

云南省富乐分散元素多金属矿床地质特征 — 一个分散元素超常富集的铅锌矿床

司荣军^{1,2}, 顾雪祥^{2,3}, 谢良鲜¹, 张娜¹

(1. 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000; 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, 贵州贵阳 550002; 3. 中国地质大学, 北京 100083)

[摘要] 云南富乐分散元素多金属矿床位于扬子地台西南缘, 川滇黔铅锌多金属成矿域东南部, 是一个中型的铅锌矿床, 伴生 Cd、Ge、Se、Ga 四种具有工业价值的分散元素, 其中 Cd、Ge、Se 储量达到大型矿床规模。矿体赋存于二叠系茅口组二段白云岩中的层间破碎带内, 形态呈透镜状、似层状、脉状, 矿体一般长 100~1000m, 宽 50~500m, 厚 0.5~25m。矿石发育粗粒结构, 角砾状构造。矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿, 脉石矿物主要为白云石、方解石, 分散元素主要呈类质同像形式赋存于闪锌矿中。分散元素富集的原因是含有机质的古油田卤水对矿源层——石炭、二叠纪地层中 Pb、Zn、Cd、Ge、Se、Ga 的强烈萃取, 分散元素主要富集在闪锌矿中。

[关键词] 云南省富乐 分散元素 Cd Ge Se Ga 铅锌矿床

[中图分类号] P618.7 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 0495-5331(2013)02-0313-10

Si Rong-jun, Gu Xue-xiang, Xie Liang-xian, Zhang Na. Geological characteristics of the Fule polymetallic deposit in Yunnan Province: A Pb-Zn deposit with dispersed elements and unusual enrichment [J]. Geology and Exploration, 2013, 49(2): 0313-0322.

分散元素 (dispersed elements) 一般是指在地壳中丰度很低 (含量一般为 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 级)、在岩石中极为分散的元素 (涂光炽, 2003)。分散元素矿产在高新技术领域用途广泛, 如镉可作为通信电子器件的高性能电池; 锗是制造光导纤维的重要原料, 锗还与铋形成化合物, 用作超导材料; 硒则是良好的光敏材料。富乐分散元素多金属矿床是一个典型的大型分散元素矿床, 具有重要研究价值。

1 地质概况

富乐多金属矿床位于川滇黔铅锌多金属成矿区东南部, 大地构造位置处于扬子地台西南缘之滇东台褶皱带南东边缘, 南与滇东南褶皱带北东界相邻 (图 1)。

区域地层主要为新元古界上昆阳群粉砂质泥岩、中泥盆统—侏罗系碳酸盐岩、碎屑岩系, 其间缺失震旦系—志留系。弥勒—师宗断裂带是区域主干

断裂, 由包括富乐断裂在内的多条高角度陡立断裂组成, 断裂走向具舒缓波状弯曲, 总体呈 NE 向, 在富乐一带表现为 NNE 向。肚杂—托牛背斜是区域最主要的背斜构造, 其枢纽走向与弥勒—师宗断裂基本一致。受构造影响, 区域地层平行弥勒—师宗断裂, 在肚杂—托牛背斜两翼大致对称展布。区域岩浆活动强烈, 峨眉山玄武岩大面积分布, 局部可见辉绿岩、凝灰岩和火山角砾岩。

区域矿产较丰富, 二叠系茅口组中赋存富分散元素铅锌多金属矿床, 富分散元素铅锌多金属矿床是区域最主要的矿床类型, 目前已知矿化面积 60km^2 , 已发现 8 处矿床 (点), 这些矿床 (点) 在层位上全部分布于茅口组中段, 表现出明显的层控特征; 而在构造上又全部分布于肚杂—托牛背斜的核部, 尤其是在枢纽转折部位相对更加集中, 又显示褶皱控矿的特征。

[收稿日期] 2011-11-13; **[修订日期]** 2012-05-08; **[责任编辑]** 郝情情。

[基金项目] 国家自然科学基金项目 (编号 40772060、41003015) 资助。

[第一作者] 司荣军 (1966 年—), 男, 2006 年毕业于中国科学院地球化学研究所, 获博士学位, 副教授, 长期从事矿床学研究。E-mail: sirongjun@163.com。

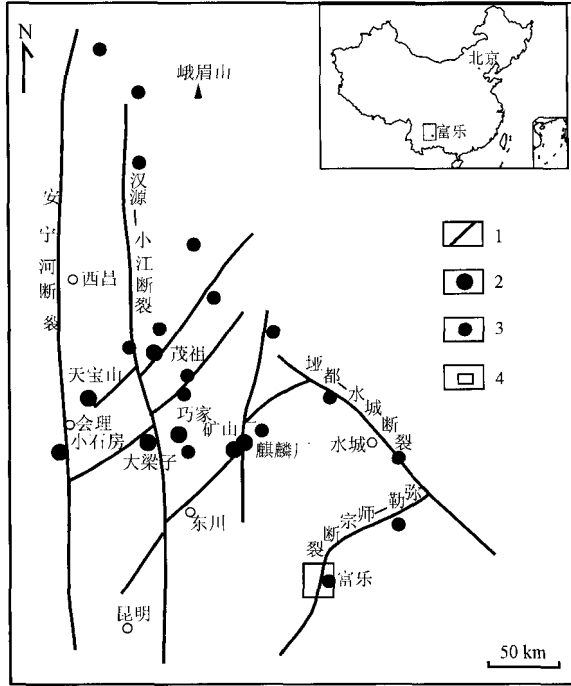


图1 川滇黔多金属成矿域主要铅锌矿床分布图(据李文博,2004修改)

Fig.1 Map showing distribution of the main Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou polymetallic metallogenic domain (modified from Li, 2004)

- 1 - 断裂; 2 - 大型铅锌矿床; 3 - 中小型铅锌矿床; 4 - 富乐分散元素铅锌多金属矿区
1 - fault; 2 - large lead and zinc ore deposit; 3 - small and medium-sized Pb-Zn deposit; 4 - rare metal Pb-Zn deposits in Fule

