

## 闪锌矿矿物结构对 Ge 超常富集的制约： 以贵州竹林沟 Ge-Zn 矿床为例

杨德智<sup>1</sup>, 周家喜<sup>2,3\*</sup>, 孔志岗<sup>4</sup>, 吴越<sup>5</sup>, 黄智龙<sup>6</sup>, 金中国<sup>7</sup>

(1. 贵州省地质矿产勘查开发局 地球物理地球化学勘查院, 贵州 贵阳 550018; 2. 云南大学 地球科学学院, 云南 昆明 650500; 3. 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 云南 昆明 650500; 4. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 5. 长江大学 环境与资源学院, 湖北 武汉 430100; 6. 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; 7. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005)

**摘要:** 锗(Ge)是我国优势战略性关键金属之一, 主要赋存在铅锌矿和煤矿中。在铅锌矿中, 闪锌矿是 Ge 的主要载体。已有研究显示, 闪锌矿中 Ge 以类质同象为主, 尽管对 Ge 的替代方式认识有分歧, 但是普遍认为闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素对 Ge 的替代方式和超常富集有明显的影响, 果真如此吗? 竹林沟 Ge-Zn 矿床是近年来新发现的中型 Zn 矿床(Zn 金属资源储量>20 万吨, Zn 平均品位 6.5%)、大型 Ge 矿床(Ge 金属资源储量>200 吨, Ge 平均品位  $98 \times 10^{-6}$ )。通过对竹林沟 Ge-Zn 矿床主要硫化物(闪锌矿和黄铁矿)中 Ge 等微量元素进行原位分析, 结果显示 Ge 主要赋存于闪锌矿(Ge 含量为  $272 \times 10^{-6} \sim 1915 \times 10^{-6}$ , 均值  $776 \times 10^{-6}$ )中, 黄铁矿中 Ge 含量  $< 10 \times 10^{-6}$ 。但是不同矿物结构的闪锌矿中 Ge 含量差别较大, 表现为放射束状闪锌矿中 Ge 含量( $383 \times 10^{-6} \sim 1475 \times 10^{-6}$ , 均值  $919 \times 10^{-6}$ )高于胶状环带闪锌矿中 Ge 含量( $272 \times 10^{-6} \sim 1915 \times 10^{-6}$ , 均值  $632 \times 10^{-6}$ )。而且不同矿物结构闪锌矿中 Fe 含量也有明显差别, 表现为放射束状闪锌矿中 Fe 含量( $858 \times 10^{-6} \sim 15935 \times 10^{-6}$ , 均值  $5220 \times 10^{-6}$ )低于胶状环带闪锌矿中 Fe 含量( $1201 \times 10^{-6} \sim 30817 \times 10^{-6}$ , 均值  $9563 \times 10^{-6}$ ), 与 Ge 的富集规律恰好相反。此外, 闪锌矿中 Cu(多数  $< 3 \times 10^{-6}$ , 最高  $52.1 \times 10^{-6}$ )、Ag( $< 1 \times 10^{-6}$ )、Mn( $9.51 \times 10^{-6} \sim 171 \times 10^{-6}$ , 均值  $86 \times 10^{-6}$ )等微量元素含量均比 Ge 含量显著低 2~3 个数量级; 而黄铁矿中除 Mn 含量( $396 \times 10^{-6} \sim 3973 \times 10^{-6}$ , 均值  $1173 \times 10^{-6}$ )较高外, Cu 含量( $< 1 \times 10^{-6}$ )、Ag 含量多数低于检测限。相关分析显示, 不同矿物结构闪锌矿中 Ge 与 Mn、Fe 的相关关系差异明显, 表现为放射束状闪锌矿中 Ge 与 Fe、Mn 的相系数明显大于胶状环带闪锌矿中 Ge 与 Fe、Mn 的相关系数。此外, 不同矿物结构闪锌矿中 Ge 与 Cu、Ag 等微量元素之间没有明显的相关性。结合 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素的 Mapping 分析和综合研究, 本文认为: ① 闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素可能对 Ge 的替代方式和超常富集没有制约作用; ② 仅靠相关性分析来探讨 Ge 的替代方式需要谨慎; ③ Ge 的替代方式与其超常富集没有对应关系; ④ 闪锌矿矿物结构很可能是 Ge 最终超常富集的关键控制因素。该认识为理解铅锌矿中 Ge 的超常富集机制提供了新的载体和视角。

**关键词:** 闪锌矿; 矿物结构; Ge 超常富集; 竹林沟 Ge-Zn 矿床

中图分类号: P612; P575 文献标志码: A 文章编号: 1001-1552(2022)06-1120-017

收稿日期: 2022-04-07; 改回日期: 2022-07-01

项目资助: 国家自然科学基金项目(42172082、92162218、U1812402)、云南大学科研启动项目(YJRC4201804)、关键金属成矿与找矿预测创新团队项目(2021-3)和贵州省地质矿产勘查开发局地球物理地球化学勘查院与云南大学科研合作项目(2021-2022)联合资助。

第一作者简介: 杨德智(1981-), 男, 高级工程师, 主要从事地质勘探和管理工作。E-mail: 878586519@qq.com

通信作者: 周家喜(1982-), 男, 研究员, 主要从关键矿产成矿理论与找矿预测研究。E-mail: zhoujiaxi@ynu.edu.cn

## 0 引言

锗(Ge)是一种典型的稀散金属,对国家安全和新兴产业发展具有重要战略意义,属于稀缺的战略关键矿产资源。地壳中 Ge 的丰度约为  $1.5 \times 10^{-6}$  (Smith and Huyck, 1999; 涂光炽等, 2003), 主要超常富集于铅锌矿和煤矿中。据美国地质调查局统计,全球已经探明 Ge 金属资源储量 8600 吨, 主要分布在美国、中国和俄罗斯。其中, 美国 Ge 金属资源储量 3870 吨, 居首位; 中国次之, Ge 金属资源储量 3500 吨, 占全球总 Ge 金属资源储量的 41%(Etschmann et al., 2017; 叶霖等, 2019; 翟明国等, 2019; Cugerone et al., 2021)。

以碳酸盐岩为容矿围岩的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床是 Ge 的主要载体和工业来源之一(叶霖等, 2019; 刘英超等, 2022)。尽管国内外众多学者都曾致力于 MVT 铅锌矿床中 Ge 的富集特征研究, 对其中 Ge 的赋存状态(以类质同象为主)与富集规律(主要富集在闪锌矿中)有了较为深刻的认识, 但是 MVT 矿床中 Ge 的超常富集机制一直是国内外矿床学家极为关注的关键科学问题, 也是制约锗资源利用技术瓶颈背后的核心科学问题, 至今尚未解决(涂光炽等, 2003; 温汉捷等, 2019, 2020; 陶琰等, 2019; 叶霖等, 2019; 罗开等, 2021)。

近年来, 一些学者将 MVT 矿床中 Ge 的超常富集机制研究视角转向 Ge 的替代方式上, 指出闪锌矿中 Ge 的替代方式很可能对 Ge 的超常富集有显著的制约作用, 并提出以下几种主要的 Ge 替代方式: ①  $2\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ ; ②  $\text{Ge}^{4+} + 2(\text{Cu}, \text{Ag})^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ ; ③  $n\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}^{2+}$ ; ④  $\text{Ge}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} + \gamma(\gamma \text{空位}) \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ ; ⑤  $\text{Ge}^{4+} + \gamma \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ ; ⑥  $\text{Ge}^{4+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow 3(\text{Zn}, \text{Cd})^{2+}$  或  $\text{Ge}^{2+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow 2(\text{Zn}, \text{Cd})^{2+}$ ; ⑦  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$  等(Johan, 1988; Cook et al., 2009, 2015; Ye et al., 2011; Belissont et al., 2014, 2016; Bonnet et al., 2017; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2019; 吴越等, 2019; 叶霖等, 2019; Hu et al., 2021; 罗开等, 2021; Luo et al., 2022)。可见, 闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素的存在为 Ge 替代 Zn 提供了有利条件。因此, 有学者提出闪锌矿中 Ge 的超常富集很可能受 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素含量的制约(Ye et al., 2011; 吴越等, 2019; 胡瑞忠等, 2020 及其中参考文献)。

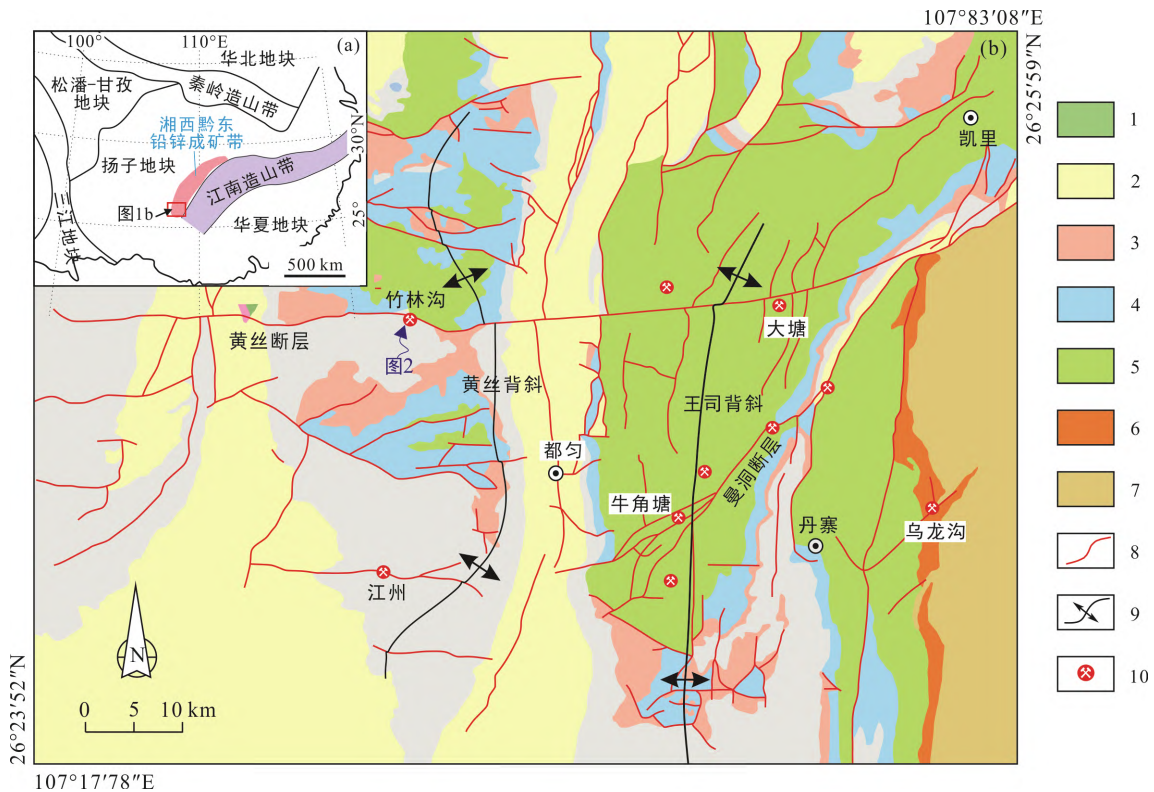
最近, 笔者在黔东-湘西成矿带西南部黄丝背斜地区发现了竹林沟 MVT 矿床中 Ge 的显著超常富

