

文章编号: 1000-4734(2009)04-0471-10

贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律

周家喜^{1,2}, 黄智龙^{1*}, 周国富¹, 李晓彪^{1,2}, 丁伟^{1,2}, 谷静^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用电子探针(EPMA)、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)等分析了天桥铅锌矿床矿石矿物中分散元素的含量、赋存状态及规律。结果表明分散元素在该矿床中含量达到了综合利用评价指标,有的甚至达到了工业品位(如Cd等);这些分散元素可能以类质同象的形式赋存在硫化物矿物中,其规律为Ga、Cd、In等赋存在闪锌矿中,Ge、Tl等赋存在方铅矿中,黄铁矿中分散元素富集低;在不同颜色闪锌矿中,Ga、Cd富集规律表现为浅色闪锌矿>中色闪锌矿>黑色闪锌矿,而Ge、Tl、In、Se富集表现出中色闪锌矿相对高于浅色及黑色闪锌矿;同标本中,不同颜色闪锌矿的Ge、In富集规律在还显示浅色闪锌矿>中色闪锌矿>黑色闪锌矿,而Ga、Tl、Cd、Se富集规律呈现中色闪锌矿相对高于浅色及黑色闪锌矿。Ga/In、Zn/Cd等参数指示出矿床成因类型可能为热液-沉积-改造。

关键词: 分散元素; 赋存状态; 富集规律; 天桥铅锌矿

中图分类号: P571; P618.404; P618.7 **文献标识码:** A

作者简介: 周家喜,男,1982年生,博士研究生,从事矿物学、岩石学、矿床学和地球化学研究。E-mail: jarcy@163.com

分散元素(Dispersed elements)一般是指在地壳中丰度很低(一般为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$,多为 10^{-9} 级)、在岩石中极为分散的元素,包括Ga、Ge、Cd、In、Tl、Se、Te、Re等八种元素^[1-2]。近年来对分散元素研究取得丰硕成果,发现了一系列富分散元素的矿床^[3-10]。研究表明,分散元素矿床可分为独立矿床和伴生矿床两大类^[2],其中铅锌硫化物矿床是分散元素利用的重要来源之一,有关这类矿床中分散元素的赋存状态及富集机制是国内外矿床学家极为关注、至今尚未解决的问题^[3]。本文通过对贵州天桥铅锌矿床矿石硫化物矿物的电子探针、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)等的分析,初步揭示了该矿床分散元素的赋存状态及规律,对其成矿环境和可能的成因类型进行了探讨。

1 地质背景

天桥铅锌矿位于川-滇-黔铅锌成矿域中东

部,距赫章县城约60 km,黔西北NW向水城断陷内猫猫厂一砂石浪对冲构造体系中^[11](图1),其主要工业矿体赋存于NW向天桥背斜的NW鼻状倾伏端下石炭统大塘组上部(白云质灰岩)和摆佐组中下部白云岩中,受F₃₇断层控制^[12]。矿体主要呈层状、板状、透镜状产于F₃₇层间剥离带中,矿体与围岩界线清楚,产状与地层产状基本一致(图1)。已圈定大小矿体32个,分南北两矿段。在南矿段的营盘上,矿带长400 m,宽300 m,有大小矿体15个,赋矿围岩为上泥盆统融县组(D_{3r})、下石炭统大埔组(C_{1d})和摆佐组(C_{1b})及中石炭统黄龙组(C_{2h});产在C_{1b}灰岩夹泥灰岩中的II号矿体最大,长200 m,宽100 m,厚1.3~1.8 m,平均品位Pb 1.23%,Zn 5.69%。砂子地矿段位于其北侧,矿带长800 m,宽500 m,有17个矿体呈雁行状、囊状产出,赋矿围岩为C_{1d}白云岩和C_{2h}灰岩,其中III6、III7矿体最大。III6矿体长250 m,宽120 m,厚1.4~19.0 m,平均品位Pb 5.51%,Zn 15.00%;III7矿体长320 m,宽大于220 m,厚1.7~5.15 m,最厚28.6 m,平均品位Pb 3.60%,Zn 6.52%,II+III矿体储量大于20万t。主要的结构构造有自形结构、半自形—它形粒状

收稿日期: 2009-04-26

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划)课题(2007CB411402); 国家自然科学基金项目(40573036)

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

求; Ge、Tl 主要赋存在方铅矿中; 黄铁矿中各分散元素含量均低。Re 在三种硫化物中变化不明显。

(2) 闪锌矿中分散元素 Cd 的含量相对最高, Cd $623 \times 10^{-6} \sim 938 \times 10^{-6}$, 平均 782×10^{-6} , 其次为

Ga, 其含量为 $6.3 \times 10^{-6} \sim 227 \times 10^{-6}$, 平均 84×10^{-6} 。Ge、Tl、Re 等含量相对最低。闪锌矿中 Ga、Cd 均达到综合利用评价指标, 甚至工业开采要求。

表 1 天桥铅锌矿床原生矿石硫化物的分散元素含量 ($w_B/10^{-6}$)

Table 1. Contents of dispersed elements in original ore sulfide minerals of Tianqiao Pb-Zn ore deposit

