

广西建旺铅锌矿床硫化物微量元素组成特征

周闯¹, 杨振^{1*}, 王新宇^{2, 3}, 杨富强⁴, 吕昶良⁴, 宋文睿^{1, 5}, 吴云柱^{1, 5}

1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074; 2. 桂林理工大学 有色金属矿产勘查与资源高效利用省部共建协同创新中心, 广西 桂林 541000; 3. 广西地质调查院, 南宁 530023; 4. 广西地球物理勘察院, 广西 柳州 545000; 5. 中国科学院 地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

摘要:广西北山矿田内分布有众多铅锌矿床(点), 对这些矿床(点)的地质地球化学研究较为薄弱, 其铅锌成矿作用与成矿潜力研究缺少实际依据。建旺铅锌矿床是矿田内重要的矿床之一, 为了揭示该矿床闪锌矿和黄铁矿微量元素替换机制、成矿流体特征和矿床成因, 探讨区内铅锌成矿作用, 本文利用激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪(LA-ICP-MS)对建旺铅锌矿床的闪锌矿和黄铁矿进行了原位微量元素分析测试。结果显示, 闪锌矿中的 Mn、Fe、Cd、Ga、Ge 和黄铁矿中的 Mn、Co、Ni、As 主要通过直接替换或耦合替换机制进入矿物晶格中; 闪锌矿中的 Ag、Pb 和黄铁矿中的 Cu、Pb 既可以通过固溶体形式, 也可以以微米级包裹体形式存在于矿物晶体中; 建旺铅锌矿床矿化温度为 89~191 °C (平均 124 °C)。此外, 建旺矿床闪锌矿中的 Mn、Ga、Ge 和 In 组成特征与 MVT 型矿床较为相似, 根据二元模式图和黄铁矿 Co/Ni 值等特征, 结合矿床地质特征和成矿流体性质, 本文认为建旺铅锌矿床属于 MVT 型铅锌矿床。

关键词:建旺铅锌矿床; LA-ICP-MS; 微量元素; 闪锌矿; 黄铁矿

中图分类号: P618.4; P595 文章编号: 1007-2802(2023)02-0298-14 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.013

Characteristics of trace elements of sulfide in the Jianwang lead-zinc deposit, Guangxi, China

ZHOU Chuang¹, YANG Zhen^{1*}, WANG Xin-yu^{2,3}, YANG Fu-qiang⁴, LYU Chang-liang⁴,
SONG Wen-rui^{1,5}, WU Yun-zhu^{1,5}

1. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
2. Collaborative Innovation Center for Exploration of Nonferrous Metal Deposits and Efficient Utilization of Resources by the Province and Ministry, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi 541000, China;
3. Guangxi Zhuang Autonomous Region Geological Survey, Nanning 530023, China;
4. Guangxi Zhuang Autonomous Region Geophysical Survey Institute, Liuzhou Guangxi 545000, China;
5. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

Abstract: Many Pb-Zn deposits (occurrences) are distributed in the Beishan orefield in Guangxi, China. Their geological and geochemical studies have been undertaken at a relatively low level. Thus, there is no practical basis for studying their Pb-Zn mineralization and evaluating their mineralization potentials. The Jianwang Pb-Zn deposit is one of important deposits in the Beishan orefield. In order to reveal the substitution mechanism of trace elements in sphalerite and pyrite of the deposit, the characteristics of ore-forming fluids and the genesis of the deposit, and to explore the lead-zinc metallogenesis in the area, in situ trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Jianwang Pb-Zn deposit has been conducted by using the LA-ICP-MS in this paper. The results show that Mn, Fe, Cd, Ga, and Ge in sphalerite and Mn, Co, Ni, and As in pyrite had entered into these mineral lattices mainly by direct or coupled substitution mechanisms; Ag and Pb in sphalerite and Cu and Pb in pyrite could occur in mineral crystals either as solid solution or as micro-sized inclusions; Mineralization temperatures of the Jianwang Pb-Zn deposit vary from 89 °C to 191 °C (average 124 °C). In addition, compositional characteristics of Mn, Ga, Ge and In in sphalerites of the Jianwang deposit are relatively similar to those of the MVT deposits. Based on the binary model diagram and the Co/Ni values of pyrites, combined with geological

收稿编号: 2022-187, 2022-9-24 收到, 2022-11-13 改回

基金项目: 广西壮族自治区地质矿产勘查开发局 2020 年部门预算前期地质勘查项目

第一作者简介: 周闯 (1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿床成因。E-mail: chzhou@cug.edu.cn.

* 通信作者简介: 杨振 (1979—), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 热液矿床成因、成矿规律与成矿预测。E-mail: yangzhen@cug.edu.cn.

characteristics and properties of ore-forming fluids of the deposit, it is believed that the Jianwang Pb-Zn deposit belongs to the MVT deposit.

Key words: Jianwang lead-zinc deposit; LA-ICP-MS; trace elements; sphalerite; pyrite

0 引言

闪锌矿和黄铁矿是硫化物矿床中广泛存在的两种矿物,受温度、压力、pH等多种因素影响,硫化物矿床中闪锌矿和黄铁矿的组分普遍不均匀(Cook, 1996; Kelley et al., 2004)。闪锌矿中,许多二价阳离子(如 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Se^{2+})可以直接进入闪锌矿晶格替代 Zn^{2+} ,而其他一些离子半径较大的元素通常以耦合的机制替换 Zn^{2+} (如 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+}$),或以微米级包裹体存在于闪锌矿中(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011)。黄铁矿中的微量元素赋存机制与闪锌矿类似,与 Fe^{2+} 性质相似的离子直接与其替换(如 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ 、 Ni^{2+}),离子半径较大的元素以耦合的机制替换黄铁矿晶格中的 Fe^{2+} ,其他一些元素还可以以纳米颗粒和微米级包裹体的形式存在于黄铁矿中(Wang et al., 2021)。因此,闪锌矿和黄铁矿中的微量元素被广泛用于分析不同类型铅锌矿床的元素替换机制、成矿流体性质和矿床成因类型等(Cook et al., 2009; Pfaff et al., 2011; Ye et al., 2011; Zhuang et al., 2019; Wei et al., 2021a, 2021b, 2021c; Yang et al., 2022)。

建旺铅锌矿床位于扬子板块东南缘的外侧,江南造山带西南缘,桂中凹陷北缘,区域内主要的铅锌矿床有北山、下巴、上朝、洞涌、建旺和小文洞等(图1),其中仅北山铅锌矿床为大型铅锌矿床,资源量超2 Mt(Zhou et al., 2022)。前人对这些铅锌矿床进行了较多的S、Pb同位素研究,认为S主要来源于地层,Pb主要来源于上地壳(曾允孚等,1986;谢世业等,2004;欧正等,2009;李永玲,2014;董海雨等,2019),但关于建旺铅锌矿床的地质地球化学研究却相对较少,仅谭新华等(1997)对该矿床进行过地质勘查,并指出建旺、东山和小文洞矿山整合发展将会有更好的经济前景。事实上,建旺铅锌矿床位于北山矿集区东部,成矿条件优越,以往的勘探工作仅揭示了浅部部分矿体(谭新华等,1997),为了进一步明确建旺矿床成因及找矿潜力,为下一步勘查工作提供依据,本文应用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)对建旺铅锌矿床的闪锌矿和黄铁矿进行原位微量元素测试,通过分析微量元素组成特征,揭示建旺铅锌矿床的元素富集规律、元素替代机制、成矿流体特征,并在此基础上对

矿床成因类型进行探讨。

1 区域地质特征

区域内出露地层主要为震旦系、泥盆系、石炭系和少量寒武系(图1)。震旦系为滨海相及陆相冰川混合型含砾泥岩及水体较深的硅质岩夹含磷结核等;寒武系为深海-半深海相轻微变质的砂岩、页岩,具复理石建造;中上泥盆统为局限-半局限海台地相碳酸盐岩,局部夹碎屑岩;石炭系主要为碳酸盐岩、砂岩、页岩、硅质岩和硅质灰岩等(甄世民, 2013;董海雨, 2019)。

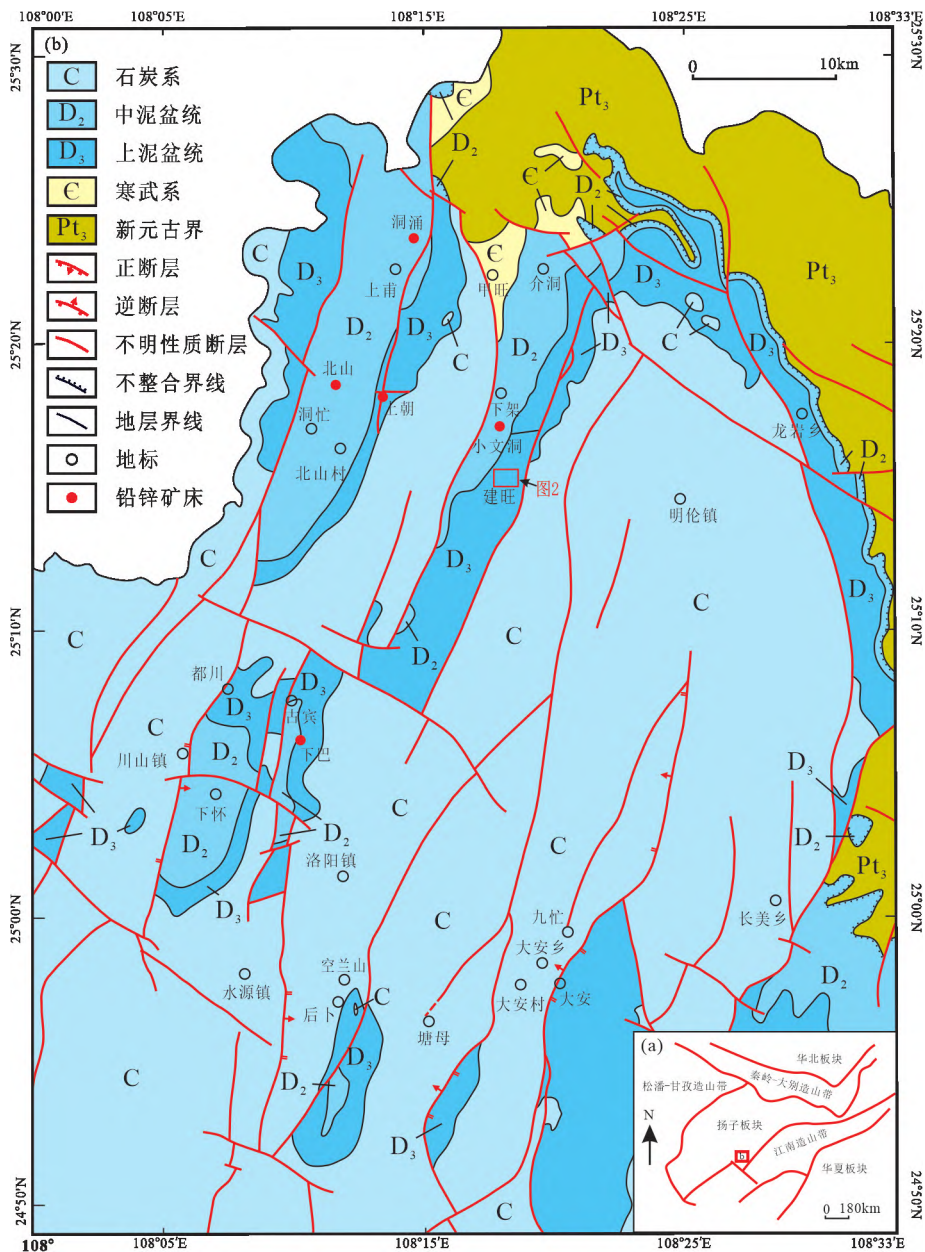
区域内经历了四堡、雪峰、加里东、印支等多次构造运动,形成了复杂的构造格架(图1)。断裂构造以北东向和近北西向为主,次为北东向和近北西向,并且多为区域性正断层,具有切割深、规模大、长期活动等特点,控制了区域矿产的分布及产出(谭新华等,1997;李永玲,2014)。