集现象(图 1; 竹林沟: Zn 平均品位 6.5%, Ge 平均品位约  $98 \times 10^{-6}$ ; 闪锌矿中 Ge 含量高达  $1900 \times 10^{-6}$ , 富集程度超过其地壳丰度 1000 倍)(杨德智等, 2020; 周家喜等, 2020a, 2020b, 2021)。目前, 竹林沟 Ge-Zn 矿床仅在区域地质(余杰和周祖虎, 2021; 周祖虎, 2021)、脉石矿物地球化学(杨智谋等, 2021)和 Ge 富集规律(杨德智等, 2020; Luo et al., 2022)等方面有初步研究, 制约了对该矿床 Ge 超常富集机制的认识和 Ge 资源的进一步增储与开发利用。本次工作以竹林沟 Ge-Zn 矿床为例, 揭示该矿床中 Ge 的赋存规律, 探讨 Ge 的超常富集是否受 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素含量的制约, 为理解 MVT 矿床中 Ge 的超常富集机制提供新的载体和视角。

## 1 区域地质

扬子地块泛指华南大陆中江绍-钦防构造带以西的华南区域, 主要包括扬子古微板块和华夏古微板块的西部(张国伟等, 2013)。扬子地块周缘具有基底加盖层的特殊“双层结构”, 基底与盖层呈角度不整合接触。盖层在研究区分布广泛, 地层时代跨度大, 由老到新依次发育有元古宙、古生代、中生代、新生代地层(Zhou et al., 2018a, 2018b, 2018c; 温汉捷等, 2019; 胡瑞忠等, 2020)。扬子地块基底包括太古宙-古元古代结晶基底(3.3~2.9 Ga; Qiu et al., 2000; Gao et al., 2011)和中-新元古代褶皱基底(1.7~1.0 Ga; 胡瑞忠等, 2020)。结晶基底以康定杂岩为主体, 原岩为一套火山-沉积岩组合, 普遍遭受重熔混合岩化作用。褶皱基底由中元古界盐边群、会理群和昆阳群等组成, 主要为海相火山岩、粉砂岩、板岩、砂岩和白云岩, 大量的新元古代镁铁质-超镁铁质岩和长英质岩侵入其中。

扬子地块及其周缘分布着几个重要的铅锌成矿区/带, 包括西南缘川滇黔铅锌矿集区, 北缘马元-白玉铅锌成矿带和东南缘湘西-黔东铅锌成矿带。扬子地块及其周缘地区铅锌矿床众多, 资源丰富, 普遍共/伴生 Ga、Ge、Cd 等稀散金属元素, 是我国最重要的稀散金属和铅锌资源基地之一。其中扬子地块东南缘湘西-黔东铅锌成矿带的勘探和研究历史悠久, 近年在湘西花垣铅锌矿床探明的 Pb+Zn 资源量已超过 500 万吨(李堃, 2018)。一些矿床共/伴生的 Ge、Cd 等储量可达大、中型规模, 例如牛角塘(Cd>5000 吨; 叶霖和刘铁庚, 2001)、大脑坡(Cd>65000 吨; Wu et al., 2021)和竹林沟(Ge>400 吨; 杨德智等, 2020)。



1. 石炭系-二叠系砂岩、泥岩; 2. 泥盆系白云岩; 3. 志留系砂岩; 4. 奥陶系灰岩; 5. 寒武系白云岩; 6. 震旦系白云岩、砂岩; 7. 板溪群变质岩; 8. 断层; 9. 背斜; 10. 矿床。

图 1 区域构造简图(a)和研究区地质和铅锌矿产分布图(b)

Fig.1 Tectonic location (a) and sketch map of geology and Pb-Zn mineral resources in the study area (b)

黄丝背斜地区位于湘西-黔东铅锌成矿带西南部(图 1), 大地构造位置位于江南造山带西缘, 由贵阳-镇远断裂、紫云-罗甸断裂以及铜仁-三都断裂三条区域性深大断裂所围限。区内出露地层由老至新为青白口系到第四系, 除志留系仅下统出露外, 其余地层出露较为完整, 空间分布具有从东至西由老至新的特征。构造特征主要以 SN 向和 NE 向断层及褶皱为主, 次为近 EW 向的走滑断层; 构造行迹方向变化以福泉-都匀-荔波一线为界, 西侧以 SN 向褶皱与断裂为主, 东侧则多发育 NE 向构造。

研究区构造演化, 经历了以武陵运动、加里东运动为主的陆洋转换构造旋回和以燕山运动、喜山运动为代表的板内活动构造旋回(戴传固, 2010a, 2010b, 2013; 徐政语等, 2010), 构造样式主要有侏罗山式褶皱、逆冲推覆构造、韧性剪切带、平行走滑构造及伸展-剥离断层系等(戴传固等, 2017)。其中, 侏罗山式褶皱最具代表性, 表现为背斜形态呈宽缓箱状, 向斜紧闭, 二者组合形成典型的隔槽式褶皱, 其褶皱南北向展布达 200 km, 宽缓背斜处常与 NE 向及近 SN 向推覆逆冲断层伴生, 是区域内铅锌矿

床集中产出的地段(崔敏等, 2009; 杨坤光等, 2012), 较典型的构造自西向东有贵定向斜、黄丝背斜、都匀向斜和王司背斜等。

研究区内已探明的 30 余个铅锌矿床(点), 主要沿构造旁侧展布。铅锌矿床受构造(牛角塘矿床发育于区域性滑脱褶皱轴部与 NE 向断层交汇部位)、地层(区内铅锌含矿层位主要为上泥盆统高坡场组、下寒武统清虚洞组与震旦系陡山沱组)、岩性界面(牛角塘矿床铅锌矿体产于灰-深灰色厚层鲕状细晶白云岩与泥质白云岩岩性界面)、沉积相(碳酸盐岩台地边缘滩相和局限海台地相)控制, 在众多与成矿有关的地质要素中, SN 向褶皱与 NE 向、EW 向断层的构造组合, 是区域内与铅锌成矿关系最密切的成矿构造体系。

## 2 矿床地质

矿区内出露地层从老到新依次为中泥盆统蟒山组, 上泥盆统望城坡组、尧梭组、者王组, 下石炭统祥摆组及第四系(图 2)。其中望城坡组是闪锌矿体含

矿地层, 根据岩性差异可分为两段: 第一段上部约 15~20 m 为灰色、灰白色中厚层至厚层状细-中晶白云岩, 夹 3~5 m 灰白色硅质条带, 局部夹灰白色、浅灰绿色薄层泥岩, 砂质泥岩, 局部可见水平层纹构造。中部为约 13~18 m 灰黑色中厚层-块状细至中晶白云岩, 局部夹中厚层状含砂质白云岩, 偶夹黑色薄层状含砂质炭质泥岩, 该层为闪锌矿的含矿层位。下部为厚约 12~25 m 灰色、灰白色中厚层至块状细-中晶白云岩, 局部夹灰白色、灰绿色薄层状泥岩, 顶部约 3.5~8 m 具轻微硅化, 且岩石较致密。整个望城坡第一段范围内晶洞均较发育, 大小一般为 2~30 mm 不等, 最大达 56 mm, 铁质浸染较为明显; 第二段岩性为灰、深灰色中-厚层夹薄层泥晶生物碎屑灰岩、含生物碎屑泥晶灰岩, 夹薄层泥晶灰岩及钙质黏土岩, 偶夹白云岩, 偶见水平层纹构造, 厚 19.22~29.31 m。

矿区褶皱构造不发育, 总体为单斜构造, 地层产状总体倾向北西 305°~320°, 倾角 16°~32°。区内发育的断层主要有  $F_1$ 、 $F_2$  等(图 2)。 $F_1$  断层即区域性竹林沟断层, 从北西到南东贯穿整个矿区, 在矿区内出露 2.17 km, 表现为正断层, 走向约 117°, 倾向

北东, 倾角 70°~85°, 断距约 65~70 m。矿区内  $F_1$  断层切割地层有中泥盆统蟒山组, 上泥盆统望城坡组、尧梭组及者王组。构造破碎带宽约 2~15 m, 主要由棱角状、次棱角状的角砾岩及断层泥构成, 断层内不含矿。锌矿体即产于被该断层切割的望城坡组一段, 且上、下两盘在同一层位均发现有矿体, 整体上表现为近断层部位矿体厚度较大, 远离断层矿层逐渐变薄, 直至尖灭。因此, 推断该断层对竹林沟锌成矿作用重大。

$F_2$  断层出露于矿区北西部, 在笋子坡附近与断层  $F_1$  相交, 往北西在选矿厂附近延伸出矿区。矿区内长度约 830 m, 断层在近  $F_1$  断层一端表现为正断层, 远离  $F_1$  一端变现为逆断层, 具有枢纽断层的性质。在矿区内断层走向近 307°, 倾向北东, 倾角 75°~85°, 出矿区后, 断层走向逐渐靠北, 倾向逐渐向东。断层枢纽大致位于矿区北西部, 远离枢纽位置, 断距逐渐增大, 往北西向断距为 0~65 m; 往南东向, 断距约为 0~33 m。矿区内  $F_2$  断层切割中泥盆统蟒山组, 上泥盆统望城坡组、尧梭组及者王组。构造破碎带宽约 1.5~3.5 m, 主要由棱角状、次棱角状的角砾岩及断层泥构成。断层内不含矿。

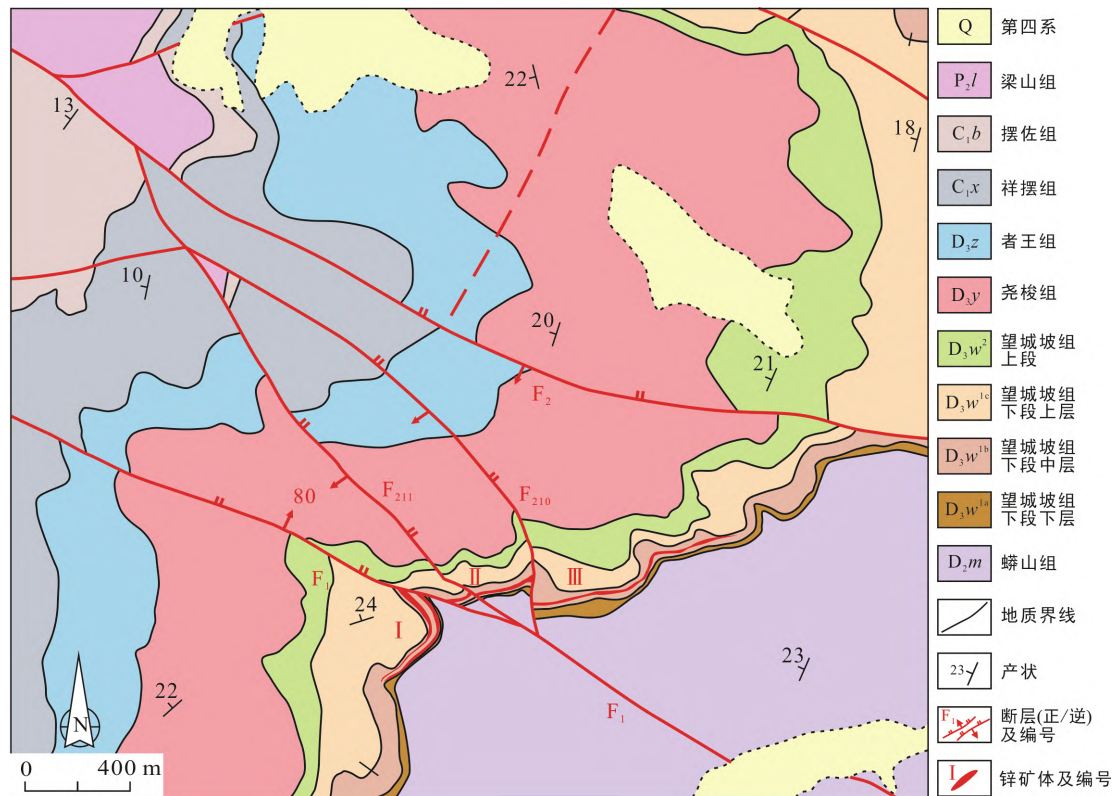


图 2 竹林沟 Ge-Zn 矿床矿区地质图(据杨智谋等, 2021 修改)