2 矿区地质特征

2.1 地层

矿区出露地层主要二叠系茅口组灰岩、白云岩, 峨眉山组玄武岩、乐平组页岩, 三叠系飞仙关组泥岩、页岩, 嘉陵江组砂质灰岩、碎屑灰岩等。地层产状受区域断裂和褶皱控制, 走向 NNE-NE, 一般倾向 E-SE, 倾角 $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$, 产状平缓。二叠系茅口组中段白云岩和灰岩互层段为控矿层位, 矿体赋存在该段中上部(图 2、3)。

2.2 构造

区域性断裂弥勒-师宗断裂带从矿区通过, 区内由近 SN-NE 的 3 条断裂组成, 断裂之间形成近 SN 向的小地堑和地垒。断裂向西或向东倾斜, 倾角一般 $50^{\circ} \sim 80^{\circ}$, 断距 10 ~ 100 m, 两侧分布着较多的铅锌矿化点。

在茅口组内还发育多层层间断裂, 其产状与地层产状一致, 一般比较平缓, 但断裂面很不平整。断

裂内发育构造角砾岩, 角砾呈棱角状、次棱角状, 砾径 0.5 ~ 50 cm 不等, 大小混杂。角砾成分与围岩一致, 主要是白云岩、灰岩。胶结物主要是白云石, 白云石呈灰白色-白色、中-粗粒结构。富乐铅锌矿床的全部矿体分布在不同的层间破碎带中, 矿体随破碎带厚度增大而增大, 随破碎带厚度减小而减小。

托牛-肚杂背斜是区域最主要的褶皱构造, 背斜的轴线呈向南东凸出的弧形, 枢纽具波状起伏。背斜的核部主要为茅口组, 两翼主要为峨眉山组。西翼地层倾向西, 倾角 $6^{\circ} \sim 24^{\circ}$; 东翼由于受断裂带的破坏影响, 产状比较紊乱, 总体倾向东, 倾角 $2^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 。富乐矿床位于托牛-肚杂背斜的东翼靠近核部的位置, 严格受褶皱构造控制。

在背斜的核部和两翼还发育很多次级褶皱和穹隆构造, 穹隆构造在茅口组中段表现明显, 铅锌矿体膨大部位往往就是一个较大的穹隆构造。

玄武岩主要呈层状覆盖于茅口组灰岩之上, 辉绿岩呈岩床状侵入于茅口组之中, 岩床厚 1 ~ 3 m, 辉绿岩中含有较多的黄铁矿 (3% ~ 5%)。黄铁矿呈细粒它形结构, 浸染状构造。在探矿坑道内还见到两个爆破角砾岩筒, 岩筒产状近直立, 坑道揭露宽度约 5 ~ 9 m。角砾成分主要为白云岩、灰岩、辉绿岩、沥青, 呈次棱角状-椭圆状, 大小混杂, 砾径一般 1 ~ 30 cm, 最大可见 2 m, 胶结物为辉绿岩。

3 地质特征

3.1 矿体地质特征

富乐矿床隐伏地表以下 150 ~ 200 m 左右, 目前已经发现 20 个矿体, 大部分矿体为单层, 矿体形态呈透镜状、似层状、脉状, 具舒缓波状弯曲和膨胀收缩现象(图 4, 图 5)。矿体一般长 100 ~ 1000 m, 宽 50 ~ 500 m, 厚 0.5 ~ 25 m。耳洞矿体规模最大, 似层状, 长约 1000 m, 宽 300 ~ 500 m, 厚 0.5 ~ 20 m; 其次为大闹堂矿体, 似层状-透镜状, 长约 500 m, 宽约 400 m, 厚 0.5 ~ 25 m; 白沙闹堂矿体规模也比较大, 呈似层状产出, 长约 500 m, 宽约 200 m。耳洞、大闹堂、白沙闹堂等矿体都是古人开采的主要对象。目前开采的主要对象是 08、74、904、新 74 等矿体, 其中 08 矿体规模最大, 矿体呈透镜状-似层状, 长约 400 m, 宽约 200 m, 厚数米至 12 m。

在平面上, 大的矿体主要呈似层状分布于矿床的中心位置, 小的矿体主要呈透镜状“卫星式”分布于大矿体的外侧。矿体产状受地层产状控制, 总体倾向 SE, 倾角 10° 左右。