区内目前尚未发现有岩浆岩出露。

2 矿床地质特征

矿区内出露地层主要为中泥盆统东岗岭组上段(D_2d^2)、上泥盆统桂林组(D_3g)和融县组(D_3r) (图2)。东岗岭组上段(D_2d^2)地层岩性主要为含层孔虫生物灰岩、生物碎屑灰岩夹泥质灰岩、砂岩和泥岩等。桂林组(D_3g)可分为五段,岩性主要为泥质灰岩、生物碎屑灰岩、白云质灰岩和白云岩等,其中第二段为建旺铅锌矿床主要含矿层位,岩性以浅灰色到灰色厚层灰岩为主,夹深灰色细晶白云岩透镜体及中厚层泥质灰岩。融县组地层岩性主要为中-厚层状灰岩局部夹白云岩透镜体。矿区内构造发育,褶皱主要为建旺-雅脉背斜,矿体主要产于背斜东翼。矿区内断裂构造分为北东向和近东西向两组,基本都为正断层,其中矿区中部的北东向断裂控制着矿体的产出与分布(谭新华等,1997)。

矿区已发现的工业矿体有11个,其中Ⅵ号矿体为主矿体,呈北东向展布,长800 m,控制斜深90~230 m(图3)。矿体主要呈似层状和透镜状,局部有分支复合,产于桂林组第二段厚层状生物碎屑灰岩中,产状与围岩基本一致,倾向东南(谭新华等,1997)。矿石矿物为闪锌矿、方铅矿和黄铁矿(图4),闪锌矿主要为浅黄色,脉石矿物为白云石和方



据龙永峰等(2020)修改

图1 区域地质简图

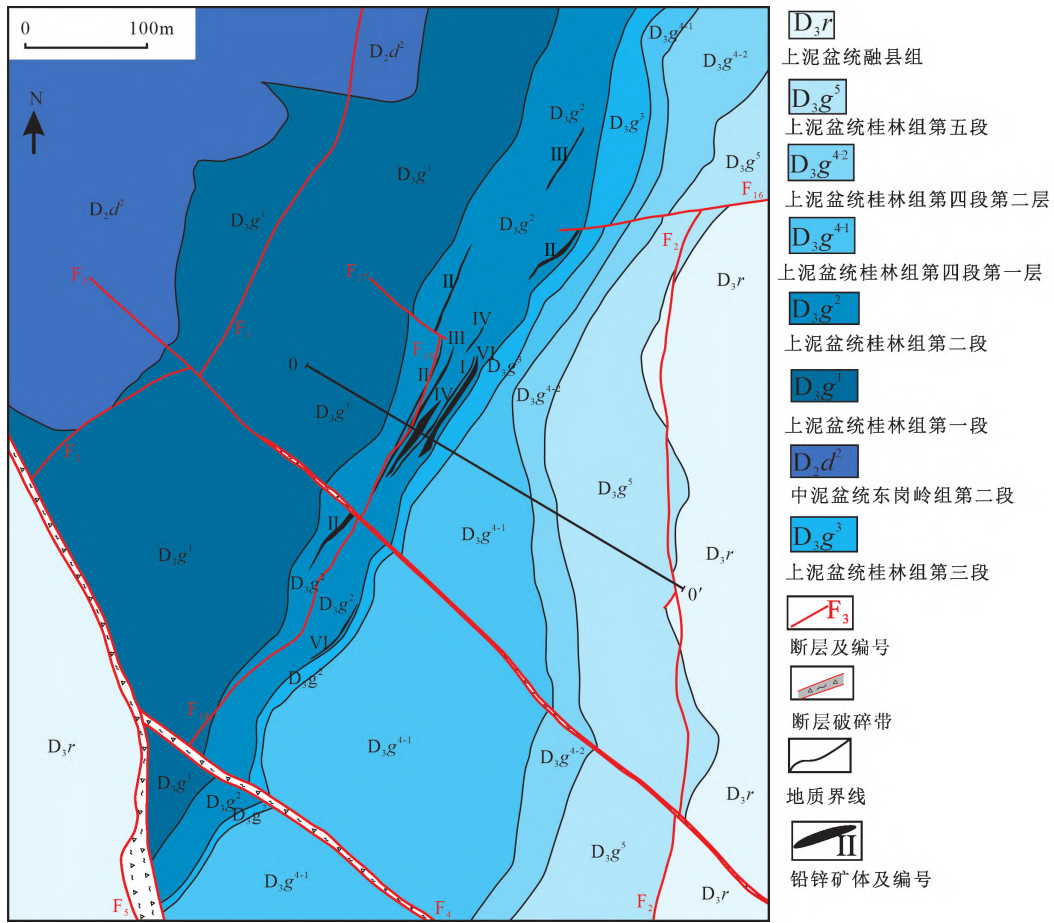
Fig. 1 Regional geological sketch map of the Beishan orefield

解石。围岩蚀变较简单,以白云石化和方解石化为主。根据矿物之间的交代关系,将该矿床的矿化分为三个阶段:第一阶段为黄铁矿阶段,该阶段含矿热液经导矿构造进入层间破碎带,充填胶结围岩角砾,形成黄铁矿矿化。黄铁矿以块状为主,其次为脉状和胶状等(图4a)。第二阶段为闪锌矿-方铅矿阶段,该阶段为矿区最重要的成矿阶段,主要矿物为闪锌矿和方铅矿,也发育少量浸染状黄铁矿(图4h)。闪锌矿和方铅矿多呈块状、胶状、脉状(图4b、4c)。第三阶段为方解石阶段,晚期形成的大量方解石充填围岩和早期硫化物裂隙(图4a~4c)。

3 样品和分析测试方法

3.1 样品

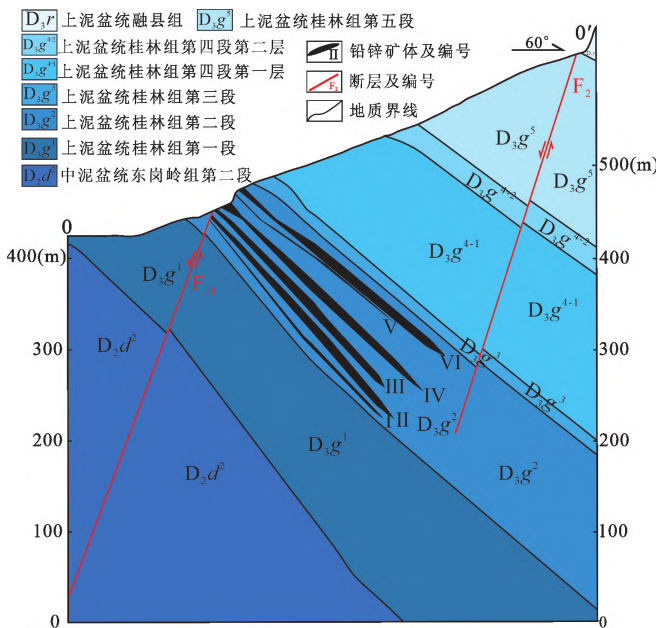
分析样品采自建旺铅锌矿床VI号矿体一号平硐443 m标高处,为典型铅锌矿石样品。先对手标本进行观察,然后在光学显微镜下观察,最后选取4块第一阶段的黄铁矿和第二阶段的闪锌矿的矿石光片进行闪锌矿和黄铁矿的原位微量元素分析。在4个样品光片上选取30个点位进行闪锌矿原位微区微量元素测试,选取10个点位进行黄铁矿原位微量元素测试。