Fig.2 Geological map of the Zhulingou Ge-Zn deposit



目前已探明的 Pb+Zn 金属资源储量超过 28 万吨, Zn 平均品位 6.5%, 矿床远景 Zn 金属资源量超过 50 万吨, 有望达到大型矿床规模(杨德智等, 2020)。除此之外, 矿床还伴有稀散金属元素 Ge 的超常富集, 其中 Zn 矿石中 Ge 的平均品位约为  $98 \times 10^{-6}$ , 依据工程估算 Ge 金属资源储量超过 400 吨, 达到大型规模(杨德智等, 2020; 周家喜等, 2020a)。

矿石矿物主要为闪锌矿和黄铁矿, 少量白铁矿、方铅矿, 另见少量氧化矿(如菱锌矿等); 脉石矿物主要为白云石, 其次为石英, 并含有少量的方解石等(图 3)。硫化物发育块状、浸染状、角砾状、脉状、网脉状等构造(图 3a~f)。其中块状硫化物矿石主要由细粒闪锌矿/黄铁矿组成; 浸染状矿石主要由斑点状硫化物组成, 不规则分布于方解石/白云石脉和围岩中; 脉状及网脉状矿石主要表现为硫化物脉(闪锌矿和黄铁矿)胶结白云岩围岩中的角砾; 角砾状硫化物矿石则主要表现为被围岩包裹的硫化物和白云岩碎块。竹林沟 Ge-Zn 矿床中硫化物一般发育放射束状、胶状环带、粒状、交代等结构(图 3g~l)。其中闪锌矿主要为棕色-浅棕色, 广泛呈放射束状和胶状环带产出, 或与黄铁矿/石英共生, 或局部被黄铁矿取代。黄铁矿/白铁矿主要呈半自形-它形粒状和交代结构, 或与闪锌矿/白云石共生, 或交代闪锌矿。方铅矿则主要以半自形-它形粒状结构产出, 充填闪锌矿的间隙。根据矿物共生组合和穿插关系等, 竹林沟 Ge-Zn 矿床成矿期硫化物大体可以划分为两个期次/阶段, 但不同阶段/期次硫化物之间没有显著的矿物形态结构差异, 仅矿石构造不同。

### 3 样品和分析方法

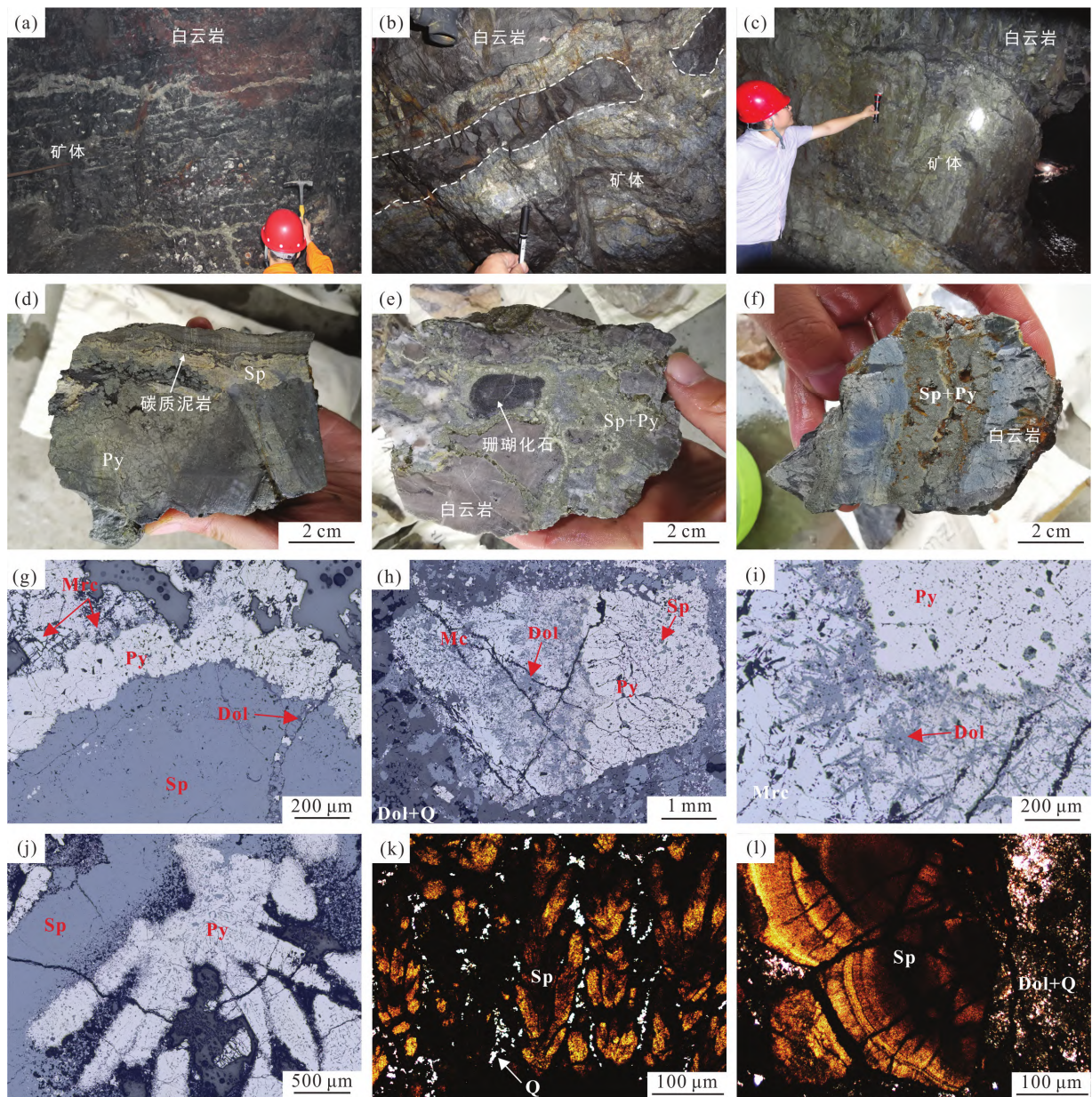
本次对竹林沟 Ge-Zn 矿床选取 50 件样品进行详细的矿物(相)学研究, 筛选出代表性样品 4 件(2 件块状构造矿石, 2 件脉状矿石), 对其中的闪锌矿(发育放射束状和胶状环带结构)和黄铁矿开展微量元素分析测试工作。闪锌矿和黄铁矿原位微区元素含量测试在广州市拓岩检测技术有限公司利用 LA-ICP-MS 完成, 在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室复核。实验室采用 NWR193UC 激光剥蚀系统, 该系统由 NWR 193 nm ArF 准分子激光器和光学系统组成, ICP-MS 型号为 iCAP RQ。微量元素含量处理过程中采用多外标单内标校正方法,

NIST 610(Pearce et al., 1997)作为第一外标, MASS-1( $(57 \pm 1.75) \times 10^{-6}$  Ge; Wilson et al., 2002)作为第二外标进行仪器漂移校正, 黄铁矿内标 Fe 取平均值 46%, 闪锌矿内标 Zn 取平均值 65%(Luo et al., 2022)。测试元素包括  $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{71}\text{Ga}$ 、 $^{74}\text{Ge}$ 、 $^{107}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$  和  $^{208}\text{Pb}$ 。原始数据的离线处理(包括信号背景选择、样品有效区间选择、仪器灵敏度校正、元素含量的计算)利用 Iolite 3.6(Paton et al., 2010)完成。LA-ICP-MS 元素 Mapping 与点分析采用相同的激光剥蚀系统和载气设置等。激光束斑为 8  $\mu\text{m}$ , 频率为 20 Hz, 能量密度 5  $\text{J}/\text{cm}^2$ , 扫描速度为 40  $\mu\text{m}/\text{s}$ 。每个栅格线开始时收集背景数据 20 s。原始数据离线处理同样利用 Iolite 3.6 完成。

### 4 分析结果

全部样品的 80 个 LA-ICP-MS 测点数据见表 1。闪锌矿和黄铁矿中微量元素含量具有较大的变化范围。闪锌矿中 Ge、Fe、Cd 和 Pb 含量较高, 分别为  $272 \times 10^{-6}$ ~ $1915 \times 10^{-6}$ (均值为  $776 \times 10^{-6}$ ),  $858 \times 10^{-6}$ ~ $30817 \times 10^{-6}$ (均值为  $7392 \times 10^{-6}$ ),  $387 \times 10^{-6}$ ~ $3659 \times 10^{-6}$ (均值为  $1118 \times 10^{-6}$ )和  $271 \times 10^{-6}$ ~ $11935 \times 10^{-6}$ (均值为  $3143 \times 10^{-6}$ )。其中放射束状闪锌矿中 Ge 含量为  $383 \times 10^{-6}$ ~ $1475 \times 10^{-6}$ , 均值  $919 \times 10^{-6}$ , 其中 I-放射束状闪锌矿中 Ge 含量为  $383 \times 10^{-6}$ ~ $1255 \times 10^{-6}$ , 均值  $962 \times 10^{-6}$ , II-放射束状闪锌矿中 Ge 含量为  $678 \times 10^{-6}$ ~ $1475 \times 10^{-6}$ , 均值  $875 \times 10^{-6}$ , 二者 Ge 平均含量和变化范围均差别不大; 胶状环带闪锌矿中 Ge 含量为  $272 \times 10^{-6}$ ~ $918 \times 10^{-6}$ , 均值  $562 \times 10^{-6}$ , II-胶状环带闪锌矿中 Ge 含量为  $360 \times 10^{-6}$ ~ $1915 \times 10^{-6}$ , 均值  $704 \times 10^{-6}$ , 二者 Ge 平均含量相近, 但后者变化范围更大。放射束状闪锌矿中 Fe 含量为  $858 \times 10^{-6}$ ~ $15935 \times 10^{-6}$ , 均值  $5220 \times 10^{-6}$ , 胶状环带闪锌矿中 Fe 含量为  $1201 \times 10^{-6}$ ~ $30817 \times 10^{-6}$ , 均值  $9563 \times 10^{-6}$ 。闪锌矿中 Mn、Cu、Ga 和 Ag 含量较低, 分别为  $9.51 \times 10^{-6}$ ~ $171 \times 10^{-6}$ 、 $0.182 \times 10^{-6}$ ~ $52.1 \times 10^{-6}$ 、 $2.33 \times 10^{-6}$ ~ $113 \times 10^{-6}$ 和  $0.121 \times 10^{-6}$ ~ $0.912 \times 10^{-6}$ 。黄铁矿中 Mn、Pb 含量较高, 分别为  $396 \times 10^{-6}$ ~ $3973 \times 10^{-6}$ 和  $6525 \times 10^{-6}$ ~ $26628 \times 10^{-6}$ , Ge 含量较低, 为  $2.71 \times 10^{-6}$ ~ $9.59 \times 10^{-6}$ , Cu、Ga、Ag、Cd 含量则接近或低于检测限。





