 MVT 型铅锌矿床的形成温度 (100~150 °C) 基本一致<sup>[62]</sup>。值得注意的是, 相对于低温环境下形成的闪锌矿, 该矿床闪锌矿  $w(\text{Fe})$  相对较高 (0.45%~8.60%), 这可能与铅锌成矿流体交代早期黄铁矿过程中, 致使其中 Fe 活化析出, 沉淀过程中替代闪锌矿中 Zn 有关。

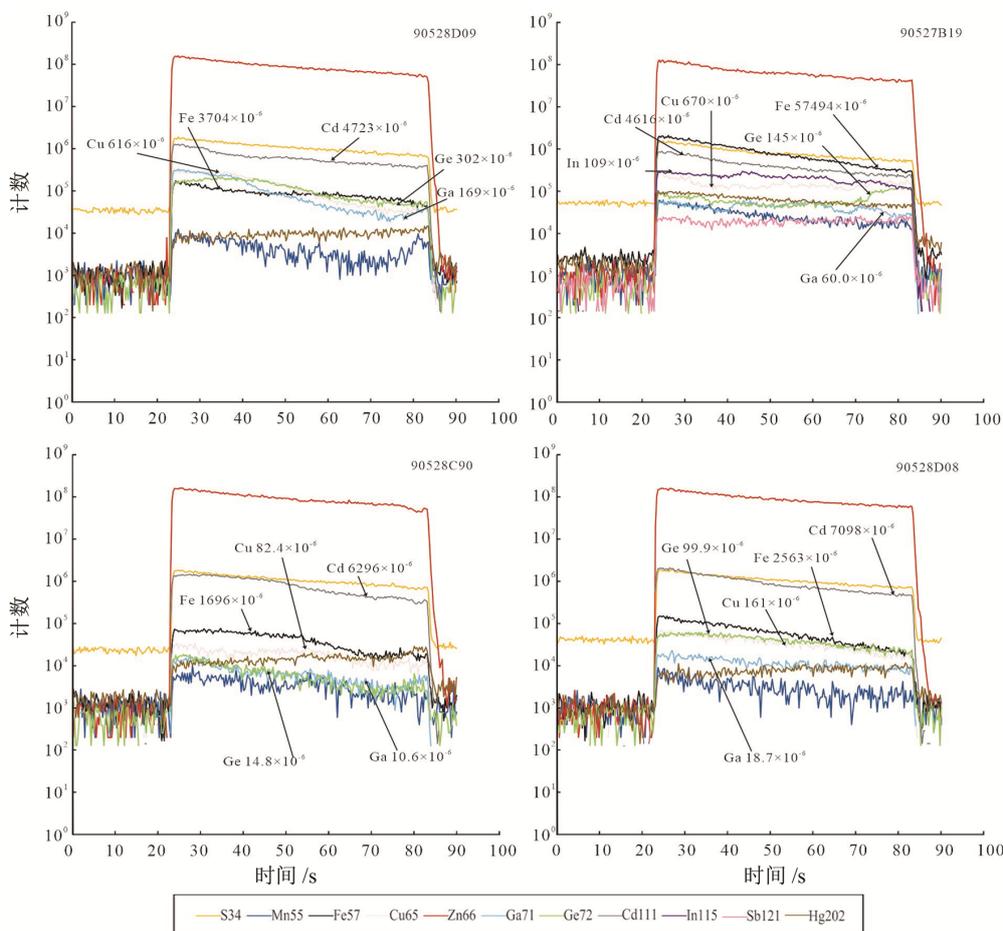


图 6 闪锌矿 LA-ICPMS 时间分辨率深度剖面图

Fig. 6. Representative time-resolved depth profiles for sphalerites analyzed by using the LA-ICPMS.