据谭新华等(1997)修改

图2 建旺铅锌矿床地质简图

Fig. 2 Simplified geological map of the Jianwang lead-zinc deposit



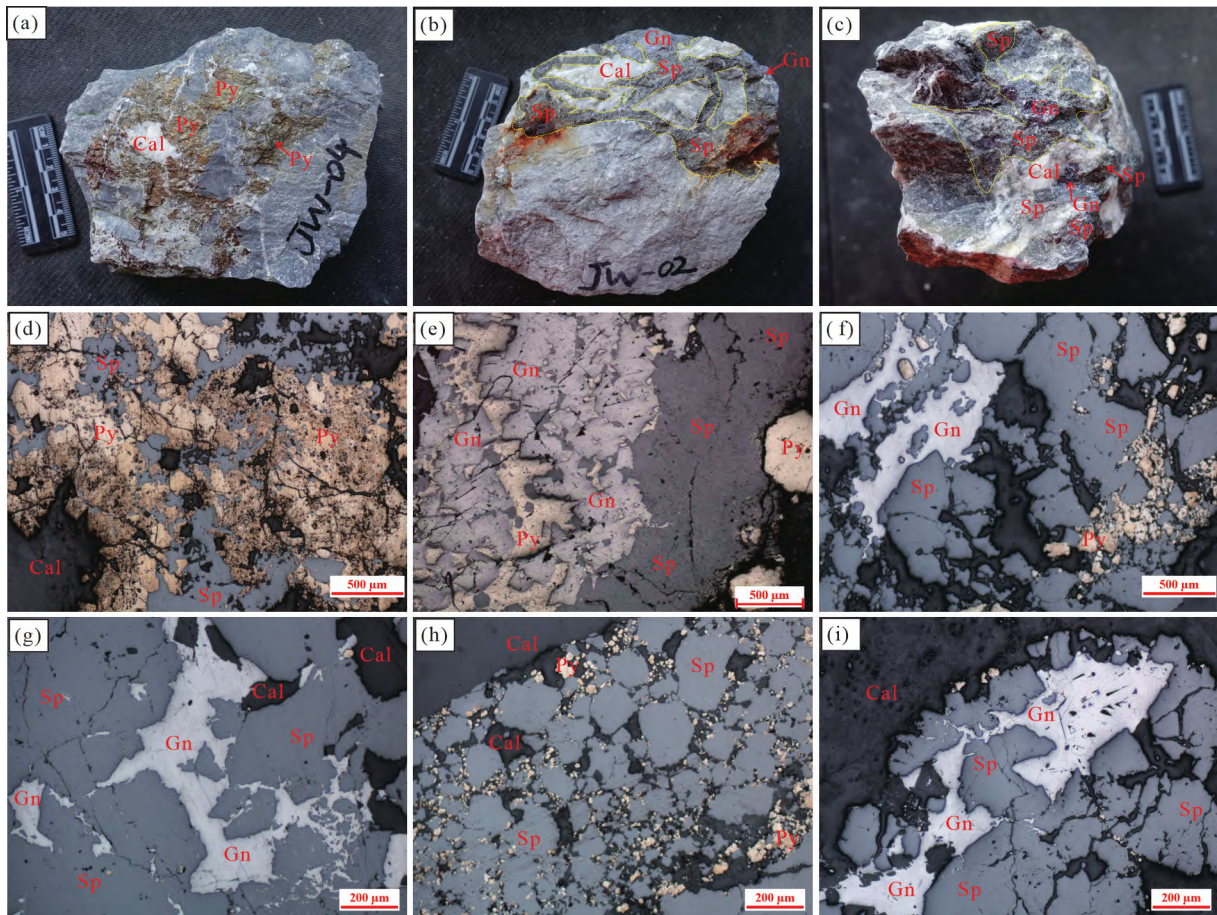
据谭新华等(1997)修改

图3 建旺铅锌矿床0号勘探线剖面图

Fig. 3 A profile of No. 0 exploration line of the Jianwang lead-zinc deposit

3.2 分析测试方法

闪锌矿和黄铁矿的原位微区微量元素含量分析在武汉上谱分析科技有限责任公司 的 LA-ICP-MS 完成,详细的仪器参数和分析流程见 Zong 等 (2017)。GeolasPro 激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193 nm 准分子激光器和 MicroLas 光学系统组成,ICP-MS 型号为 Agilent 7700e。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入 ICP 之前通过一个 T 型接头混合,激光剥蚀系统配置有信号平滑装置 (Hu et al., 2015)。本次分析的激光束斑为 44 μm、频率为 5Hz。测试元素为 ³⁴S、⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶³Cu、⁶⁶Zn、⁷¹Ga、⁷²Ge、⁷⁵As、¹⁰⁷Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁵In、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb、¹⁹⁷Au、²⁰⁵Tl、²⁰⁸Pb 和 ²⁰⁹Bi。单矿物微量元素含量处理中采用玻璃标准物质 NIST 610 和 NIST 612 进行多外标无内标校正 (Liu et al., 2008),USGS 的硫化物标准物质 MASS-1 作为监控标样验证校正方法的可靠性。在每次样品更换开始和结束时,以及每 5~8 次分析之间,测一次标准样。每个时间分辨



(a) 第一阶段形成的黄铁矿被第三阶段形成的方解石脉穿插胶结;(b) 第二阶段形成的闪锌矿和方铅矿被第三阶段形成的方解石充填胶结;(c) 第二阶段形成的闪锌矿和方铅矿被第三阶段形成的方解石充填胶结;(d) 第一阶段形成的黄铁矿被第二阶段形成的闪锌矿充填交代;(e) 第一阶段形成的黄铁矿被第二阶段形成的闪锌矿充填交代,闪锌矿又被随后形成的方铅矿交代;(f) 第二阶段形成的方铅矿交代第二阶先形成的闪锌矿,后又被第三阶段形成的方解石充填交代;(g) 第二阶段形成的方铅矿交代第二阶先形成的闪锌矿,后又被第三阶段形成的方解石充填交代;(h) 第二阶段浸染状黄铁矿沿闪锌矿裂隙冲胶结;(i) 第二阶段形成的方铅矿交代第二阶先形成的闪锌矿,后又被第三阶段形成的方解石充填交代。矿物符号:Py—黄铁矿;Sp—闪锌矿;Gn—方铅矿;Cal—方解石

图4 建旺铅锌矿床典型矿石组构特征

Fig. 4 Field and microscope photographs of different textures and structures of typical ores from the Jianwang lead-zinc deposit

分析数据包括大约 20~30 s 空白信号和 50 s 样品信号。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正以及元素含量计算)采用软件 ICPMSDataCal 和 Excel 完成(Liu et al., 2008)。

4 分析结果

闪锌矿和黄铁矿分析结果分别列于表 1 和表 2,元素的绝对含量范围如图 5 所示,闪锌矿和黄铁矿的典型激光剥蚀时间分辨信号见图 6。

4.1 闪锌矿微量元素组成特征

表 1 显示,建旺矿床第二阶段闪锌矿相对富集 Fe、Ge、Ag、Cd、Pb,而贫 Co、Ni、Cu、Ga、In、Sn、Sb。其 Mn 含量为 $1.71 \times 10^{-6} \sim 22.1 \times 10^{-6}$,均值为 10.3×10^{-6} ;Fe 在闪锌矿中微量元素含量第二高,为 $80.5 \times$

$10^{-6} \sim 5450 \times 10^{-6}$,均值为 1376×10^{-6} ;Cu 为 $0.56 \times 10^{-6} \sim 16.3 \times 10^{-6}$,均值为 4.85×10^{-6} ;Ga 为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 2.19 \times 10^{-6}$,均值为 0.66×10^{-6} ;Ge 在闪锌矿中较高,但未达到伴生工业品位(20×10^{-6}),为 $1.76 \times 10^{-6} \sim 258 \times 10^{-6}$,均值为 68.9×10^{-6} ;As 为 $0.06 \times 10^{-6} \sim 7.06 \times 10^{-6}$,均值为 1.86×10^{-6} ;Ag 为 $4.06 \times 10^{-6} \sim 120 \times 10^{-6}$,均值为 28.4×10^{-6} ;Cd 在闪锌矿微量元素中含量最高,为 $366 \times 10^{-6} \sim 6020 \times 10^{-6}$,均值为 1718×10^{-6} ;Pb 在闪锌矿中较高,为 $62.9 \times 10^{-6} \sim 1700 \times 10^{-6}$,均值为 359×10^{-6} ,可能与闪锌中含方铅矿的包裹体有关。其他元素如 Co、Ni、In、Sn、Sb、Tl 等含量均较低,大多低于 1×10^{-6} 。

4.2 黄铁矿微量元素组成特征

表 2 显示,建旺矿床第一阶段黄铁矿主要富集 Ni、As、Pb,而贫 Mn、Co、Ga、Cd、Sn、Sb 和 Tl 等。其

表 1 建旺铅锌矿床闪锌矿微量元素含量
Table 1 Trace elements in sphalerites from Jianwang Pb-Zn deposit (×10⁻⁶)

样品编号	Mn	Fe	Co	Cu	Ga	Ge	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb
JW-01D-01	13	1310	0.60	11.2	0.05	25.5	2.48	27.1	366	0.04	12.7	0.63	177
JW-01D-02	10.5	1410	—	9.30	0.58	41.6	0.43	30.7	1110	0.47	1.06	1.62	204
JW-01D-03	6.91	214	0.02	9.31	0.38	26.8	0.06	21.4	1190	0.41	0.14	0.31	66.1
JW-01D-04	14	414	0.01	16.3	0.52	55.1	0.67	39.4	1060	0.31	0.52	0.82	190
JW-01D-05	18.5	511	0.02	8.11	1.86	38.3	3.15	29.3	1120	0.90	24.3	0.80	279
JW-01D-06	22	634	0.02	9.18	1.28	47.7	6.49	34.8	1010	0.98	33.8	0.96	193
JW-01D-07	18.8	80.5	0.04	9.56	0.97	30.9	0.73	23.2	878	0.41	1.86	0.53	105
JW-01D-08	14.4	695	—	4.81	2.19	42.8	2.62	31.9	1190	0.76	3.14	0.67	127
JW-01D-09	19.2	2510	—	8.48	1.30	49.2	5.47	35.2	1350	0.82	47.1	0.66	720
JW-01D-10	9.32	381	0.01	10.1	1.66	35.0	0.61	25.5	960	0.36	0.21	0.45	99.4
JW-02C-01	—	1700	0.03	1.20	0.03	22.1	1.25	19.2	2130	0.49	0.05	0.68	758
JW-02C-02	4.91	2430	—	0.99	—	32.8	3.04	17	2510	0.10	0.01	1.37	270
JW-02C-03	13.8	2410	—	2.57	0.16	190	2.75	121	1300	0.26	0.11	1.10	508
JW-02C-04	10.5	1150	0.01	0.90	0.29	24.3	—	17.6	2020	0.10	0.03	0.80	279
JW-02C-05	12	705	0.01	0.56	1.15	16.9	0.70	21.1	2740	0.33	0.07	0.73	297
JW-02C-06	10.1	3500	0.11	1.51	0.04	127	7.06	94.6	1200	0.19	—	0.97	353
JW-02C-07	4.57	792	—	1.09	1.08	7.59	0.79	14.7	4560	0.26	0.72	0.20	126
JW-02C-08	5.85	3140	0.02	1.40	0.01	116	0.56	73	1950	0.38	—	1.06	230
JW-02C-09	2.90	341	0.01	1.03	0.70	1.76	0.89	8.71	6020	—	0.03	0.11	129
JW-02C-10	13.4	983	0.01	0.57	0.20	8.83	2.43	13.4	3530	0.15	—	0.62	828
JW-03A-01	1.71	796	0.05	2.08	0.31	86.7	0.72	9.22	1900	0.03	0.10	0.97	652
JW-03A-02	11.8	933	0.01	2.76	1.64	117	—	8.01	2080	0.29	0.17	1.91	1150
JW-03A-03	8.37	507	0.02	2.13	0.54	63.7	0.39	6.45	1820	0.03	0.10	0.82	261
JW-03A-04	9.21	2170	0.05	2.78	0.46	259	1.63	36.5	1490	0.19	0.50	2.81	1770
JW-03A-05	14.9	390	0.01	2.60	0.56	105	1.34	11.3	1440	0.17	0.28	1.74	321
JW-03A-06	9.29	3660	—	3.56	0.22	211	1.99	17.5	870	0.28	0.01	2.56	372
JW-03A-07	4.70	473	—	3.02	0.47	29.8	0.16	4.06	1160	0.18	0.02	0.44	68.5
JW-03A-08	6.10	1070	0.01	2.02	—	63.2	—	4.16	1280	—	0.05	0.43	85.9
JW-06A-01	5.79	5450	—	9.22	0.03	104	1.55	41.6	648	0.10	0.21	0.90	165
JW-06A-02	2.30	520	—	7.22	0.48	88.9	0.19	13.3	647	0.10	—	0.30	62.9