(a) 层状矿体，局部；(b) 白云岩围岩水压角砾被矿石硫化物胶结包裹；(c) 矿体顺层产出；(d) 矿石硫化物与碳质泥岩紧密伴生；(e) 硫化物胶结珊瑚化石和白云岩角砾；(f) 硫化物围岩裂隙中开放空间充填；(g) 黄铁矿与闪锌矿共生，被白云石脉穿插；(h) 黄铁矿、闪锌矿、白云石角砾被石英脉胶结；(i) 白云石呈针状分布于白铁矿中；(j) 黄铁矿呈晶簇状在开放空间生长；(k) 放射束状闪锌矿与石英共生；(l) 胶状闪锌矿呈棕黑色-浅黄色颜色环带。

图 3 竹林沟 Ge-Zn 矿床坑道、手标本及光学镜下照片

Fig.3 Photos of the tunnel, hand specimen and photomicrographs of the ores from the Zhulingou deposit

表 1 竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿和黄铁矿微量元素组成( $\times 10^{-6}$ )

Table 1 Trace element concentrations of sphalerite and pyrite from the Zhulingou deposit ( $\times 10^{-6}$ )

测点	期次/阶段	结构	Fe	Mn	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	Pb
			闪锌矿							
ZLG19-05-Sp01	I	放射束状	8480	99.2	0.28	23.8	908	0.417	563	5138
ZLG19-05-Sp02	I	放射束状	7230	122	0.23	41.6	1255	0.443	565	5407
ZLG19-05-Sp03	I	放射束状	6520	115	0.25	36.6	1163	0.404	578	5497
ZLG19-05-Sp04	I	放射束状	3561	124	0.26	59.8	940	0.439	655	7260
ZLG19-05-Sp05	I	放射束状	2798	123	0.19	66.9	913	0.488	696	7120
ZLG19-05-Sp06	I	放射束状	4802	129	0.22	43.2	1014	0.440	641	7520

续表 1:

测点	期次/阶段	结构	Fe	Mn	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	Pb
ZLG19-05-Sp07	I	放射束状	7260	99.1	0.28	60.7	1185	0.481	604	3847
ZLG19-05-Sp08	I	放射束状	5550	118	0.26	32.1	1055	0.432	640	6860
ZLG19-05-Sp09	I	放射束状	6590	103	0.33	46.7	1068	0.429	598	4370
ZLG19-05-Sp10	I	放射束状	7130	103	0.38	49.4	1178	0.462	614	4195
ZLG19-05-Sp11	I	放射束状	1034	97.7	0.26	86.7	383	0.355	779	1823
ZLG19-05-Sp12	I	放射束状	990	149	0.27	104	771	0.692	872	2621
ZLG19-05-Sp13	I	放射束状	858	157	0.29	109	768	0.737	888	2610
ZLG19-05-Sp14	I	放射束状	919	154	0.25	106	784	0.741	904	2302
ZLG19-05-Sp15	I	放射束状	7960	98.9	0.34	82.2	1046	0.611	712	3142
ZLG19-10-Sp01	II	放射束状	3809	110	0.38	71.7	733	0.755	699	2340
ZLG19-10-Sp02	II	放射束状	3231	116	0.29	76.9	714	0.825	719	2232
ZLG19-10-Sp03	II	放射束状	2943	121	0.32	73.3	723	0.732	741	2471
ZLG19-10-Sp04	II	放射束状	2441	122	0.42	81.4	723	0.829	778	2398
ZLG19-10-Sp05	II	放射束状	2563	129	0.24	70.4	734	0.835	772	2557
ZLG19-10-Sp06	II	放射束状	11532	88.2	0.47	56.3	1180	0.552	529	3045
ZLG19-10-Sp07	II	放射束状	15935	101	0.18	62.5	1088	0.510	578	4572
ZLG19-10-Sp08	II	放射束状	4221	118	0.34	62.4	811	0.661	734	5848
ZLG19-10-Sp09	II	放射束状	1626	154	0.23	96.2	696	0.838	891	3963
ZLG19-10-Sp10	II	放射束状	1420	167	0.27	113	678	0.912	875	4275
ZLG19-10-Sp11	II	放射束状	2745	150	0.37	88.3	764	0.726	817	5640
ZLG19-10-Sp12	II	放射束状	2865	134	0.36	89.4	791	0.679	718	6435
ZLG19-10-Sp13	II	放射束状	4518	129	0.28	69.5	906	0.641	645	8763
ZLG19-10-Sp14	II	放射束状	10313	140	0.27	25.8	1112	0.517	462	9748
ZLG19-10-Sp15	II	放射束状	14762	171	0.34	26.2	1475	0.473	395	11935
ZLG19-12-Sp01	I	胶状环带	3610	17.8	1.71	49.6	428	0.171	2534	327
ZLG19-12-Sp02	I	胶状环带	8750	57.3	3.15	11.3	836	0.129	907	985
ZLG19-12-Sp03	I	胶状环带	3930	16.7	1.16	38.0	421	0.121	3051	325
ZLG19-12-Sp04	I	胶状环带	7580	25.8	0.40	14.3	526	0.154	1717	1050
ZLG19-12-Sp05	I	胶状环带	1640	30.1	0.63	13.5	617	0.146	2226	2039
ZLG19-12-Sp06	I	胶状环带	16130	51.4	1.42	9.30	553	0.125	653	893
ZLG19-12-Sp07	I	胶状环带	6320	24.2	1.57	6.56	436	0.141	1756	564
ZLG19-12-Sp08	I	胶状环带	6210	28.2	16.3	7.75	601	0.177	1152	763
ZLG19-12-Sp09	I	胶状环带	5350	22.0	2.55	13.9	366	0.154	1792	347
ZLG19-12-Sp10	I	胶状环带	12040	37.5	1.44	14.7	466	0.139	1645	1060
ZLG19-12-Sp11	I	胶状环带	5777	79.4	2.94	18.8	789	0.200	1548	1756
ZLG19-12-Sp12	I	胶状环带	8110	96.4	3.29	13.0	918	0.145	747	2507
ZLG19-12-Sp13	I	胶状环带	9510	69.6	1.78	17.9	571	0.177	1525	1246
ZLG19-12-Sp14	I	胶状环带	1201	9.51	52.1	11.4	272	0.285	1294	280
ZLG19-12-Sp15	I	胶状环带	4340	45.5	1.62	2.3	622	0.128	451	2000
ZLG19-21-Sp01	II	胶状环带	16418	72.8	1.56	15.0	1236	0.242	585	1615
ZLG19-21-Sp02	II	胶状环带	5822	15.5	1.56	65.6	450	0.168	2782	422
ZLG19-21-Sp03	II	胶状环带	11291	12.8	3.92	109	360	0.177	3659	271
ZLG19-21-Sp04	II	胶状环带	9778	26.2	0.93	31.3	519	0.135	2044	1029
ZLG19-21-Sp05	II	胶状环带	9414	26.6	0.56	29.1	504	0.125	1963	987
ZLG19-21-Sp06	II	胶状环带	10031	41.0	0.87	23.7	619	0.123	1911	1370
ZLG19-21-Sp07	II	胶状环带	14476	31.6	0.49	21.5	484	0.167	1950	962

续表 1:

测点	期次/阶段	结构	Fe	Mn	Cu	Ga	Ge	Ag	Cd	Pb
ZLG19-21-Sp08	II	胶状环带	30187	62.6	0.69	8.56	704	0.143	387	1078
ZLG19-21-Sp09	II	胶状环带	7759	24.5	11.48	8.73	505	0.190	740	1191
ZLG19-21-Sp10	II	胶状环带	11379	31.0	1.39	11.4	531	0.185	1302	695
ZLG19-21-Sp11	II	胶状环带	12693	54.6	2.64	25.2	627	0.194	1630	1178
ZLG19-21-Sp12	II	胶状环带	8021	85.8	1.72	27.2	721	0.189	1685	2590
ZLG19-21-Sp13	II	胶状环带	13302	91.5	1.70	18.5	640	0.183	1338	2895
ZLG19-21-Sp14	II	胶状环带	12463	98.7	1.86	18.9	737	0.203	953	5614
ZLG19-21-Sp15	II	胶状环带	13361	130	2.37	8.48	1915	0.189	508	4620
黄铁矿										
ZLG19-05-Py01	I	它形粒状	+	396	0.10	0.014	3.85	-	1.90	10298
ZLG19-05-Py02	I	它形粒状	+	948	0.23	0.012	9.31	-	5.16	22042
ZLG19-05-Py03	I	它形粒状	+	451	0.28	0.013	3.78	-	1.82	10511
ZLG19-05-Py04	I	它形粒状	+	407	0.19	0.018	3.98	0.024	2.04	10494
ZLG19-05-Py05	I	它形粒状	+	449	0.21	-	4.32	-	1.25	10049
ZLG19-05-Py06	I	它形粒状	+	1074	0.35	-	8.01	-	4.84	20054
ZLG19-05-Py07	I	它形粒状	+	752	0.24	0.032	8.97	0.015	2.17	24001
ZLG19-05-Py08	I	它形粒状	+	1075	0.24	0.019	9.59	-	3.07	22216
ZLG19-05-Py09	I	它形粒状	+	710	0.27	-	8.69	0.011	2.94	26628
ZLG19-05-Py10	I	它形粒状	+	576	0.22	0.013	7.51	-	2.52	24466
ZLG19-21-Py01	II	它形粒状	+	925	0.53	-	5.01	-	0.90	11307
ZLG19-21-Py02	II	它形粒状	+	741	0.31	-	2.71	-	0.29	6525
ZLG19-21-Py03	II	它形粒状	+	779	0.41	0.010	4.67	-	0.73	12042
ZLG19-21-Py04	II	它形粒状	+	726	0.39	0.022	3.64	-	0.46	7360
ZLG19-21-Py05	II	它形粒状	+	3137	0.21	0.022	6.19	-	1.47	14336
ZLG19-21-Py06	II	它形粒状	+	3973	0.38	0.014	5.74	-	0.68	10975
ZLG19-21-Py07	II	它形粒状	+	1899	0.27	0.012	4.67	-	0.88	10546
ZLG19-21-Py08	II	它形粒状	+	1088	0.44	0.010	4.89	-	1.13	14328
ZLG19-21-Py09	II	它形粒状	+	2463	0.18	0.012	6.97	-	0.81	15195
ZLG19-21-Py10	II	它形粒状	+	896	0.79	0.043	6.03	-	1.21	13592

注:“-”代表低于检测限;“+”代表显著高于检测限;Sp. 闪锌矿;Py. 黄铁矿。

## 5 讨 论

### 5.1 Ge 的赋存规律

#### 5.1.1 Ge 的赋存状态

大量研究表明, Ge 在闪锌矿中主要有两种赋存形式: 类质同象和独立矿物(包括亚微米尺度独立矿物包体)(Bernstein, 1985; Johan, 1988; 涂光炽等, 2003; 张伦尉等, 2008; Cook et al., 2009, 2015; 周家喜等, 2009; Ye et al., 2011; Zhou et al., 2011; Belissont et al., 2014; Belissont, 2016; Bonnet et al., 2017; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2019; 吴越等, 2019; 叶霖等, 2019; Hu et al., 2021; 罗开等, 2021; Luo et al., 2022)。本次工作通过扫描电镜、LA-ICPMS

