

# 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICPMS 微量元素地球化学对江西冷水坑银铅锌矿田的成因制约

冷成彪<sup>1,2)</sup>, 齐有强<sup>2)</sup>

1) 中国地质科学院地质研究所, 北京, 100037;

2) 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

**内容提要:**冷水坑银铅锌矿田位于江西省贵溪市,是我国重要的银铅锌矿集区。矿田中产有两类特征迥异的矿体,一类为赋存于花岗斑岩体内的细脉浸染状一大脉状矿体,另一类为产于火山碎屑岩夹层中的块状硫化物矿体。然而,目前关于两类矿体的成因及联系还存在争议。本文采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪对两类矿体中的闪锌矿和方铅矿进行了微区原位成分的测试,试图根据它们的微量元素特征约束矿床的成因问题。分析结果表明,产于细脉浸染状一大脉状矿体中的闪锌矿具有相对较高的 Fe、Mn、Pb、Ag、Cu、Sb、Sn 和 Tl 含量,而产于层控块状硫化物矿体中的闪锌矿具有相对略高的 Cd 含量。两类矿体中方铅矿的微量元素也存在一定差别,前者具有相对较高的 Ag、Sb、Sn 和 Au 含量,而后者具有相对较高的 Cd、Bi、Se 和 Tl。通过与国内外不同成因类型铅锌矿床的综合对比,我们发现冷水坑矿田的闪锌矿具有较低的 Zn/Cd 比(66~131)、Cd/Fe 比(0.06~0.31)和 Co 含量(多数 $<10 \times 10^{-6}$ ),以及相对较高的 Sn 含量(多数 $>1 \times 10^{-6}$ ),这些特征与火山成因块状硫化物矿床中闪锌矿的特征十分类似,表明它们可能具有类似成因。此外,我们的研究表明冷水坑矿田闪锌矿中 Fe、Cd、Ag、Sb 和 Tl 等元素主要以类质同象的形式存在,而 Cu、Pb 和 Sn 等元素主要以显微包裹体的形式存在。方铅矿中的 Ag、Sb、Cd、Sn 和 Tl 等元素以类质同象的形式存在,而 Mn、Bi 和 Se 等元素可能以显微包裹体的形式存在。此外,基于闪锌矿一方铅矿共生矿物对的 Cd 分配系数温度计,获得层控块状硫化物矿体的形成温度为 238~246℃,而细脉浸染状一大脉状矿体的形成温度略低,为 209~224℃,前者闪锌矿中相对较低的 Fe 和 Mn 含量,可能由氧逸度的影响造成。综上所述,我们认为冷水坑矿田两类矿体具有相同的成因机制,成矿流体和成矿物质都主要来自深部岩浆热液,温度、围岩性质及氧逸度是控制两类矿床金属硫化物微量元素差别的重要因素。

**关键词:**银铅锌矿床;闪锌矿;方铅矿;LA-ICPMS;矿床成因;江西冷水坑

冷水坑银铅锌矿田位于我国江西省贵溪市境内,最早由江西省地质勘查开发局九一二地质大队于二十世纪六、七十年代根据群众报矿线索及县志记载资料勘查发现。经过近 50 年的不断工作,尤其是最近二十年随着隐伏层状银铅锌富矿体的陆续发现,冷水坑矿田已成为我国十分重要的银(铅—锌)矿产集中区之一(Ding Jianghua et al., 2016; Liu Yi et al., 2016),并产有我国乃至亚洲最大的隐伏单银矿体。目前,冷水坑矿田已探明银金属储量 9800 t,铅锌 385 Mt,伴生金 10.8 t、铁锰 388.5 Mt(Wang Changming et al., 2011),具有极高的经济价值。

冷水坑矿田显示独特的成矿作用,既有赋存于花岗斑岩体内的细脉浸染状一大脉状矿体(前人称之为斑岩型矿床, Meng Xiangjin et al., 2007),又有产于火山(碎屑)岩—沉积岩夹层中的块状硫化物矿体(亦称为火山沉积—热液改造型、层控叠加型、层控叠生型或层状改造型矿床; Zhou Jianxiang, 2009; Wang Changming et al., 2011; Sun Jiandong, 2014)。其中,前者以银路岭、鲍家和银珠山 3 个矿床为代表;后者以下鲍、银坑、营林和小源 4 个典型矿床为代表(图 1)。冷水坑特殊的成矿特征,吸引了国内众多地质工作者的高度关注,尤其针对产自花岗斑岩内银铅锌矿床,出版了大量的文

注:本文为国家重点基础研究发展计划项目(2012CB416705)、国家重点研发计划项目(2016YFC0600405)和澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心科研基金项目(CODES-P2A3)资助的成果。

收稿日期:2016-07-03;改回日期:2016-10-14;责任编辑:黄敏。

通讯作者简介:冷成彪,博士,副研究员,矿床地质与地球化学专业。Email: lengchengbiao@vip.gyig.ac.cn。齐有强,博士,副研究员,岩石与矿床地球化学专业。Email: qiyouqiang@vip.gyig.ac.cn。通讯地址:550081,贵州省贵阳市观山湖区林城西路 99 号。

献和专著资料(如 Meng Xiangjin et al., 2007)。然而,对于块状硫化物矿体的研究相对薄弱(Wang Changming et al., 2011; Huang Shuibao et al., 2012),对其成矿作用的认识依然存在争议,归纳起来主要观点有三种:内陆湖盆相火山沉积喷流成矿(陆相 VMS 型)、火山沉积—岩浆叠加改造成矿(Meng Xiangjin et al., 2012)和火山期后热液充填(交代)成矿。

闪锌矿和方铅矿作为铅锌(银)矿床中的最主要金属矿物,它们(尤其是闪锌矿)的微量元素组成蕴含着丰富的成矿作用信息。上世纪三、四十年代,国外学者就注意到不同类型铅锌矿床中闪锌矿的微量元素特征不同(如 Stoiber, 1940)。随后众多学者试图通过总结闪锌矿的微量元素特征来划分矿床成因类型(如 Song Xuexin, 1982; Liu Yingjun et al., 1984; Zhang Qian, 1987; Han Zhaoxin, 1994; Huston et al., 1995; Beaudoin, 2000; Tu Guangzhi et al., 2003; Gottesmann et al., 2007; Ishihara et al., 2007),但由于分析测试精度相对较低和所选微量元素指标不同等,导致这方面的研究实用性不强(Ye Lin et al., 2012)。近年来,随着激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)的快速发展以及相应硫化物标样的开发(Danyushevsky et al., 2011),硫化物原位微量元素的精确测试成为可能,一些学者开始采用这种方法,研究不同类型矿床中闪锌矿的微量元素特征,并取得了很好成效,为正确认识微量元素在不同类型闪锌矿中的分布特征开辟了新途径(如 Cook et al., 2009; Ye Lin et al., 2011, 2012; Hu Peng et al., 2014; Lockington et al., 2014)。

基于此,本文在详细野外地质工作的基础上,分别对冷水坑矿田中的块状硫化物矿体(下鲍)和斑岩型矿体(银路岭、银珠山)进行了细致的矿相学研究,并利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱对矿石中的闪锌矿和方铅矿进行了原位微量元素组成的分析测试,试图根据二者的微量元素特征进一步约束冷水坑矿田的成因类型以及两类矿体之间的内在联系,此外还将根据闪锌矿—方铅矿共生矿物对的微量元素组成计算相应的分配系数,并进而约束成矿的温度及其他影响因素。

## 1 地质背景

冷水坑银铅锌矿田位于扬子地块与华夏地块拼接带南侧,即赣杭构造带南翼。矿田在区域上受华

南褶皱系赣中南褶皱上的鹰潭—安远深大断裂及鹰潭—瑞昌断裂控制。出露的基底主要为上震旦统老虎塘组变质岩,其原岩可能为一套泥砂质夹火山碎屑物的复理石建造。盖层主要为晚侏罗世的打鼓顶组和鹅湖岭组。其中,打鼓顶组岩性为晶屑凝灰岩夹铁锰碳酸盐层、安山岩、角砾安山岩、凝灰质粉砂岩和沉凝灰岩。鹅湖岭组岩性为晶屑凝灰岩、熔结凝灰岩并夹铁锰碳酸盐层、凝灰质粉砂岩及流纹岩。打鼓顶组下段和鹅湖岭组下段的流纹质晶屑凝灰岩分别为层状银铅锌矿体的主要赋矿围岩。

矿田岩浆活动主要发育在加里东期和燕山中晚期,尤以燕山中期最为强烈。加里东期岩浆岩主要为混合花岗岩、花岗伟晶岩等。燕山中期主要为浅成—超浅成侵入的花岗斑岩,与成矿关系密切,属高钾钙碱性系列的 S 型花岗岩,形成于晚中侏罗世(162~150 Ma; Zuo Liyan et al., 2008, 2010; Yu Minggang et al., 2015),与打鼓顶组和鹅湖岭组火山岩具有同时同源性的特征(Meng Xiangjin et al., 2007)。燕山晚期则主要形成石英正长斑岩,流纹斑岩和钾长花岗斑岩。石英正长斑岩出露于矿区北东、南东部,距离矿体较远,与成矿无关。流纹斑岩和钾长花岗斑岩岩体规模较小,主要呈岩脉、岩墙、岩瘤或岩盆产出,且常切割早期岩脉或矿体,如出露于矿区西南部的流纹斑岩,属成矿期后侵人体,对矿体有一定破坏作用。

矿田构造以断裂构造为主,其次为变质基底和火山岩地层构成的简单褶皱构造。主要断裂为 NE、NW 向两组,在矿田深部火山岩中还见有层间断裂构造。矿田 SE 侧的  $F_1$  断裂和矿田中部的  $F_2$  断裂是矿田内的两条主要断裂构造(图 1, 2)。 $F_1$  是区域性湖石断裂的一部分,走向 NE,倾向 NW,倾角  $50^\circ\sim 75^\circ$ 。 $F_1$  的形成早于晚侏罗世火山喷发,总体为逆断层,具有先压后扭再张、以压(扭)为主的活动特征(Liu Xun et al., 1991),且控制了区域火盆盆地的边界,是冷水坑矿田重要的导岩、导矿构造。 $F_2$  断裂为区域性推覆构造,上盘震旦系地层被推覆至上侏罗统火山岩之上(图 2),表明其晚于晚侏罗世鹅湖岭组火山岩喷发后有活动。此外,还能见到同时代的花岗斑岩( $156\pm 3$  Ma, Di Yongjun et al., 2013)和流纹斑岩沿  $F_2$  断裂带贯入,由于银铅锌矿体的产状也受到  $F_2$  断裂的控制,因此,推测  $F_2$  断裂是冷水坑矿田重要的控岩控矿构造。

## 2 矿床地质特征简介

冷水坑矿田按照赋矿围岩性质、矿化特点与成

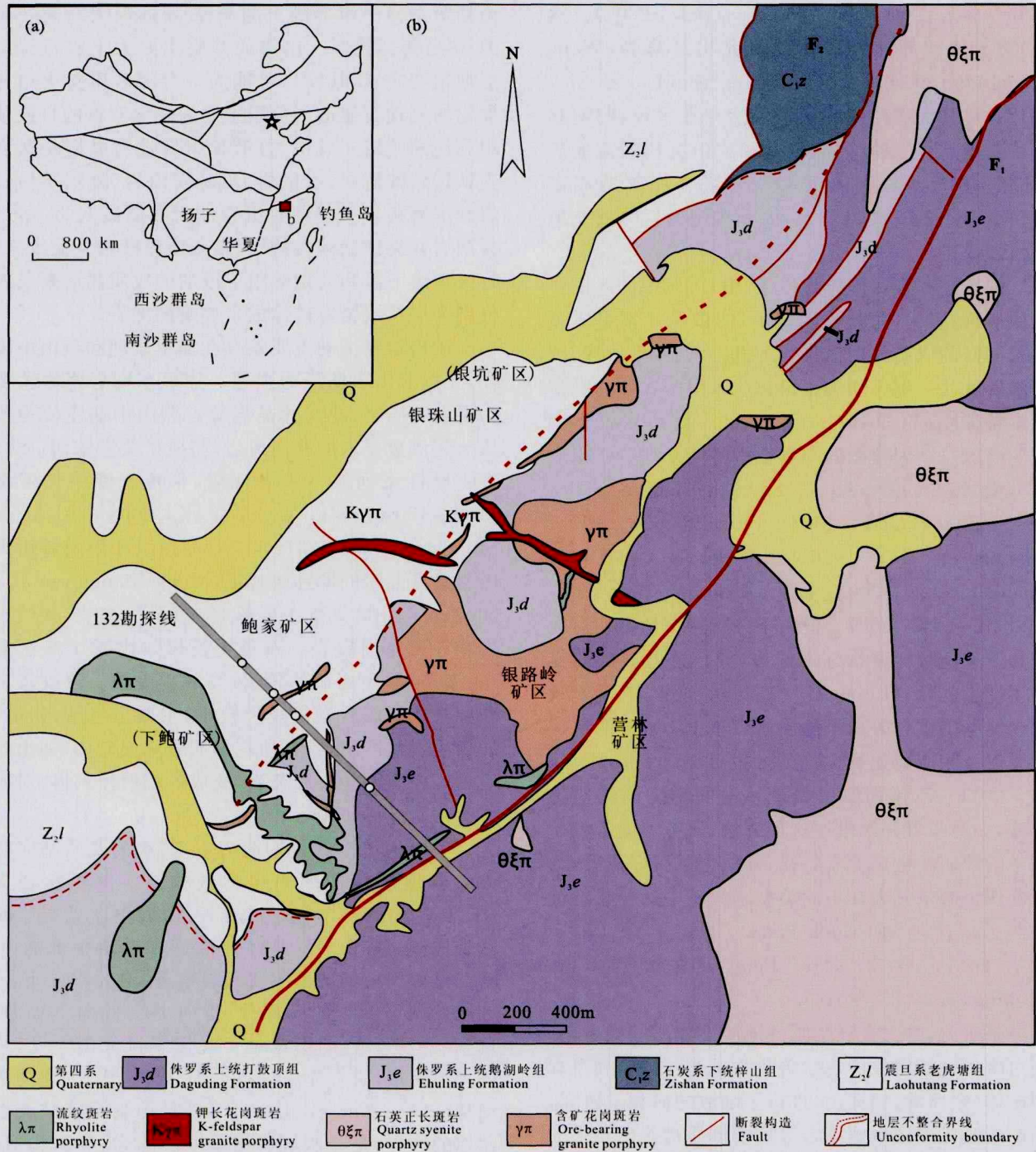


图1 江西冷水坑矿田区域地质图(底图修改自 Wang Changming et al., 2011)