注：“—”表示低于检测限。

表 2 建旺铅锌矿床黄铁矿微量元素含量
Table 2 Trace elements in pyrites from Jianwang Pb-Zn deposit (×10⁻⁶)

样品编号	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Ag	Cd	Sn	Sb	Tl	Pb
JW-01D-11	13.8	1.71	161	11	57900	1.41	3.48	81.6	9.43	279	1.08	21	1.86	1590
JW-01D-12	0.72	0.14	25.1	10.9	2.97	0.07	2.09	129	6.97	0.02	0.13	24	1.50	1010
JW-01D-13	7.09	0.07	50.7	6.46	254	0.16	3.99	36.9	5.31	0.66	0.06	9.80	1.65	2430
JW-01D-14	8.27	0.44	54.7	11.3	437	0.07	3.02	54.1	8.41	9.11	0.30	7.27	1.55	2120
JW-06A-03	0.45	0.10	28	1.85	0.33	0.03	1.30	33.1	0.33	0.41	—	1.08	0.20	149
JW-06A-04	1.68	0.15	132	2.38	75.1	0.04	2.05	81.3	3.29	0.92	0.06	7.37	0.77	1750
JW-06A-05	1.01	—	1.43	3.96	7.04	0.01	1.66	22.2	3.07	0.95	0.96	1.80	0.50	2070
JW-06A-06	1.75	0.05	0.96	3.31	17.4	0.04	1.69	26.8	2.38	0.36	0.08	0.86	0.44	1420
JW-06A-07	1.46	—	9.05	4.38	18.3	0.03	1.85	192	3.98	2.25	0.60	2.59	0.84	2190
JW-06A-08	0.15	—	72	0.76	17.5	0.02	1.22	94.6	0.48	0.36	0.14	1.00	0.12	76.3

注：“—”表示低于检测限。

中 Mn 含量为 0.15×10⁻⁶~13.8×10⁻⁶,均值为 3.64×10⁻⁶;Ni 较高,为 0.96×10⁻⁶~160×10⁻⁶,均值为 53.4×10⁻⁶;Cu 为 0.76×10⁻⁶~11.3×10⁻⁶,均值为 5.63×10⁻⁶;Ge 为 1.22×10⁻⁶~3.99×10⁻⁶,均值为 2.24×10⁻⁶;As 为 22.2×10⁻⁶~192×10⁻⁶,均值为 75.1×10⁻⁶;Ag 为 0.33×

10⁻⁶~9.43×10⁻⁶,均值为 4.36×10⁻⁶;Sb 为 0.86×10⁻⁶~24.0×10⁻⁶,均值为 7.67×10⁻⁶;Pb 在黄铁矿中含量最高,可能与黄铁矿中含方铅矿的包裹体相关,为 76.3×10⁻⁶~2430×10⁻⁶,均值为 1479×10⁻⁶。其他元素如 Ga、Co、Cd、Sn 等含量大多低于 1×10⁻⁶。

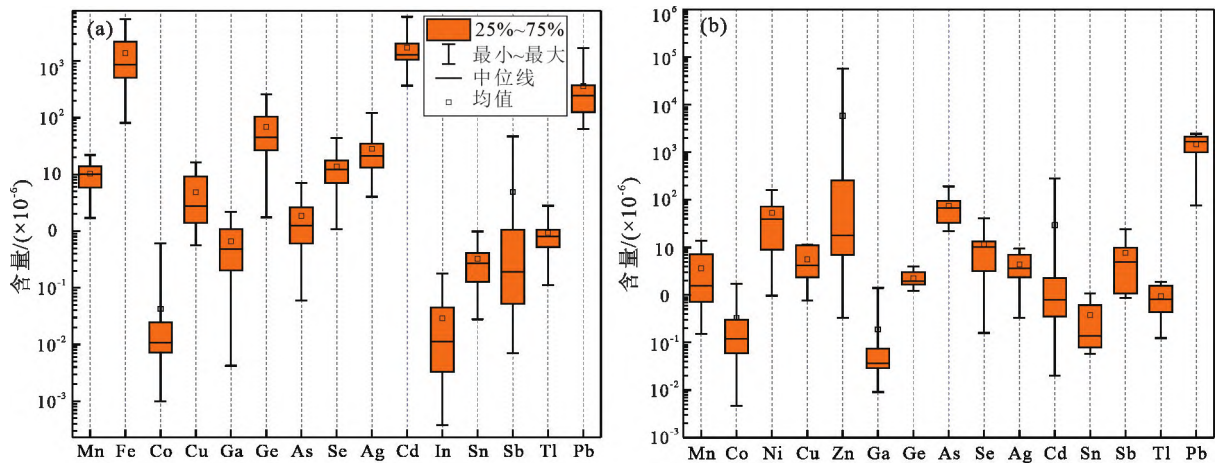


图5 建旺矿床闪锌矿(a)和黄铁矿(b)微量元素组成箱线图

Fig. 5 Box line diagram for contents of trace elements of sphalerites(a) and pyrites(b)

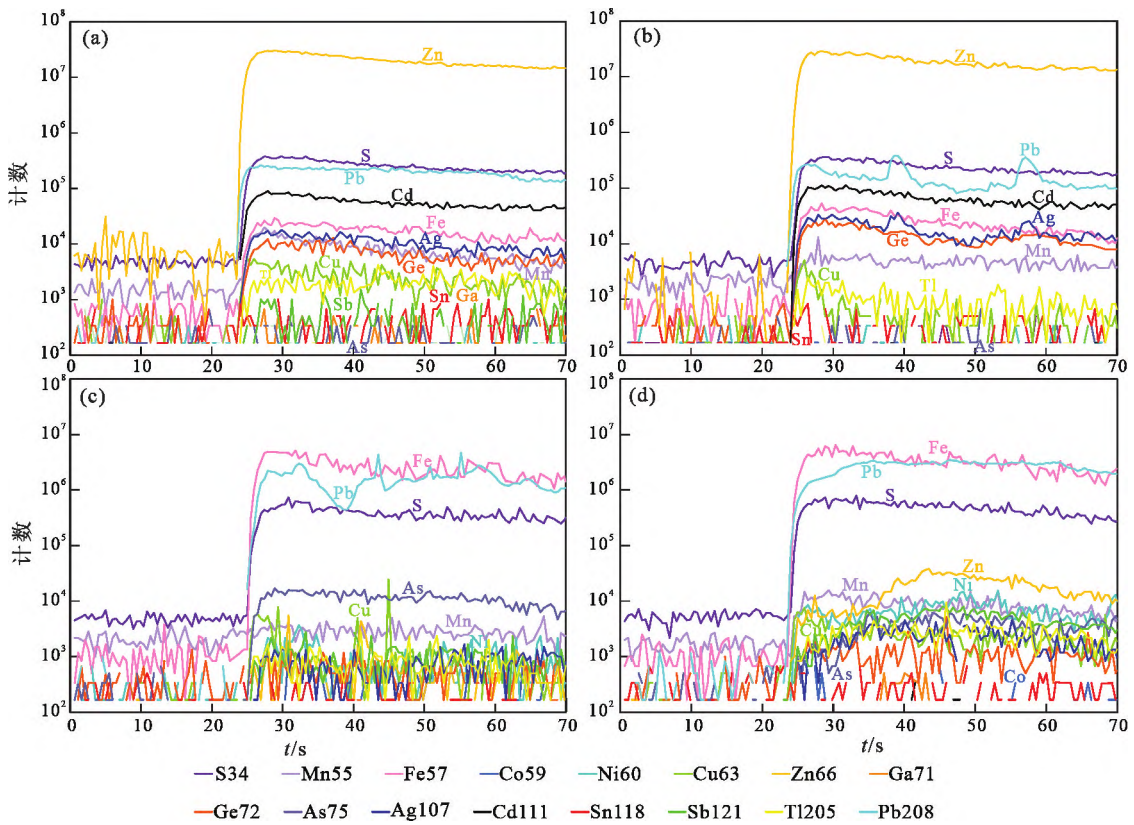


图6 典型闪锌矿(a,b)和黄铁矿(c,d)LA-ICP-MS时间剥蚀剖面

Fig. 6 Representative LA-ICP-MS time-resolved depth profiles for sphalerites (a, b) and pyrites (c, d)

5 讨论

5.1 闪锌矿中元素的分布和替换机制

前人对闪锌矿中微量元素赋存形式和替换机制做了大量研究 (Cook et al., 2009; Pfaff et al., 2011; Ye et al., 2011; Gagnevin et al., 2014; Frenzel et al., 2016; Bauer et al., 2019; Hu et al., 2021; Zhang et al., 2022)。离子半径与 Zn²⁺ 相似的二价阳