### 4.3 矿床成因

已有研究表明,闪锌矿微量元素在识别矿床成因类型方面具有很好的应用前景[17,29-30,42,48,56],不同成因类型的铅锌矿床中闪锌矿微量元素组成具有明显的差异[42]。Ye 等<sup>[29]</sup>(2011)在研究中国南方不同成因类型的铅锌矿床时发现,岩浆热液矽卡岩型矿床富集 Fe、Mn、In、Sn、Co, 贫 Cd、Ge 和 Ga, 喷流沉积型矿床具有相对高的 Fe、Mn、In, 贫 Cd、Ge 和 Ga, 而 MVT 型铅锌矿则富集 Ge、Cd、Ga 贫 Fe、Mn、In、Sn、Co。如前所述,老厂坪矿床闪锌矿以富集 Cd、Ga、Ge、Fe, 贫 Mn、Co、In 为特征,其中 Fe 的富集与铅锌成矿流体交代早期黄铁矿有关。总体上,其微量元素组成特征与 MVT 型矿床相似,特别是该矿床闪锌矿中 Mn 和 Co 含量非常低,较岩浆热液矽卡岩型和喷流沉积型铅锌矿床中的闪锌矿低 2~3 个数量级<sup>[29,45]</sup>( $Mn > 1000 \times 10^{-6}$ ,  $Co > 200 \times 10^{-6}$ )。此外,在不同类型铅锌矿的闪锌矿 Mn-Fe、Mn-Ge 和 Mn-Cd 关系图中(图 7),老厂坪闪锌矿数据点绝大多数投影于 MVT 型铅锌矿床的区域中(如贵州牛角塘,云南勐兴、会泽和四川天宝山等矿床<sup>[17,29]</sup>),明显不同于喷流沉积型铅锌矿(Vorta. S. Romaina; Sauda, Western Norway; Bergslagen district<sup>[42]</sup>; 云南老厂<sup>[29]</sup>),也不同于岩浆热液矽卡岩型铅锌矿床(Ocna de Fier and Baita Bihor, Konnerudkollen, Norway<sup>[42]</sup>; 云南白牛厂和芦子园<sup>[29]</sup>)。如前所述,老厂坪矿床成矿温度属于中低温范畴,其铅锌矿体主要产于下寒武系清虚洞组的灰岩和白云质灰岩中,矿床受层间断裂和地层层位构造控制明显,矿石品位相对较低,其成矿明显晚于赋矿围岩,具有典型的后生顺层交代成矿特征,矿床中围岩蚀变简单,以方解石化和白云石化为主。该矿床矿石致密块状、角砾状和浸染状构造为主,其中矿物组合简单,矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿,脉石矿物主要为黄铁矿、方解石和白云石,含少量萤石和石英。上述地质地球化学特征与典型 MVT 型铅锌矿床<sup>[62-64]</sup>相似,也与湘西-黔东地区的代表性铅锌矿床基本一致,如湘