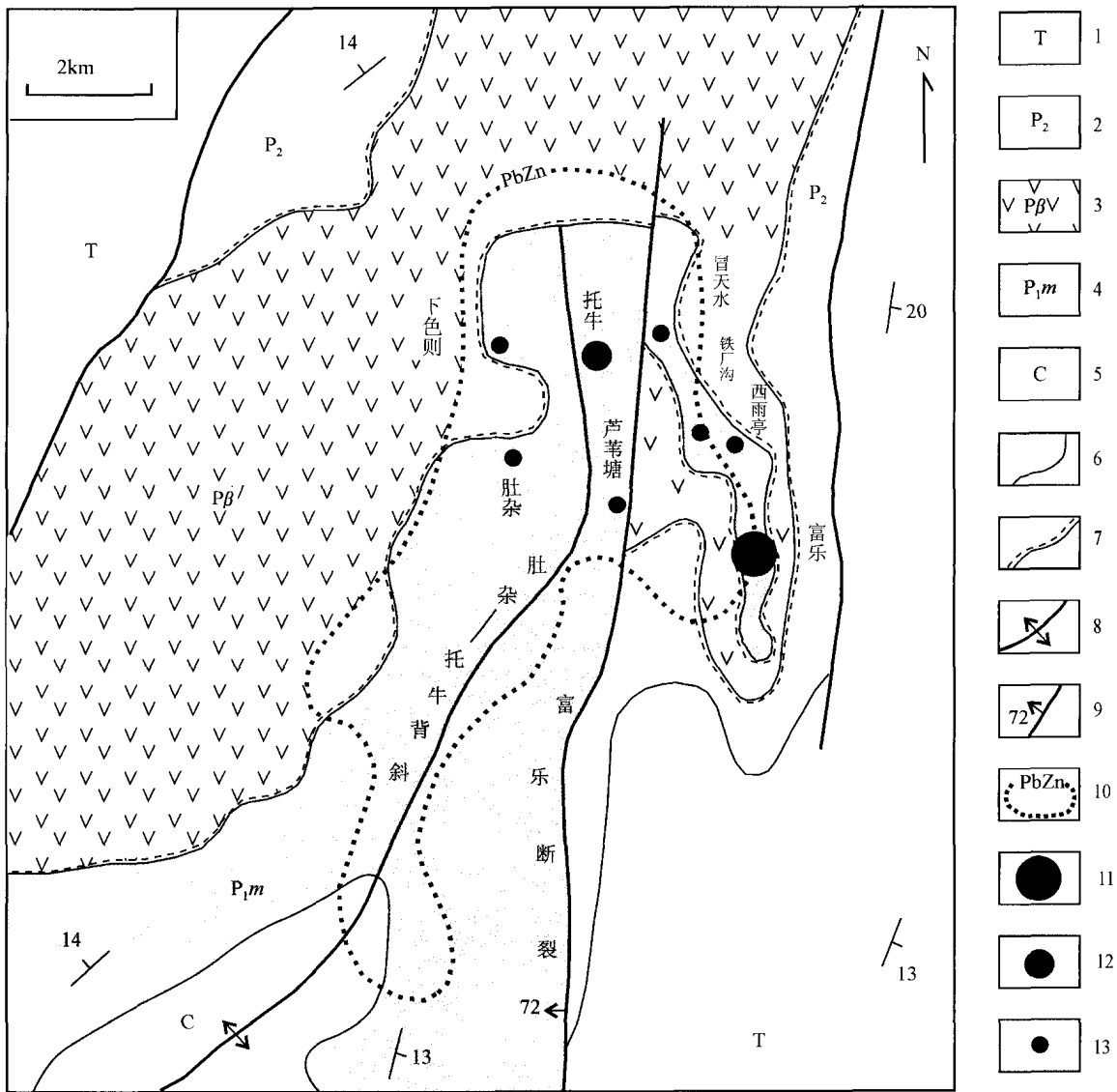


图2 富乐矿床区域地质图

Fig.2 Regional geological map of the Fule deposit

1 - 三叠纪泥质灰岩、页岩、泥岩; 2 - 中二叠纪钙质页岩、炭质页岩夹煤层; 3 - 二叠纪 - 玄武岩; 4 - 早二叠纪白云岩、灰岩; 5 - 石炭纪 - 灰岩; 6 - 整合地层界线; 7 - 平行不整合地层界线; 8 - 背斜; 9 - 断裂及产状; 10 - Pb-Zn 次生晕异常; 11 - 中型铅锌矿床; 12 - 小型铅锌矿床; 13 - 铅锌矿点

1 - Triassic muddy limestone, shale and mudstone; 2 - middle Permian calcareous shale, carbonaceous shale clamp coal seam; 3 - Permian basalt; 4 - early Permian dolomite, limestone; 5 - Carbonaceous limestone; 6 - conformable geological boundary; 7 - disconformity; 8 - anticline; 9 - fault and occurrence; 10 - anomaly of Pb-Zn secondary halo; 11 - small and medium-sized Pb-Zn deposit; 12 - small Pb-Zn deposit; 13 - Pb-Zn mineral occurrence

3.2 矿石的矿物成分

富乐矿床为隐伏矿床, 矿石主要为原生矿石, 矿物成分十分简单, 金属矿物以闪锌矿为主, 其次为方铅矿, 闪锌矿和方铅矿的含量占金属矿物总量的99%以上。非金属矿物主要为白云石和方解石, 二者含量占非金属矿物总量的99%以上。在晚期小规模断裂破坏部位矿石被轻微氧化, 可见少量菱锌

矿、兰铜矿、孔雀石、硫镉矿等次生矿物, 但这些矿物的总含量小于1%。

(1) 闪锌矿: 一般呈块状、团块状、斑点状、条带状, 少数呈浸染状分布, 是含量最多的金属矿物, 在矿石中的含量一般为1%~20%, 富矿部位可达30%~40%, 最高可达60%。矿物多呈半自形粗粒结构, 粒度一般2~3mm, 少数为细粒(粒度小于