时间分辨率深度剖面(图 4)和微区 Mapping 分析图(图 5), 均未发现 Ge 的独立矿物(包括亚微米尺度 Ge 独立矿物包体)。因此, 竹林沟锌矿床闪锌矿中 Ge 的赋存状态以类质同象为主。由于闪锌矿中 Ge 的含量异常高, 是否还存在未发现的微纳米或更小尺度的 Ge 独立矿物包体, 有待进一步查明。

#### 5.1.2 Ge 的富集规律

通过对竹林沟 Ge-Zn 矿床、扬子地块及其周缘 MVT 铅锌矿床以及全球主要类型铅锌矿床闪锌矿中 Ge 的富集程度进行对比(图 6), 结果显示竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Ge 的含量明显高于扬子地块及其周缘大部分 MVT 铅锌矿床(闪锌矿中 Ge 含量多  $<652 \times 10^{-6}$ ; Ye et al., 2011; Yuan et al., 2018; 任涛等,



2019; Wei et al., 2019; 吴越等, 2019; 叶霖等, 2019; 周家喜等, 2020a; Hu et al., 2021), 也高于全球喷流沉积型(SEDEX)、火山块状硫化物型(VMS)和 MVT 铅锌矿床, 与热液脉型和浅成热液型铅锌矿床闪锌矿中 Ge 的含量相当(可达  $2500 \times 10^{-6}$ ; 叶霖等, 2019; 周家喜等, 2020a)。

最近研究发现, 扬子板块及其周缘 MVT 铅锌矿床和全球一些 MVT 铅锌矿床闪锌矿中也出现 Ge

的显著超常富集现象。例如, 川滇黔矿集区的乌斯河矿床, 其闪锌矿中 Ge 的含量也高达  $1900 \times 10^{-6}$  (罗开等, 2021)。但是通过与这些 MVT 铅锌矿床闪锌矿中 Ge 的含量对比(图 6), 发现竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Ge 的平均含量比目前已报道的包括 MVT 铅锌矿床在内的全球主要类型铅锌矿床闪锌矿中 Ge 的平均含量高(Höll et al., 2007; Cook et al., 2009)。可见, 竹林沟 Ge-Zn 矿床 Ge 的超常富集, 全球罕见。

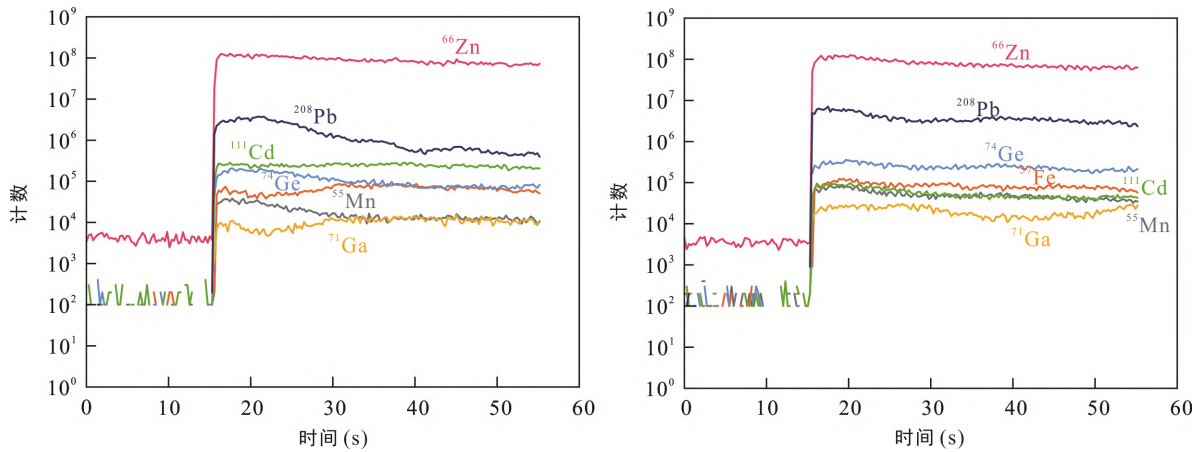


图 4 闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图

Fig.4 Representative time-resolved depth profiles of LA-ICP-MS analysis for sphalerite

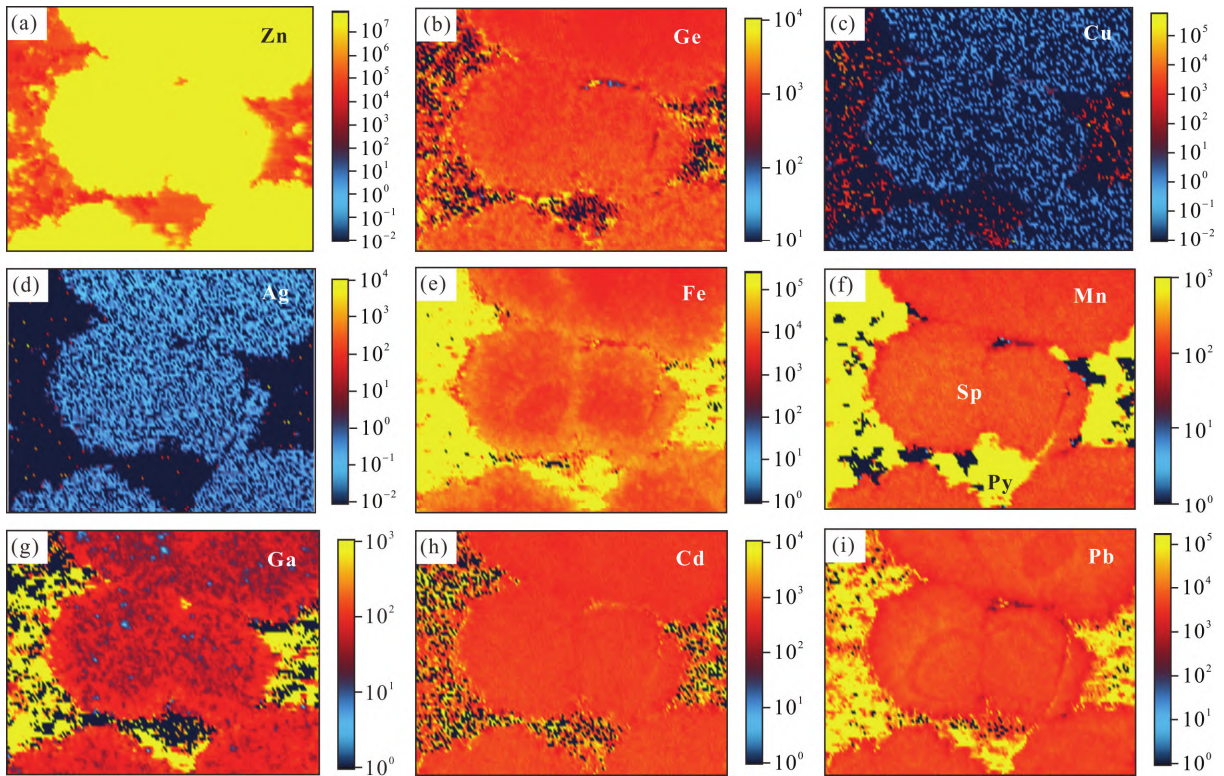
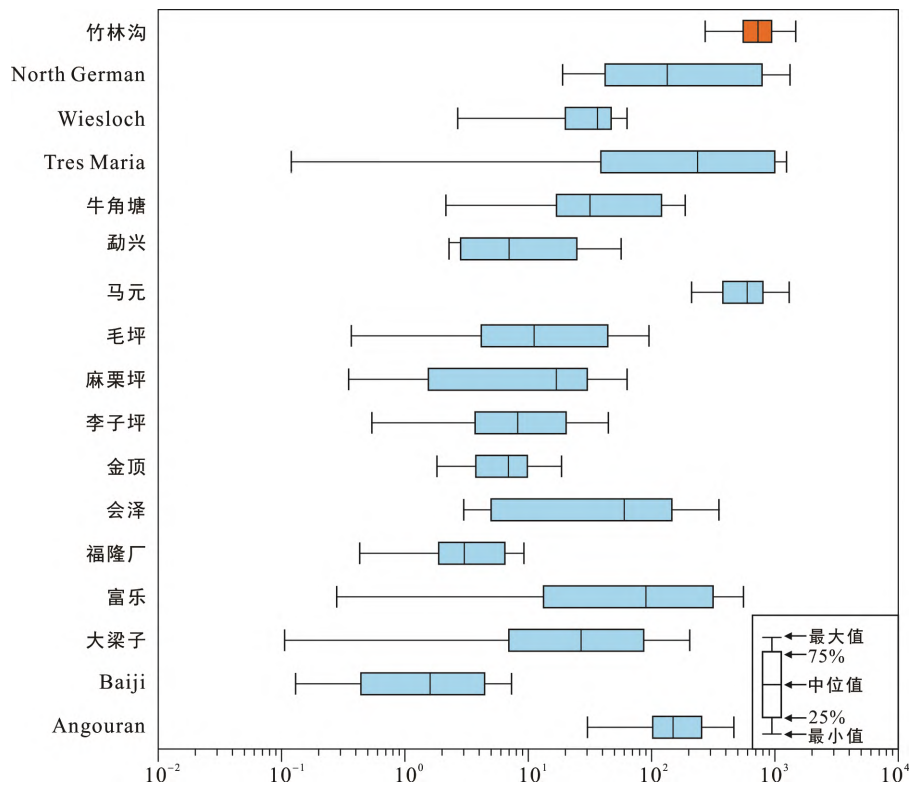


图 5 竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿元素含量 Mapping 图像

Fig.5 Mapping images of trace elements in sphalerite from the Zhulingou deposit



其他矿床数据来源: Ye et al., 2011, 2012; 胡鹏等, 2014; Yuan et al., 2018; 胡宇思等, 2019; Zhuang et al., 2019; 任涛等, 2019; Liu et al., 2021; Wei et al., 2021。

图 6 竹林沟 Ge-Zn 矿床与其他 MVT 矿床闪锌矿中 Ge 的含量对比

Fig.6 Comparison of Ge contents of sphalerite from the Zhulingou deposit and other MVT deposits

大量的研究证实, MVT 铅锌矿床中的 Ge 主要富集在闪锌矿中(Bernstein, 1985; Johan, 1988; 涂光炽等, 2003; Cook et al., 2009, 2015; 周家喜等, 2009; Ye et al., 2011; Zhou et al., 2011; Belissont et al., 2014, 2016; Bonnet et al., 2017; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2019; 吴越等, 2019; 叶霖等, 2019; Hu et al., 2021; 罗开等, 2021; Luo et al., 2022)。竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Ge 的含量( $>270 \times 10^{-6}$ )比黄铁矿中 Ge 的含量( $<10 \times 10^{-6}$ )高出 1~2 个数量级(表 1), 进一步表明 MVT 铅锌矿床中的 Ge 富集在闪锌矿中。