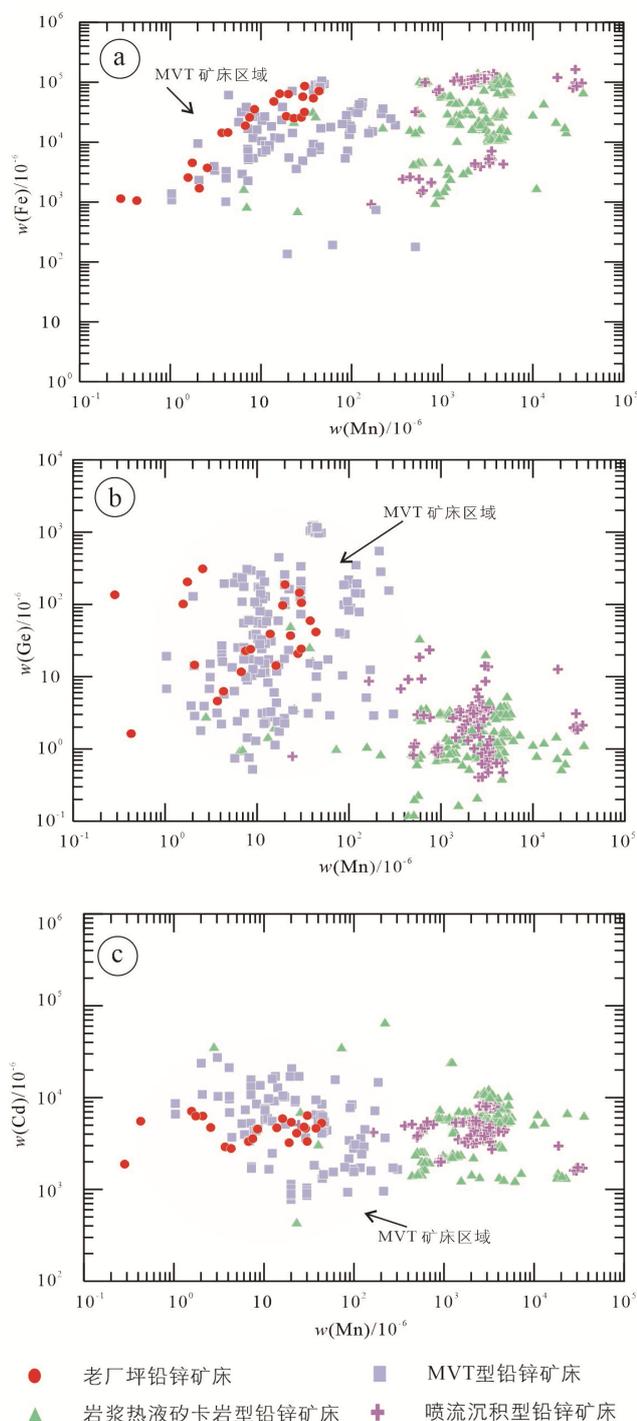


图 7 不同类型铅锌矿 Mn-Fe (a), Mn-Ge (b), Mn-Cd (c) 关系图 (其他类型矿床数据来源于<sup>[29,42]</sup>)

Fig.7. Binary plots of Mn vs. Fe (a), Mn vs. Ge (b), and Mn vs. Cd (c) for sphalerites from the Laochangping deposit and other types of Pb-Zn deposits in China.

西花垣<sup>[23-25,59-60]</sup>、牛角塘<sup>[28,57]</sup>和大碛喇<sup>[32]</sup>。综上所述,本研究认为老厂坪矿床属MVT型铅锌矿床成因类型。

## 5 结论

1) 渝东北老厂坪铅锌矿床闪锌矿以富集Cd、Ga、Ge、Fe, 贫Mn、Co、Ni、In为特征, 其中Ge和Ga均达到了伴生工业品位要求, 分布不均是其主要特征, Cu是Ge和Ga富集的关键控制因素。

2) 类质同象是闪锌矿中Ge和Ga主要赋存形式, 其中Cu与Ga、Ge具有良好的线性关系, 其耦合替代方式为 $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^{+}$ 和 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+} + \text{Cu}$ 。

3) 矿床闪锌矿微量元素组成特征与MVT型铅锌矿床基本一致, 明显不同于喷流沉积型铅锌矿床和岩浆热液矽卡岩型铅锌矿床, 其成矿温度属于中低温范畴内, 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。