Fig. 1 Geological sketch map of Jiangxi Lengshuikeng Orefield(modified after Wang Changming et al., 2011)

矿作用的不同,可以明显分为两类矿体,一类是以花岗斑岩为赋矿围岩的细脉浸染状一大脉状硫化物矿体,另一类是以晶屑凝灰岩为围岩的层控块状硫化物矿体。两类矿体的主要矿化特征详见 Meng Xiangjin et al. (2007)、Wang Changming et al. (2011) 和 Qi Youqiang et al. (2015)。

细脉浸染状一大脉状矿体主要分布在银路岭、

鲍家、银珠山 3 个矿区。容矿岩石以花岗斑岩为主,次为火山岩。工业矿体以隐伏矿为主,部分矿化体已出露地表。矿体主要产于银路岭一带的花岗斑岩体主体带至前缘带的内带及接触带,部分产于岩体近根部带及外带火山岩中,产状与花岗斑岩产状一致,走向 NE,倾向 NW,倾角 10°~50°。矿体平均厚度 1.93 ~51.73 m,呈透镜状、不规则似层状产出,



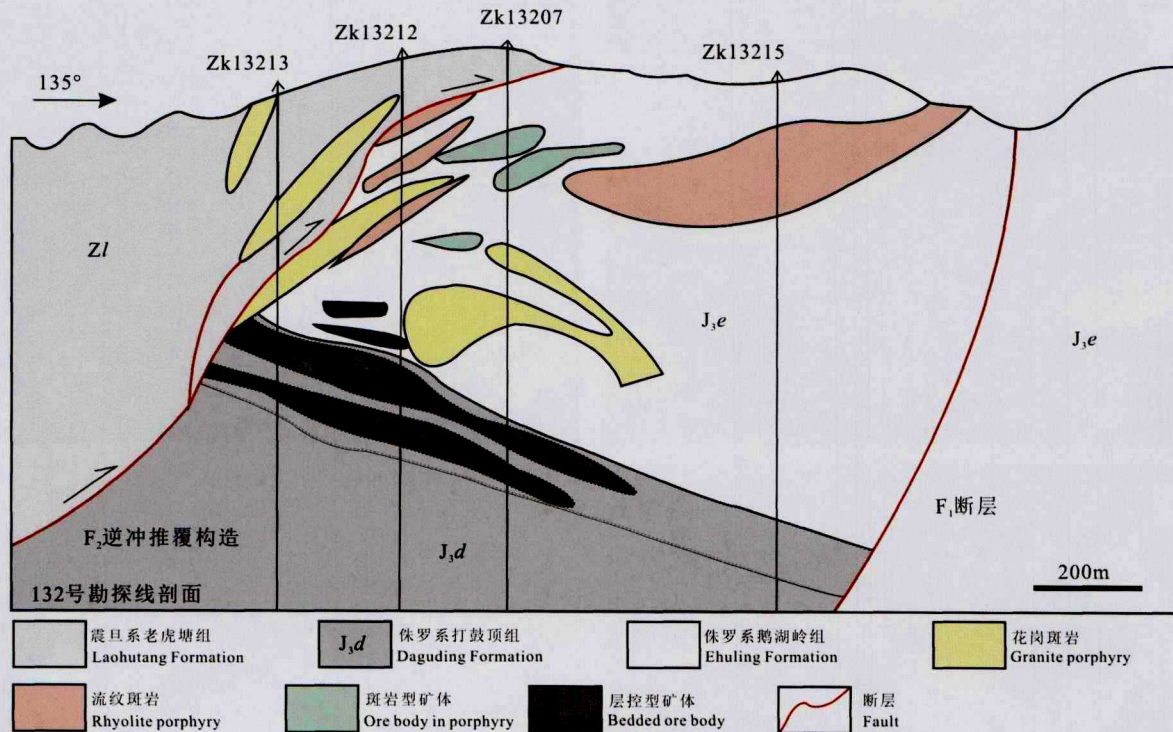


图 2 江西冷水坑矿田 132 号勘探线剖面(据江西省地质矿产勘查开发局 912 地质队, 1997<sup>①</sup>修改)

Fig. 2 No. 132 cross sections of Jiangxi Lengshuikeng Ag-Pb-Zn Orefield (modified after No. 912 Geological Team of Geology and Mineral Resources Exploration Development Bureau of Jiangxi Province, 1997<sup>①</sup>)

其间大致平行排列。矿体形态由中部向南西、北东两侧,厚度逐渐变薄,规模逐渐变小,空间上呈叠层状产出,矿体局部被晚期钾长花岗斑岩脉、流纹斑岩脉破坏。与银矿化关系密切的围岩蚀变主要有绿泥石化、绢云母化、黄铁矿化、碳酸盐化、硅化等。以绿泥石化为主,叠加其它蚀变且增强时,有利于银矿化,往往形成工业矿体。总体上斑岩型矿体的分布与矿床蚀变叠加分布具有一定的空间联系,沿赋矿岩体向外,依次产出绿泥石—绢云母化带中的铜矿体、绢云母—碳酸盐化—硅化带中的铅锌矿体和碳酸盐—绢云母化带中的银矿体(Meng Xiangjin et al., 2007)。矿石矿物主要有辉银矿、深红银矿及自然银、自然金、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿等,脉石矿物大多为斑岩体的原岩矿物,如钾长石、斜长石、石英等,少量为蚀变矿物,如绿泥石、绢云母、水白云母、方解石等(Zuo Liyan, 2008)。矿石结构有自形晶结构、半自形—他形及压碎充填交代等结构,以细脉浸染状、网脉状和块状构造为主(图 3a, c, e),角砾状和条带状构造为辅。

层控块状硫化物银铅锌矿体主要产于下鲍、银坑、小源和营林 4 个矿床。矿体赋存于上侏罗统打鼓顶组和鹅湖岭组的晶屑凝灰岩中,或赋存于由石

英正长质凝灰角砾岩、铁锰碳酸盐、白云岩、硅质岩和层凝灰岩组成的层间断裂破碎带内(图 2)。矿体产状与火山岩及含矿层产状基本一致,具有明显的层控特征。总体走向 NE,倾向 SE,倾角  $5^{\circ} \sim 30^{\circ}$ 。矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿、螺状硫银矿、辉银矿、深红银矿和自然银等。矿石结构主要有中细粒(半)自形—他形晶粒状结构、包含结构、充填结构、交代(残余)结构和碎裂结构等;矿石的构造主要有块状构造、角砾状构造、细脉浸染状构造、稠密浸染状构造及脉状构造等(图 3b, d, f)。赋矿围岩之中广泛发育铁锰碳酸盐化、绿泥石化和绢云母化等热液蚀变。其中铁锰碳酸盐化与银铅锌矿化的关系最为密切,常见蚀变矿物主要为含锰菱铁矿、含铁菱锰矿、菱锰铁矿、富锰菱铁矿、富铁菱锰矿和方解石等,碳酸盐的 Fe、Mn 含量变化很大,属  $MnCO_3$ - $FeCO_3$  系列(Xiao Maozhang et al., 2014)。然而,目前学术界对于铁锰碳酸盐的成因及其与矿化作用的内在联系的认识存在分歧,Huang Shuibao et al. (2012) 基于层状矿体中碳酸盐的碳氧同位素、金属硫化物的硫和铅同位素研究,认为含矿地层内的碳酸盐岩层为火山喷发间歇,局限陆相湖正常沉积而成,铁锰碳酸盐则为岩浆热液成因。而 Sun Jiangdong et al. (2014) 根



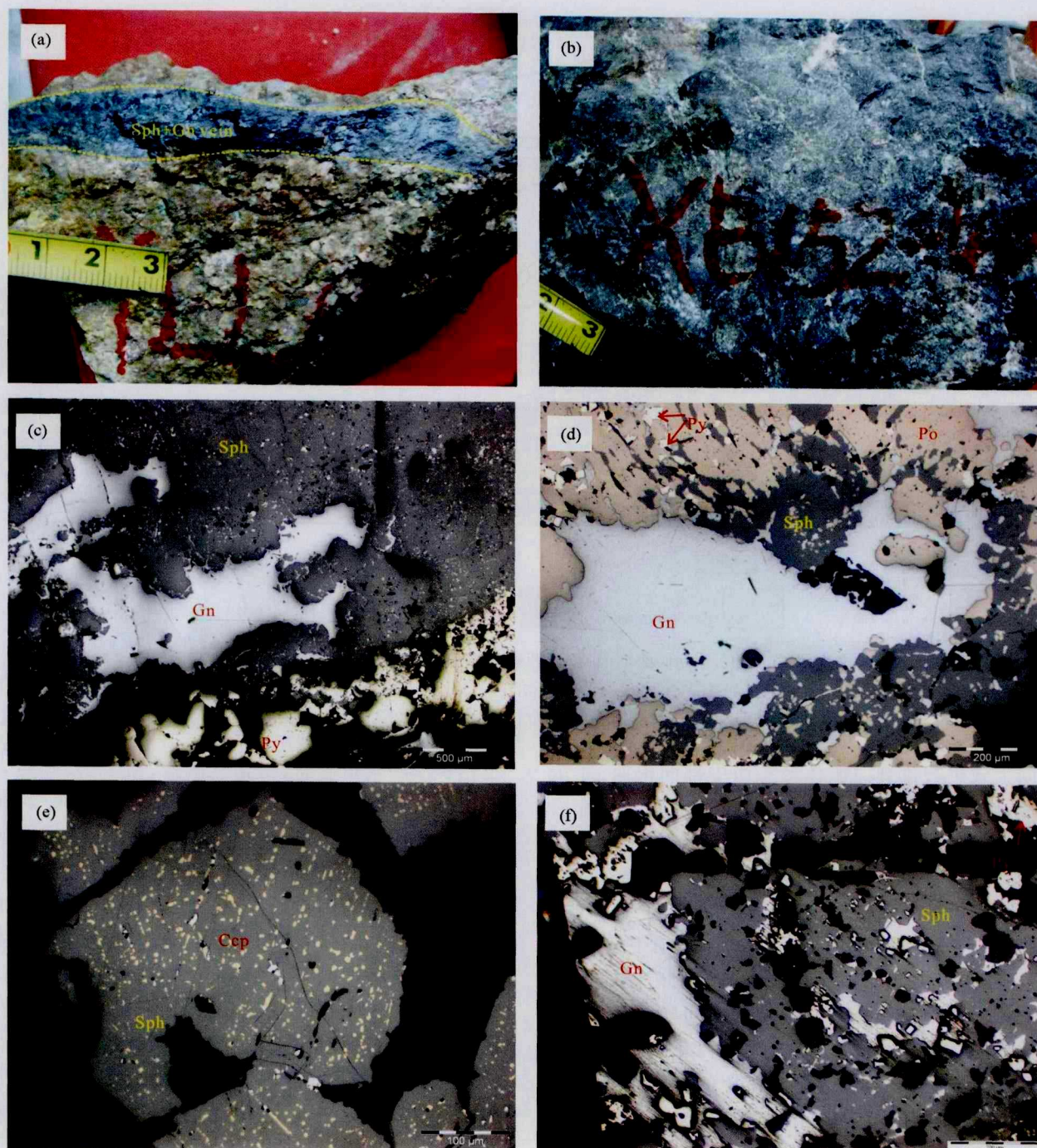


图3 江西冷水坑矿田部分代表性矿石手标本(a, b)及其显微照片(c~f)