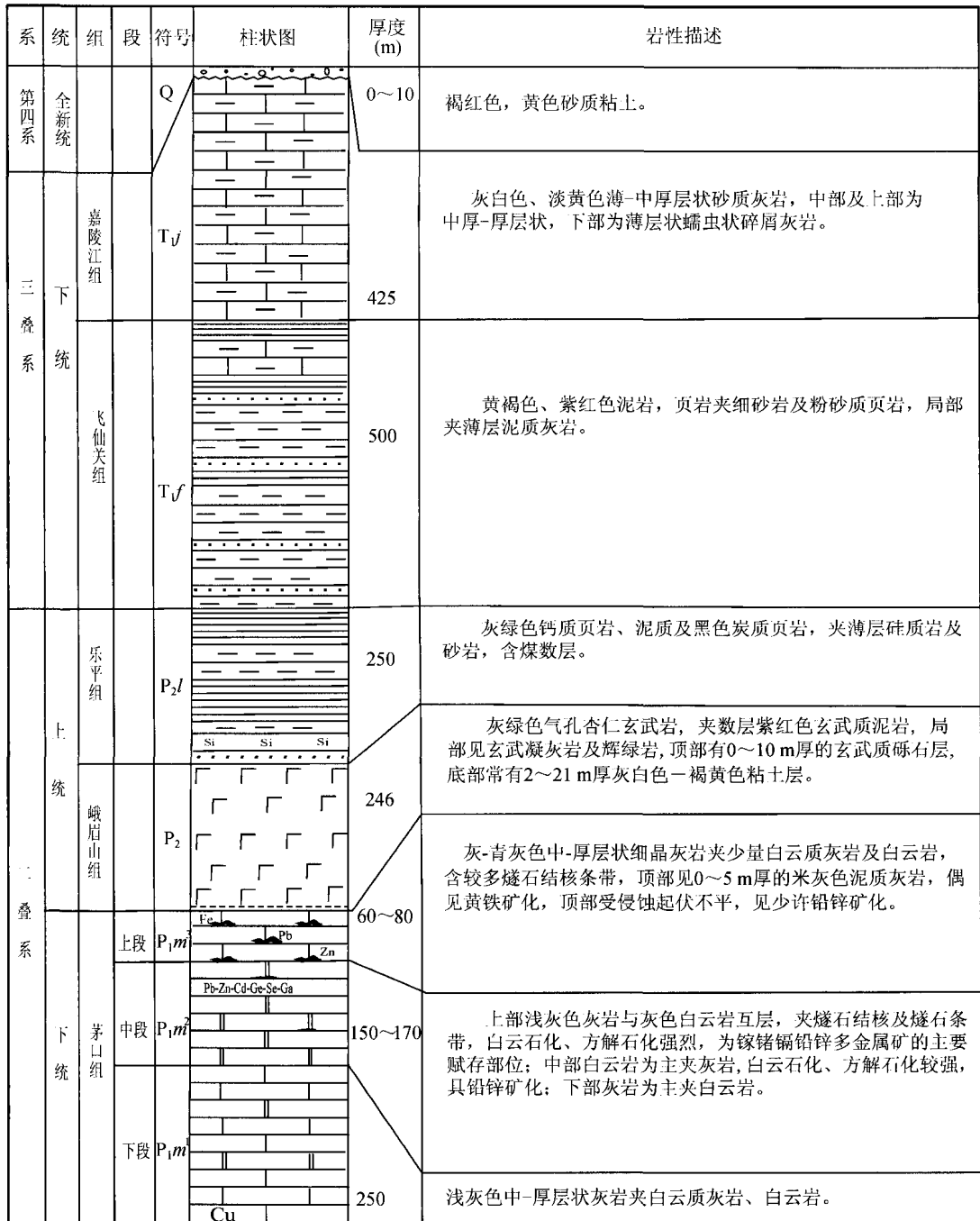


图3 矿区地层综合柱状图

Fig. 3 Comprehensive stratigraphical column of the mine area

1.0mm)、中粒(1~2mm), 局部呈巨晶结构(5~10mm)。

闪锌矿颜色总体较浅, 裸眼观察大致可分为黑棕色、红棕色、黄棕色三种, 以红棕色为主。显微镜下透射光观察, 黑棕色闪锌矿内部可见紫色、红色、黄色、无色四种颜色, 红棕色闪锌矿主要呈现红色, 黄棕色闪锌矿主要呈橙黄色。

(2) 方铅矿: 主要呈块状、团块状、斑点状、条带状, 少数呈浸染状产出, 是仅次于闪锌矿的主要金属矿物, 但含量比闪锌矿低得多。一般1%~5%, 富矿部位达10%~20%, 局部可达30%以上(如904矿体中部)。方铅矿自形较好, 一般呈立方体结构, 少数呈半自形-它形结构。方铅矿粒度一般为2~10mm, 最大可达30mm, 以浸染状产出的粒度一般小于1mm。

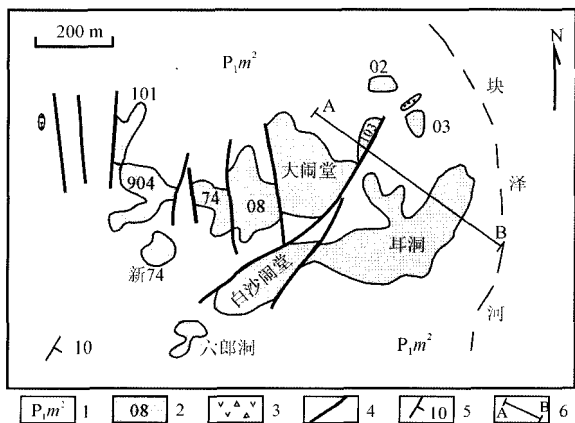


图4 富乐多金属矿床1440m中段平面地质示意图
 Fig.4 Sketch map showing geology of the 1440m mid-section of the Fule polymetallic deposit

1 - 二叠纪 - 茅口组中段; 2 - 矿体及编号; 3 - 火山角砾岩筒;
 4 - 断裂; 5 - 地层产状; 6 - 剖面位置
 1 - middle P₁m; 2 - body and number; 3 - volcanic rocks; 4 - fracture;
 5 - attitude of stratum; 6 - profile position

(3) 白云石: 主要呈块状, 少量呈团块状、条带状、脉状集合体形式产出。白云石是最主要的脉石矿物, 含量一般在50%以上, 富矿部位相对较少, 贫矿部位的矿石主要由白云石组成。白云石为灰白色 - 乳白色, 灰白色白云石一般呈半自形中粒结构, 粒度1~2mm, 乳白色白云石一般呈粗粒自形 - 半自形结构, 粒度2~3mm。灰白色白云石相对结晶较早, 乳白色白云石相对较晚, 贯入到围岩中的白云

石脉显示, 从边部向中心, 颜色变浅, 灰白色白云石分布于靠近脉壁的两侧。白云石在矿体中的分布规律是: 矿体中部含量相对较少, 边部相对较多; 矿体上部相对较多, 下部相对较少。白云石与闪锌矿、方铅矿密切共生。

(4) 方解石: 主要呈团块状产于白云石中, 少量呈细脉状产出, 含量比白云石少得多, 一般含量为3%~5%, 局部可达10%~20%。方解石纯净透明, 呈团块状产出者一般具巨晶结构(0.5~3cm), 呈细脉状产出的方解石一般呈半自形细粒结构, 粒径一般小于1mm。块状闪锌矿中常常有方解石呈细脉状穿插。

3.3 矿石结构、构造

粗粒半自形结构在整个矿床内普遍发育, 是矿床最典型的结构特征。大部分闪锌矿、方铅矿、乳白色白云石和部分方解石呈粗粒半自形结构产出, 矿物粒度一般2~3mm, 部分方铅矿、方解石和少量白云石、闪锌矿呈巨晶结构, 达到3~5mm。