## 参考文献:

- [1] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189-1209.
- [2] 毛景文, 杨宗喜, 谢桂青, 等. 关键矿产—国际动向与思考[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 689-698.
- [3] 毛景文, 袁顺达, 谢桂青, 等. 21世纪以来中国关键金属矿产找矿勘查与研究新进展[J]. 矿床地质, 2019, 38(5): 935-969.
- [4] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106-111.
- [5] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 116-380.
- [6] Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogeneses of germanium — A review[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 30(3/4): 145-180.
- [7] European Commission X. Critical raw materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials[R]. Brussels, Belgium: Technical report, 2014.
- [8] Schulz K J, John H, DeYoung J H Jr, et al. Critical Mineral Resources of the United States — Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply[R]. USGS professional paper, 2017.
- [9] Werner TT, Mudd GM, Jowitt SM. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 86: 939-956.
- [10] Watari T, Nansai K, Nakajima K. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements[J]. Resources Conservation and Recycling, 2020, 155:104669. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104669>
- [11] 戴自希. 世界铅锌资源的分布、类型和勘查准则[J]. 世界有色金属, 2005(3): 15-23+6.
- [12] Leach DL, Sangster DF, Kelley KD, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. Econ Geol, 2005, 100: 561-607.
- [13] 叶霖, 韦晨, 胡宇思, 等. 锗的地球化学及资源储备展望[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 711-728.
- [14] 李珍立, 叶霖, 黄智龙, 等. 贵州天桥铅锌矿床闪锌矿微量元素组成初探[J]. 矿物学报, 2016, 36(2): 183-188.
- [15] 李珍立, 叶霖, 胡宇思, 等. 云南富乐铅锌矿床黄铁矿微量元素(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.
- [16] 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): 3477-3495.
- [17] 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 等. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS 研究[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3377-3393.
- [18] Yuan Bo, Zhang Changqing, Yu Hongjun, et al. 2018. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018,186: 187-201.
- [19] Wei Chen, Ye Lin, Hu Yusi, et al. Distribution and occurrence of Ge and related trace elements in sphalerite from the Lehong carbonate-hosted Zn-Pb deposit, northeastern Yunnan, China: Insights from SEM and LA-ICP-MS studies[J]. Ore Geology Review, 2019, 115: 103175 (<https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103175>)
- [20] Li Zhenli, Ye Lin, Hu Yusi, et al. Trace elements in sulfides from the Maozu Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for trace element incorporation mechanisms and ore genesis[J]. American Mineralogist, 2020, 105(11): 1734-1751.
- [21] 李宗发. 湘西黔东地区铅锌矿成因初步探讨[J]. 贵州地质, 1991(4): 363-371.
- [22] 王华云. 黔东铅锌矿的成矿规律及成矿模式[J]. 贵州地质, 1996(1): 7-23.
- [23] 汤朝阳, 邓峰, 李莹, 等. 湘西—黔东地区寒武系清虚洞组地层特征与铅锌成矿关系[J]. 中国地质, 2012, 39(4): 1034-1041.
- [24] 李莹, 刘凯, 汤朝阳, 等. 湘西黔东地区Zn地球化学块体特征及锌资源潜力估算[J]. 中国地质, 2013, 40(4): 1270-1277.
- [25] 李莹, 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.
- [26] 张长青, 吴越, 王登红, 等. 中国铅锌矿床成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2252-2268.
- [27] 金少荣, 叶霖, 杨德智, 等. 贵州凯里-都匀地区铅锌矿化规律与找矿靶区[J]. 矿物学报, 2018, 38(6): 675-683.
- [28] 叶霖, 胡宇思, 杨松平, 等. 黔东成矿带铅锌成矿作用刍议[J]. 矿物学报, 2018, 38(6): 709-715.