Fig. 3 Photos(a, b) and microphotos (c~f) of some ore samples from Jiangxi Lengshuikeng Orefield

(a)—银路岭矿区花岗斑岩中的方铅矿—闪锌矿脉;(b)—下鲍矿区铁锰碳酸盐细脉浸染状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿—磁黄铁矿矿石;(c) —银路岭矿区方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石(YLL12-1);(d) —下鲍矿区致密块状方铅矿—闪锌矿—磁黄铁矿—黄铁矿矿石(XB12-10);(e) —银路岭矿区闪锌矿中的黄铜矿“病毒”(YLL200-2);(f) —下鲍矿区闪锌矿—方铅矿—黄铁矿矿石(XB152-4);矿物缩写:Ccp—黄铜矿;Gn—方铅矿;Po—磁黄铁矿;Py—黄铁矿;Sph—闪锌矿

(a)—a galena-sphalerite vein in granite porphyry from the Yinluling deposit; (b)—an ore hand specimen from the Xiabao deposit that composed of galena, sphalerite, and pyrite with veinlet-disseminated texture; (c)—a galena-sphalerite-pyrite ore sample from the Yinluling deposit (YLL12-1); (d)—a massive ore sample that composed of galena, sphalerite, pyrrhotite, and pyrite from the Xiabao deposit (XB12-10); (e)—the sphalerite with “chalcopyrite disease” from the Yinluling deposit (YLL200-2); (f)—an ore composed of galena, sphalerite, and pyrite from the Xiabao deposit. Mineral abbreviations; Ccp—chalcopyrite; Gn—galena; Po—pyrrhotite; Py—pyrite; Sph—sphalerite

据铁锰碳酸盐的稀土元素特征、碳氧同位素组成和凝灰岩中锆石 U-Pb 定年等研究,提出矿区铁锰碳酸盐均为陆相火山湖泊正常沉积形成, Xiao Maozhang et al. (2014) 也持有类似观点,他们认为(铁锰)碳酸岩角砾岩为深水湖泊相火山—沉积成因,后期斑岩岩浆就位及其流体活动对早期火山沉积碳酸岩层叠加改造,从而形成了与斑岩具有成因联系的层状富矿体。

尽管斑岩型矿体和层控块状硫化物矿体的赋矿围岩、矿化类型及矿石组合(尤其是脉石矿物)等特征不尽相同(图 3),但是二者具有相似的矿石矿物组合(如均发育螺状硫银矿—闪锌矿—方铅矿组合)。前人根据细致的矿相学观察,认为它们具有基本一致的矿化顺序(详见 Wang Changming et al., 2014),成矿主要包括三个阶段:早期的黄铁矿—黄铜矿—闪锌矿、主成矿期的螺状硫银矿—自然银—方铅矿—闪锌矿(图 3)、以及晚期的黄铁矿—石英—方解石。

### 3 样品和分析方法

为了探讨上述两类矿体的成因类型及其内在联系,本次研究选择冷水坑矿田层状富矿体最为发育的下鲍矿区,以及细脉浸染状和大脉状矿体最为典

型的银路岭和银珠山矿区开展工作。所采集的 12 件矿石样品均采自这 3 个矿区,样品编号、采样位置及其矿石组合特征参见表 1,所采样品均来自主成矿期。在细致的矿相学研究基础上(图 3),我们对矿石标本中需要分析的闪锌矿和方铅矿进行了画圈标记。然后利用澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心(CODES)的激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪对闪锌矿和方铅矿进行了原位微量元素组成的分析测试。仪器为 Agilent HP-7700 Quadripole 型号质谱仪,测试所用束斑直径为 32  $\mu\text{m}$ ,测试过程中尽量避开含有杂质的区域。共完成 12 件样品 68 个测点分析,测试元素包括: $^{49}\text{Ti}$ 、 $^{55}\text{Mn}$ 、 $^{57}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Co}$ 、 $^{60}\text{Ni}$ 、 $^{65}\text{Cu}$ 、 $^{66}\text{Zn}$ 、 $^{75}\text{As}$ 、 $^{77}\text{Se}$ 、 $^{109}\text{Ag}$ 、 $^{111}\text{Cd}$ 、 $^{118}\text{Sn}$ 、 $^{121}\text{Sb}$ 、 $^{125}\text{Te}$ 、 $^{157}\text{Gd}$ 、 $^{178}\text{Hf}$ 、 $^{181}\text{Ta}$ 、 $^{197}\text{Au}$ 、 $^{205}\text{Tl}$ 、 $^{208}\text{Pb}$ 和 $^{209}\text{Bi}$ ,每个测点分析时间为 90s,所用标样采用 STDGL2b2(该标样适合于不同类型硫化物定量分析测试,参见 Danyushevsky et al., 2011)。对于闪锌矿和方铅矿分别采用 Zn 和 Pb 含量(EPMA 测量数据)作为内标元素进行校正,然后再分别采用不同的校正因子对二者中的元素含量进行校正(Danyushevsky et al., 2011),分析误差 < 20%,详细分析流程参见 Cook et al. (2009)和 Danyushevsky et al. (2011)。

表 1 样品编号、采样位置及其矿石标本描述

Table 1 Ore sample name, location and the description

样品编号	采样位置	样品描述
LSK21-25	下鲍矿区矿石堆	致密块状闪锌矿—方铅矿—磁黄铁矿—黄铁矿矿石
LSK21-31	下鲍矿区矿石堆	铁锰碳酸盐中的细脉浸染状方铅矿—闪锌矿矿石
XB12-10	下鲍矿区矿石堆	致密块状闪锌矿—方铅矿—磁黄铁矿—黄铁矿矿石
XB12-7	下鲍矿区矿石堆	致密块状闪锌矿—方铅矿—磁黄铁矿—黄铁矿矿石
XB12-1	下鲍矿区矿石堆	致密块状闪锌矿—方铅矿—磁黄铁矿—黄铜矿矿石
XB152-40b	下鲍矿区 152 中段	铁锰碳酸盐中细脉浸染状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石
XB152-4	下鲍矿区 152 中段	铁锰碳酸盐细脉浸染状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石
YLL12-1	银路岭矿区 200 中段采坑	花岗斑岩中的细脉状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石
YLL200-2	银路岭矿区 200 中段采坑	花岗斑岩中的大脉状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石
LSK22-1	银路岭矿区 200 中段采坑	花岗斑岩中的大脉状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石
LSK22-4	银路岭矿区 200 中段采坑	花岗斑岩中大脉旁侧的细脉浸染状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石
YZS12-1	银珠山矿区矿石堆	花岗斑岩中细脉浸染状方铅矿—闪锌矿—黄铁矿矿石

## 4 分析结果

### 4.1 闪锌矿的微量元素组成

我们对下鲍矿区 5 件矿石样品中的闪锌矿完成了 21 个测点的分析,结果见表 2 和图 4。闪锌矿的 Cd 含量变化范围相对较小,介于  $4746 \times 10^{-6}$  ~  $8703 \times 10^{-6}$ ,平均值为  $7070 \times 10^{-6}$ 。除此之外其他元素的含量变化范围均较大,其中 Fe 含量介于

$2.3\% \sim 10.1\%$ ,平均值为  $6.49\%$ , Mn 为  $26 \times 10^{-6} \sim 1269 \times 10^{-6}$  (平均  $205 \times 10^{-6}$ , 下文同), Cu 为  $13.6 \times 10^{-6} \sim 3813 \times 10^{-6}$  ( $833 \times 10^{-6}$ ), Pb 为  $0.31 \times 10^{-6} \sim 8682 \times 10^{-6}$  ( $525 \times 10^{-6}$ ), Ag 为  $4 \times 10^{-6} \sim 726 \times 10^{-6}$  ( $78.7 \times 10^{-6}$ )。Sn、Sb、Se、Ti、Co、Ni 和 As 等微量元素的含量从低于最低平均检出限(简称检出限),到最高为几~十几  $10^{-6}$ ,如 Sn 最大为  $31.5 \times 10^{-6}$ , Sb 最大为  $6.69 \times 10^{-6}$ , Se 最大



为  $16.7 \times 10^{-6}$  等等。此外,个别测点中还检测到痕量的 Tl( $0.04 \times 10^{-6} \sim 0.34 \times 10^{-6}$ ) 和 Au( $0.04 \times 10^{-6} \sim 0.40 \times 10^{-6}$ )。Gd、Hf、Ta 和 Bi 的含量通常均低于检出限。

银路岭矿区 4 件样品的 15 组分析数据表明闪锌矿的 Fe 和 Cd 的含量变化范围相对较小(表 2, 图 4), 其中 Fe 含量介于 5.67%~11.9% 之间, 平均为 9.17%, Cd 为  $5432 \times 10^{-6} \sim 9383 \times 10^{-6}$ , 平均

$6752 \times 10^{-6}$ 。除此之外,其他微量元素的组成变化范围均较大,其中 Mn 为  $135 \times 10^{-6} \sim 1482 \times 10^{-6}$  ( $759 \times 10^{-6}$ ), Cu 为  $28 \times 10^{-6} \sim 8536 \times 10^{-6}$  ( $2378 \times 10^{-6}$ ), Ag 为  $43 \times 10^{-6} \sim 42960 \times 10^{-6}$  ( $5455 \times 10^{-6}$ ), Pb 为  $3.20 \times 10^{-6} \sim 91931 \times 10^{-6}$  ( $12857 \times 10^{-6}$ ), Sb 为  $0.29 \times 10^{-6} \sim 119 \times 10^{-6}$  ( $21 \times 10^{-6}$ )。此外,多数测点的 Tl 含量均高于检测限,变化范围为  $0.05 \times 10^{-6} \sim 0.95 \times 10^{-6}$ , 均值为  $0.29 \times 10^{-6}$ , 同时

表 2 闪锌矿的原位 LA-ICP-MS 微量元素分析结果( $\times 10^{-6}$ )

Table 2 In-situ LA-ICPMS concentrations for minor and trace elements ( $\times 10^{-6}$ ) in sphalerites from Jiangxi Lengshuikeng Orefield