序号	样品编号	测试对象	Zn	Ga	Ge	Tl	Cd	In	Re	Se	Pb
1	TQ-60	黄铁矿	9811	0.766	2.45	0.463	11.9	0.179	0.007	0.48	5042
2	TQ-19	黄铁矿	3793	1.5	1.42	0.293	6.6	0.384	0.002	0.24	426
3	TQ-3	方铅矿	4798	0.108	2.11	6.9	14.9	0.029	0.001	-	666036
4	TQ-25	方铅矿	1902	0.944	0.296	5.91	9.71	0.028	0.001	-	534005
5	TQ-65	方铅矿	5333	0.18	3.04	4.09	13.9	0.186	0.004	-	368901
6	TQ-54	方铅矿	594	0.009	-	6.72	5.94	0.023	0.002	-	582331
7	TQ-52	方铅矿	4776	0.166	3.85	7.85	12.2	0.213	0.005	-	698937
8	TQ-13	方铅矿	157	0.015	-	7.78	3.62	0.015	0.003	-	685449
9	TQ-24	方铅矿	19850	5.55	23.2	4.9	40.6	0.224	0.005	-	449376
10	TQ-25	浅色闪锌矿	523236	227	0.802	0.322	938	2.11	0.003	1.79	17398
11	TQ-16	中色闪锌矿	537175	55.9	1.37	0.509	824	1.14	0.003	2.09	13365
12	TQ-54	中色闪锌矿	539810	13.6	0.768	0.193	840	3.44	0.002	1.98	6996
13	TQ-10	黑色闪锌矿	467811	28.5	0.493	1.87	793	0.516	0.006	2.12	7722
14	TQ-24	浅色闪锌矿	548431	163	0.269	0.37	817	4.89	0.002	1.94	7013
15	TQ-24	中色闪锌矿	563255	203	0.129	0.326	851	4.09	0.002	2.07	13316
16	TQ-24	黑色闪锌矿	438671	86.8	0.107	0.565	623	3.74	0.006	1.53	36875
17	TQ-19	中色闪锌矿	533488	50.6	0.293	0.154	670	23.8	0.002	2.04	1885
18	TQ-3	黑色闪锌矿	480597	6.3	0.188	0.328	623	0.944	0.001	1.99	13765
19	TQ-13	黑色闪锌矿	467086	34.5	0.127	0.344	767	0.303	0.003	1.78	6685
20	TQ-60	浅色闪锌矿	576839	13	0.215	0.144	791	2.07	0.003	2.27	3398
21	TQ-26	黑色闪锌矿	478288	28.7	0.19	0.284	780	3.15	0.001	1.77	14591
22	TQ-18	中色闪锌矿	485291	80.8	0.37	3.91	712	1.28	0.005	1.92	8158

注: 测试分析由核工业北京地质研究院完成, 采用 ICP-MS 方法分析, 分析精度优于 5%, - 为未检出。

(3) 方铅矿中分散元素 Ga、Re、Se 的含量相对最低, 分别为 Ga $0.009 \times 10^{-6} \sim 5.55 \times 10^{-6}$, 平均 0.996×10^{-6} ; Re $0.001 \times 10^{-6} \sim 0.005 \times 10^{-6}$, 平均 0.003×10^{-6} ; Se 未检出。Cd 的含量相对最高, $3.62 \times 10^{-6} \sim 40.6 \times 10^{-6}$, 平均 14.41×10^{-6} 。Ge、Tl 的含量相对中等, 与黄铁矿和闪锌矿相比 Ge、Tl 则表现出偏向富集在方铅矿中, 其含量分别为 Ge $0 \sim 23.2 \times 10^{-6}$, 平均 4.64×10^{-6} ; Tl $4.09 \times 10^{-6} \sim 7.85 \times 10^{-6}$, 平均 6.31×10^{-6} 。

(4) 黄铁矿中分散元素含量均较低, 达不到综合利用评价指标要求。

表 2 为全部测试样品的分散元素含量平均值, 及与地壳克拉克值的比较, 由表 2 可见, 相对地壳丰度闪锌矿中分散元素 Cd 的富集系数最大, 达 3908 倍, 黄铁矿中 Ga 的富集系数最小 (小于 1)。全部样品的平均值也反映出 Ge、Tl 赋存于方铅矿中, Ga、Cd、In、Se 等富集于闪锌矿中的特征。

表2 天桥铅锌矿床原生矿石硫化物分散元素含量及参数

Table 2. Contents and parameters of the dispersed elements in original ore sulfide minerals of Tianqiao Pb-Zn ore deposit

测试对象	样品数	Ga	Ge	Tl	Cd	In	Re	Se	Ga/In	Zn/Cd	
$w_B/10^{-6}$	黄铁矿	2	1.13	1.94	0.38	9.25	0.28	0.01	0.36	4.03	735.35
	方铅矿	7	1.00	4.64	6.31	14.41	0.10	0.01	-	9.71	370.87
	闪锌矿	8	84.02	0.41	0.66	781.76	3.83	0.01	1.95	21.91	662.08
	地壳丰度*		15.00	1.50	0.45	0.20	0.10	0.0004	0.05		
富集系数	黄铁矿		0.08	1.29	0.84	46.25	2.82	11.25	7.20		
	方铅矿		0.07	3.10	14.02	72.05	1.03	7.50	-		
	闪锌矿		5.60	0.28	1.46	3908.78	38.35	7.39	39.05		
比值	闪锌矿/方铅矿		84.36	0.09	0.10	54.25	37.39	0.99	-		
	闪锌矿/黄铁矿		74.16	0.21	1.74	84.51	13.62	0.66	5.42		
	方铅矿/黄铁矿		0.88	2.40	16.69	1.56	0.36	0.67	-		

注: 原始数据来自表1, * 引自文献 [1-2].