闪锌矿中 Ge 的富集是否有规律可循? 有学者根据成矿晚阶段的闪锌矿相对早阶段更富 Ge, 提出 Ge 倾向于在成矿晚阶段富集(Möller and Dulski, 1993); 也有学者发现深部矿体成矿早阶段闪锌矿相对浅部矿体晚阶段更富 Ge(叶霖等, 2016; Wei et al., 2019, 2021; Hu et al., 2021)。竹林沟 Ge-Zn 矿床组构分析显示, 闪锌矿大体可划分为两个期次/阶段, 但是不同期次/阶段闪锌矿中 Ge 的含量并没有显著差别(表 1; I 期闪锌矿中 Ge 含量均值为  $762 \times 10^{-6}$ 、II 期闪锌矿中 Ge 含量均值为  $789 \times 10^{-6}$ )。值得注意的是, 不同期次/阶段闪锌矿均发育相似的矿物结构

(本文指矿物形态, 并非晶体结构)特征, 即放射束状和胶状环带(至于什么机制闪锌矿形成这样的矿物形态, 另文探讨), 而且放射束状闪锌矿较胶状环带闪锌矿更富 Ge(表 1)。因此, 笔者认为闪锌矿矿物结构可能是制约其中 Ge 最终异常富集的关键因素之一。

## 5.2 Ge 的替代方式

目前认为铅锌矿床闪锌矿中 Ge 的替代方式有七种, 除  $\text{Ge}^{4+} + \gamma \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$  外(Cook et al., 2009), 均与闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素有关(Johan, 1988; Cook et al., 2009, 2015; Ye et al., 2011; Belissont et al., 2014; Belissont, 2016; Bonnet et al., 2017; Yuan et al., 2018; Wei et al., 2019; 吴越等, 2019; 叶霖等, 2019; Hu et al., 2021; 罗开等, 2021)。竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中除 Ge 的富集程度较高外, Fe、Cd 和 Pb 等也有较高程度富集。相关分析显示, 全部测点中 Cu、Fe 与 Ge 以及其他微量元素之间没有明显的相关性; Ag 除与 Mn、Ga 之间有一定程度相关性外( $R^2 \geq 0.6$ ), 与 Ge 以及其他微量元素之间没有明显的相关性; Mn 除与 Ag、Cd、Pb 有一定程度的相关关系( $R^2 \geq 0.5$ )外, 与 Ge 以及其他

微量元素之间也没有明显的相关性。可见,竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素均与 Ge 之间没有明显的相关关系。而且竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素中,除 Fe 含量显著高于 Ge 含量外, Cu、Ag、Mn 等微量元素含量均低于 Ge 含量 2~3 个数量级(表 1)。结合 Cu、Ag、Mn 等元素的地球化学性质与 Ge 有所差别等综合因素,笔者认为竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Cu、Ag、Mn 等微量元素对 Ge 的替代方式没有制约作用。

不同矿物结构闪锌矿中 Ge 等微量元素的含量

有较明显的差别,这是否暗示不同矿物结构闪锌矿中 Ge 的替代方式具有差异性或者存在多样性?已有研究显示,法国 Saint-Salvy 矿床 Ge 的替代方式有两种:①  $2\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ ;②  $\text{Ge}^{4+} + 2(\text{Cu}, \text{Ag})^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ (Johan, 1988; Belissont et al., 2014)。通过对不同矿物结构闪锌矿中 Ge 与 Cu、Ag、Ga、Cd、Pb、Mn、Fe 之间的相关性做进一步分析(图 7),结果显示闪锌矿中 Ge 与 Cu、Ag 等微量元素之间没有明显的相关性,与全测点相关分析结果一致;而闪锌矿中 Ge 与 Mn、Fe 的相关性差异

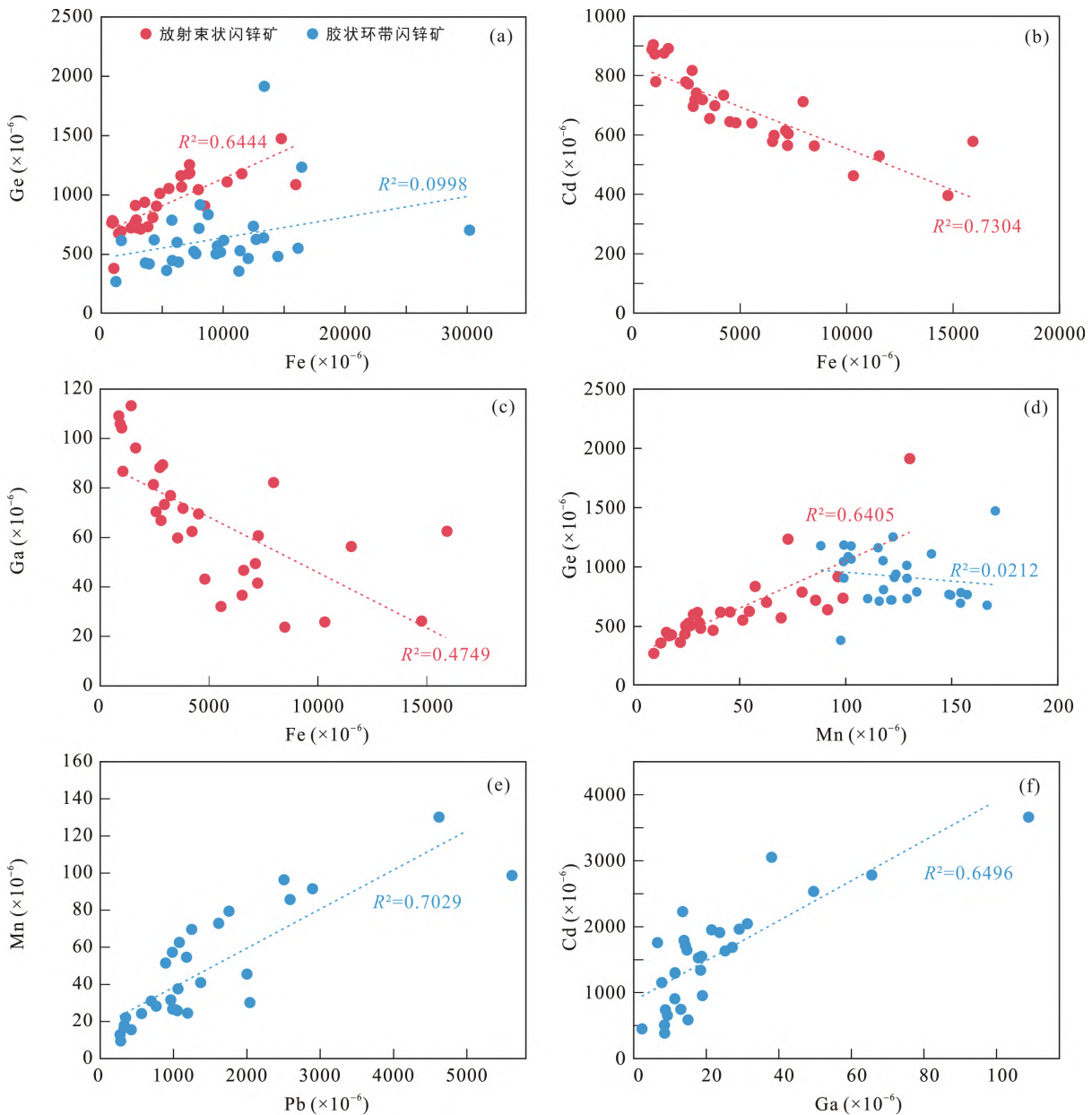


图 7 竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿微量元素关系图

Fig.7 Binary plots of trace elements in sphalerite from the Zhulingou deposit



明显, 表现为放射束状闪锌矿中 Ge 与 Fe 的相关系数明显高于胶状环带闪锌矿中 Ge 与 Fe 的相关系数(图 7a); 相似的, 放射束状闪锌矿中 Ge 与 Mn 的相关程度也明显高于胶状环带闪锌矿 Ge 与 Mn 的相关程度(图 7d)。由于不同结构/矿物形态闪锌矿中 Mn 含量都显著低于 Ge 含量, 所以不同矿物结构闪锌矿中 Mn-Ge 相关性不具有替代意义。竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中微量元素之间的关系显示, 虽然放射束状闪锌矿中 Ge 与 Fe 之间正相关关系明显, 但是胶状环带闪锌矿以及全部测点中 Ge 与 Fe 之间并无相关性(图 7a), 所以不同矿物结构闪锌矿中 Fe-Ge 相关性亦不具有替代意义。无独有偶, 利用 Mapping 图像结构相似度计算, 对位于川滇黔矿集区内的乌斯河矿床进行研究, 发现不同矿物结构闪锌矿中 Ge 与 Cu、Ag 之间的相关性也是变化的(罗开等, 2021)。尽管乌斯河矿床闪锌矿中 Cu、Ag 含量较高, 但是也明显低于 Ge 的含量, 通过综合研究(考虑到元素含量、地球化学性质、相关性、晶体化学、晶体习性等)最终排除 Cu、Ag 对该矿床闪锌矿中 Ge 替代方式的制约作用(罗开等, 2021)。目前由于缺乏竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Zn 含量的精确数据以及其他工作不足, Ge 是否直接替代 Zn, 需要进一步研究。

综上, 虽然本次工作仍不能明确竹林沟 Ge-Zn 矿床闪锌矿中 Ge 的替代方式, 但是可以基本排除闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素对 Ge 替代方式的制约作用。

### 5.3 Ge 的富集机制

目前对 MVT 矿床中 Ge 超常富集机制的认识, 归纳起来主要有: ①地质-地球化学背景控制论, 即 Ge 的超常富集是受特定的地质-地球化学背景控制, 这是对“源”方面的认识(涂光炽等, 2003; 杜胜江等, 2019); ②成矿流体性质控制论, 即成矿流体性质制约 Ge 的超常富集, 这是对“运”方面的理解(叶霖等, 2019; 吴越等, 2019; Luo et al., 2022); ③Ge 的替代方式或共生分异控制论, 这是对“聚”方面的思考(涂光炽等, 2003; 温汉捷等, 2019; 叶霖等, 2019)。

竹林沟 Ge-Zn 矿床是黔东-湘西铅锌成矿带的重要组成部分之一。黔东-湘西铅锌成矿带区内除竹林沟 Ge-Zn 矿床发现 Ge 的超常富集外(杨德智等, 2020; 周家喜等, 2020a, 2020b, 2021), 牛角塘矿床 Cd 的超常富集也广为人知(叶霖和刘铁庚, 2001; Ye et al., 2011), 近来还发现了唐家寨矿床中 Ga 的超常富集现象(吴涛等, 2021), 而毗邻黔东-湘西铅锌成

矿带的川滇黔矿集区更是普遍富集 Cd、Ge、Ga 等 稀 散 金 属 元 素。初 步 研 究 发 现, 扬 子 地 块 前 寒 武 纪 基 底 岩 石 中 稀 散 金 属 元 素 (除 Ge) 背 景 总 体 不 高, 但 是 早 寒 武 世 黑 色 岩 系 和 广 泛 分 布 的 峨 眉 山 玄 武 岩 一 般 有 较 高 的 稀 散 金 属 元 素 背 景, 可 能 是 重 要 的 矿 源; 同 时, Se、Cd、Ga 等 稀 散 金 属 元 素 的 赋 矿 层 位 与 其 高 地 球 化 学 背 景 层 位 对 应 关 系 较 好, 其 他 稀 散 金 属 元 素 虽 然 对 应 关 系 不 明 显, 但 是 其 赋 矿 层 位 下 部 一 般 为 高 背 景 层, 反 映 了 稀 散 金 属 浅 源 或 就 近 的 特 点 (杜胜江等, 2019)。因此, 在区域尺度上, Ge 普遍超常富集主要受其高背景控制。