样品编号	Fe (%)	Cd	Mn	Ag	Cu	Sn	Pb	Sb	Ti	Co	Ni	Se	Tl	As	Au
下鲍矿区															
LSK21-31-C1-sph1	4.30	5994	384	726	1265	0.68	3.27	0.26	<mdl	8.13	1.74	9.70	<mdl	<mdl	0.13
LSK21-31-C1-sph2	3.28	4851	398	14.4	15.06	0.73	0.55	<mdl	<mdl	6.90	1.22	14.6	<mdl	<mdl	<mdl
LSK21-31-C2-sph2	3.77	4746	1268	10.2	13.62	0.32	0.79	<mdl	<mdl	42.9	1.63	16.5	<mdl	2.42	<mdl
LSK21-31-C3-sph1	3.44	5877	229	324	675	27.2	206	2.64	<mdl	40.8	0.69	6.13	0.04	<mdl	0.06
LSK21-25-C1-sph2	9.84	8626	57.8	27.7	1655	18.30	9.24	0.46	1.17	<mdl	<mdl	<mdl	0.07	<mdl	<mdl
LSK21-25-C2-sph1	9.68	8580	38.9	41.3	3813	16.30	8.22	0.24	2.22	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK21-25-C2-sph2	10.07	8703	46.1	17.1	1266	5.89	2.50	<mdl	2.19	<mdl	<mdl	<mdl	0.07	<mdl	<mdl
LSK21-25-C2-sph3	9.60	8200	29.4	43.2	2109	2.81	24.1	2.48	2.31	<mdl	<mdl	<mdl	0.04	<mdl	<mdl
XB12-10-C1-sph1	8.58	7717	30.3	23.4	915	1.40	7.21	0.50	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-10-C1-sph2	8.61	7337	25.5	48.6	1270	1.85	27.7	2.79	4.33	<mdl	<mdl	<mdl	0.18	<mdl	<mdl
XB12-10-C2-sph2	9.95	8253	35.5	39.9	2563	6.54	4.92	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-1-C1-sph1	8.43	6834	457	4.25	282	0.36	1.34	0.16	1.69	1.13	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-1-C1-sph2	8.09	6382	288	7.38	14.6	<mdl	3.45	0.85	<mdl	0.26	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-1-C2-sph1	8.20	7359	76.4	7.10	225	0.48	0.55	0.17	1.47	0.18	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-1-C3-sph1	5.94	5668	204	105	358	31.5	67.8	2.41	<mdl	0.83	0.15	<mdl	<mdl	<mdl	0.04
XB12-1-C3-sph2	6.59	6160	247	4.92	101	<mdl	0.31	<mdl	<mdl	3.32	<mdl	3.26	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-40b-C4-sph1	4.40	7774	120	23.3	217	4.84	40.5	2.40	<mdl	1.39	<mdl	<mdl	0.34	<mdl	<mdl
XB152-40b-C4-sph2	3.20	7811	63.5	40.2	123	6.97	1130	2.41	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-40b-C4-sph3	5.57	7930	207	26.6	423	4.60	19.00	<mdl	<mdl	3.24	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-4-C2-sph1	2.53	6496	63.6	67.4	126	12.9	8682	6.69	1.96	1.07	<mdl	<mdl	0.24	<mdl	0.40
XB152-4-C2-sph2	2.30	7170	36.0	50.7	63.1	4.49	790	1.81	<mdl	1.55	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
均值	6.49	7070	205	78.7	833	7.80	525	1.75	2.17	8.59	1.09	10.04	0.14	2.42	0.16
标准偏差	2.72	1175	273	159	985	9.03	1846	1.67	0.90	14.36	0.60	4.98	0.11	0.00	0.14
银路岭矿区															
YLL12-1-C1-sph3	9.04	5432	257	87.2	148	138	3.71	1.82	<mdl	1.58	<mdl	<mdl	0.12	<mdl	<mdl
YLL12-1-C1-sph1	9.62	6553	1082	390	625	119	91931	119	<mdl	11.2	0.72	<mdl	0.13	229	0.08
YLL12-1-C1-sph2	5.67	6664	811	834	3470	508	47335	55.5	<mdl	1.15	<mdl	<mdl	0.93	<mdl	0.13
YLL12-1-C1-sph4	9.19	6482	135	43.2	27.7	4.20	3.20	4.68	<mdl	1.28	<mdl	<mdl	0.31	<mdl	<mdl
YLL12-1-C1-sph5	9.38	6051	418	98.3	170	65.3	4.25	0.29	<mdl	1.58	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
YLL200-2-C1-sph1	8.43	5923	365	594	5954	17.7	11455	31.5	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
YLL200-2-C1-sph2	9.03	5840	339	614	5707	28.8	2371	30.4	<mdl	0.32	<mdl	<mdl	0.33	11.8	<mdl
YLL200-2-C2-sph1	8.75	5697	531	1543	8536	803	160	5.44	<mdl	0.17	<mdl	<mdl	0.34	<mdl	<mdl
YLL200-2-C2-sph2	7.84	5804	480	516	2274	198	2468	20.6	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK22-1-C1-sph1	11.90	9383	1042	1675	1831	4.25	2352	8.65	<mdl	<mdl	<mdl	3.66	0.05	<mdl	<mdl
LSK22-1-C1-sph2	11.95	9317	1167	2748	1290	13.8	914	6.08	1.76	0.07	<mdl	3.94	0.10	<mdl	1.55
LSK22-1-C3-sph1	10.93	8650	1051	11513	1874	329	2706	11.7	1.96	0.23	<mdl	<mdl	0.39	<mdl	0.43
LSK22-1-C3-sph2	11.02	8391	1482	14728	2759	726	3594	12.2	<mdl	0.55	<mdl	<mdl	0.40	<mdl	0.30
LSK22-4-C2-sph1	8.44	5508	1133	3477	252	1.15	23662	3.30	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK22-4-C3-sph1	6.40	5579	1087	42960	752	29.4	3899	1.75	<mdl	5.06	<mdl	<mdl	0.08	<mdl	1.94
均值	9.17	6752	759	5455	2378	199	12857	20.9	1.86	2.11	0.72	3.80	0.29	120	0.74
标准偏差	1.73	1381	402	10879	2456	261	24436	30.0	0.10	3.16	0.00	0.14	0.24	108	0.73

注: <mdl 表明低于平均最低检出限(Mean minimum detection limits)。

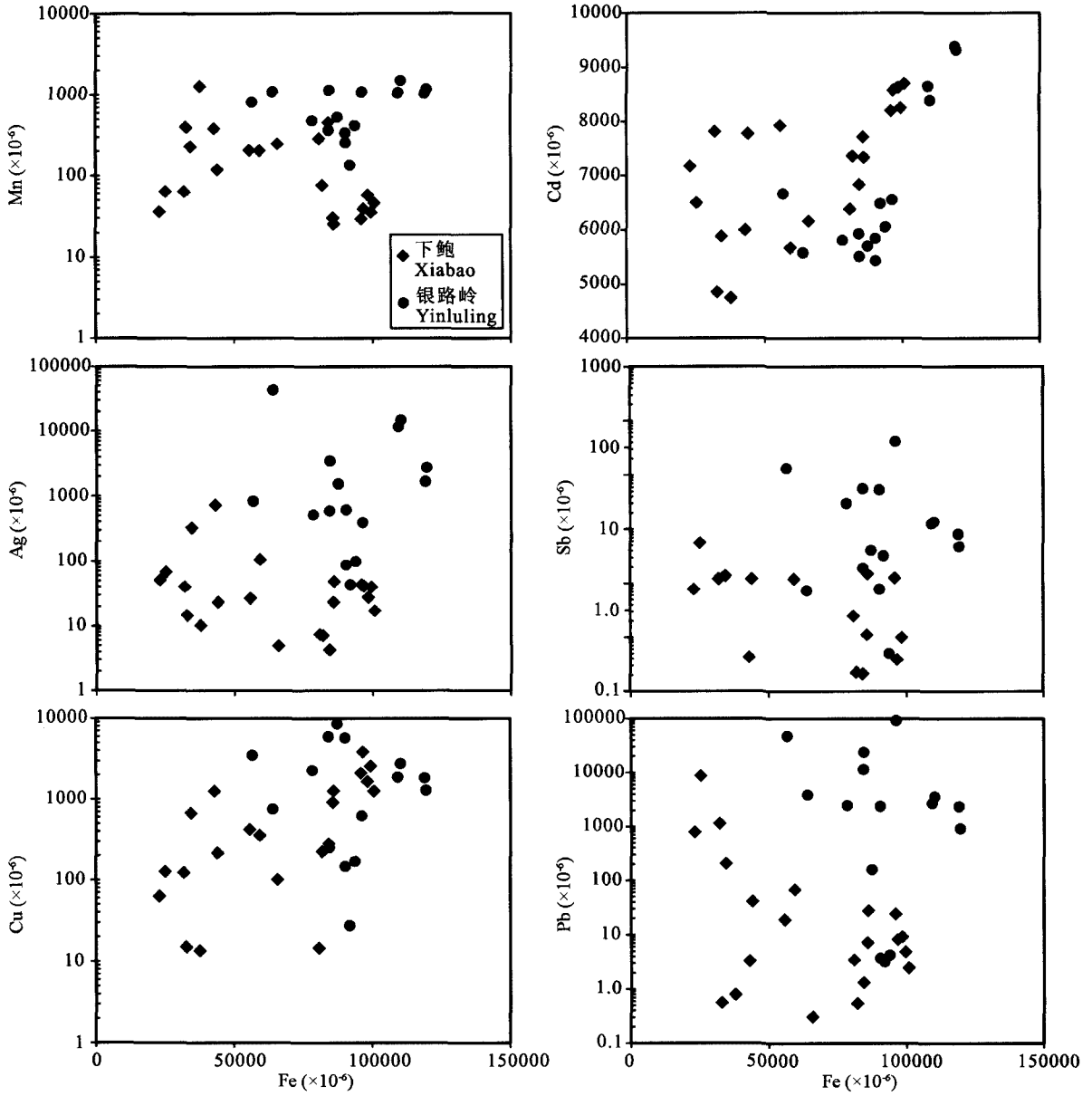


图 4 江西冷水坑矿田闪锌矿的微量元素与 Fe 协变图

Fig. 4 Correlation plots of Fe versus some trace elements for sphalerites from Jiangxi Lengshuikeng Orefield

个别测点的 Au 含量为  $0.08 \times 10^{-6} \sim 1.94 \times 10^{-6}$ 。通过对比(图 4),可以看出银路岭矿区的闪锌矿具有相对更高的 Fe、Mn、Cu、Pb、Ag、Sb、Sn 和 Tl 含量,而下鲍矿区的闪锌矿则具有相对略高的 Cd 含量。

#### 4.2 方铅矿的微量元素组成

下鲍矿区 7 件矿石样品共 17 个测点的分析数据表明(表 3),方铅矿中 Ag、Sb、Cd、Sn 和 Tl 的含量都十分均一(图 5),变化范围不大,如 Ag 变化为  $97.1 \times 10^{-6} \sim 261 \times 10^{-6}$  ( $173 \times 10^{-6}$ ), Sb 为  $87.9 \times 10^{-6} \sim 279 \times 10^{-6}$  ( $173 \times 10^{-6}$ ), Cd 为  $4.58 \times 10^{-6}$

$\sim 27.7 \times 10^{-6}$  ( $10.9 \times 10^{-6}$ ), Tl 为  $0.18 \times 10^{-6} \sim 0.37 \times 10^{-6}$  ( $0.27 \times 10^{-6}$ )。另外,除了一个异常点的 Sn 含量高达  $121 \times 10^{-6}$  之外,其余 16 个测点的 Sn 为  $2.13 \times 10^{-6} \sim 10.66 \times 10^{-6}$  ( $5.20 \times 10^{-6}$ ),除了 2 个异常点同时具有较高的 Bi ( $115 \times 10^{-6}$ 、 $137 \times 10^{-6}$ )和 Se ( $126 \times 10^{-6}$ 、 $127 \times 10^{-6}$ )之外,其余测点均具有较低、且相对均一的 Bi ( $0.05 \times 10^{-6} \sim 1.07 \times 10^{-6}$ )和 Se ( $1.09 \times 10^{-6} \sim 8.06 \times 10^{-6}$ )。个别测点中还检测到一定量的 Fe 和痕量的 Ti、Mn、Co、Cu、Zn 和 Te 等。Au、As、Gd、Hf 和 Ta 等元素均低于检出限。



来自银路岭和银珠山矿区5件矿石样品的15组分析数据表明(表3),方铅矿中Ag、Sb和Sn的含量变化范围相对较大(图5a, c),其中Ag含量为 $68.9 \times 10^{-6} \sim 1043 \times 10^{-6}$  ( $344 \times 10^{-6}$ ), Sb为 $24.3 \times 10^{-6} \sim 984 \times 10^{-6}$  ( $338 \times 10^{-6}$ ), Sn为 $0.16 \times 10^{-6} \sim 1156 \times 10^{-6}$  ( $155 \times 10^{-6}$ )。而Cd和Tl的含量十分均一, Cd为 $2.39 \times 10^{-6} \sim 7.63 \times 10^{-6}$  ( $4.32 \times 10^{-6}$ ), Tl为 $0.10 \times 10^{-6} \sim 0.37 \times 10^{-6}$  ( $0.19 \times 10^{-6}$ ) (图5d)。此外,部分测点中还检测到一定量的Fe和微量的Ti、Mn、Co、Cu、Zn和Te等。值得注意的是多数测点中还检测到痕量的Au ( $0.02 \times$

$10^{-6} \sim 0.16 \times 10^{-6}$ )。

通过对比(表3和图5),不难发现以银路岭和银珠山为代表的斑岩型矿体方铅矿具有相对较高的Ag、Sb、Sn和Au含量,而以下鲍为代表的层控块状硫化物矿体具有相对较高的Cd、Bi、Se和Tl。

## 5 讨论

### 5.1 微量元素在闪锌矿和方铅矿中的赋存形式

与常规的电子探针波谱分析不同,采用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪除了能够获得精确的元素含量,还能够获取元素随激光剥蚀深度的空间变

表3 方铅矿的原位LA-ICP-MS微量元素分析结果( $\times 10^{-6}$ )

Table 3 In-situ LA-ICPMS concentrations for trace elements ( $\times 10^{-6}$ ) in galenas from Jiangxi Lengshuikeng Orefield