该矿床主要发育角砾状构造, 其次是块状构造、斑点状构造, 另外还发育团斑状构造、浸染状构造、脉状构造, 局部可见晶洞构造。

(1) 角砾状构造: 是该矿床最典型的构造类型。矿石中存在较多的白云石、灰岩角砾, 角砾呈棱角状、次棱角状, 大小混杂, 一般1.0~50cm, 在角砾边缘和角砾之间的空隙中发育白云石化和铅锌矿化。角砾状构造发育主要在矿体的中心部位, 也是矿体的膨大部位(图6(a))。

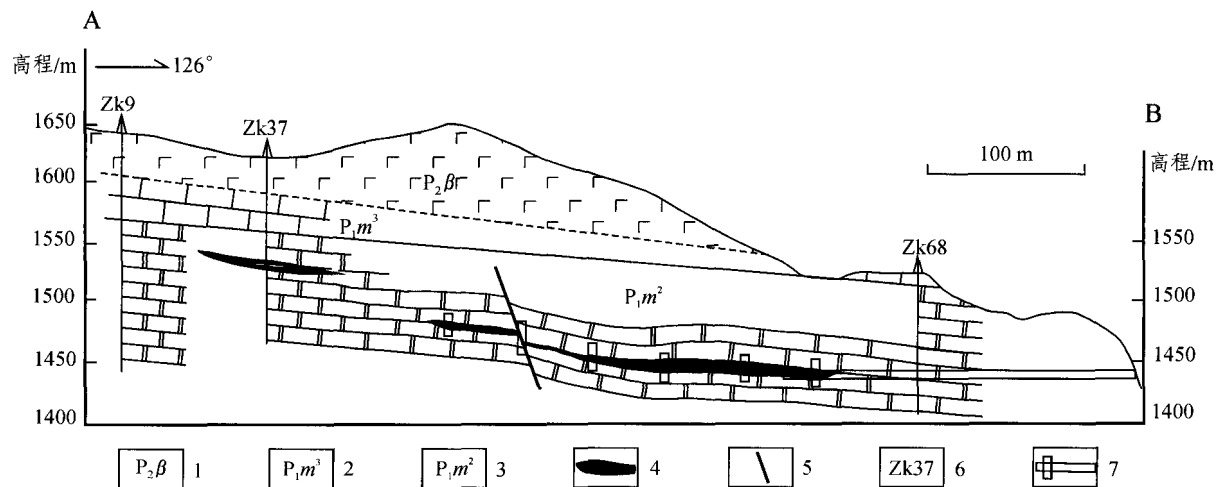


图5 富乐多金属矿床勘探线剖面图(据西南有色地质勘查局317队1994年资料, 有修改)
 Fig.5 Geological profile of the Fule polymetallic deposit(modified from data of 317 Brigade, Southwest Nonferrous Metal Geological Survey, 1994)

1 - 峨眉山玄武岩; 2 - 二叠纪 - 茅口组一段含燧石条带灰岩; 3 - 茅口组二段灰岩与白云岩互层; 4 - 铅锌矿体; 5 - 断裂; 6 - 钻孔; 7 - 坑探工程
 1 - Emei basalt; 2 - flint banding limestone of P₁m; 3 - second section of P₁m-limestone and dolomite alternating layers;
 4 - Pb-Zn orebody; 5 - fracture; 6 - drilling hole; 7 - Probing engineering

(2) 团斑状构造:闪锌矿集合体呈团块状分布于白云石中,也见有产于结晶白云岩中,团块大小一般为 1~5cm,最大可达 20cm(图 6(b))。

(3) 块状构造:在顶、底板围岩比较完整的地方,矿体内角砾较少,矿石发育块状构造(图 7)。

(4) 条带状构造:白云石、闪锌矿、方铅矿条带相间排列形成条带状构造,该构造类型仅仅在矿体较薄的部位可见(图 6(c))。

(5) 斑点状构造:多发育于矿体的边部和矿体靠近顶、底板的部位,闪锌矿、方铅矿呈粗大的单个晶粒较分散地分布于结晶白云岩中。

(6) 浸染状构造:闪锌矿、方铅矿呈星点状分布

于白云岩、灰岩中,可分为星点状、稀疏浸染状和稠密浸染状三种类型。该构造类型主要分布于矿体与顶、底板的接触带和矿体内白云岩、灰岩角砾中。

3.4 矿石类型

原生矿石是最主要的矿石类型,根据主要矿石矿物共生组合,原生矿石可进一步划分为闪锌矿型矿石、闪锌矿-方铅矿型矿石、方铅矿型矿石。根据构造划分为块状矿石、角砾状矿石、斑点状矿石、团斑状矿石、浸染状矿石,其中块状矿石品位最高,是最主要的矿石类型,其次为团斑状矿石,浸染状矿石所占比例最小,零星分布,矿石矿物颗粒较小、品位最低。

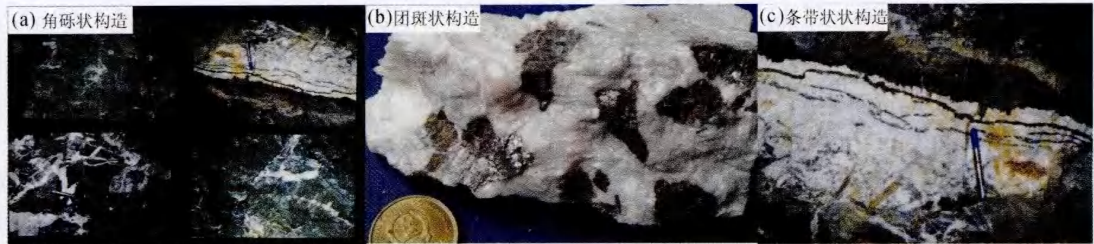


图 6 矿石构造照片

Fig. 6 Photos showing structure of ore

a - 角砾状构造; b - 团斑状构造; c - 条带状构造

a - brecciated sedimentary structures; b - massive porphyritic structures; c - banding structure