研究显示, 本区矿床成矿流体属于低温、高盐度盆地流体, 与 MVT 铅锌矿床颇为相似, 虽然研究区普遍富集稀散金属元素, 但是并非所有矿床以及全球 MVT 铅锌矿床都超常富集稀散金属元素, 尤其是 Ge。不可否认成矿流体性质制约稀散金属元素的搬运作用, 例如有机流体可能更有利于 Ge 的迁移(威华文等, 2005), 但是成矿流体性质制约 Ge 超常富集的精确定量描述, 仍需要更多的工作(包括热力学计算模拟、实验地球化学等)约束。

由于闪锌矿中 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素对 Ge 的替代方式和超常富集没有显著影响, 也就是说 Ge 的替代方式与其超常富集之间没有对应关系, 即不管何种 Ge 替代方式, 闪锌矿都可以超常富集或者一般富集甚至不富集 Ge。另一方面, 稀散金属元素共生分异普遍存在(涂光炽等, 2003), 与区域尺度上不同铅锌矿床超常富集不同种类稀散金属元素的现象比较吻合。然而, 元素共生分异很难解释矿床尺度上不同矿物结构闪锌矿中 Ge 的富集特征。因此, 在区域尺度上, 元素共生分异很可能是一种重要的 Ge 超常富集机制, 而在矿床尺度上 Ge 的最终超常富集很可能受闪锌矿矿物结构的控制。

综上, 在 Ge 的“源、运、聚”富集成矿过程中, 地质-地球化学背景、成矿流体性质和元素共生分异等很可能是制约区域尺度上 Ge 超常富集的重要因素, 而矿床尺度上闪锌矿矿物结构很可能对 Ge 的最终超常富集有显著的制约作用。由此, 笔者提出一种新的假说, 即在成矿流体本身超常富集 Ge(高 Ge 背景、流体强活化-迁移-搬运 Ge 能力, 并可能经历稀散金属元素共生分异过程等)情况下, 闪锌矿矿物结构可能是 Ge 最终超常富集的关键控制因素。

综合分析已有研究发现, 放射束状、胶状环带闪锌矿在爱尔兰中部铅锌矿集区、波兰 Silesian-

Cracow 矿区、阿尔卑斯成矿带(包括奥地利 Bleiberg、斯洛文尼亚 Mežica, 及意大利 Cave de Predil 和 Salafossa 矿床等)和我国三江成矿带(火烧云、乌拉根、金顶等)与川滇黔矿集区(会泽、乐红、火德红等)普遍发育(Roedder, 1968; Atanassova and Bonev, 2006; 田世洪等, 2011; 刘英超等, 2013; 代志杰, 2016; 陈兴和薛春纪, 2016)。这些矿床中 Ge 的最终超常富集是否也同样受闪锌矿矿物结构制约, 有待进一步揭示。

## 6 结 论

(1) 竹林沟 Ge-Zn 矿床 Ge 主要富集于闪锌矿中, 其中放射束状闪锌矿中 Ge 含量高于胶状环带闪锌矿; 闪锌矿中 Ge 赋存状态以类质同象为主, 但是 Cu、Ag、Mn、Fe 等微量元素对 Ge 的替代方式和超常富集没有制约作用。

(2) 闪锌矿中 Ge 的替代方式与其超常富集没有对应关系。Ge 的超常富集在区域尺度上很可能受地球化学背景、成矿流体性质和元素共生分异等控制, 而矿床尺度上闪锌矿矿物结构很可能是 Ge 最终超常富集的关键控制因素。

(3) 探讨闪锌矿中 Ge 的替代方式, 要结合元素含量、地球化学性质、相关性、晶体化学、晶体习性等综合因素, 仅靠相关分析确定闪锌矿中 Ge 的替代方式需要谨慎。

**致谢:** 野外工作得到贵州地矿局 109 地质大队余杰、周祖虎等工程师和贵州地矿局 104 地质大队卢贺达、孟庆田等工程师的帮助, 博士后罗开、硕士生杨智谋等参与了实验测试和数据复核, 成文过程与叶霖研究员等进行了有益的讨论, 中国科学院地质与地球物理研究所李晓峰研究员和中国地质大学(武汉)李艳军副教授对本文完善提出了诸多宝贵意见和建议, 对他们表示衷心的感谢!

### 参考文献(References):

陈兴, 薛春纪. 2016. 西天山乌拉根大规模铅锌成矿中 H<sub>2</sub>S 成因: 菌生结构和硫同位素组成约束. 岩石学报, 32(5): 1301-1314.

崔敏, 汤良杰, 郭彤楼, 宁飞, 田海芹, 胡东风. 2009. 黔东南地区褶皱构造样式及其断层突破模式. 地球科学, 34(6): 907-913.

代志杰. 2016. 金顶超大型铅锌矿床硫化物菌生结构和细菌化石及成矿学意义. 北京: 中国地质大学(北京)硕

士论文.

戴传固, 陈建书, 卢定彪, 马会珍, 王雪华. 2010a. 黔东南及邻区武陵运动及其地质意义. 地质力学学报, 16(1): 78-84.

戴传固, 陈建书, 卢定彪, 马会珍, 王雪华. 2010b. 黔东南及邻区加里东运动的表现及地质意义. 地质通报, 29(4): 530-534.

戴传固, 王雪华, 陈建书. 2017. 中国区域地质志·贵州志. 北京: 地质出版社.

戴传固, 郑启铃, 陈建书, 王敏, 张慧. 2013. 贵州雪峰-加里东构造旋回期成矿地质背景研究. 地学前缘, 20(6): 219-225.

杜胜江, 温汉捷, 朱传威, 罗重光, 周正兵, 杨志明, 陈建书, 朱勋. 2019. 扬子板块西缘稀散金属超常富集的地球化学背景. 岩石学报, 35(11): 3355-3369.

胡鹏, 吴越, 张长青, 胡明月. 2014. 扬子板块北缘马元铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素特征与指示意义. 矿物学报, 34(4): 461-468.

胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 陈伟, 夏勇, 樊海峰, 黄勇, 朱经经, 付山岭. 2020. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用. 科学通报, 65(33): 3700-3714.

胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 李珍立, 韦晨, Danyushevskiy L. 2019. 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. 岩石学报, 35(11): 3477-3492.

李莹. 2018. 湘西-黔东南地区铅锌矿床成矿模式与成矿预测. 武汉: 中国地质大学(武汉)博士学位论文.

刘英超, 侯增谦, 于玉帅, 田世洪, 李玉龙, 杨竹森. 2013. 西藏昌都地区拉拢拉类 MVT 铅锌矿床矿化特征与成因研究. 岩石学报, 29(4): 1407-1426.

刘英超, 侯增谦, 岳龙龙, 马旺, 唐波浪. 2022. 中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属. 科学通报, 67(Z1): 406-424.

罗开, 周家喜, 徐畅, 贺康建, 王永彬, 孙国涛. 2021. 四川乌斯河大型锗铅锌矿床锗超常富集特征及其地质意义. 岩石学报, 37(9): 2761-2777.

戚华文, 胡瑞忠, 漆亮. 2005. 低温含锗溶液与泥炭和褐煤相互作用实验研究. 中国科学(D辑), 35(5): 428-433.

任涛, 周家喜, 王蝶, 杨光树, 吕昶良. 2019. 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. 岩石学报, 35(11): 3493-3505.

陶琰, 胡瑞忠, 唐永永, 叶霖, 戚华文, 樊海峰. 2019. 西南地区稀散元素伴生成矿的主要类型及伴生富集规律. 地质学报, 93(6): 1210-1230.

田世洪, 侯增谦, 杨竹森, 刘英超, 宋玉财, 王富春, 鲁海峰. 2011. 青海玉树莫海拉亨铅锌矿床 S、Pb、Sr-Nd

- 同位素组成: 对成矿物质来源的指示——兼与东莫扎拉铅锌矿床的对比. 岩石学报, 27(9): 2709–2720.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题. 岩石学报, 35(11): 3271–3291.
- 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 范裕, 罗重光. 2020. 中国镓锗铊镉资源. 科学通报, 65(33): 3688–3699.
- 吴涛, 黄智龙, 叶霖, 周家喜, 韦晨, 胡宇思, 向震中. 2021. 湘西发现镓超常富集铅锌矿床. 矿床地质, 40(6): 1357–1362.
- 吴越, 孔志岗, 陈懋弘, 张长青, 曹亮, 唐友军, 袁鑫, 张沛. 2019. 扬子板块周缘MVT型铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征与指示意义: LA-ICPMS研究. 岩石学报, 35(11): 3443–3460.
- 徐政语, 姚根顺, 郭庆新, 陈子焯, 董庸, 王鹏万, 马立桥. 2010. 黔南拗陷构造变形特征及其成因解析. 大地构造与成矿学, 34(1): 20–31.
- 杨德智, 周家喜, 罗开, 余杰, 周祖虎. 2020. 贵州贵定竹林沟锌矿床的新发现及其研究价值. 矿物岩石地球化学通报, 39(2): 344–345.
- 杨坤光, 李学刚, 戴传固, 张慧, 周琦. 2012. 黔东南隔槽式褶皱成因分析. 地学前缘, 19(5): 53–60.
- 杨智谋, 周家喜, 罗开, 杨德智, 余杰, 周发朝. 2021. 贵州竹林沟锗锌矿床碳酸盐矿物学和矿物化学特征及其地质意义. 岩石学报, 37(9): 2743–2760.
- 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.
- 叶霖, 刘铁庚. 2001. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿床中镉的分布及赋存状态探讨. 矿物学报, 1(21): 115–118.
- 叶霖, 韦晨, 胡宇思, 黄智龙, 李珍立, 杨玉龙, 王浩宇. 2019. 锗的地球化学及资源储备展望. 矿床地质, 38(4): 711–728.
- 余杰, 周祖虎. 2021. 竹林沟锌矿床地质特征及矿床成因浅析. 有色金属设计, 48(1): 104–113.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 蒋少涌, 李文昌, 王汝成, 王登红, 齐涛, 秦克章, 温汉捷. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题. 中国科学基金, 33(2): 106–111.
- 张国伟, 郭安林, 王岳军, 李三忠, 董云鹏, 刘少峰, 何登发, 程顺有, 鲁如魁, 姚安平. 2013. 中国华南大陆构造与问题. 中国科学: 地球科学, 43(10): 1553–1582.
- 张伦尉, 黄智龙, 李晓彪. 2008. 云南会泽超大型铅锌矿床发现锗的独立矿物. 矿物学报, 28(1): 15–16.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 2009. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律. 矿物学报, 29(4): 471–480.
- 周家喜, 杨德智, 余杰, 周祖虎, 罗开, 徐阳东. 2020a. 贵州黄丝背斜地区实现大型共(伴)生锗矿床找矿突破. 矿物学报, 40(6): 772.
- 周家喜, 孟庆田, 任厚州, 孙国涛, 张忠俊, 安琦, 周昌祥. 2020b. 贵州黄丝背斜地区发现特大型共(伴)生锗矿床. 大地构造与成矿学, 44(5): 1025–1026.
- 周家喜, 杨德智, 余杰, 罗开, 周祖虎. 2021. 贵州贵定竹林沟锌矿床发现锗超常富集. 中国地质, 48(2): 665–666.
- 周祖虎. 2021. 黔南竹林沟铅锌矿床形成机制研究. 冶金与材料, 41(3): 10–11.
- Atanassova R, Bonev I K. 2006. Two crystallographically different types of skeletal galena associated with colloform sphalerite. *Mineralogy and Petrology*, 44: 1–18.
- Belissant R. 2016. Germanium and related elements in sulphide minerals: Crystal chemistry, incorporation and isotope fractionation. Université de Lorraine.
- Belissant R, Boiron M C, Luais B, Cathelineau M. 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518–540.
- Bernstein L R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 2409–2422.
- Bonnet J, Cauzid J, Testemale D, Kieffer I, Proux O, Lecomte A, Bailly L. 2017. Characterization of germanium speciation in sphalerite (ZnS) from central and eastern Tennessee, USA, by X-ray absorption spectroscopy. *Minerals*, 7: 79.
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73: 4761–4791.
- Cook N J, Etschmann B, Ciobanu C L, Geraki K, Howard D L, Williams T, Rae N, Pring A, Chen G, Johannessen B. 2015. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite. *Minerals*, 5: 117–132.
- Cugerone A, Cenki-Tok B, Munoz M, Kouzmanov K, Oliot E, Motto-Ros V, Le G E. 2021. Behavior of critical