样品号	Ag	Sb	Cd	Sn	Bi	Tl	Se	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Au	Te
下鲍矿区														
LSK21-31-C3-ga1	241	190	4.58	4.32	115	0.23	126	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.47	<mdl	<mdl
LSK21-31-C2-ga1	254	182	5.25	4.38	137	0.26	127	0.82	<mdl	<mdl	<mdl	0.69	<mdl	<mdl
LSK21-25-C2-ga1	97	103	10.0	10.7	<mdl	0.23	<mdl	<mdl	1.01	1251	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK21-25-C2-ga2	100	102	8.32	7.15	0.05	0.25	<mdl	<mdl	<mdl	74	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK21-25-C1-ga1	139	88	8.80	8.35	<mdl	0.22	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.80	<mdl	<mdl
XB12-7-C1-ga1	226	263	27.7	4.24	0.05	0.33	1.31	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-7-C1-ga4	205	234	24.8	4.16	<mdl	0.28	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-7-C2-ga1	261	279	20.8	6.81	0.05	0.37	<mdl	0.63	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-7-C3-ga1	216	243	17.4	3.91	0.14	0.30	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-1-C4-ga1	151	129	5.96	6.73	0.46	0.20	5.96	0.52	<mdl	<mdl	0.52	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-1-C4-ga2	189	212	6.68	2.90	0.15	0.18	3.78	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-40b-C4-ga1	140	157	6.93	121	1.07	0.33	8.06	<mdl	0.83	72.6	<mdl	0.54	<mdl	<mdl
XB152-40b-C3-ga1	191	209	6.95	3.10	0.50	0.27	4.24	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-40b-C3-ga2	182	190	6.27	4.96	0.44	0.24	5.56	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB12-10-C2-ga1	98	96	9.29	5.94	0.12	0.35	1.09	0.64	<mdl	7.53	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-4-C1-ga1	107	113	7.29	3.44	0.26	0.30	5.67	0.97	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
XB152-4-C2-ga1	143	151	8.12	2.13	0.66	0.31	5.96	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.69	<mdl	0.18
均值	173	173	10.9	12.0	18.3	0.27	26.8	0.72	0.92	351	0.52	0.64	<mdl	0.18
标准偏差	54	60	6.94	27.4	44.2	0.05	47.1	0.16	0.09	520	0.00	0.12	<mdl	0.00
银路岭、银珠山矿区														
LSK22-1-C2-ga1	125	112	2.88	0.73	0.06	0.10	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK22-1-C2-ga2	314	345	2.39	0.90	0.06	0.13	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
LSK22-1-C1-ga1	69	65	3.41	1156	0.06	0.10	<mdl	0.91	2.57	17.3	<mdl	1.26	<mdl	<mdl
LSK22-1-C1-ga2	108	117	3.52	3.68	<mdl	0.15	<mdl	<mdl	0.49	16.1	<mdl	1.04	<mdl	<mdl
LSK22-4-C3-ga1	285	24	2.93	<mdl	0.09	0.14	1.92	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
YLL12-1-C1-ga1	135	142	2.98	<mdl	0.06	0.22	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.11	<mdl
YLL12-1-C1-ga2	174	187	3.84	0.62	<mdl	0.20	<mdl	<mdl	1.03	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.20
YLL12-1-C1-ga3	149	152	3.54	0.47	<mdl	0.15	2.26	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl
YLL200-2-C2-ga1	873	941	2.91	14.7	0.12	0.37	<mdl	<mdl	5.33	13.3	<mdl	1.21	0.04	<mdl
YLL200-2-C2-ga2	268	279	4.15	390	0.30	0.18	<mdl	<mdl	5.53	10.2	<mdl	<mdl	0.09	<mdl
YLL200-2-C2-ga3	600	678	4.05	238	0.08	0.29	<mdl	0.60	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.05	0.13
YZS12-1-C2-ga1	334	357	7.63	48.8	0.14	0.20	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.05	<mdl
YZS12-1-C2-ga2	1043	984	7.20	0.37	0.07	0.22	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.77	<mdl	<mdl	<mdl
YZS12-1-C1-ga1	93	80	5.79	165	0.41	0.12	<mdl	<mdl	1.14	<mdl	<mdl	<mdl	0.16	<mdl
YZS12-1-C1-ga2	584	602	7.55	0.16	0.04	0.21	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	<mdl	0.02	0.22
均值	344	338	4.32	155	0.12	0.19	2.09	0.76	2.68	14.2	0.77	1.17	0.08	0.19
标准偏差	289	306	1.75	312	0.11	0.07	0.17	0.16	2.04	2.75	0.00	0.09	0.04	0.04

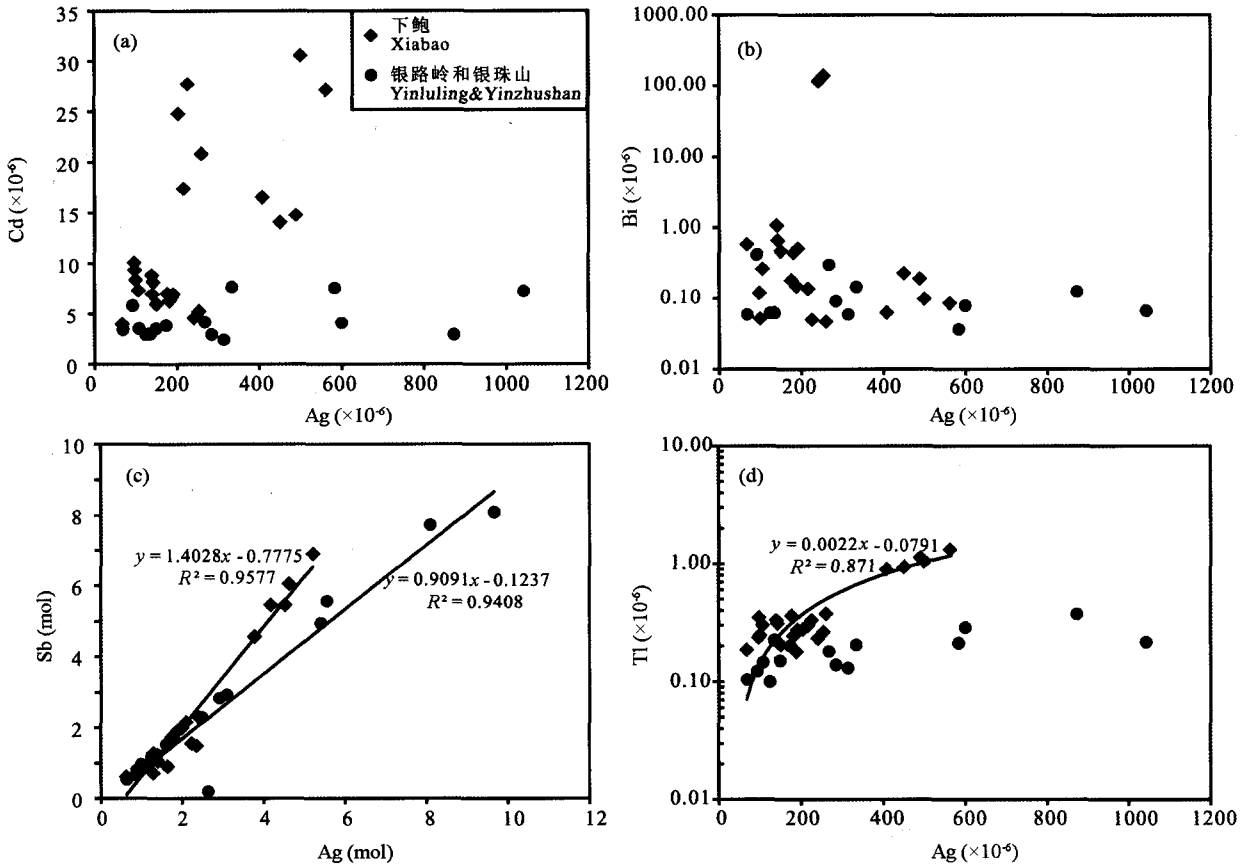


图 5 江西冷水坑矿田方铅矿的 Cd-Ag (a)、Bi-Ag (b)、Sb-Ag (c)和 Tl-Ag (d)协变图

Fig. 5 Binary plots of (a) Cd vs. Ag, (b) Bi vs. Ag, (c) Sb vs. Ag, and (d) Tl vs.

Ag for galena from Jiangxi Lengshuikeng orefield

化趋势,进而为我们探讨元素在矿物中的赋存形式提供可靠的信息。众所周知,闪锌矿作为铅锌矿床中最主要的矿石矿物之一,其中常含有 Fe、Mn、Cd、Ga、Ge、In、Se、Te、Ag 等元素,其中有些伴生组分(如 Ga、In 等)甚至可以达到工业品位的要求,从而形成所谓的分散元素矿床。最近几年,国内外学者采用激光剥蚀方法对铅锌矿床中的闪锌矿进行了大量的研究(如 Cook et al., 2009; Ye Lin et al., 2011, 2012; Hu Peng et al., 2014; Lockington et al., 2014),结果表明 Cd、Co、Ga、Ge、In、Mn、Sn、As、Tl、Ag 和 Sb 等元素能够以固溶体的形式进入闪锌矿的晶格之中,它们通常以类质同象的形式置换闪锌矿中的  $Zn^{2+}$  或者  $S^{2-}$  离子(详见 Cook et al., 2009; Ye Lin et al., 2011, 2012; Lockington et al., 2014)。

冷水坑矿田的闪锌矿除了具有相对均一的 Fe 和 Cd 含量之外,其他所测元素含量变化范围均较大。通过仔细检查各微量元素计数值在 LA-ICPMS 时间分辨率剖面中的变化趋势,我们发现

Fe、Cd 和 Ag 等元素呈现为相对平缓的直线(图 6a),表明这些元素以类质同象的形式赋存在闪锌矿的晶格中,而 Cu、Pb 和 Sn 等元素则呈现为起伏波动较大的不规则曲线(图 6a),说明这些元素主要以显微包裹体的形式赋存于闪锌矿之中。这与矿相学观察结果也是一致的,比如在显微镜下可以观察到闪锌矿中存在大量“黄铜矿病毒”(图 3e)。此外,尽管 Sb 和 Tl 在所测闪锌矿中的含量很低,但是除个别测点显示异常值之外,其余测点均具有相对均一的 Sb 和 Tl 含量,结合前人研究资料,我们推测这两个元素也能够以类质同象的形式进入闪锌矿的晶格,可能的替换形式为  $2Zn^{2+} = Tl^{+} + Sb^{3+}$  (Cook et al., 2009)。由于银路岭矿区闪锌矿中的 Ag 含量普遍较高(最高达 4.3%),这可能与激光剥蚀到银的独立矿物(如螺状硫银矿、自然银等)有关。

目前,鲜有学者利用 LA-ICPMS 研究方铅矿的微量元素组成及其赋存形式,可供参考的资料很少(George L et al., 2015)。我们的分析结果表明,冷水坑矿田(尤其是下鲍矿区)的方铅矿含有十分均一

的 Ag、Sb、Cd、Sn 和 Tl 等元素,而这些微量元素在 LA-ICPMS 时间分辨率剖面图中呈现为相对平缓的直线(图 6b),表明这些元素以类质同象的形式赋存于方铅矿之中。此外,Sb 与 Ag 呈现出良好的线性关系(图 5c),二者在下鲍矿区线性方程为  $Sb = 1.4028 \times Ag - 0.7775$  ( $R = 0.98$ );在银路岭和银珠山两个矿区的线性方程为  $Sb = 0.9091 \times Ag - 0.1237$  ( $R = 0.97$ ),另外,在下鲍矿区的方铅矿中 Tl 与 Ag 表现出良好的线性关系(图 5d),可能的置换方式为  $(Ag, Tl)^+ + (Sb, Bi)^{3+} = 2Pb^{2+}$  (Georgel et al., 2015)。

除此之外,个别测点偶有检测到异常高的 Bi 和 Se 含量(如 LSK21-31-C2-gal 和 LSK21-31-C3-gal,表 3),暗示方铅矿之中可能存在独立铋矿物(如辉铋矿等)的微细包裹体。

前人普遍认为 Mn 能够以类质同象的形式进入方铅矿晶格,有的学者还提出了所谓的闪锌矿一方铅矿的 Mn 温度计(Bethke et al., 1971),然而冷水坑矿田方铅矿中 Mn 的含量很低,许多分析点均低于检出限,且变化范围很大。因此,我们认为 Mn 应该很难进入方铅矿晶格之中。

## 5.2 成矿温度的制约

共生矿物对的微量元素分配系数地质温度计是根据热力学原理,通过成矿模拟实验建立起来的。Bethke et al. (1971)根据相关模拟实验结果提出 Cd 和 Mn 在闪锌矿一方铅矿之间的分配行为服从亨利定律,它们的分配系数主要受温度  $V$  的控制,压力的影响微乎其微,因此可以用来计算成矿温度。相

应的数学表达式分别为:

$$\text{Log}(K_D)\text{CdSph} - G_n = \frac{2080 - 0.0264P}{T} - 1.08, \quad (\text{方程 } 1)$$

$$\text{Log}(K_D)\text{MnSph} - G_n = \frac{1410 - 0.0261P}{T} - 0.01, \quad (\text{方程 } 2)$$

公式中  $(K_D)\text{CdSph} - G_n$ 、 $(K_D)\text{MnSph} - G_n$  分别是 Cd、Mn 在闪锌矿和方铅矿中的分配系数,  $T$  表示开尔文温度,  $P$  表示压力(单位为 kbar)。