表3为相同颜色闪锌矿分散元素含量的平均值, 据表3可得, Ga、Cd在不同颜色闪锌矿中富集规律为浅色闪锌矿 > 中色闪锌矿 > 黑色闪锌矿,

Ge、Tl、In、Se在中色闪锌矿中的含量较浅色及黑色闪锌矿高。

表3 不同颜色闪锌矿中分散元素平均含量($w_B/10^{-6}$)及参数Table 3. Average contents and parameters of the dispersed elements in different colors sphalerites ($\times 10^{-6}$)

测试对象	样品数	Ga	Ge	Tl	Cd	In	Re	Se	Ga/In	Zn/Cd
浅色闪锌矿	3	134.33	0.43	0.28	848.67	3.02	0.003	2.00	44.43	647.49
中色闪锌矿	5	80.78	0.57	1.02	779.40	6.75	0.003	2.02	11.97	682.36
黑色闪锌矿	5	36.96	0.22	0.68	717.20	1.73	0.003	1.84	21.36	650.43

注: 原始数据来自表1

表4为同标本上不同颜色闪锌矿及方铅矿中分散元素的含量, 在同标本中, Ga、Tl、Cd、Se表现出在中色闪锌矿中含量相对高于浅色及黑色闪锌矿, 而Ge、In的富集规律则为浅色闪锌矿 > 中色

闪锌矿 > 黑色闪锌矿, 与表3相比, 同标本不同颜色闪锌矿分散元素富集规律与不同位置不同颜色闪锌矿中分散元素富集规律相差异, 这可能与成矿环境(温度等)变化有关, 下文将做讨论。

表4 同标本(TQ-24)不同颜色闪锌矿、方铅矿分散元素含量($w_B/10^{-6}$)及参数

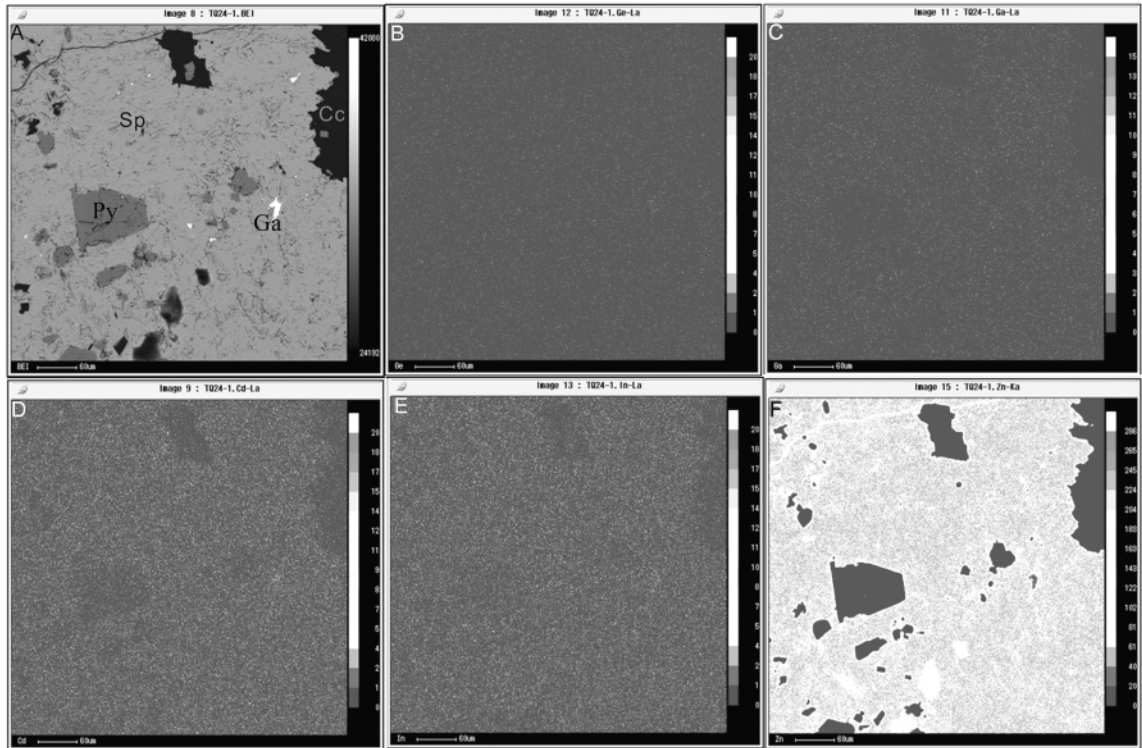
Table 4. Contents and parameters of the dispersed elements in parts of different colors of the same sphalerite and galena sample (TQ-24)

测试对象	Zn	Ga	Ge	Tl	Cd	In	Re	Se	Pb	Ga/In	Zn/Cd
浅色闪锌矿	548431	163	0.269	0.37	817	4.89	0.002	1.94	7013	33.33	671.27
中色闪锌矿	563255	203	0.129	0.326	851	4.09	0.002	2.07	13316	49.63	661.87
黑色闪锌矿	438671	86.8	0.107	0.565	623	3.74	0.006	1.53	36875	23.21	704.13
方铅矿	19850	5.55	23.2	4.9	40.6	0.224	0.005	-	449376	24.78	488.92

注: 原始数据来自表1.