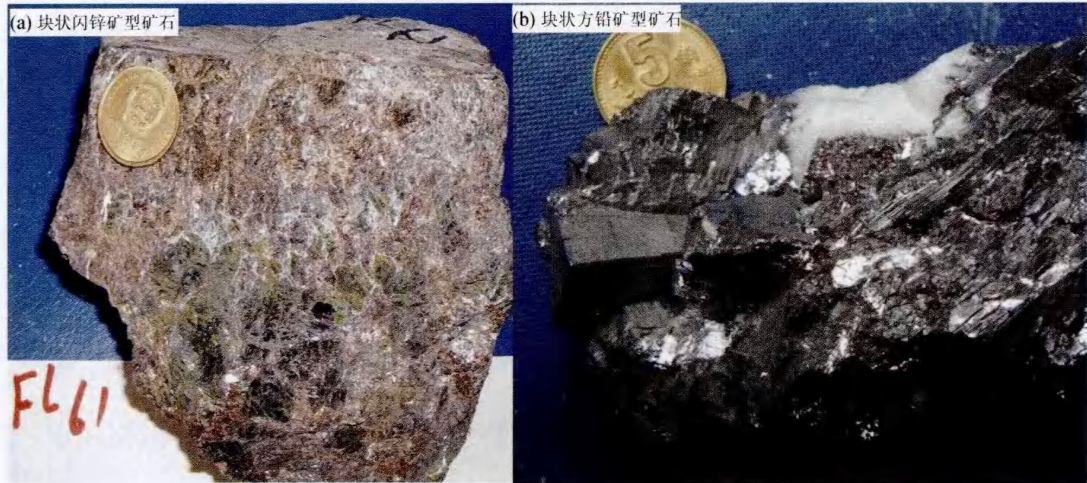


图 7 矿石照片

Fig. 7 Photos of ore

a - 块状闪锌矿型矿石; b - 块状方铅矿型矿石

a - massive sphalerite ore; b - massive galena ore

4 分散元素富集特征

4.1 矿石中富集 Cd、Ge、Ga、Se 四种分散元素

采集不同结构构造、不同矿物成分、不同类型的矿石,分析其分散元素含量。分析结果(表1)表明,矿石中富含 Cd、Ge、Ga、Se 四种分散元素,其中 Cd 的含量最高,最高达到 8171×10^{-6} , 平均 3787×10^{-6} , 其次为 Se 含量平均 66×10^{-6} , Ga 平均 34×10^{-6} , Ge 平均 16×10^{-6} 。这四种分散元素都具有综合利用价值(目前矿山已经综合回收 Ge、Cd, 经济效益较好)。

矿石中 Cd 平均品位达到边界品位的 38 倍,是克拉克值(0.2×10^{-6})的 27052 倍,实现了超常富集。

4.2 分散元素在不同矿物中的分布

挑选闪锌矿、方铅矿、方解石、白云石单矿物分散元素在不同矿物中的含量(表2)。单矿物挑选在

体视显微镜下手工完成,合格率大于 99%。因为该矿床矿物颗粒粗大,所以单矿物的挑选十分容易,且样品质量有保证。

分析结果显示, Cd、Ge、Ga、Se 四种分散元素主要分布在闪锌矿中。方铅矿中有甚微量的 Cd ($29.6 \times 10^{-6} \sim 51.5 \times 10^{-6}$), 方解石、白云石几乎不含分散元素。

4.3 分散元素富集机制分析

(1) 分散元素在富乐矿床中实现了超常富集

分散元素一般呈伴生矿赋存在铅锌等其他矿床中,但多数铅锌矿床中伴生的分散元素不具有工业价值,即使少数铅锌矿床伴生的分散元素具有工业价值,一般也只有一种。而富乐铅锌多金属矿床中却有四种分散元素 Cd、Se、Ge、Ga 具有工业价值。不仅如此,富乐铅锌矿床的铅锌储量仅仅达到中型

表1 矿石中的分散元素含量统计表(10^{-6})

Table 1 Content of dispersed elements in ores from the Fule deposit

项目	最大值(10^{-6})	最小值(10^{-6})	平均值(10^{-6})	克拉克值(10^{-6})	富集系数(测试值/克拉克值)	边界品位(10^{-6})
Cd	8171	256	3787	0.14	27052	100~900
Se	107	23	66	0.08	830	25~60
Ge	39	2	16	1.4	11	10
Ga	143	1	34	18	2	100~200

注:测试样品数量 10 件;分析单位:中国地质科学院国家测试中心,测试方法为 ICP-MS;克拉克值据黎彤等,2011;边界品位据全国矿产储量委员会《矿产工业要求参考手册》,2010。

表2 单矿物分散元素含量统计表(10^{-6})

Table 2 Content of dispersed elements in single minerals (10^{-6})

矿物 样品数(件)	闪锌矿 17			方铅矿 2			含量比值(闪 锌矿/方铅矿)
	最小值	最大值	平均	最小值	最大值	平均	
项目							
Cd	7658.4	30610.0	16183.0	29.6	51.5	40.6	399
Ga	4.8	357.6	85.7	0.2	0.3	0.3	329
Ge	89.6	195.0	134.6	<0.05	<0.05	<0.05	>2691
Se	127.0	177.4	163.4	<10	<10	<10	>16
矿物 样品数(件)	白云石 4			方解石 4			
	最低值	最高值	平均	最低值	最大值	平均	
项目							
Cd	0.3	4.7	2.9	0.5	3.2	1.7	
Ga	0.2	0.3	0.2	0.1	3.2	1.0	
Ge	0.0	0.1	0.0	0.0	0.5	0.2	

注:闪锌矿、方铅矿单矿物微量元素测试在中国地质科学院国家测试中心邓月军完成,白云石、方解石单矿物微量元素测试在中国科学院地球化学研究所冯家毅完成,测试方法为 ICP-MS。

规模,可是其伴生的 Cd、Se、Ge 三种分散元素的储量达到大型矿床规模。Cd 一般富集在闪锌矿中,我国铅锌矿床闪锌矿中镉一般含量 $200 \times 10^{-6} \sim 5000 \times 10^{-6}$,而富乐矿床闪锌矿中的镉平均含量高达 1.62%,属国内最高(司荣军,2006)。所以,富乐铅锌矿床是一个分散元素超常富集的矿床。