随后,国内外许多学者将闪锌矿一方铅矿的 Cd 和 Mn 分配系数温度计(下文分别简称为  $T_{Cd}$  和  $T_{Mn}$ ) 应用于矿床学研究之中,并将其获得的温度与流体包裹体测温数据或者硫化物共生矿物对的硫同位素平衡温度进行对比,以评价  $T_{Cd}$  和  $T_{Mn}$  的合理性(如 Urabe, 1977; Dangic, 1985; Tong Qianming, 1986; Bortnikov et al., 1995)。大量的研究结果表明,  $T_{Cd}$  给出的成矿温度通常与其他温度计的结果一致,且与地质事实相符;而  $T_{Mn}$  给出的成矿温度范围极大,且与其他温度计的结果不一致,也与地质事实不符。这是由于 Mn 很难进入方铅矿的晶格之中(详见上文讨论),而往往以微细包裹体的形式存在,从而导致方铅矿的 Mn 含量变化范围很大,进而导致计算的  $T_{Mn}$  不符合实际地质情况。因此本文主要采用  $T_{Cd}$  制约成矿温度条件。

冷水坑矿田中的闪锌矿和方铅矿都具有十分均匀的 Cd 含量, LA-ICPMS 时间分辨率剖面图谱也表明 Cd 赋存在闪锌矿与方铅矿的晶格之中,因此满足  $T_{Cd}$  应用的前提条件。对此,我们从上述分析

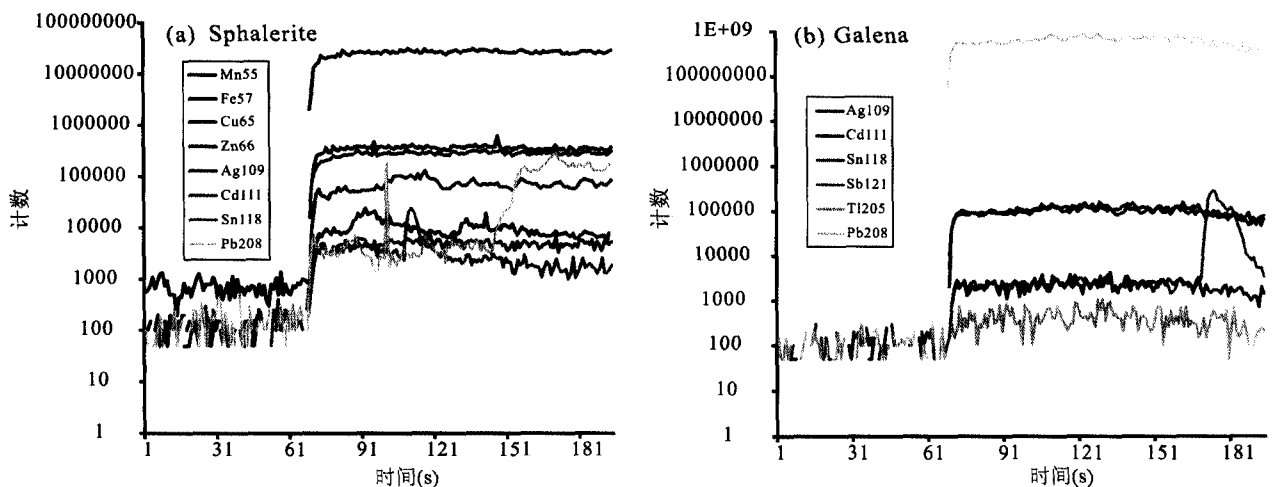


图 6 (a) 闪锌矿(LSK21-25-C1-Sp1) 和 (b) 方铅矿(XB12-7-C2-gal) 的 LA-ICPMS 时间分辨率剖面图

Fig. 6 Representative single-spot LA-ICPMS spectra for selected elements in sphalerite

(a, LSK21-25-C1-Sp1) and galena (b, XB12-7-C2-gal)



数据中,挑选出那些紧密共生、同时或近于同时形成的闪锌矿-方铅矿对,计算 Cd 在二者间的分配系数,进而应用方程(1)计算相应成矿温度(表 4)。其中下鲍矿区 5 组共生的闪锌矿-方铅矿给出的分配系数 $(K_D)^{Cd}=841\sim 973$ ,对应的 $T_{Cd}=238\sim 246^\circ\text{C}$ (均值 $242^\circ\text{C}$ );而银路岭矿区 3 组闪锌矿-方铅矿给出了相对较大的 $(K_D)^{Cd}$ 值(1235~1784)和相对较小的 $T_{Cd}$ (209~224 $^\circ\text{C}$ ,均值为 $215^\circ\text{C}$ ),结果表明银路岭矿区铅

锌的成矿温度略低于下鲍矿区。这一认识同样得到了两个矿区 Ag、Sn 和 Tl 的分配系数的进一步支持,其中银路岭矿区的 $(K_D)^{Ag}$ 、 $(K_D)^{Sn}$ 和 $(K_D)^{Tl}$ 值分别为 0.499、2.34~6.30(4.32)和 0.19~1.21(0.84);而下鲍矿区对应的分配系数分别为 0.04~0.44(0.29)、0.07~4.08(1.42)和 0.23~0.79(0.44),即前者均具有相对较大的分配系数,而分配系数通常与温度成反比,即分配系数越大,平衡温度越低。

表 4 江西冷水坑矿田闪锌矿-方铅矿共生矿物对的部分元素含量( $\times 10^{-6}$ )、分配系数及 Cd 平衡温度

Table 4 Concentration of some elements ( $\times 10^{-6}$ ), and the corresponding partition coefficients between sphalerite and galena from the Jiangxi Lengshuikeng Orefield

样品编号	Cd	Ag	Sn	Sb	Tl	$(K_D)^{Cd}$	$(K_D)^{Ag}$	$(K_D)^{Sn}$	$(K_D)^{Sb}$	$(K_D)^{Tl}$	$T_{Cd}(^\circ\text{C})$
LSK21-25-C1-ga	8.80	139	8.35	87.9	0.22	973	0.221	1.360	0.012	0.299	238
LSK21-25-C1-sph	8561	30.8	11.4	1.07	0.07						
LSK21-25-C2-ga	9.19	98.7	8.90	102	0.24	925	0.343	0.936	0.013	0.232	241
LSK21-25-C2-sph	8494	33.9	8.33	1.36	0.06						
LSK21-31-C2-ga	5.25	254	4.38	182	0.26	905	0.040	0.074			242
LSK21-31-C2-sph	4746	10.2	0.32								
XB12-10-C2-ga	9.29	98.0	5.94	96.1	0.35	897	0.436	0.657	0.014		243
XB12-10-C2-sph	8334	42.7	3.91	1.36							
XB152-4-C2-ga	8.12	143	2.13	151	0.31	841	0.414	4.084	0.028	0.790	246
XB152-4-C2-sph	6833	59.1	8.70	4.25	0.24						
下鲍矿区-均值						$908\pm 43$	$0.29\pm 0.15$	$1.42\pm 1.40$	$0.017\pm 0.006$	$0.44\pm 0.25$	$242\pm 3$
YLL12-1-C1-ga	3.45	153	0.55	161	0.19	1734	0.499	127*	0.014	1.131	209
YLL12-1-C1-sph	5988	76.2	69.0	2.26	0.22						
YLL200-2-C2-ga	3.70	581	214	632	0.28	1553	1.774#	2.335	0.021	1.211	214
YLL200-2-C2-sph	5751	1030	501	13.0	0.34						
LSK21-31-C3-ga	4.58	241	4.32	190	0.23	1285	1.342#	6.296	0.014	0.186	224
LSK21-31-C3-sph	5877	324	27.2	2.64	0.04						
银路岭-均值						$1524\pm 184$	0.499	$4.32\pm 1.98$	$0.016\pm 0.003$	$0.84\pm 0.47$	$215\pm 6$

注: $(K_D)^{Cd}$ 表示 Cd 在闪锌矿-方铅矿中的分配系数,其他类同; $T_{Cd}$ 根据公式(1)计算获得,P 值取 1 kbar;# 由于闪锌矿中含有 Ag 的显微矿物包裹体,计算的 $(K_D)^{Ag}$ 无地质意义,不参与均值计算和讨论;\* 由于闪锌矿中含有 Sn 的显微矿物包裹体,计算的 $(K_D)^{Sn}$ 无地质意义,不参与均值计算和讨论。

总之,基于闪锌矿-方铅矿共生矿物对的 LA-ICPMS 分析,不仅获得了相对可靠的成矿温度,同时也首次获得了闪锌矿-方铅矿之间 Cd、Ag、Sn、Sb 和 Tl 的分配系数与 Cd 的平衡温度(209~246 $^\circ\text{C}$ ),这对于研究和探讨铅锌矿床中微量元素的地球化学行为具有十分重要的理论参考价值,相信随着该项研究应用拓展至更宽广的温压条件以后,将能更全面地揭示这些微量元素的分配行为。

### 5.3 矿床成因约束

闪锌矿、方铅矿中的微量元素,尤其是那些以类质同象形式进入主矿物晶格的元素,它们置换主元素的量受到一定的地质条件和物理化学条件的制约。其中元素的浓度、成矿温度、压力及介质的 pH 值等是主要制约因素,不同成因类型的铅锌矿床通常具有不同的成矿物理化学条件(Zhang Yan et

al., 2016),不同的成矿条件势必会导致微量元素在主矿物中的含量差异,这种差异便是利用微量元素区分矿床成因的理论基础(Zhang Qian, 1987)。

对于闪锌矿的微量元素,Song Xuexin(1982)认为火山热液矿床和矽卡岩矿床闪锌矿含 Cd 最高,Zn/Cd 比值最低,为 104~214;火山沉积型矿床闪锌矿含 Cd 最低,Zn/Cd 比值最高,为 417~531;而沉积变质型和碳酸盐岩为主岩的层控矿床或层状矿床中 Cd 含量中等,Zn/Cd 比值也为中等,为 252~330。Gottesmann et al.(2007)的研究认为闪锌矿中 Zn/Cd<250 是典型陆相脉状矿石特征,且成矿多与花岗质岩浆有关。就冷水坑矿田而言,下鲍和银路岭两个矿区的闪锌矿均具有相对较低的 Zn/Cd 比值(表 2),前者为 71~131,后者为 66~113,均小于 250,并且与火山热液和矽卡岩矿床的 Zn/Cd 比

值相似,表明成矿可能与岩浆热液有关。闪锌矿的 Cd/Fe 比值同样给出了相似的结论, Ye Lin et al. (2011) 通过对我国南方 9 个代表性矿床中闪锌矿微量元素的研究, 发现矽卡岩矿床和块状硫化物矿床通常具有极低的 Cd/Fe 比值 ( $<0.3$ ), 这与冷水坑矿田的情况十分类似(图 7a), 其中下鲍矿区闪锌矿的 Cd/Fe 比值为  $0.06 \sim 0.31$  (平均值  $0.13$ ), 银路岭矿区比值为  $0.06 \sim 0.12$  (平均值  $0.07$ )。此外, 根据闪锌矿的 Sn 和 Co 的含量、以及 Cd/Fe 比值还可以进一步区分块状硫化物矿床和矽卡岩矿床(详见 Ye Lin et al., 2011), 由于块状硫化物矿床通常具有相对较高的 Sn 含量 ( $1 \times 10^{-6} \sim 5000 \times 10^{-6}$ )、较低的 Co ( $<100 \times 10^{-6}$ ) 和相对均一的 Cd/Fe 比值 ( $0.03 \sim 0.1$ ), 这些特征均与冷水坑矿田闪锌矿的特征一致(图 7)。综上, 尽管冷水坑矿田不同矿体闪锌矿的微量元素组成存在一定差别, 但是它们总体上与我国南方地区的某些同生块状硫化物矿床(如老厂、白牛厂和大宝山; Ye Lin et al., 2011) 的特征非常相似, 可能具有相似的成因机制。

与闪锌矿相比, 前人关于方铅矿中微量元素及其成因方面的研究则要薄弱很多, 可供参考的资料相对较老, 如 Song Xuexin (1982) 汇总了当时世界已报道的铅锌(银)矿床中方铅矿的 Ag、Sb、Bi、Hg、Se、Te 和 As 等微量元素数据, 并构建了 Sb-Bi-Ag 三元图试图加以对比和区分。Zhang Qian (1987) 的研究资料表明, 岩浆热液矿床和变质混合岩化矿床中方铅矿的 Ag 含量相对最高, 一般大于  $1000 \times 10^{-6}$ , Bi 含量通常也可达到几百  $\times 10^{-6}$ ; 而沉积改造型矿床中方铅矿的 Sb 含量相对最高, 一般大于

$350 \times 10^{-6}$ , Ag 和 Bi 含量则相对最低, 其中 Ag 通常小于  $500 \times 10^{-6}$ , Bi 小于  $10 \times 10^{-6}$ 。火山岩型铅锌矿床则位于中间, 与岩浆热液矿床和沉积改造矿床均存在一定的重叠。在 Sb-Bi-Ag 三元图也可以明显看到这种趋势(图 8), 其中岩浆-热液型铅锌矿床主要集中在右下角区域 (Sb/Ag 原子比通常  $<1$ ), 而沉积改造型铅锌矿床主要落在 Sb-Ag 线上, 且靠近 Sb 的端元一侧 (Sb/Ag 一般  $>1$ )。火山岩型铅锌矿床则主要靠近 Sb-Ag 线的中间区域。