图2为电子探针面扫描分析图, Ga、Ge、Cd、In等面分布均未发现明显高于本底的富集点, 结合显微镜光薄片系统鉴定, 认为天桥铅锌矿床中分散元素可能以类质同象的形式存在, 含量相对

高的Cd(图2D)面分布特征与质谱测试结果一致, 赋存于闪锌矿中, 其他分散元素由于含量相对低, 在不同物相面扫描中特征不明显。



A. 面扫描区背散射(BSE)照片, B. Ge 面扫描分布图, C. Ga 面扫描分布图, D. Cd 面扫描分布图, E. In 面扫描分布图, F. Zn 面扫描分布图, Sp-闪锌矿, Ga-方铅矿, Py-黄铁矿, Cc-方解石

图 2 天桥铅锌矿床原生矿石电子探针面分析图

Fig. 2. The EPMA face scanning analyzing diagrams of Tianqiao Pb-Zn ore deposit.

3.2 讨论

分散元素的富集与特定矿物有着密切关系,其荷载矿物具有专属性^[1-2, 4-10, 14-16],分散元素镓(Ga)、锗(Ge)、镉(Cd)、铟(In)等在铅锌矿床中主要以类质同象的形式赋存于硫化物中^[1-2, 15-19],这与分散元素的地球化学行为有着密切的关系,分散元素具有亲硫等多重地球化学性质^[1-2],其元素地球化学参数(原子半径、离子半径等)与Zn、Pb等元素(特别与Zn)多具有相似性^[1-2],因而铅锌矿床中闪锌矿是分散元素最主要的荷载矿物,大量的分析结果也证实这种观点^[1-2, 15-19];同时成矿环境和成矿作用等因素亦对其赋存有着制约作用,因而在一些特殊的成矿环境下形成的铅锌矿床中分散元素Ge、铟(Tl)等则主要富集在方铅矿中^[6-8, 20-21]。分散元素富集成矿需要相当特殊的成矿环境^[2, 14],研究分散元素的赋存状态对研究其成矿环境与综合利用等具有重要意义,通常影响分散元素赋存状态的成矿环境因素包括物理化学条件、氧化-还原条件、Eh、pH、氧逸度、硫逸度等^[1-2],而分散元素的含量及其比值对成矿环境有

一定的指示作用。

根据电子探针微区分析及高精度质谱分析结果,天桥铅锌矿床中分散元素赋存及富集呈现一定的规律性,其以类质同象形式存在于金属硫化物中,其富集规律以分散元素的荷载矿物为序分别阐述。

3.2.1 闪锌矿

天桥铅锌矿床硫化物单矿物闪锌矿所含的分散元素中Cd的含量相对最高(表1)相对地壳丰度其富集系数最大(表2),其次为Ga、In、Se,最低为Ge、Tl、Re(表2)。

Cd主要富集在闪锌矿中,在不同颜色闪锌矿中Cd呈现一定的富集规律(表3)与在同标本不同颜色闪锌矿中Cd的富集规律较为相似(表4),这与以往研究认为Cd相对富集在中低温中浅色闪锌矿的结论一致^[1-2]。有关闪锌矿中Cd的富集机制主要为类质同象,甚至完全类质同象^[22]。天桥铅锌矿床闪锌矿中Zn与Cd不具有明显的相关关系(图3)。但在不同颜色闪锌矿中表现出不同的相关性(图4),在浅色闪锌矿中Zn与Cd

呈较强的负相关性,说明浅色闪锌矿中 Zn 与 Cd 呈类质同象的替代关系明显;在中色及黑色闪锌矿中 Zn 与 Cd 呈弱的正相关(图 4),可能由于中高温形成的中黑色闪锌矿随着其杂质元素含量增加^[1](如 Fe、Mn 等),而造成 Zn 含量降低,导致 Cd 等与 Zn 类质同象的元素含量降低,顾在全部闪锌矿样品中 Zn 与 Cd 不具有明显的相关关系。在同标本不同颜色闪锌矿形成的温度不同,所含杂质元素量有差异,导致 Zn 与 Cd 呈较强的正相关性(图 5)。这些均佐证了闪锌矿中 Cd 类质同象的富集机制。

Ga 主要富集在全部闪锌矿中,所表现出来的特征与 Cd 一致,Ga 与 Cd 呈明显的正相关关系,暗示 Ga、Cd 在富集成矿过程具有地球化学行为一致性特征,不同的是 Cd 与 Zn 可以形成完全类质同象,而 Ga 可能以 Ga₂S₃ 等形式与 ZnS 类质