- [29] Ye Lin, Cook NJ, Ciobanu CL, 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.
- [30] 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 等. 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*[J], 2012, 28(5): 1362-1372.
- [31] 曹亮, 段其发, 胡尚军, 等. 湘西花垣铅锌矿田李梅矿区地质特征及闪锌矿中分散元素的富集规律[J]. *华南地质与矿产*, 2017, 33(4): 354-364.
- [32] Hu Yusi, Ye Lin, Wei Chen, et al. Trace Elements in Sphalerite from the Dadongla Zn-Pb Deposit, Western Hunan - Eastern Guizhou Zn-Pb Metallogenic Belt, South China[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2020, 94(6): 2152-2164.
- [33] 肖军, 孙传敏, 刘严松, 等. 渝东南铅锌矿地质特征及找矿方向[J]. *矿业研究与开发*, 2009, 29(2): 1-4+7.
- [34] 周磊, 王涛, 张公文. 渝东南铅锌矿地质特征及找矿方法浅析[J]. *世界有色金属*, 2017(24): 129-131.
- [35] 徐贵侯. 渝东南地区铅锌矿特征分析及矿产勘探[J]. *中国新技术新产品*, 2011(22): 77-78.
- [36] 官军, 孙传敏, 邓富银, 等. 渝东南铅锌矿成矿的可能性[J]. *四川地质学报*, 2007(1): 18-21.
- [37] 双燕, 付绍洪, 李航, 等. 渝东南老厂坪铅锌矿成矿流体地球化学特征[J]. *矿床地质*, 2012, 31(S1): 677-678.
- [38] 付绍洪, 双燕, 李航, 等. 渝东南铅锌矿床流体包裹体研究[J]. *矿物学报*, 2011, 31(S1): 471-472.
- [39] 杨弘忠, 易点文, 周庆磊, 等. 重庆渝东南地区铅锌矿床成因浅析[J]. *四川地质学报*, 2008(3): 190-196.
- [40] 胡昌松. 渝东南地区铅锌矿成矿规律分析[J]. *广东科技*, 2014, 23(12): 133-134.
- [41] 重庆市铅锌矿综合找矿方法应用研究报告[R]. 重庆市地质矿产勘查开发局川东南地质大队, 中国地质调查局成都地质调查中心, 2013.
- [42] Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009, 73(16): 4761-4791.
- [43] Danyushevsky, L. V., Robinson P., et al. A technique for routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS [J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2009, 11: 51-60.
- [44] 《矿产资源综合利用手册》编委会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 1-824
- [45] 叶霖, 刘玉平, 张乾, 等. 云南都龙超大型锡锌多金属矿床中闪锌矿微量元素及稀土元素地球化学特征[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2017, 47(3): 734-750.
- [46] George L, Cook NJ, Ciobanu CL, et al. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study[J]. *American Mineralogist*, 2015, 100(2-3): 548-569.
- [47] Wei C, Huang ZL, Yan ZF, et al. Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb deposit, northwestern Guizhou, China: Insights into incorporation mechanisms, metallogenic temperature and ore genesis[J]. *Minerals*, 2018, 8(11): 490. doi: 10.3390/min8110490.
- [48] Belissant R, Boiron MC, Luais B, et al. 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 126: 518-540.
- [49] Garven G, Raffensperger J P. Hydrology and geochemistry of ore genesis in sedimentary basins [M]// Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd ed. Wiley, 1997: 125-189.
- [50] Morales-Ruano S, Touray JC, Barbanson L and Hach-Ali PF. Primary cavities with incompatible fluid fillings in Ge-bearing sphalerite from Cerro del Toro, Alpujarride (Spain)[J]. *Economic Geology*, 1996, 91(2): 460-465.
- [51] Johan Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with copper[J]. *Mineralogy and Petrology*, 1988, 39 (3/4) : 211-229.
- [52] Cook NJ, Etschmann B, Ciobanu CL, et al. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite[J]. *Minerals*, 2015, 5(2): 117-132.
- [53] Belissant R, Muñoz M, Boiron MC, et al. 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 177: 298-314.
- [54] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 1-548
- [55] Möller P. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures[J]. *Chemical Geology*, 1987, 61(1-4): 153-159.
- [56] Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis[J]. *Ore Geology Reviews*, 2016, 76: 52-78.
- [57] 叶霖, 刘铁庚, 邵树勋. 富镉锌矿成矿流体地球化学研究: 以贵州都匀牛角塘富镉锌矿为例[J]. *地球化学*, 2000(6): 597-603.
- [58] 韦晨, 叶霖, 黄智龙, 等. 黔西北五指山地区铅锌矿床研究新进展: 成矿带归属的启示[J]. *矿物学报*, 2020, 40(4): 394-403.
- [59] 付胜云. 湘西铅锌矿富矿成矿规律探讨[J]. *有色金属(矿山部分)*, 2011, 63(6): 27-35.
- [60] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. *矿床地质*, 2007(3): 330-340.
- [61] 蔡劲宏, 周卫宁, 张锦章. 江西银山铜铅锌多金属矿床闪锌矿的标型特征[J]. *桂林工学院学报*, 1996(4): 370-375.
- [62] Leach D, Macquar JC, Lagneau V, et al. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Trèves, Cévennes region of southern France[J]. *Geofluids*, 2006, 6(1): 24-44
- [63] Leach DL, Sangster DF. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[G]// Kirkham RV, Sinclair WD, Thorpe RI, et al. *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada, 1993: 108-117.
- [64] Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, et al. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research[J]. *Mineralium Deposita*, 2001, 36(8): 711-740.