离子 (如 Mn、Fe、Cd) 一般通过直接取代闪锌矿晶格中 Zn²⁺ 的机制进行替换 (M²⁺ ↔ Zn²⁺)，而离子半径较大的一价、三价和四价离子主要通过耦合的机制 (如 Ag⁺ + Cu⁺ + Sn⁴⁺ ↔ 3Zn²⁺) 与 Zn²⁺ 进行替换 (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Bonnet et al., 2016; Yuan et al., 2018; Liu et al., 2022)。此外，一些元素还可以微米级包裹体或纳米粒子形式赋存在闪锌矿中 (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Yang

et al. ,2022)。

时间剥蚀剖面中的元素信号轮廓可用来判断闪锌矿中微量元素的赋存形式 (Hu et al. ,2021; Zhao et al. ,2021; Yang et al. ,2022)。在排除测试点内矿物微米级包裹体均匀分布的情况下,一般平滑或波动幅度不大的信号轮廓表示该元素是以固溶体形式进入闪锌矿晶格的,而波动幅度差异较大的信号曲线则表示该元素是以微米级包裹体或纳米粒子形式存在于闪锌矿晶体中。建旺闪锌矿的信号剥蚀曲线图(图 6a)显示, Mn、Fe、Cd、Ga、Ge、Sb、Ag、As、Cu、Pb 等具有较平滑或波动幅度差异较小的信号曲线,表明它们主要以固溶体形式赋存于闪锌矿晶格中,而 Ag、Cu、Pb 等少数元素的信号曲线波动较大(图 6b),表明它们以微米级包裹体或纳米粒子形式存在于闪锌矿中。

已有的大量研究表明, Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 可直接替换闪锌矿晶格中的 Zn^{2+} (Yuan et al. ,2018; Li et al. ,2019; Zhuang et al. ,2019; Hu et al. ,2021; Liu et

al. ,2022)。图 6a、6b 表明, Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Cd^{2+} 是直接进入闪锌矿晶格与 Zn^{2+} 替换 (Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $Cd^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$)。

Ge、Sb、Ag、As、Cu 等元素,由于具有较大的离子半径和不同的电价,通常是以相互耦合的机制进入闪锌矿晶格中。Ge 通常和 Cu 或 Ag 以耦合形式进入闪锌矿晶格 (Johan, 1988; Belissont et al. ,2014),在建旺闪锌矿的 Ge 和 Cu、Ag 存在一定相关性(图 7a、7b),表明 Ge 可以通过 $4Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Cu^{+} + Cu^{2+}$ 、 $3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Ag^{+} + 3Zn^{2+} \leftrightarrow Ge^{4+} + 2Cu^{+}$ 的替换形式进入闪锌矿晶格。Ge 和 Cd 具有明显的负相关性(图 7c), Ge 和 Mn、Pb 具有明显的正相关性(图 7d、7e),最近的研究表明 (Bonnet et al. ,2017; Hu et al. ,2021; Luo et al. ,2022), Ge^{4+} 和 Ge^{2+} 可同时存在于闪锌矿中,所以建旺矿床闪锌矿中的 Ge 可能通过 $Ge^{4+} + M^{2+} \leftrightarrow 3(Zn, Cd)^{2+}$ 或 $Ge^{2+} + M^{2+} \leftrightarrow 2(Zn, Cd)^{2+}$ (M 为 Pb 或 Mn) 的耦合机制进入闪锌矿晶格。此外,在强还原环境下,也可能存在 $Zn^{2+} \leftrightarrow$

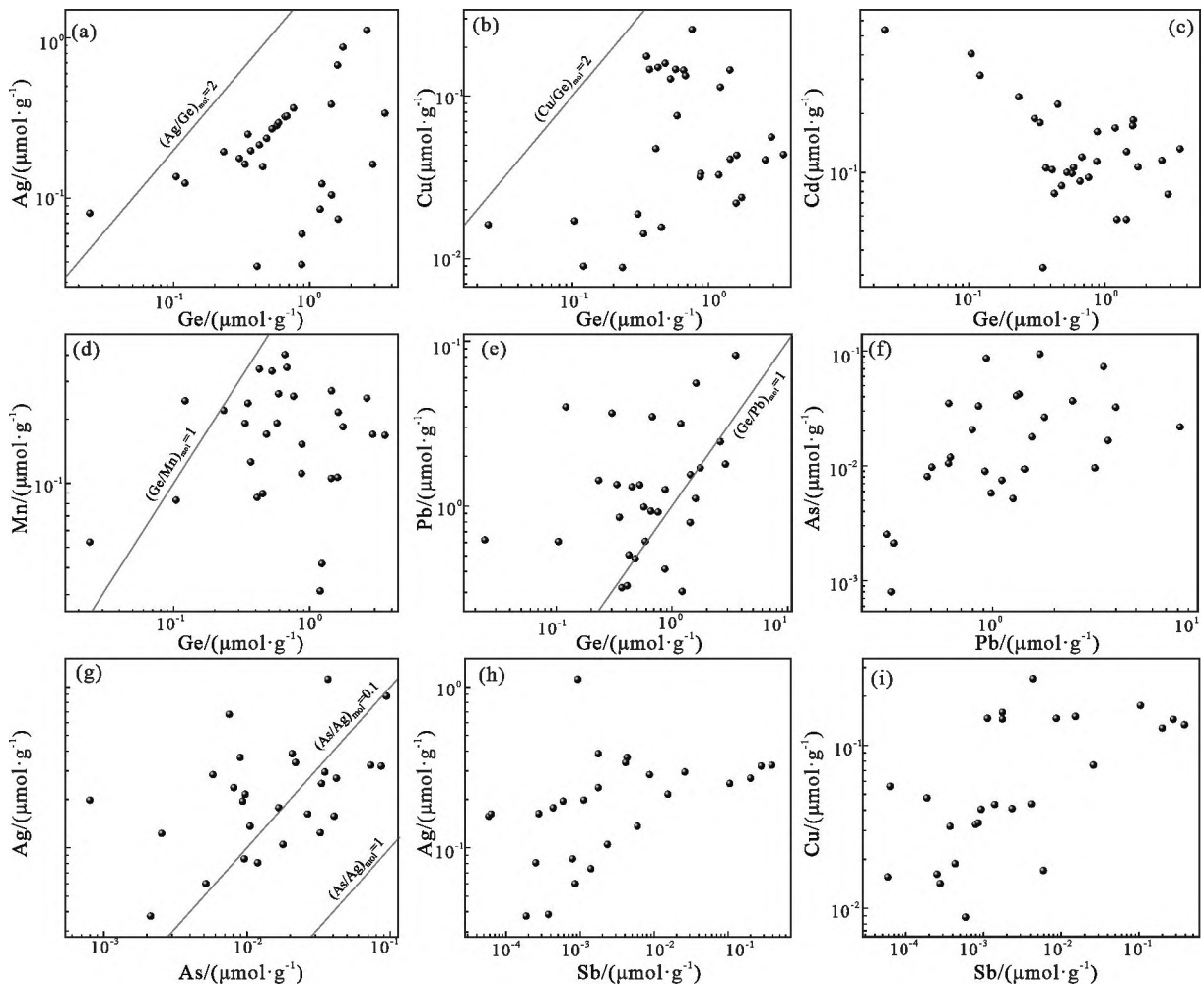


图 7 建旺铅锌矿床闪锌矿微量元素二元相关图

Fig. 7 Binary correlation plots of trace elements in sphalerite from Jianwang Pb-Zn deposit

Ge^{2+} 的直接替换 (Bonnet et al., 2016; Yang et al., 2022)。

已有研究表明,少量的 Pb 和 As 可以固溶体形式进入闪锌矿晶格 (Cook et al., 2009; Lockington et al., 2014), 而 Zhuang 等 (2019) 和 Liu 等 (2022) 提出少量 Pb 和 As 可以通过 $4\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{As}^{3+}$ 的耦合机制进入闪锌矿晶格。建旺矿床闪锌矿中 Pb 的信号轮廓平直且含量较高 (图 6a), Pb 和 As 有强相关性 (图 7f), 表明存在 $4\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{As}^{3+}$ 的耦合替换机制, 但也不排除 Pb 可以以亚微米级包裹体形式存在于闪锌矿中 (Hu et al., 2020), Pb 在闪锌矿中的赋存状态还需进一步研究。As 和 Ag 也存在较强的正相关性 (图 7g), 表明可能存在 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{As}^{3+} + \text{Ag}^+$ 的耦合机制。Sb 和 Ag、Cu 有着强烈的正相关性 (图 7h、7i), 表明可能存在 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+}$ 和 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Sb}^{3+}$ 的耦合替换机制。

5.2 黄铁矿中元素的分布和替换机制

本次分析的黄铁矿中的微量元素种类和闪锌矿中的相似, 但总体上含量偏低, 仅 Co、Ni、As、Tl 和 Pb 的含量高于闪锌矿中的。由图 6c、6d 可见, Mn、Co、Ni、As、Tl、Sb、Pb 的时间信号曲线较平缓, 表示

这些元素主要以固溶体形式进入黄铁矿晶格, 而 Cu、Pb 的信号曲线波动较大 (图 6c), 表明部分 Cu、Pb 主要以微米级包裹体形式进入黄铁矿晶体 (Wang et al., 2021)。

Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的性质相似, 表明 Mn 可以和黄铁矿中的 Fe 直接替换 ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$), Mn 的富集是胶状黄铁矿的典型特征 (Kelley et al., 2004)。Co 和 Ni 具有较强的相关性 (图 8a), 可以通过耦合机制替换黄铁矿中的 Fe ($2\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$), 但如图 8a 所示, 黄铁矿的 Co/Ni 值远小于 1, 表明 Co 和 Ni 是直接和黄铁矿中的 Fe 进行替换的 ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$) (Yang et al., 2022)。Co 和 Ni 的替换容易受到 f_{S_2} 和温度的影响 (Maslennikov et al., 2009), f_{S_2} 的增大和/或温度的降低, 都有利于 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$ 先进行, 而后进行 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ 的替换。