同象^[1]。

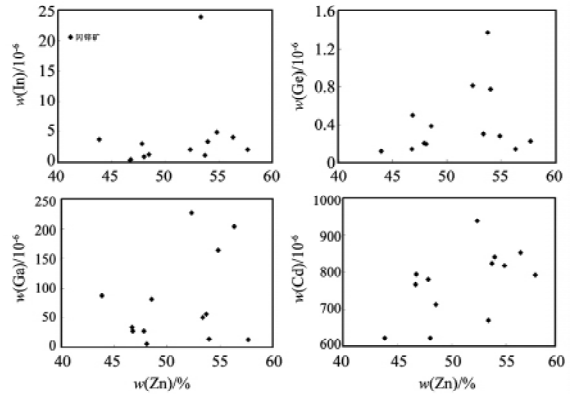
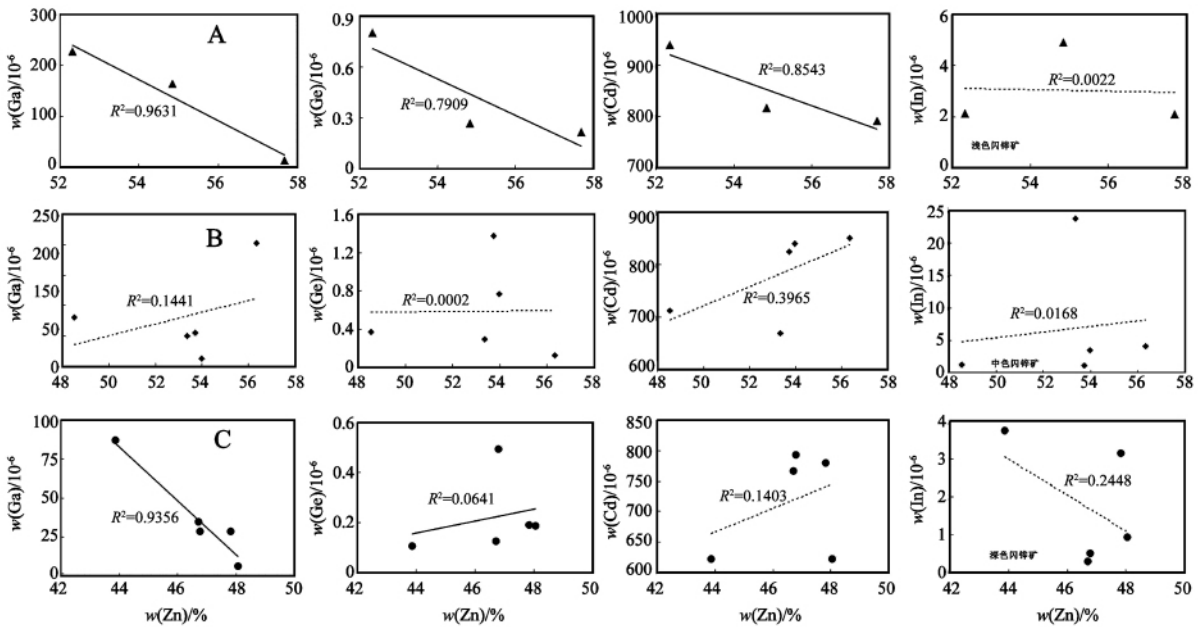


图 3 闪锌矿中 In、Ge、Ga、Cd 与 Zn 关系图

Fig. 3. The relationship diagrams of Zn vs. In, Ge, Ga, and Cd in sphalerite.



A: 浅色闪锌矿; B: 中色闪锌矿; C: 黑色闪锌矿

图 4 不同颜色闪锌矿中 Ga、Ge、Cd、In 与 Zn 关系图

Fig. 4. The relationship diagrams of Zn vs. Ga, Ge, Cd, and In in sphalerite of different colors.

全部闪锌矿样品中 In、Se 含量较低,与 Zn 相关性特征不明显,与 Ga、Cd 具弱正相关,它们的地球化学行为也具有相似性。在同标本上,不同颜色闪锌矿中 Se 与 Zn 呈明显的正相关(图 5),这是闪锌矿形成的温度不同,所含杂质元素量有差异所造成的^[22]。分散元素 Ga、Cd、In、Se 与 Zn 的相关性表明其在铅锌矿床中富集规律相同,即

赋存于闪锌矿中,电子探针分析结果也证实了这一点(图 2)。

值得一提的是同标本中不同颜色闪锌矿中 Zn 与 Pb 呈明显的负相关关系(图 5),电子探针虽发现闪锌矿中亦存在方铅矿小颗粒(图 2A),但分布不均匀,如果认为 Pb 与 Zn 呈类质同象关系,但它们的元素地球化学参数等具有较大差异^[1],

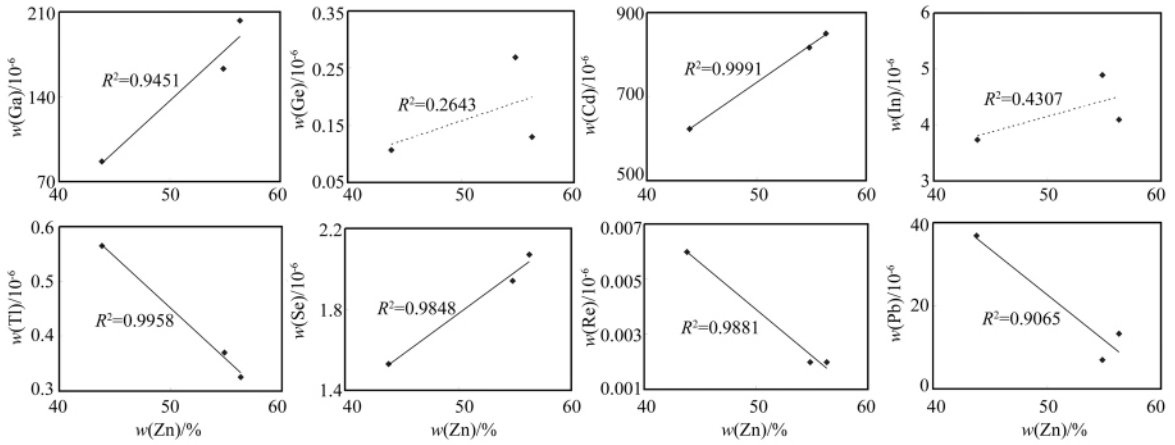


图 5 同标本不同颜色闪锌矿中 Ga、Ge、Cd、In、Tl、Se、Re、Pb 与 Zn 关系图

Fig. 5. The relationship diagrams of Zn vs. Ga, Ge, Cd, In, Tl, Se, Re, and Pb in parts of different colors of the same sphalerite sample.