- metals in metamorphosed Pb-Zn ore deposits: Example from the Pyrenean Axial Zone. *Mineralium Deposita*, 56: 685–705.
- Etschmann B, Liu W H, Li K, Dai S F, Reith F, Falconer D, Kerr G, Paterson D, Howard D, Kappen P, Wykes J, Brugger J. 2017. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chemical Geology*, 463: 29–49.
- Gao S, Yang J, Zhou L, Li M, Hu Z C, Guo J L, Yuan H L, Gong H J, Xiao G Q, Wei J Q. 2011. Age and growth of the Archean Kongling Terrain, South China, with emphasis on 3.3 Ga granitoid gneisses. *American Journal of Science*, 311: 153–182.
- Höll R, Kling M, Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium — A review. *Ore Geology Reviews*, 30: 145–180.
- Hu Y S, Wei C, Ye L, Huang Z L, Danyushevsky L, Wang H Y. 2021. LA-ICP-MS sphalerite and galena trace element chemistry and mineralization-style fingerprinting for carbonate-hosted Pb-Zn deposits: Perspective from Early Devonian Huodehong deposit in Yunnan, South China. *Ore Geology Reviews*, 136, 104253.
- Johan Z. 1988. Indium and germanium in the structure of sphalerite—an example of coupled substitution with copper. *Mineralogy and Petrology*, 39: 211–229.
- Liu Y F, Qi H W, Bi X W, Hu R Z, Qi L K, Yin R S, Tang Y Y. 2021. Two types of sediment-hosted Pb-Zn deposits in the northern margin of Lanping basin, SW China: Evidence from sphalerite trace elements, carbonate C-O isotopes and molybdenite Re-Os age. *Ore Geology Reviews*, 131, 104016.
- Luo K, Cugerone A, Zhou M F, Zhou J X, Sun G T, Xu J, He K J, Lu M D. 2022. Germanium enrichment in sphalerite with acicular and euhedral textures: An example from the Zhulingou carbonate-hosted Zn(-Ge) deposit, South China. *Mineralium Deposita*, <https://doi.org/10.1007/s00126-022-01112-4>.
- Möller P, Dulski P. 1993. Germanium und gallium distribution in sphalerite // Möller P, Lüders V. Formation of Hydrothermal Vein Deposits — Case Study of the Pb-Zn, Barite and Fluorite Deposits of the Harz Mountains. *Bornträger: Berlin-Stuttgart*: 189–196.
- Paton C, Woodhead J D, Hellstrom J C, Hergt J M, Greig A, Maas R. 2010. Improved laser ablation U-Pb zircon geochronology through robust downhole fractionation correction. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11: 1–36.
- Pearce N J, Perkins W T, Westgate J A, Gorton M P, Jackson S E, Neal C R, Chenery S P. 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter — The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21: 115–144.
- Qiu Y M, Gao S, McNaughton N J, Groves D I, Ling W L. 2000. First evidence of >3.2 Ga continental crust in the Yangtze craton of south China and its implications for Archean crustal evolution and Phanerozoic tectonics. *Geology*, 28(1): 11–14.
- Roedder E. 1968. The non-colloidal origin of ‘colloform’ textures in sphalerite ores. *Economic Geology*, 63: 451–471.
- Smith K S, Huyck H L O. 1999. An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits*, 6: 29–70.
- Wei C, Ye L, Hu Y S, Danyushevskiy L, Li Z L, Huang Z L. 2019. 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. *Ore Geology Reviews*, 115, 103175.
- Wei C, Ye L, Hu Y S, Huang Z L, Danyushevsky L, Wang H. 2021. LA-ICP-MS analyses of trace elements in base metal sulfides from carbonate-hosted Zn-Pb deposits, South China: A case study of the Maoping deposit. *Ore Geology Reviews*, 130, 103945.
- Wilson S A, Ridley W I, Koenig A E. 2002. Development of sulfide calibration standards for the laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry technique. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(4): 406–409.
- Wu T, Huang Z L, Ye L, Wei C, Chen J, Yang M, Yan Z F, Sui Z. 2021. Origin of the carbonate-hosted Danaopo Zn-Pb deposit in western Hunan Province, China: Geology and *in-situ* mineral S-Pb isotope constraints. *Ore Geology Reviews*, 129, 103941.
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, Yuping L, Qian Z, Tiegeng L, Wei G, Yulong Y, Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39: 188–217.
- Ye L, Cook N J, Liu T, Ciobanu C L, Gao W, Yang Y. 2012.

- The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: Ore genesis and mechanisms of cadmium concentration. *Mineralium Deposita*, 47: 683–700.
- Yuan B, Zhang C Q, Yu H J, Yang Y M, Zhao Y X, Zhu C C, Ding Q F, Zhou Y B, Yang J C, Xu Y. 2018. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China. *Journal of Geochemistry Exploration*, 186: 187–201.
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Li X B, Ding W, Bao G P. 2011. Trace elements and rare earth elements of sulfide minerals in the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou province, China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 85(1): 189–199.
- Zhou J X, Luo K, Wang X C, Wilde S A, Wu T, Huang Z L, Cui Y L, Zhao J X. 2018a. 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 J X, Wang X C, Wilde S A, Luo K, Huang Z L, Wu T, Jin Z G. 2018b. New insights into the metallogeny of MVT Zn-Pb deposits: A case study from the Nayongzhi in South China, using field data, fluid compositions, and *in situ* S-Pb isotopes. *American Mineralogist*, 103: 91–108.
- Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, Feng Y X, Luo K, Huang Z L, Wu T. 2018c. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 154: 280–315.
- Zhuang L L, Song Y C, Liu Y C, Fard M, Hou Z Q. 2019. Major and trace elements and sulfur isotopes in two stages of sphalerite from the world-class Angouran Zn-Pb deposit, Iran: Implications for mineralization conditions and type. *Ore Geology Reviews*, 109: 184–200.

## Constraints of Sphalerite Texture on Supernormal Ge Enrichment: A Case Study of the Zhulingou Ge-Zn Deposit, Guizhou Province, China

YANG Dezhi<sup>1</sup>, ZHOU Jiayi<sup>2,3\*</sup>, KONG Zhigang<sup>4</sup>, WU Yue<sup>5</sup>, HUANG Zhilong<sup>6</sup>, JIN Zhongguo<sup>7</sup>

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Guiyang 550018, Guizhou, China; 2. School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China; 3. Key Laboratory of Critical Minerals Metallogeny in Universities of Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China; 4. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 5. College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan 430100, Hubei, China; 6. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, Guizhou, China; 7. Guizhou Nonferrous Metal and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau, Guiyang 550005, Guizhou, China)

**Abstract:** Germanium is one of the dominant and strategic critical metals in China, which is mainly found in Pb-Zn ores and coal deposits. In Pb-Zn ores, sphalerite is the main Ge carrier. Previous studies have shown that Ge in sphalerite is dominated by isomorphism. Although there are differences in the understanding of Ge substitution, it is generally accepted that Cu, Ag, Mn, Fe and other trace elements in sphalerite have obvious effects on Ge substitution and supernormal enrichment. The Zhulingou Ge-Zn deposit is a newly discovered medium-scale Zn (with a Zn metal reserve of more than 200,000 tons and an average Zn grade of 6.5%) which hosts Ge metal reserve of more than 200 tons with an average Ge grade of  $98 \times 10^{-6}$ ). In this work, *in-situ* analysis of trace elements such as Ge in the main sulfides (sphalerite and pyrite) of the Zhulingou deposit was carried out. The results show that Ge mainly occurs in sphalerite ( $272 \times 10^{-6} - 1915 \times 10^{-6}$ , mean  $776 \times 10^{-6}$ ), and the contents of Ge in pyrite are less than  $10 \times 10^{-6}$ . However, the Ge contents in sphalerite with different mineral textures are quite different: the Ge contents of radial sphalerite ( $383 \times 10^{-6} -$

$1475 \times 10^{-6}$ , average  $919 \times 10^{-6}$ ) are higher than that of colloform zoning sphalerite ( $272 \times 10^{-6} - 1915 \times 10^{-6}$ , mean  $632 \times 10^{-6}$ ). Furthermore, Fe concentrations in sphalerite with different textures are significantly different, showing that Fe contents of the radial sphalerite ( $858 \times 10^{-6} - 15935 \times 10^{-6}$ , average  $5220 \times 10^{-6}$ ) are lower than those of the colloform zoning sphalerite ( $1201 \times 10^{-6} - 30817 \times 10^{-6}$ , mean  $9563 \times 10^{-6}$ ), which was in contrast to the enrichment of Ge. In addition, the contents of Cu (mostly  $< 3 \times 10^{-6}$ , maximum  $52.1 \times 10^{-6}$ ), Ag ( $< 1 \times 10^{-6}$ ), Mn ( $9.51 \times 10^{-6} - 171 \times 10^{-6}$ , mean  $86 \times 10^{-6}$ ) are 2 – 3 orders of magnitude lower than that of Ge; except for the high Mn contents ( $396 \times 10^{-6} - 3973 \times 10^{-6}$ , average  $1173 \times 10^{-6}$ ) in pyrite, the contents of Cu are less than  $1 \times 10^{-6}$ , and the contents of Ag are mostly lower than the detection limit. The correlations among Ge and Mn, Fe in sphalerite with different textures are significantly different. The correlation coefficient between Ge and Fe in the radial sphalerite is high, while the correlation coefficient between Ge and Fe in the colloform zoning sphalerite is significantly low; similarly, in the radial sphalerite, the correlation degree between Ge and Mn is high, but the correlation degree between Ge and Mn in the colloform zoning sphalerite is obviously low. In addition, there is no obvious correlation between Ge and trace elements such as Cu and Ag in sphalerite with different mineral textures. Combined with the mapping analysis of Cu, Ag, Mn, and Fe, we propose that: (1) in sphalerite, trace metals such as Cu, Ag, Mn, Fe, and other trace elements may have no influence on Ge substitution and supernormal enrichment; (2) the use of correlation analysis to examine Ge substitution should be done with caution; (3) the supernormal enrichment of Ge is independent to its substitution; (4) the sphalerite mineral texture is the major controlling factor for the final Ge supernormal accumulation. This study provides a new perspective for understanding the mechanism of Ge supernormal enrichment in the Pb-Zn ores.

**Keywords:** sphalerite; sphalerite texture; supernormal Ge enrichment; the Zhulingou Ge-Zn deposit