冷水坑矿田 3 个矿床的方铅矿均具有相对均一的 Ag、Sb 和 Bi 含量, 其中 Ag 为  $97.1 \times 10^{-6} \sim 1043 \times 10^{-6}$  (均值  $253 \times 10^{-6}$ ), Sb 为  $24.3 \times 10^{-6} \sim 984 \times 10^{-6}$  ( $250 \times 10^{-6}$ ), Sb/Ag 比值为  $0.55 \sim 1.32$  ( $0.94$ ), 而 Bi 为  $0.04 \times 10^{-6} \sim 1.07 \times 10^{-6}$  ( $0.23 \times 10^{-6}$ )。由于冷水坑矿田方铅矿具有极低的 Bi 含量以及相对较低的 Ag 含量, 同时与沉积改造型铅锌矿床相比, 它们又具有明显偏低的 Sb 含量, 因此冷水坑矿田方铅矿与火山岩型矿床中的方铅矿特征最为类似, 表现出岩浆热液矿床和沉积改造矿床之间的过渡性质(图 8)。

综上, 通过与世界上不同成因铅锌矿床的综合对比, 我们认为冷水坑矿田闪锌矿和方铅矿的微量元素特征均与火山岩型块状硫化物矿床 (VMS) 的特征一致, 暗示它们可能具有相似的成因。

因此, 从本质上讲, 层控块状硫化物矿体与花岗斑岩中的脉状矿体的成因没有任何差别。成矿温度的差异以及赋矿围岩化学成分的不同, 可能是造成二者闪锌矿微量元素差别的主导因素。由于层控矿体隐伏于花岗斑岩下部, 距离深部岩浆房更近, 成矿

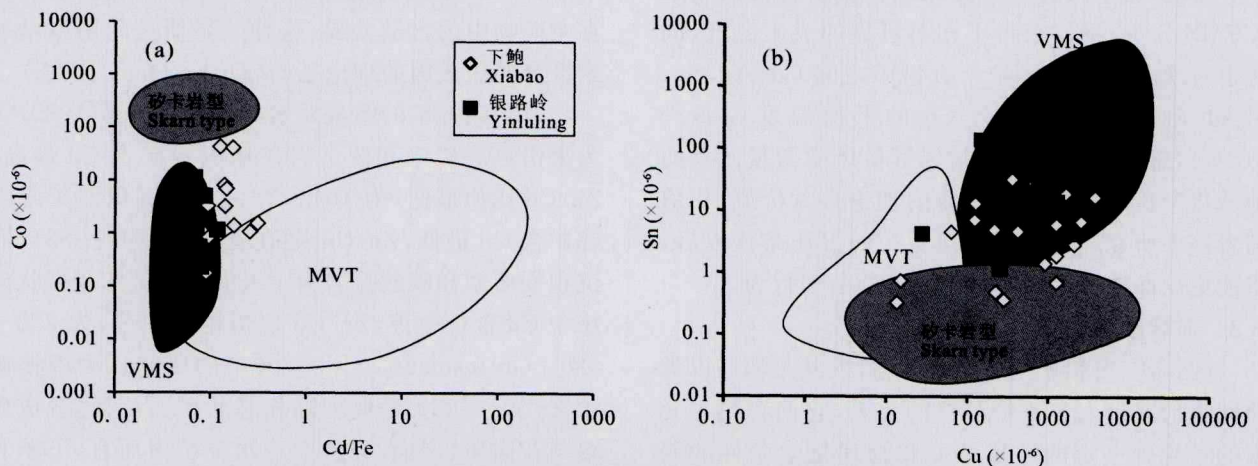


图 7 江西冷水坑矿田闪锌矿的 Co-Cd/Fe (a) 和 Sn-Cu (b) 协变图(图中阴影区域数据来自 Ye Lin et al., 2011)

Fig. 7 Binary plots of (a) Co vs. Cd/Fe and (b) Sn vs. Cu for sphalerites from Jiangxi Lengshuikeng Orefield (the data of shaded area from Ye et al., 2011)



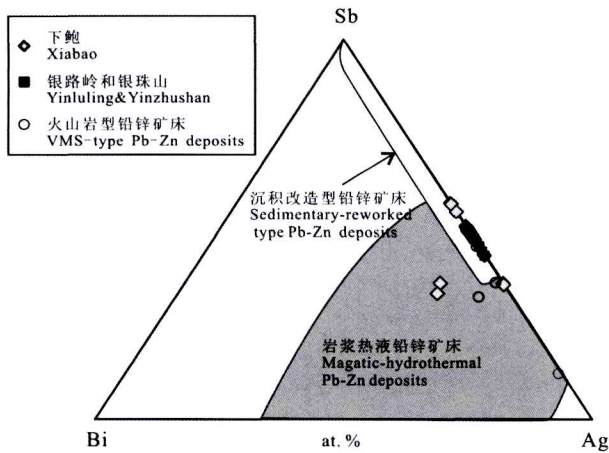


图 8 江西冷水坑矿田方铅矿的 Sb-Bi-Ag 三元协变图

Fig. 8 A Sb-Bi-Ag diagram for galena from Jiangxi Lengshuikeng orefield

图中岩浆热液和沉积改造铅锌矿床区域和火山岩型铅锌矿床数据来自 Song Xuexin (1982) 和 Zhang Qian (1987)

The data for magmatic-hydrothermal, sedimentation-reworking, and volcanic genetic Pb-Zn deposits are from Song Xuexin (1982) and Zhang Qian (1987)

温度相对更高。岩浆在侵位与冷却过程中,一方面会在围岩地层之中形成大量的破裂,从而为成矿提供了一定的空间,另一方面将会促进火山岩地层之中自由水的不断循环,从而不断淋滤和萃取火山岩中的成矿物质(如 Pb、Zn、Ag、S 等),使两种矿体硫化物显现出较多的火山岩型矿床的成矿特征。

另外,相对于花岗斑岩脉状矿体,层控块状硫化物矿体尽管具有较高的成矿温度,但其发育的闪锌矿却具有较低的 Fe、Mn 含量。我们认为这可能主要受到成矿体系氧逸度的影响。在氧逸度较高的环境,作为变价元素的 Fe 和 Mn,会以更多高价形式出现(如,  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ ),由此造成进入闪锌矿低价元素( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )的减少。这也与层状矿体内发育广泛的铁锰碳酸盐岩和磁铁矿相吻合,二者作为氧化作用的产物,指示成矿体系具有高氧逸度的特征。作为氧逸度相对较低的花岗斑岩型脉状矿体,反而具有较高的 Fe、Mn 含量。这暗示从闪锌矿中 Fe 含量来衡量闪锌矿成矿温度的大小时需要谨慎(Qi Youqiang et al., 2015),还应考虑其他制约因素(如氧逸度)的影响。

## 6 结论

通过对冷水坑矿田两类代表性矿床中闪锌矿和方铅矿的微量元素地球化学研究,我们获得以下几点认识:

(1) 闪锌矿中的 Fe、Cd、Sb 和 Tl 等元素主要以类质同象的形式存在,而 Cu、Pb、Ag 和 Sn 等元素主要以显微包裹体形式存在。方铅矿中的 Ag、Sb、Cd、Sn 和 Tl 等元素主要以类质同象形式存在,而 Mn、Bi 和 Se 等元素可能以微细包裹体的形式存在。

(2) 基于闪锌矿-方铅矿共生矿物对的 Cd 分配系数温度计,获得层控块状硫化物矿体的形成温度为 238~246 °C,而细脉浸染状一大脉状矿体的形成温度略低,为 209~224 °C,Ag、Sn 和 Tl 等微量元素的分配系数也支持这一结论。

(3) 冷水坑矿田的闪锌矿具有较低的 Zn/Cd 比值(66~131)、Cd/Fe 比值(0.06~0.31)和 Co 含量(多数  $< 10 \times 10^{-6}$ ),以及相对较高的 Sn 含量(多数  $> 1 \times 10^{-6}$ ),与火山岩型块状硫化物矿床闪锌矿的特征十分类似,方铅矿的微量元素组成同样支持这一认识,表明冷水坑矿田与火山成因块状硫化物矿床具有相似的成因机制。

(4) 冷水坑矿田两类矿床具有一致的成矿机理,温度、围岩性质及氧逸度是控制两类矿床金属硫化物微量元素差别的因素。

**致谢:**第一作者在澳大利亚塔斯玛尼亚大学访问期间得到了 David R. Cooke 教授和张乐骏博士的悉心指导和帮助,LA-ICPMS 分析测试过程中得到澳大利亚塔斯玛尼亚大学 CODES 中心 Leonid Danyushevsky、Sarah Gilbert、洪为和黄秋岳的帮助,野外地质工作中得到了江西省地矿局九一二大队何细荣和周显荣教授级高工的热心帮助。杨志明研究员审阅了初稿,并提出了许多中肯的建议。感谢匿名审稿人细致且有建设性的审稿意见!

## 注 释

- ① 江西省地质矿产勘查开发局 912 地质队, 1997. 江西省贵溪县冷水坑银矿地质报告.

## References

- Beaudoin G. 2000. Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within color-banded sphalerite from the Kokanee Range, British Columbia, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 38(6): 1387~1398.
- Bethke P M, Barton P B. 1971. Distribution of some minor elements between coexisting sulfide minerals. *Economic Geology*, 66(1): 140~163.
- Bortnikov N S, Dobrovol'skaya M G, Genkin A D, Naumov V B, Shapenko V V. 1995. Sphalerite-galena geothermometers; distribution of cadmium, manganese, and the fractionation of sulfur isotopes. *Economic Geology*, 90(1): 155~180.



- 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 (16): 4761~4791.
- Dangic A. 1985. Minor element distribution between galena and sphalerite as a geothermometer; application to two lead-zinc areas in Yugoslavia. *Economic Geology*, 80 (1): 180~183.
- Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P, Shelley M. 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11 (1): 51~60.
- Di Yongjun, Xu Yigan, Wu Ganguo, Zhang Da, Xiao Maozhang, Lai Shouhua, Yu Xinqi, Qin Siting, Yan Pengcheng, Gong Yong. 2013. The formation era of nape structure in Lengshuikeng Ag-Pb-Zn Ore Field, Jiangxi; constrains from geochronology. *Earth Science Frontiers*, 20(4): 340~349 (in Chinese with English abstract).
- Ding Jianhua, Fan Jianfu, Yin Jiangning, Liu Yaling. 2016. Geological characteristics and mineral resource potential of the Wuyishan Cu-Pb-Zn polymetallic. *Acta Geologica Sinica*, 90 (7):1537~1550 (in Chinese with English abstract).
- George L, Cook N J, Ciobanu CL and Wade BP. 2015. Trace and minor elements in galena; A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100: 548~569.
- Gottesmann W, Kampe A. 2007. Zn/Cd ratios in calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 67 (4): 323~328.
- Han Zaoxin. 1994. The typomorphic characteristic of the sphalerite in the Qinling Devonian system Lead-Zinc metallogenic belt. *Journal of Xi'an College of Geology*, 16(1): 12~17(in Chinese with English abstract).
- Hu Peng, Wu Yue, Zhang Changqing, Hu Mingyue. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from the Mayuan Lead-Zinc deposit northern margin of the Yangtze plate; implicatons from LA-ICP-MS analysis. *ACTA MIERALOGICA SINICA*, 34 (4): 461~468(in Chinese with English abstract).
- Huang Shuibao, Meng Xiangjin, Xu Wenyi, Zhou Xianrong, Wu Meiren, Zeng Xianghui. 2012. Characteristics of stable isotope of the bedded lead-zinc-silver orebody in Lengshuikeng orefield and ore genesis. *Journal of East China Institute of Technology (Natural Science)*, 35(2): 101~110(in Chinese with English abstract).
- Huston D L, Sie S H, Suter G F, Cooke D R, Both R A. 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34 S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology*, 90(5): 1167~1196.
- Ishihara S, Endo Y. 2007. Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulfide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 58(1-2): 7~22.
- Liu Xun, Shen Shiliang. 1991. Some problems of tectono-geochemistry in Lengshuikeng Ag-Pb-Zn ore field, Jiangxi Province, China. *Geotectonica et Metallogenia*, 15(1): 41~54 (in Chinese with English abstract).
- Liu Yi, Luo Xuequan, Zhang Xuehui, Ban Yizhong, Zeng Yong, Zhou Zongyao, Lou Fasheng. 2016. Geological characteristics of minerogenesis and prospecting in eastern Qinzhou-Hangzhou Cu-Au-Pb-Zn-W metallogenic belt. *Acta Geologica Sinica*, 90 (7):1551~1572(in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, Wang Henina, Chu Tongqing, Zhang Jingrong. 1984. *Element geochemistry*. Beijing: Science Press, 1~548 (in Chinese without English abstract).
- 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.
- Meng Xiangjin, Dong Guangyu, Liu Jianguang, Zuo Liyan, He Xirong, Zhao Zhigang, Huang Zhenqiang, Ning Jinnan, Yang Xiaopeng, Rao Kexin, Yang Cunlai. 2007. *The Lengshuikeng Porphyry Pb-Zn-Ag Deposit in Jiangxi Province*. Beijing: Geological Publishing House, 1~148 (in Chinese without English abstract).
- Qi Youqiang, Hu Ruizhong, Li Xiaofeng, Leng Chengbiao, Liu Shen, Wu Liyan, Liu Rui. 2015. Mineral chemical characteristics of sphalerite and genetic constraints of iron and manganese carbonate in Lengshuikeng Ag-Pb-Zn ore deposit, Jiangxi Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(2): 136~146(in Chinese with English abstract).
- Soares Monteiro L V, Bettencourt J S, Juliani C, de Oliveira T F. 2006. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil. *Ore Geology Reviews*, 28(2): 201~234.
- Song Xuexin. 1982. Minor elements in sphalerites and galena from Fankou Pb-Zn deposit and their ratios-a comparative study. *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica*, 1(3): 37~44 (in Chinese with English abstract).
- Stoiber R E. 1940. Minor elements in sphalerite. *Economic Geology*, 35(4): 501~519.
- Sun Jiandong, Luo Xuequan, Zhang Xuehui, Zhang Chunmao, Li Chunhai, Yu Minggang, Zhu Yiping, Zong Wen. 2014. A genetic study of Fe-Mn carbonate breccias in the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn deposit, Jiangxi Province. *Geology in China*, 41(2): 484~496(in Chinese with English abstract).
- Tong Qianming. 1986. A case study of Cadmium partition coefficient in sphalerite-galena geothermometers. *Geology and Prospecting*, (7): 24~27 (in Chinese without English abstract).
- Tu Guangzhi, Gao Zhenmin. 2003. Ore-forming mechanism of the