因而值得思考。

不同位置不同颜色和相同位置不同颜色闪锌矿中富集规律略有变化(表 3、表 4),如 Ga、Cd 造成这种差异的原因可能为: 1) 对于整个矿床 Ga、Cd 等分散元素倾向于富集在浅色闪锌矿中,温度降低等成矿环境变化有利于分散元素的富集,但在局部分散元素可能存在不均一性; 2) 也可能由于某种控制因素发生变化(如其它元素含量变化等)或单一手标本不具代表性。

有趣的是通过对不同位置不同颜色闪锌矿和同标本不同颜色闪锌矿分散元素的研究,说明闪锌矿的颜色变化受控因素中亦可能包括分散元素含量变化,这丰富了刘铁庚等^[23]的研究结果。

3.2.2 方铅矿

方铅矿中也富集一定程度的 Cd(表 1),且 Cd 与 Zn 呈良好的正相关关系(图 6), $R^2 = 0.991$,暗示方铅矿中 Cd 是可以进入方铅矿晶格中,与 Tauson 等^[28]的实验研究结果一致,并且 Cd 是与 Zn 等元素一起进入方铅矿晶格中。

与闪锌矿相比,Ge、Tl 在该矿床中更倾向于富集在方铅矿中(表 1),方铅矿中 Ge 的含量最高可达 23.2×10^{-6} ,高出闪锌矿两个数量级(表 2),与 Cd 相似,方铅矿中 Ge、Tl 与 Zn 的相关性良好,均表现出正相关关系(图 6),同样说明这些元素可能与 Zn 等元素一起进入方铅矿晶格中。李发源^[6]、付绍洪^[7]和周家喜等^[21]均报道过方铅矿富集 Ge 的证据。Frondel 和 Ito^[29]报道了 Tsumeb 矿床氧化带的硫酸铅矿(硫酸铅矿【Anglesite (Pb,

Ge、Ga)₂(SO₄)₂·2H₂O)中 Ge²⁺ 替代 Pb²⁺ 发生类质同像进入硫酸铅矿中。笔者初步认为 Ge 进入方铅矿晶格可能通过成对替代的方式,这是因为 Ge 与 Pb 的原子半径、离子半径、电负性等元素地球化学参数均存在较大的差异;同时方铅矿还富集 As、Sb 等,因而 Ge 可能以 Ge-As、Ge-Sb 等成对替代的形式进入方铅矿中,图 6 方铅矿中 Zn 与 Ge 等明显的正相关佐证了成对替代的可能性,闪锌矿中 Zn 与 Pb 的负相关关系(图 5)也暗示这种替代的可能性。

在富乐分散元素多金属矿床中,Tl 被认为是唯一赋存于方铅矿中的分散元素^[8],天桥铅锌矿床中 Tl 也相对主要富集在方铅矿中,但不是唯一(表 1)。Ga、In、Re 等分散元素在方铅矿含量很低,一般小于 1×10^{-6} (表 1),Se 在方铅矿中未超

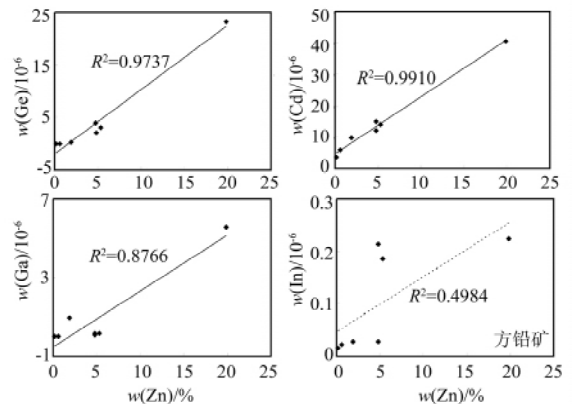


图 6 方铅矿中 Zn 与 Ge、Cd、Ga、In 关系图

Fig. 6. The relationship diagrams of Zn vs. Ge, Cd, Ga, and In in galena.

过检出线。

3.2.3 黄铁矿

黄铁矿中分散元素含量与闪锌矿均低,小于 15×10^{-6} (表1),与方铅矿相比 Ga、In、Se 含量相对较高。由于测试点少,黄铁矿中分散元素与 Zn、Pb 等的相关性不能构成,根据分散元素地球化学性质^[1-2],黄铁矿中的分散元素可能与 TFe、Zn、Pb、As 等元素有关。