(2) 富乐矿床成矿物质来源

根据区域地质资料(表3),滇东北地层,尤其是石炭、二叠纪地层中 Pb、Zn 含量较高,Zn 含量为 $124 \times 10^{-6} \sim 126 \times 10^{-6}$,是全球碳酸盐岩中 Zn 丰度值(20×10^{-6})6 倍多;Pb 含量为 $24 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$,也达到全球碳酸盐岩中 Pb 丰度值(9×10^{-6})的近 3 倍,可能是该矿床主要的矿源层。

扬子地块西南缘位于全球两大构造域—环太平洋构造域和特提斯构造域的结合部位,该区强烈的构造活动、岩浆活动给成矿物质的多次活化—迁移—富集创造了有利的条件。矿区位于弥勒—师宗区域大断裂中段,该断裂为富乐矿床成矿流体的运移提供了良好的导矿构造。区域上目前发现的铅锌多金属矿床(点)全部位于托牛—肚杂背斜的核部(图2),且集中分布于枢纽的转折部位,反映了背斜对矿床的重要控制作用。

该矿床特别发育角砾状构造,矿体赋存于茅口组层间断裂中,显示明显的后生成矿特征。茅口组

中段发育较多层间断裂,可能是由于在层位上的特殊位置决定的。茅口组中段居于石炭系—二叠系顶部,茅口组之上覆盖 250m 厚的峨眉山玄武岩,石炭系—二叠系主要为厚—中厚层碳酸盐岩,与玄武岩存在巨大的物理性质差异,在受到巨大的挤压应力作用时,碳酸盐岩与玄武岩发生不协调的应变可能是导致茅口组中段产生较多层间断裂的最主要原因。

富乐地区铅锌矿主要赋存在二叠系茅口组中段,容矿岩石主要是白云岩、灰岩,二者具有较强的地球化学活动性,易于与成矿流体发生化学反应,改变流体的物理化学性质,致使成矿物质沉淀。

本次研究在富乐矿床探矿坑道内发现两个直径 5~8m 的辉绿岩质火山角砾岩筒,角砾岩内含有大量的沥青,本次没有针对这些沥青开展进一步的研究,但是毛景文等(2003)对该区域的云南鲁甸地区峨眉山玄武岩中沥青的研究成果可供参考。毛景文等(2003)研究认为,鲁甸地区峨眉山玄武岩中沥青是生物成因的,由此推断富乐地区火山角砾岩筒中的沥青可能有着同样的成因背景。如果推断正确,就暗示富乐地区地质历史上深部曾有古油气藏,目前发现的固体沥青可能是岩浆岩侵入时,岩浆的高温造成石油热裂解变成沥青。

表3 滇东北地区地层微量元素丰度表(10^{-6})

Table 3 Abundant of trace elements in strata of northeastern Yunnan Province (10^{-6})

地层	岩性	样品数	Cr	Ni	Co	V	Ti	Mn	Cu	Pb	Zn	Ag	Sn	Mo
T	碎屑岩、泥质岩、碳酸盐岩	273	155	45	20	138	5586	543	27	20	82		8	3.8
P	碳酸盐岩、含煤碎屑岩、泥质岩	145	99	49	21	107	10692	328	45	25	126		7	6.6
Pβ	峨眉山玄武岩	368	114	68	33	251	14234	700	165	24	116		6	4.5
C	碳酸盐岩、碎屑岩、泥质岩	55	59	9.4	7.7	136	639	127	14	24	124	4	6	6.9
D	碳酸盐岩、碎屑岩夹碳酸盐岩、碎屑岩	164	100	16	9.7	56	1546	356	20	17	70		5	6
S	碎屑岩夹不纯碳酸盐岩、泥质岩	292	95	26	11	84	3198	382	27	35	88		7	17
O	泥质岩、不纯碳酸盐岩、碎屑岩	302	107	19	9.5	84	2773	437	20	24	60		5	10
E	碎屑岩、不纯碳酸盐岩	390	99	16	9.1	91	1711	328	26	24	48	5	5	6.6
Z	不纯碳酸盐岩、碎屑岩	195	110	16	8.3	42	4543	278	35	25	61		7	2.5
	页岩	90	68	19	130	4600	850	45	20	95	0	0	6	26
	全球各类岩石丰度	砂岩	35	2	0.3	20	1500	n × 10	n	7	16	0	0. n	0.2
		碳酸盐岩	11	20	0.1	20	400	110	4	9	20	0	0. n	0.4

注:资料来源转引自李连举等,1999。

Pb、Zn 和分散元素 Cd、Ge、Se、Ga 都有亲有机质的特性。来自古油气藏的含有机质的卤水在运移过程中能够从萃取石炭、二叠纪地层中的成矿元素 Pb、Zn、Cd、Ge、Se、Ga 等并使之不断富集,直接为成矿做好准备。成矿流体中油田卤水的存在可能是该矿床富集分散元素的重要因素。

(3) 分散元素在闪锌矿中富集机理

镉(Cd)电子构形为 $3d^{10}5s^2$, 在 N 电子层上除 4f 轨道以外其余轨道全部被填满,属于外层 p 亚层电子充填型,易失去 2 个电子成 +2 价离子, Cd^{2+} 属于 d 亚层充满型,由于 4f 轨道上未被填满, Cd^{2+} 具有强的主极化能力,易与 S^{2-} 形成共价键,故属于典型的亲硫元素。Cd 的结晶化学参数与地球化学性质与 Zn、Pb 等具有一定的相似性,所以镉与上述元素具有类似的地球化学亲和性并常常呈类质同象形式混入闪锌矿、方铅矿中,其中闪锌矿是镉的主要工业矿物。

锗(Ge)电子构型为 $4s^24p^2$, 在强还原条件下, Ge^{4+} 易被还原成 Ge^{2+} , 而 Ge^{2+} 的离子半径(0.080nm)与 Zn^{2+} (0.083nm)十分接近,使得 Ge^{2+} 易进入闪锌矿晶格而使其富集。