Pb 的离子半径比 Fe 大很多, 因此 Pb 很难与 Fe 直接进行替换 (George et al., 2016), 但建旺矿床黄铁矿平滑的 Pb 信号曲线 (图 6d) 表明, 部分 Pb 是以固溶体形式进入黄铁矿晶格中的, 说明可能存在少量的 Pb 与 Fe 的直接替换 ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Pb}^{2+}$), 但更多的情况是 Pb 以方铅矿微小包裹体的形式存在于

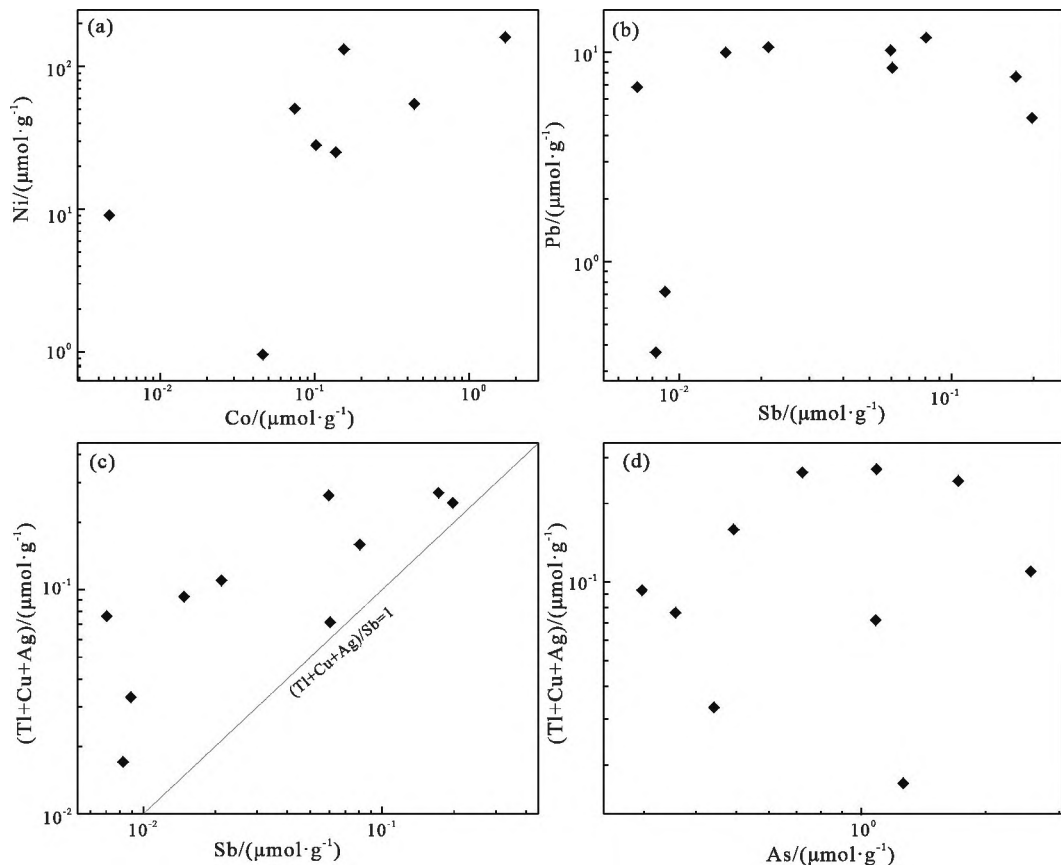


图 8 建旺铅锌矿床黄铁矿微量元素二元相关图

Fig. 8 Binary correlation plots of trace elements in pyrite from Jianwang Pb-Zn deposit

黄铁矿中。

Sb、As 和 (Tl+Cu+Ag) 具有较好的相关性(图 8c、8d), 表明可能存在 $(Tl^+ + Cu^+ + Ag^+) + (Sb^{3+}, As^{3+}) \leftrightarrow 2Fe^{2+}$ 的耦合替换机制 (Deditius et al., 2014)。但根据前人的研究, 黄铁矿在变形过程中 As 也可能取代黄铁矿中的 S (Deditius et al., 2014)。

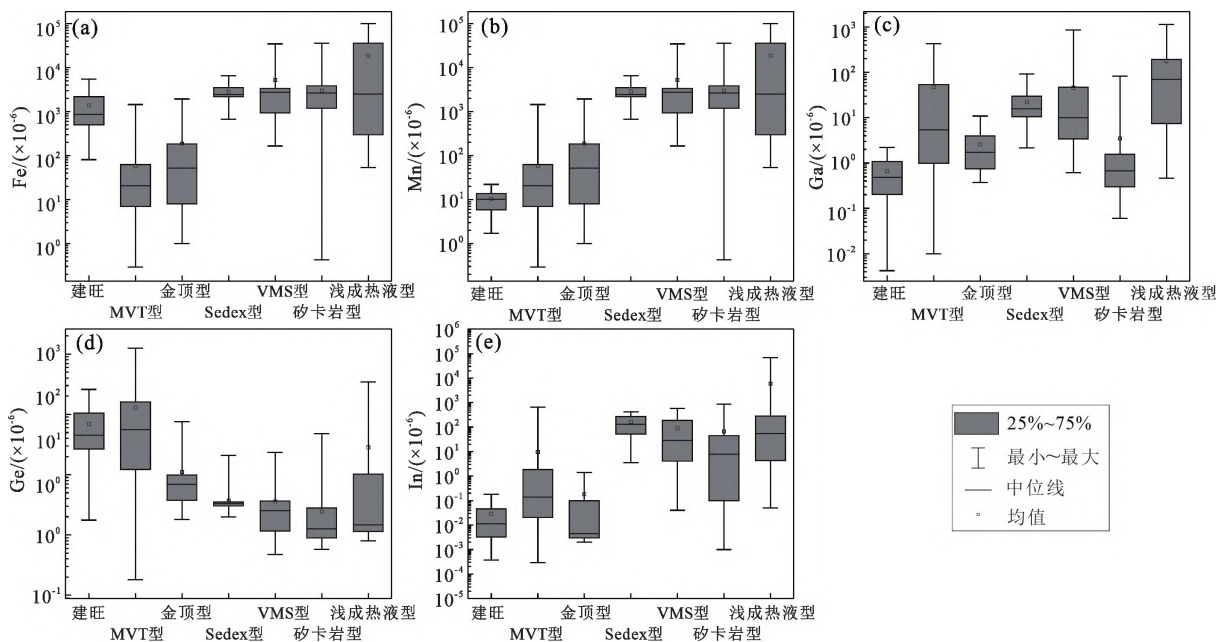
5.3 温度

温度、压力、 f_{O_2} 、pH 和流体组分等物理化学条件会使闪锌矿和黄铁矿中微量元素组分发生变化 (Maslennikov et al., 2009; 叶霖等, 2012; Deditius et al., 2014; Belissont et al., 2016; Rottier et al., 2016)。前人研究表明, 闪锌矿中的许多微量元素(如 Mn、Fe、Ga、Ge、In、Ag、Cd、Co、Cu) 都与温度密切相关 (Möller, 1987; Cook et al., 2009; Maslennikov et al., 2009; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016)。与中高温有关的闪锌矿一般富含 Fe、Co、In、Mn、Sn 和 Te, 且 In/Ge 值大(如南岭大宝山铅锌矿床闪锌矿 In/Ge 为 33~126, 均值为 69; 白牛厂铅锌矿床闪锌矿 In/Ge 为 1.2~84, 均值为 21), 而与低温相关的闪锌矿通常富含 Cd、Ga、Ge 和 Tl, 且 In/Ge 值小(如纳雍枝铅锌矿床闪锌矿 In/Ge 为 $1.1 \times 10^{-5} \sim 3.5 \times 10^{-2}$, 均值为 3.6×10^{-3} ; 牛角塘铅锌矿床闪锌矿 In/Ge 为 $7.8 \times 10^{-6} \sim 2.9 \times 10^{-2}$, 均值为 3.2×10^{-3}) (Cook et al., 2009; Pfaff et al., 2011; Ye et al., 2011; Hu et

al., 2021; Wei et al., 2021a, 2021b; Yang et al., 2022)。建旺铅锌矿床中闪锌矿的 Fe、Co、In、Mn、Sn 含量较低, Cd、Ga、Ge 和 Tl 含量较高, 且 In/Ge 值小 ($2.0 \times 10^{-6} \sim 3.60 \times 10^{-3}$, 均值为 8.73×10^{-4}), 表明建旺闪锌矿是在低温条件下形成的。

此外, Frenzel 等 (2016) 认为, 闪锌矿中虽然含有多种微量元素, 但和成矿温度最密切的只有 Mn、Fe、Ga、Ge 和 In, 而 Ag、Cd、Co 和 Cu 等与温度的关系不大。将建旺闪锌矿中的 Mn、Fe、Ga、Ge 和 In 的含量与典型矿床对比(图 9) 发现, 建旺闪锌矿的 Mn、Ga 和 In 含量远低于高温矿床中这些元素的含量, 而与低温的 MVT 型和金顶型矿床中这类元素含量相近, 同时 Ge 含量远高于高温成因闪锌矿中 Ge 的含量, 而与低温的 MVT 型矿床中闪锌矿的 Ge 含量相近, 表明建旺闪锌矿是在低温条件下形成的。大量研究表明, 根据微量元素组成推断出来的成矿温度, 是与流体包裹体测量的温度一致的 (Frenzel et al., 2016; Zhuang et al., 2019; Hu et al., 2021; Liu et al., 2022), 因此根据 Frenzel 等 (2016) 提出的闪锌矿地质温度计, 计算出建旺铅锌矿床中闪锌矿形成的温度为 89~191 °C (平均 124 °C), 为低温环境。

黄铁矿中的一些微量元素也可以反映成矿时的温度变化, 一些温度敏感元素如 As、Zn、Sb 和 Pb 等主要富集在低温条件下形成的黄铁矿中 (Maslen-



数据来源: Cook 等 (2009); Pfaff 等 (2011); Ye 等 (2011); Hu 等 (2021); Wei 等 (2021b, 2021c); Yang 等 (2022)