3.3 指示意义

通常闪锌矿中的微量元素及其比值具有标型意义,分散元素作为一类特殊的微量元素其 Ga/In、Cd、Zn/Cd 等的值具有一定的指示意义^[24-25]。不同的类型的铅锌矿床具有不同的 Ga/In、Zn/Cd 等的值,统计资料显示沉积改造层控型 Ga/In > 1,天桥铅锌矿床闪锌矿中 Ga/In > 10 (表2、表3、表4),大于 Ga/In > 1,暗示天桥铅锌矿床属于层控型铅锌矿床^[6],涂光焯院士将本区铅锌矿床归为浅成低温热液层控型^[2-3],Zhang^[24]的研究结果佐证了该矿床的成因类型。闪锌矿的 Zn/Cd 可以用作测温,Zn/Cd > 500,指示高温,天桥铅锌矿床中少数闪锌矿 Zn/Cd < 500,多数闪锌矿中 Zn/Cd > 500,暗示成矿温度达到中高温^[1],这与 Cd 在方铅矿-闪锌矿之间的分配系数计算出来的温度一致,与顾尚义^[27]所测硫同位素平衡温度也相近,但比笔者测试的硫同位素平衡计算出的温度和方解石流体包裹体测温结果高(未发表)。同时闪锌矿 Ge 含量具有一定的暗示作用,Ge 含量小于 5×10^{-6} 被认为有热液作用^[8],天桥铅锌矿床闪锌矿中 Ge 含量普遍低(小于 1×10^{-6} ,表2),暗示矿床成因与热液有关。根据闪锌矿分散元素反映的信息,天桥铅锌矿床的成因可能属于热液-沉积-改造。

方铅矿中 Ga/In > 1,与闪锌矿标型一致, $500 > \text{Zn/Cd} > 50$ (表2、表4),暗示方铅矿成矿温度低于闪锌矿,与实际一致。

黄铁矿中的 Ga/In > 1, Zn/Cd > 500 (表2),与闪锌矿标型一致,暗示黄铁矿与闪锌矿在相似的地球化学环境下形成,该期黄铁矿可能为成矿早期的产物,与显微镜下观察结果一致,在背散射图上(图2A)黄铁矿被闪锌矿包裹,也说明这两个黄铁矿形成早于闪锌矿。

3.4 成矿环境

天桥铅锌矿床中分散元素相对地壳丰度其富集系数在 2~3 个数量级上,暗示其成矿环境具有特殊性。天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律研究,指示出低温环境更有利于分散元素的富集,与刘英俊等^[1]研究结果相符。Malevskiy^[30]指出,低的硫逸度更有利于锗等分散元素的富集,硫同位素资料显示该矿床硫同位素达到平衡 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$)^[27],且不同颜色的闪锌矿中硫同位素亦达到平衡 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{深色闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{中色闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{浅色闪锌矿}}$) (笔者未发表数据),暗示天桥铅锌矿床硫逸度逐渐降低,与川-滇-黔铅锌成矿域的硫逸度在成矿过程中逐渐减低的结论^[6-7]一致。硫化物中的微量元素具有指示意义,其 Ga/In、Cd 的含量及 Zn/Cd 等分散元素值(及比值)暗示了成矿过程经历了热液作用,结合基础地质资料及获取的地球化学资料,其成因类型可归为热液-沉积-改造。

总之,通过对天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律的研究更有利于全面分析成矿元素的成矿环境、成矿作用和综合利用等,同时成矿环境的研究也丰富分散元素赋存与富集的理论研究。

4 结 论

(1) 电子探针研究及质谱分析结果表明,天桥铅锌矿床中分散元素可能以类质同象的形式赋存于金属硫化物相中;

(2) 质谱分析结果说明分散元素富集呈一定的规律性,表现为 Ga、Cd、In、Se 等分散元素主要富集在闪锌矿中,Ge、Tl 等分散元素主要富集在方铅矿中,黄铁矿中分散元素含量低。

(3) 分散元素可能以类质同象的形式赋存于闪锌矿和方铅矿中,而成对替代可能是一种重要的置换方式和富集机制,分散元素可能以 Ge(Ga、Cd、In 等)-S、-As、-Sb、-Te 键等赋存于硫化物相中。

(4) 分散元素富集规律暗示成矿经历了高温到低温,硫逸度降低等成矿环境变化,其 Cd 的含量、Ga/In 及 Zn/Cd 等值暗示了天桥铅锌矿床成矿过程经历了热液作用,其矿床成因类型可能归为热液-沉积-改造型铅锌矿床。

致谢: 在电子探针研究中得到中国科学院地球化学研究

所矿床地球化学国家重点实验郑文勤高级工程师、刘世荣副研究员指导和帮助,在成文过程中国科学院地球化学研究所刘铁庚研究员、许成研究员、付绍洪副研究员等提供了宝贵的修改意见及建议,以及对匿名评委及引文作者等一并致谢!

参 考 文 献:

- [1] 刘英俊,曹励明,李兆麟,等. 元素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1984: 360-420.
- [2] 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等. 分散元素地球化学性质及成矿机制 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1-407.
- [3] 赵振华,涂光炽,等. 中国超大型矿床(II) [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1-617.
- [4] Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogeneses of germanium — A review [J]. *Ore Geol Rev*, 2007, 30: 145-180.
- [5] 谷团,刘玉平,李朝阳. 分散元素的超常富集与共生 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2000, 19(1): 60-63.
- [6] 李发源. MVT 铅锌矿床中分散元素赋存状态和富集机理研究—以四川天宝山、大梁子铅锌矿床为例 [D]. 成都: 成都理工大学, 2003.
- [7] 付绍洪. 扬子地块西南缘铅锌成矿作用及分散元素镉镓锗富集规律矿床 [D]. 成都: 成都理工大学, 2004.
- [8] 司荣军. 云南省富分散元素多金属矿床地球化学研究 [D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- [9] 叶霖,刘铁庚. 贵州都匀牛角塘富镉矿床中镉的分布及赋存状态探讨 [J]. *矿物学报*, 2001, 21(1): 115-119.
- [10] 章明. 云南会泽铅锌镉矿床地球化学特征及镉富集机制 [D]. 成都: 成都理工大学, 2003.
- [11] 毛德明. 贵州赫章天桥铅锌矿床围岩的氧、碳同位素研究 [J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2000, 29(2): 8-11.
- [12] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [13] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51: 507-513.
- [14] 黄智龙,陈进,韩润生,等. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因—兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系 [M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [15] 涂光炽,高振敏. 分散元素成矿机制研究获重大进展 [J]. *中国科学院院刊*, 2003, 5(5): 358-361.
- [16] 张乾,朱笑青,高振敏,等. 中国分散元素富集与成矿研究新进展 [J]. *矿物岩石地球化学学报*, 2005, 24(4): 342-349.
- [17] Ye L, Liu T. Sphalerite Chemistry, Niujiaotang Cd-Rich Zinc Deposit, Guizhou, Southwest China [J]. *China J Geochem*, 1999, 18(1): 62-68.
- [18] Bernstein L R. Germanium geochemistry and mineralogy [J]. *Geochim et Cosmochim Acta*, 1985, 49: 2409-2422.
- [19] Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogeneses of germanium — A review [J]. *Ore Geol Rev*, 2007, 30: 145-180.
- [20] Wilkinson J J, Eyre S L, Boyce A J. Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: Evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen Mine [J]. *Econ Geol*, 2005, 100: 63-86.
- [21] 周家喜,黄智龙,李晓彤,等. 四川会东大梁子铅锌矿床镉富集于方铅矿中的新证据 [J]. *矿物学报*, 2008, 4(4): 473-475.
- [22] 刘铁庚,张乾,叶霖,等. 自然界中 ZnS-CdS 完全类质同象系列的发现和初步研究 [J]. *中国地质*, 2004, 31(1): 40-45.
- [23] 刘铁庚,裘愉卓,叶霖. 闪锌矿的颜色、成分和硫同位素之间的密切关系 [J]. *矿物学报*, 1994, 14(2): 199-205.
- [24] Zhang Q. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits [J]. *Geochem*, 1987, 6(2): 177-130.
- [25] Palero-Fernandez F J, Martin-Izard A. Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcuia Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain) [J]. *J Geochem Explor*, 2005, (86): 1-25.
- [26] 涂光炽,等. 中国层控矿床地球化学(第一卷) [M]. 北京: 地质出版社, 1984: 13-54.
- [27] 顾尚义. 黔西北地区铅锌矿硫同位素特征研究 [J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2007, 36(1): 8-11.
- [28] Tauson V L, Parkhomenko I Y, et al. Cadmium and mercury uptake by galena crystals under hydrothermal growth: A spectroscopic and element thermo-release atomic absorption study [J]. *Eur J Min*, 2005, 17: 599-610.
- [29] Frondel C, Ito J. Geochemistry of germanium in the oxidized zone of the Tsumeb mine, south west Africa [J]. *Ame Min*, 1957, 42: 743-753.
- [30] Malevskiy A Yu. Form of germanium in sphalerite [J]. *Acad Sci USSR, Dokl, Earth Sci Sect: Akad Nauk SSSR*, 1966, 167(1-6): 81-83.

The Occurrence States and Regularities of Dispersed Elements in Tianqiao Pb-Zn Ore Deposit , Guizhou Province ,China

ZHOU Jia-xi^{1,2} , HUANG Zhi-long¹ , ZHOU Guo-fu¹ ,
LI Xiao-biao^{1,2} , DING Wei^{1,2} , GU Jing^{1,2}

(1. State key Laboratory of Ore Deposits Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Science , Guiyang 550002 , China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Science , Beijing 100049 , China)

Abstract: In this study , contents , occurrence states and regularities of the dispersed elements in ore minerals of Tianqiao Pb-Zn ore deposit were analyzed by using the methods of Electron Probe Microanalysis (EPMA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrum (ICP-MS) . The results showed that the contents of dispersed elements in Tianqiao Pb-Zn ore deposit had arrived at the level of comprehensive utilization , and some elements had even reached production grade (such as Cd , etc) . The occurrence states of the dispersed elements may be allomerism in the sulfide minerals. Ga , Cd , In , etc , are distributed in sphalerite , and Ge , Tl , etc , are distributed in galena , and all of the elements dispersed elements in pyrite are low. The concentrations of Ga , Cd in sphalerite are according the order of lightcoloured sphalerite > mesocratic sphalerite > black sphalerite , and the concentrations of Ge , Tl , In , Se in mesocratic sphalerite are higher than those in lightcoloured and black sphalerite. In the the same sample , the concentrations of Ge , In are according the order of lightcoloured part > mesocratic part > black part , and the concentrations of Ga , Tl , Cd , Se in mesocratic part are higher than lightcoloured and black parts. The ratios of the Ga/In , Zn/Cd , etc indicate the metallogenetic deposit might be hydrothermal-sedimentogenic-diplogenetic-regenerated.

Key words: dispersed elements; occurrence state; concentration regularity; Tianqiao Pb-Zn ore deposit