- dispersed elements. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 18(5): 358~361(in Chinese with English abstract).
- Urabe T. 1977. Partition of cadmium and manganese between coexisting sphalerite and galena from some Japanese epithermal deposits. *Mineralium Deposita*, 12(3): 319~330.
- Wang Changming, Xu Yigan, Wu Ganguo, Zhang Da, Yang Lei, Liu Jianguang, Wan Haozhang, Di Yongjun, Yu Xinqi, He Mingyue, Zhang Yaoyao. 2011. C, O, S and Pb isotopes characteristics and sources of the ore metals of the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn ore field, Jiangxi. *Earth Science Frontiers*, 18(1):179~193(in Chinese with English abstract).
- Wang Changming, Zhang Da, Wu Ganguo, Santosh M, Zhang Jing, Xu Yigan, Zhang Yaoyao. 2014. Geological and isotopic evidence for magmatic-hydrothermal origin of the Ag - Pb - Zn deposits in the Lengshuikeng District, east-central China. *Mineralium Deposita*, 49(6):733~749.
- Xiao Maozhang, Di Yongjun, Ming Xiaoquan, Qin Xiaofeng, Dong Yue, Wei Juanjuan, Lu Junhao. 2014. Material sources and genetic analysis of the iron-manganese carbonatite breccia host rock of the stratiform Pb-Zn-rich orebodies in the Lengshuikeng orefield. *Geology in China*, 41(2): 589~601(in Chinese with English abstract).
- Ye Lin, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Yuping, Zhang Qian, Liu Tiegeng, Gao Wei, Yang Yulong, 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.
- Ye Lin, Gao Wei, Yang Yulong, Liu Tiegeng, Peng Shaosong. 2012. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5):1362~1372(in Chinese with English abstract).
- Yu Minggang, Zhao Xilin, Qian Maiping, Duan Zheng, Zhang Xuehui, Wan Hhaozhang, Xiao Maozhang, Sun Jiandong. 2015. The discovery of Late Jurassic volcanic rocks in Lengshuikeng, Jiangxi and their geological significance. *Rock and Mineral Analysis*, 34(1): 138 ~ 149 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qian. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. *Geology-Geochemistry*, (9): 64 ~ 66 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yan, Han Runsheng, Wei Pingtang. 2016. Research overview on the migration and precipitation mechanisms of Lead and Zinc in ore-forming fluid system for carbonate-hosted Lead-Zinc Deposit. *Geological Review*, 62(1):187~201(in Chinese without English abstract).
- Zhou Jianxiang. 2009. The characteristics and genesis of stratiform orebodies in the Lengshuikeng orefield. *Private Scientific and Technological*, (12): 4 ~ 6 (in Chinese without English abstract).
- Zuo Liyan, Hou Zengqian, Meng Xiangjin, Yang Zhiming, Song Yucai, Li Zheng. 2010. SHRIMP U-Pb zircon geochronology of the ore-bearing rock in the Lengshuikeng porphyry type Ag-Pb-Zn deposit. *Geology in China*, 37(5): 1450 ~ 1456 (in Chinese with English abstract).
- Zuo Liyan, Meng Xiangjin, Yang Zhusen. 2008. Petrochemistry and Sr, Nd isotopes of intrusive in Lengshuikeng porphyry type Ag-Pb-Zn deposit. *Mineral Deposits*, 27(3): 367 ~ 382 (in Chinese with English abstract).

## 参 考 文 献

- 狄永军, 徐贻贻, 吴淦国, 张达, 肖茂章, 来守华, 余心起, 秦思婷, 闫鹏程, 龚勇. 2013. 江西冷水坑银铅锌矿田推覆构造的形成时代:来自年代学的约束. *地学前缘*, 20(4): 340~349.
- 丁建华, 范建福, 阴江宁, 刘亚玲. 2016. 武夷山 Cu-Pb-Zn 多金属成矿带主要成矿地质特征及潜力分析. *地质学报*, 90(7):1537~1550.
- 韩照信. 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征. *西安工程学院学报*, 16(1): 12~17.
- 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.
- 黄水保, 孟祥金, 徐文艺, 周显荣, 吴美仁, 曾祥辉. 2012. 冷水坑矿田层状铅锌银矿稳定同位素特征与矿床成因. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 35(2): 101~110.
- 刘迅, 申世亮. 1991. 江西冷水坑银铅锌矿田构造地球化学的若干问题. *大地构造与成矿学*, 15(1): 41~54.
- 刘一, 骆学全, 张雪辉, 班宜忠, 曾勇, 周宗尧, 楼法生. 2016. 钦杭 Cu-Au-Pb-Zn-W 成矿带(东段)主要地质成矿特征及潜力分析. *地质学报*, 90(7):1551~1572.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 楚同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1~548.
- 孟祥金, 董光裕, 刘建光, 左丽艳, 何细荣, 赵志刚, 黄振强, 宁晋南, 杨小鹏, 饶克辛, 杨存来. 2007. 江西冷水坑斑岩型铅锌银矿床. 北京: 地质出版社, 1~148.
- 齐有强, 胡瑞忠, 李晓峰, 冷成彪, 刘燊, 武丽艳, 刘瑞. 2015. 江西冷水坑 Ag-Pb-Zn 矿田闪锌矿矿物化学特征及赋矿铁锰碳酸盐层成因背景制约. *矿物学报*, 35(2): 136~146.
- 宋学信. 1982. 凡口矿床闪锌矿和方铅矿的微量元素及其比值——一个对比性研究. *岩矿测试*, 1(3): 37~44.
- 孙建东, 骆学全, 张雪辉, 张春茂, 李春海, 余明刚, 朱意萍, 宗雯. 2014. 江西省冷水坑银铅锌矿床铁锰碳酸盐角砾岩成因研究. *中国地质*, 41(2): 484~496.
- 童潜明. 1986. 闪锌矿—方铅矿镉分配系数地质温度计应用实例. *地质与勘探*, (7): 24~27.
- 涂光炽, 高振敏. 2003. 分散元素成矿机制研究获重大进展. *中国科学院院刊*, 18(5): 358~361.
- 王长明, 徐贻贻, 吴淦国, 张达, 杨磊, 刘建光, 万浩章, 狄永军, 余心起, 何明跃, 张垚垚. 2011. 江西冷水坑 Ag-Pb-Zn 矿田碳、氧、硫、铅同位素特征及成矿物质来源. *地学前缘*, 18(1): 179~193.
- 肖茂章, 狄永军, 明小泉, 秦晓峰, 董越, 魏娟娟, 卢俊浩. 2014. 冷水坑矿田层状富铅锌矿赋矿围岩—铁锰碳酸岩角砾岩物质

- 来源及成因分析. 中国地质, 41(2): 589~601.
- 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.
- 余明刚, 赵希林, 钱迈平, 段政, 张雪辉, 万浩章, 肖茂章, 孙建东. 2015. 江西冷水坑火山—侵入杂岩 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及地质意义. 岩矿测试, 34(1): 138~149.
- 张乾. 1987. 利用方铅矿、闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型. 地质地球化学, (9): 64~66.
- 张艳, 韩润生, 魏平堂. 2016. 碳酸盐岩型铅锌矿床成矿流体中铅锌元素运移与沉淀机制研究综述. 地质论评, 62(1): 187~201.
- 周建祥. 2009. 冷水坑矿田层控叠生型矿体特征及成因. 民营科技, (12): 4~6.
- 左力艳, 侯增谦, 孟祥金, 杨志明, 宋玉财, 李政. 2010. 冷水坑斑岩型银铅锌矿床含矿岩体锆石 SHRIMP U-Pb 年代学研究. 中国地质, 37(5): 1450~1456.
- 左力艳, 孟祥金, 杨竹森. 2008. 冷水坑斑岩型银铅锌矿床含矿岩系岩石地球化学及 Sr、Nd 同位素研究. 矿床地质, 27(3): 367~382.

## Genesis of the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn Orefield in Jiangxi: Constraint from In-situ LA-ICPMS Analyses of Minor and Trace Elements in Sphalerite and Galena

LENG Chengbiao<sup>1, 2)</sup>, QI Youqiang<sup>2)</sup>

1) Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2) State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

### Abstract

The Lengshuikeng Ag-Pb-Zn orefield, located in Guixi County, Jiangxi Province, is one of the important ore cluster areas in China. There are two types of ore bodies in the Lengshuikeng orefield: coarse veins, veinlet, and dissemination ores occur in porphyry granite intrusions, and massive sulfide ore bodies occur in volcanic clastic rock. However, the genesis of both two kinds of ore bodies and their relationship remains controversial. We analyzed the concentration of minor and trace elements in sphalerite and galena from these two types of ore bodies using in-situ LA-ICPMS to constrain genetic mechanism of this deposit. Analytical results show that the sphalerites from coarse veins and veinlet-dissemination ore body have relatively high contents of Fe, Mn, Pb, Ag, Cu, Sb, Sn and Tl, whereas the sphalerites from massive sulfide ore body have much higher content of Cd. There are also some differences in the contents of trace elements between galena from two kinds of ore bodies, much higher content of Ag, Sb, Sn and Au in coarse vein, veinlet-dissemination ore body, and relative higher content of Cd, Bi, Se and Tl in massive sulfide ore body. Comparison study with various genetic Pb-Zn deposits both home and abroad suggests that the sphalerites in the Lengshuikeng orefield have relatively low Zn/Cd (66~131), Cd/Fe (0.06~0.31) and low content of Co (mostly  $<10 \times 10^{-6}$ ), and relative high contents of Sn (mostly  $>1 \times 10^{-6}$ ), and these features are similar to that of sphalerites from volcanogenic massive sulphide (VMS) deposits, indicating that they may possess same formation process. Our study also confirms that Fe, Cd, Ag, Sb and Tl occur in sphalerite as solid solution and Cu, Pb, and Sn may be present within microscopic inclusions. Ag, Sb, Cd, Sn and Tl occur in galena as solid solution while Mn, Bi and Se occur in galena as microscopic inclusions. By using the Cd-fractionation temperature ( $T_{cd}$ ) geothermometer of sphalerite-galena, we obtain the formation temperature of 238~246 °C for stratabound massive sulfides ore body and lower temperature of 209~224 °C for coarse vein, veinlet-dissemination ore body. Stratabound massive sulfides have relatively low contents of Fe and Mn, which may result from the high oxygen fugacity. In summary, we suggest that the two types of ore bodies in the Lengshuikeng orefield have a same genetic mechanism, with ore-forming fluids and materials originating from deep magmatic fluids. The variations of trace element concentrations in sphalerite and galena cloud are mainly ascribed to the temperature, wall rocks and oxygen fugacity.

**Key words:** Ag-Pb-Zn deposit; Sphalerite; Galena; LA-ICPMS; Ore genesis; Lengshuikeng in Jiangxi