图 9 建旺闪锌矿床微量元素与不同类型矿床闪锌矿微量元素对比图

Fig. 9 Comparison of plots of temperatures versus sensitive element contents of sphalerites in the Jianwang Pb-Zn deposit and different types of deposits

nikov et al., 2009)。建旺矿床黄铁矿中的 As、Zn、Sb 和 Pb 的含量是最高的,表明是在低温条件下形成的。此外,当黄铁矿的 $Co/Ni < 1$ 时,表明黄铁矿在低温条件下形成,当 $Co/Ni > 1$ 时,表明黄铁矿在高温条件下形成 (Loftus-Hills and Solomon, 1967; Bralía et al., 1979; Cook, 1996; Maslennikov et al., 2009; Maghfouri et al., 2018)。建旺矿床黄铁矿的 Co/Ni 值 (0.0005~0.0479) 远小于 1,也表明黄铁矿是在低温条件下形成的。

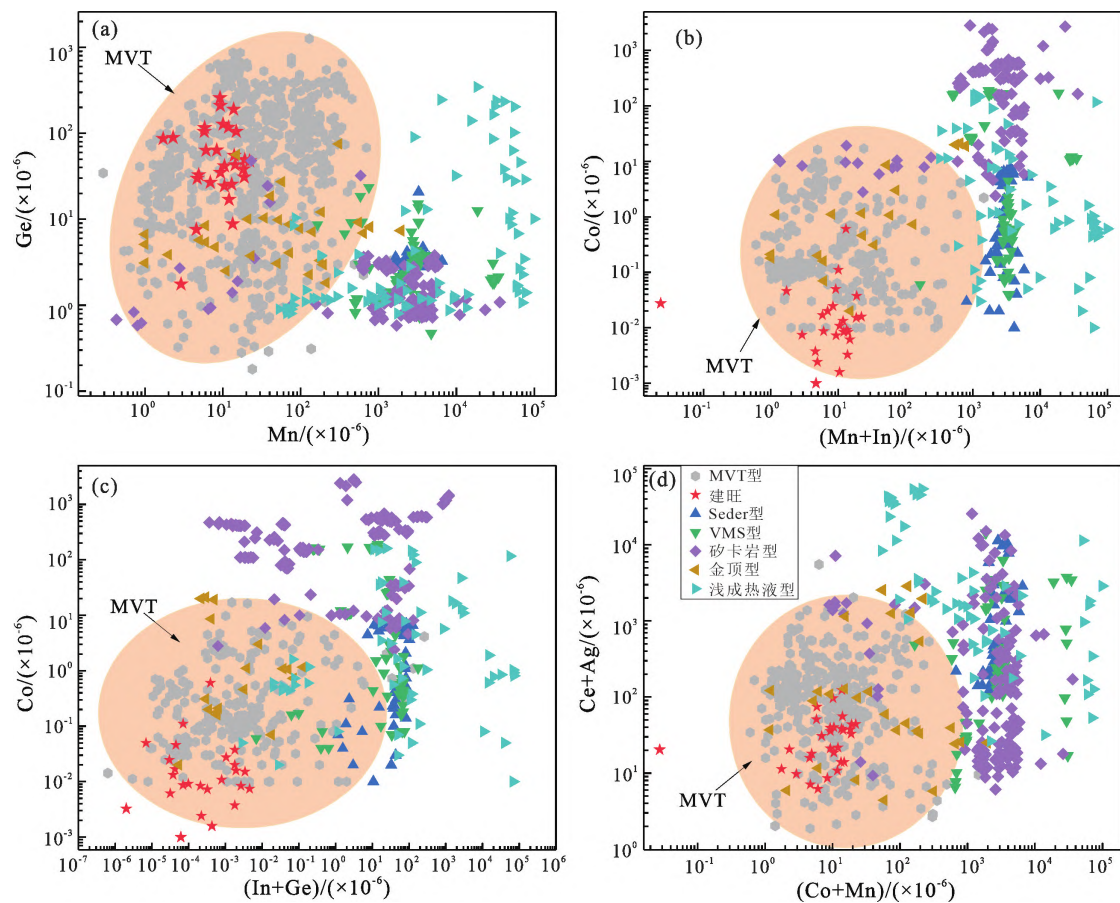
5.4 对矿床成因的指示

建旺铅锌矿床受地理位置和其他一些客观因素的影响,研究程度较低,大量研究都只停留在局部的一般地质特征描述上,而缺少对成矿流体特征和矿床成因的深入研究。

近年来的大量研究表明,硫化物中微量元素的组变化(如 Mn、Fe、Co、Ni、Ga、Ge、In、Cu)可以有效地区分矿床的成因类型 (Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Frenzel et al., 2016; George et al., 2016;

Yuan et al., 2018; Zhuang et al., 2019; Xiao and Li, 2019; Li et al., 2020; Sun et al., 2020; Hu et al., 2021; Wang et al., 2021; Wei et al., 2021a, 2021b, 2021c; Zhao et al., 2021; Liu et al., 2022; Yang et al., 2022)。比如, Cook 等 (2009) 利用一些二元图,有效的区分了矽卡岩型、碳酸盐岩交代型、浅成低温热液型和 VMS 型铅锌矿; Ye 等 (2011) 在 Cook 等 (2009) 的基础上利用闪锌矿微量元素二元图区分了矽卡岩型、块状硫化物型、MVT 型和金顶型铅锌矿; Liu 等 (2022) 利用闪锌矿的 Mn-Cd-Ge 三元图有效的区分了矽卡岩型、岩浆热液型、SEDEX 型和 MVT 型铅锌矿; Yang 等 (2022) 对闪锌矿中的 Fe、Mn、Ga、Ge、Cd、Sn、In 进行了 PCA 分析,区分出了 MVT 型、矽卡岩型、SEDEX 型、VMS 型和浅成低温热液型铅锌矿。

本文在对建旺铅锌矿床闪锌矿微量元素研究的基础上,采取了一些二元图(图 10)与前人对不同类型矿床研究的大量数据进行了对比 (Cook et al.,



数据来源: Cook 等 (2009); Ye 等 (2011); Pfaff 等 (2011); Hu 等 (2021); Wei 等 (2021b, 2021c); Yang 等 (2022)

图 10 不同类型铅锌床闪锌矿 Mn-Ge (a)、(Mn+In)-Co (b)、(In+Ge)-Co (c) 和 (Co+Mn)-(Cu+Ag) (d) 关系图

Fig. 10 Binary correlation plots of Mn vs. Ge (a), (In+Mn) vs. Co (b), (In+Ge) vs. Co (c), (Co+Mn) vs. (Cu+Ag) (d) of sphalerites in different types of Pb-Zn deposits

2009; Ye et al., 2011; Pfaff et al., 2011; Hu et al., 2021; Wei et al., 2021a, 2021b, 2021c; Yang et al., 2022), 结果发现这些二元图可以有效地区分不同类型的矿床, 建旺铅锌矿的数据基本投影在典型MVT型铅锌矿床数据范围内, 指示建旺铅锌矿床应为MVT型铅锌矿。

黄铁矿的Co/Ni值也可以用来区分不同类型矿床(Large et al., 2009; Reich et al., 2013; Hou et al., 2016; Wei et al., 2020; Wang et al., 2021)。通常沉积型黄铁矿(MVT型或SEDEX型)的Co/Ni<1, 高温热液和块状硫化物等与岩浆活动有关的黄铁矿Co/Ni>1。建旺黄铁矿的Co/Ni为0.0005~0.0479, 应属于沉积型黄铁矿, 且根据前文中所述, 建旺黄铁矿是在低温条件下形成的, 因此判断黄铁矿为MVT型成因。

此外, 系统的野外地质考察结果显示建旺矿床有如下主要地质特征: ①建旺矿床为后生矿床, 与岩浆活动没有联系; ②矿体主要赋存在灰岩中, 其次为白云岩; ③金属矿物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿, 脉石矿物主要为白云石、方解石; ④矿床位于造山带前陆盆地的碳酸盐岩台地中; ⑤矿体宏观上是层控的, 局部主要为层状; ⑥矿化面积大, 该地区内出现了多个规模不同的矿床或矿点; ⑦成矿流体平均温度为89~191℃(平均124℃); ⑧主要控矿因素为断层和断裂、溶解崩塌角砾岩和岩性转换界面; ⑨硫化物主要以交代碳酸盐岩为主, 其次是开放空间充填; ⑩围岩蚀变主要为白云石化和方解石化。根据这些野外地质特征并综合以上研究结果, 本文认为建旺矿床应为MVT型铅锌矿床。

6 结论

(1) 建旺铅锌矿床闪锌矿富含Fe、Ge、Ag、Cd、Pb, 而贫Co、Ni、Cu、Ga、In、Sn、Sb; 黄铁矿富含Ni、Cu、Zn、As、Pb, 而贫Mn、Co、Ga、Cd、Sn、Sb、Tl。

(2) 建旺闪锌矿床中Mn、Fe、Cd直接进入闪锌矿晶格与Zn进行替换, 而Ge、Sb、Ag、As、Cu主要通过耦合的形式与闪锌矿晶格中的Zn替换, 主要的替换机制包括 $Ge^{4+} + M^{2+} \leftrightarrow 3(Zn, Cd)^{2+}$ 或 $Ge^{2+} + M^{2+} \leftrightarrow 2(Zn, Cd)^{2+}$ (M为Pb或Mn), $2Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^+ + Sb^{3+}$ 和 $2Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^+ + Sb^{3+}$ 。黄铁矿中 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 直接替换, 而As、Tl、Sb等以耦合的形式与Fe进行替换, 主要的替换机制为 $(Tl^+ + Cu^+ + Ag^+) + (Sb^{3+}, As^{3+}) \leftrightarrow 2Fe^{2+}$ 。但也可能存在 Pb^{3+} 直接进入变形黄铁矿破损晶格中, 以及As和变形黄铁矿晶格中S的替换。

(3) 建旺闪锌矿的微量元素组成表明矿化是在低温条件下进行的, 形成温度为89~191℃, 平均124℃。黄铁矿的微量元素组成及Co/Ni值同样表明矿化是在低温条件下进行的。

(4) 结合闪锌矿和黄铁矿的微量元素组成以及矿床地质特征和成矿流体特征, 本文认为建旺铅锌矿床为MVT型铅锌矿。

致谢: 感谢孙华山副教授和朱传威副教授对文章的指导; 感谢武汉上谱分析技术有限公司刘铮老师对实验的指导。

参考文献 (References):

- Bauer M E, Burisch M, Ostendorf J, Krause J, Frenzel M, Seifert T, Gutzmer J. 2019. Trace element geochemistry of sphalerite in contrasting hydrothermal fluid systems of the Freiberg district, Germany: Insights from LA-ICP-MS analysis, near-infrared light microthermometry of sphalerite-hosted fluid inclusions, and sulfur isotope geochemistry. *Mineralium Deposita*, 54(2): 237-262
- 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
- Belissant R, Muñoz M, Boiron M C, Luais B, Mathon O. 2016. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 298-314
- Bonnet J, Mosser-Ruck R, Caumon M C, Rouer O, Andre-Mayer A S, Cauzid J, Peiffert C. 2016. Trace element distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) IN sphalerite from the Tennessee Mvt deposits, USA, by combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy, and crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54(5): 1261-1284
- 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(5): 79
- Bralia A, Sabatini G, Troja F. 1979. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems: Evidences from southern Tuscany pyritic deposits. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353-374
- Cook N J. 1996. Mineralogy of the sulphide deposits at Sulitjelma, northern Norway. *Ore Geology Reviews*, 11(5): 303-338
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyush-evsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Chryssoulis S L, Walshe J, Ewing R C. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmo-*

- chimica Acta, 140: 644-670
- Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — a meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76: 52-78
- Gagnevin D, Menuge J F, Kronz A, Barrie C, Boyce A J. 2014. Minor elements in layered sphalerite as a record of fluid origin, mixing, and crystallization in the Navan Zn-Pb ore deposit, Ireland. *Economic Geology*, 109(6): 1513-1528
- George L L, Cook N J, Ciobanu C L. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews*, 77: 97-116
- Hou L, Peng H J, Ding J, Zhang J R, Zhu S B, Wu S Y, Wu Y, Ouyang H G. 2016. Textures and in situ chemical and isotopic analyses of pyrite, Huijiabao trend, Youjiang Basin, China: Implications for paragenesis and source of sulfur. *Economic Geology*, 111(2): 331-353
- Hu Y, Ye L, Wei C, Li Z L, Huang Z L, Wang H Y. 2020. Trace elements in sphalerite from the Dadongla Zn-Pb deposit, western Hunan-eastern Guizhou Zn-Pb metallogenic belt, South China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 94(6): 2152-2164
- 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
- Hu Z C, Zhang W, Liu Y S, Gao S, Li M, Zong K Q, Chen H H, Hu S H. 2015. "Wave" signal-smoothing and mercury-removing device for laser ablation quadrupole and multiple collector ICPMS analysis: Application to lead isotope analysis. *Analytical Chemistry*, 87(2): 1152-1157
- Johan Z. 1988. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with copper. *Mineralogy and Petrology*, 39(3-4): 211-229
- Kelley K D, Leach D L, Johnson C A, Clark J L, Fayek M, Slack J F, Anderson V M, Ayuso R A, Ridley W I. 2004. Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: Implications for ore formation. *Economic Geology*, 99(7): 1509-1532
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B, Foster J. 2009. 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. *Economic Geology*, 104(5): 635-668
- Li D F, Chen H Y, Sun X M, Fu Y, Liu Q F, Xia X P, Yang Q. 2019. Coupled trace element and SIMS sulfur isotope geochemistry of sedimentary pyrite: Implications on pyrite growth of Caixiashan Pb-Zn deposit. *Geoscience Frontiers*, 10(6): 2177-2188
- Li Z L, Ye L, Hu Y S, Wei C, Huang Z L, Yang Y L, Danyushevsky L. 2020. Trace elements in sulfides from the Maozu Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for trace-element incorporation mechanisms and ore genesis. *American Mineralogist*, 105(11): 1734-1751
- Liu S, Zhang Y, Ai G L, Xue X L, Li H B, Shah S A, Wang N H, Chen X. 2022. LA-ICP-MS trace element geochemistry of sphalerite: Metallogenic constraints on the Qingshuitang Pb-Zn deposit in the Qinhang ore belt, South China. *Ore Geology Reviews*, 141: 104659
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, Günther D, Xu J, Gao C G, Chen H H. 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34-43
- Lockington J A, Cook N J, Ciobanu C L. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 873-890
- Loftus-Hills G, Solomon M. 1967. Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineralium Deposita*, 2(3): 228-242
- 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*, 57(8): 1343-1365
- Maghfouri S, Rastad E, Lentz D R, Mousivand F, Choulet F. 2018. Mineralogy, microchemistry and fluid inclusion studies of the Besshi-type Nuhdeh Cu-Zn VMS deposit, Iran. *Geochemistry*, 78(1): 40-57
- Maslennikov V V, Maslennikova S P, Large R R, Danyushevsky L V. 2009. Study of trace element zonation in vent chimneys from the Silurian Yaman-Kasy volcanic-hosted massive sulfide deposit (Southern Urals, Russia) using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS). *Economic Geology*, 104(8): 1111-1141
- Möller P. 1987. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures. *Chemical Geology*, 61(1-4): 153-159
- Pfaff K, Koenig A, Wenzel T, Ridley I, Hildebrandt L H, Leach D L, Markl G. 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chemical Geology*, 286(3-4): 118-134
- Reich M, Deditius A, Chryssoulis S, Li J W, Ma C Q, Parada M A, Barra F, Mittermayr F. 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 42-62
- Rottier B, Kouzmanov K, Wälle M, Bendežú R, Fontboté L. 2016. Sulfide replacement processes revealed by textural and LA-ICP-MS trace element analyses: Example from the early mineralization stages at Cerro de Pasco, Peru. *Economic Geology*, 111(6): 1347-1367
- Sun X J, Ni P, Yang Y L, Chi Z, Jing S. 2020. Constraints on the genesis of the Qixiashan Pb-Zn deposit, Nanjing: Evidence from sulfide trace element geochemistry. *Journal of Earth Science*, 31(2): 287-297
- Wang K X, Zhai D G, Liu J J, Wu H. 2021. LA-ICP-MS trace element analysis of pyrite from the Dafang gold deposit, South China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 139: 104507

- Wei C, Huang Z L, Ye L, Hu Y S, Santosh M, Wu T, He L L, Zhang J W, He Z W, Xiang Z Z, Chen D, Zhu C W, Jin Z G. 2021a. Genesis of carbonate-hosted Zn-Pb deposits in the Late Indosinian thrust and fold systems: An example of the newly discovered giant Zhugongtang deposit, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 220: 104914
- Wei C, Ye L, Hu Y S, Huang Z L, Danyushevsky L, Wang H Y. 2021b. 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
- Wei C, Ye L, Huang Z L, Hu Y, Wang H Y. 2021c. *In situ* trace elements and S isotope systematics for growth zoning in sphalerite from MVT deposits: A case study of Nayongzhi, South China. *Mineralogical Magazine*, 85(3): 364-378
- Wei D T, Xia Y, Gregory D D, Steadman J A, Tan Q P, Xie Z J, Liu X J. 2020. Multistage pyrites in the Nibao disseminated gold deposit, southwestern Guizhou Province, China: Insights into the origin of Au from textures, *in situ* trace elements, and sulfur isotope analyses. *Ore Geology Reviews*, 122: 103446
- Xiao C H, Li G J. 2019. Geological, sulfur isotopic, and mineral trace element constraints on the genesis of the Xiyi Pb-Zn deposit, Baoshan Block, SW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 186: 104056
- Yang Q, Zhang X J, Ulrich T, Zhang J, Wang J. 2022. Trace element compositions of sulfides from Pb-Zn deposits in the northeast Yunnan and northwest Guizhou Provinces, SW China: Insights from LA-ICP-MS analyses of sphalerite and pyrite. *Ore Geology Reviews*, 141: 104639
- 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(4): 188-217
- 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 Geochemical Exploration*, 186: 187-201
- Zhang W D, You H T, Li B, Zhao K D, Chen X D, Zhu L. 2022. Ore-forming processes of the Qixiashan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, South China: Constraints from sulfide trace elements and sulfur isotopes. *Ore Geology Reviews*, 143: 104786
- Zhao Z X, Wei J H, Liang S N, Gao T. 2021. Sulfide remobilization and trace element redistribution during metamorphism and deformation at the Xitianshan Pb-Zn deposit, NW China. *Ore Geology Reviews*, 136: 104170
- Zhou C, Yang Z, Sun H S, Koua K A D, Lyu C. 2022. LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Beishan Pb-Zn ore district, South China: Implications for ore genesis. *Ore Geology Reviews*, 150: 105128
- 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
- Zong K Q, Klemd R, Yuan Y, He Z Y, Guo J L, Shi X L, Liu Y S, Hu Z C, Zhang Z M. 2017. The assembly of Rodinia: The correlation of early Neoproterozoic (ca. 900 Ma) high-grade metamorphism and continental arc formation in the southern Beishan Orogen, southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB). *Precambrian Research*, 290: 32-48
- 董海雨. 2019. 广西北山铅锌矿床的成矿构造类型与成因探讨. 硕士学位论文. 桂林: 桂林理工大学
- 董海雨, 汪劲草, 余何, 汤静如, 李细光. 2019. 广西北山铅锌矿 S、Pb 同位素特征及地质意义. *矿产勘查*, 10(3): 555-566
- 龙永锋, 杨富强, 石科, 王新宇, 黄同兴, 杨振. 广西北山铅锌矿田成矿规律及找矿方向. *矿产与地质*. 2020, 34(04): 647-654
- 李永玲. 2014. 广西北山 MVT 型铅锌矿床地质与地球化学特征研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学
- 欧正, 吴财芳, 卢韬, 莫绍文. 2009. 广西环江上朝铅锌矿床地质特征研究. *地质学刊*, 33(3): 315-319
- 谭新华, 陈宣忠, 罗军. 1997. 广西环江县建旺铅锌矿床普查地质报告. 柳州: 广西壮族自治区第七地质队
- 谢世业, 陈大经, 辛厚勤, 刘川宁. 2004. 广西环江县北山地区喷流沉积铅锌矿资源潜力及找矿方向. *矿产与地质*, 18(3): 217-219
- 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 刘铁庚, 彭绍松. 2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成. *岩石学报*, 28(5): 1362-1372
- 曾允孚, 刘文均, 张锦泉. 1986. 南岭泥盆系层控矿床特征及控矿条件. *成都地质学院学报*, (3): 3-11
- 甄世民. 2013. 南岭地区泥盆系密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床成矿特征研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)

(本文责任编辑: 龚超颖, 胡宇思; 英文审校: 张兴春)