硒(Se)电子构型为 $4s^24p^4$, 是一种略带金属性质的非金属元素;硒和硫具有相似的化学性质(原子和离子配位数相同,都为配位键;离子半径之比为 0.038),Se 一方面可以进入硫化物的晶格形成含 Se 的硫化物,另一方面 S 可以取代硒形成含 S 的硒化物。

分散元素的赋存形式有三种,即:独立矿物、类质同像、吸附形式(涂光炽等,2003)。作者在电子探针下做扫描分析,没有发现上述四种分散元素的独立矿物,反映它们不是以独立矿物形式存在。而通过闪锌矿中各种微量元素的相关性分析,结果表明它们主要以类质同像形式存在于闪锌矿中(司荣军等,2006;2011)。

镓位于周期表的第四周期 III A 族,镓在 6 配位时的离子半径与 Zn^{3+} 的离子半径相近,尤其是镓的电子构型与 Zn 类似,与 Pb^{2+} 不仅配位数不同而且离子半径差别也很大,因此,镓在自然界通常能够进入 Zn 组成的矿物,而 Pb 矿物中含量很低。

与闪锌矿内微量元素对比,方铅矿中分散元素 Cd、Ga、Ge、Se 的含量大大低于闪锌矿中,这是因为这些元素的晶体化学参数和地球化学性质与 Zn(如 Cd)或 S(如 Se)相近,而与 Pb 差别较大,它们更容易进入闪锌矿晶格中。

闪锌矿中的 Cd 含量主要由成矿热液中 Cd/Zn 比值决定(Schwartz,2000)闪锌矿单晶从中心向边缘 Cd/Zn 比值由中心向边缘减小,反映了随着成矿作用的进行成矿热液中 Cd/Zn 比值逐渐减小。

分散元素呈类质同像形式分布在闪锌矿中,反映它们是与 Pb、Zn 从成矿流体中同步结晶出来。

5 结论

综上所述,初步得出以下结论:富乐铅锌矿矿床伴生 Cd、Ge、Se、Ga 四种具有工业价值的分散元素,分散元素主要以类质同像形式赋存在闪锌矿中。富乐铅锌矿床富集分散元素的基础是良好的矿源层——石炭、二叠系,条件是古油田卤水的参与,含有机质的卤水在运移过程中对矿源层中的 Pb、Zn、Cd、Ge、Se、Ga 强烈的萃取,形成成矿热液。成矿热液运移至托牛—肚杂背斜的核部,进入二叠系茅口组中段的层间断裂沉淀成矿。

致谢 感谢云南省罗平锌电股份有限公司董事长许克昌,总工程师陈柱生、地质科长李勇、工程师何蕴滨、李高和矿山安全科的同志的帮助。

[References]

- Editorial board of Mineral Resources Industry Reference Manual. 2010. Mineral Resources Industry Reference Manual [M]. Beijing: Geological Publishing House; 275-298 (in Chinese)
- Gu Xue-xiang, Wang Qian, Fu Shao-hong, Tang Ju-xing. 2004. Resources and environmental effects of abnormal enrichment of dispersed elements; research situation and tendency [J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 31(1): 16-21 (in Chinese with English abstract)
- Li Tong, Yuan Huai-yu. 2011. Element abundance in the oceanic and the continental lithospheres [J]. Geochimica, 40(1): 1-5 (in Chinese with English abstract)
- Liu Lian-ju, Liu Hong-tao, Liu Ji-shun. 1999. A Discussion on the Source Bed of Pb-Zn-Ag Deposits in Northeast Yunnan [J]. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 8(6): 333-339 (in Chinese with English abstract)
- Mao Jing-wen, Wang Zhi-liang, Li Hou-min, Wang Yun-cheng, Chen Liu-chuan. 2003. Carbon and Oxygen Isotope Components in the Permian Basalt-hosted Copper Deposit in Ludian Area, Yunnan: Implication for the Mineralization Process [J]. Geological Review, 49(6): 610-615 (in Chinese with English abstract)
- Si Rong-jun, Gu Xue-xiang, Pang Xu-cheng, Fu Shao-hong, Li Fa-yuan, Zhang Ming, Li Yun-hong, Li Xiong-yao, Li Jian. 2006. Geochemical of dispersed element in Sphalerite from Fule Pb-Zn Polymetal Deposit, Yunnan Province [J]. Journal of Mineralogy and Petrology Journal of Mineralogy and Petrology, 26(1): 75-80 (in Chinese with English abstract)
- Si Rong-jun, Gu Xue-xiang, Xiao Chun, Yu Hai-tao, Wang Zhong-wei,

- Chen Yan-jiao, Qiu Ning. 2011. Geochemical character of trace elements in Sphalerite from FuLe Pb-Zn Deposit, Yunnan Province [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 31(3):34-40 (in Chinese with English abstract)
- Xu Guang-zhi, Gao Zhen-min, Hu Ri-zhong, Zhang Qian, Li Chao-yang, Zhao Zhen-hua, Zhang Bao-gui. 2003. Dispersed element geochemistry and metallogenic mechanism [M]. Beijing: Geological Publishing House; 3-5 (in Chinese)
- Yao Lin-bo, Gao Zhen-min, Long Hong-bo. 1999. Dispersed Element Selenium; Its geochemical cycle and enrichment [J]. *Geology-Geochemistry*, 27(3):62-67 (in Chinese with English abstract)
- Zou Chao-xian, Wei Chun-sheng, Ye Zao-jun. 1997. The Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits [J]. *Geology-Geochemistry*, 23(1):65-75 (in Chinese with English abstract)
- Zhu Jian-dong, Liu Yuan-jun, Zhu Jing-ming, Zhang Han-jin, Yan Dai-rong. 2008. The Genesis type and geological thinking of Lead-zinc deposit in Western Hubei, north-east of Yangtse Platform [J]. *Resources Environment and Engineering*, 22(3):281-288 (in Chinese with English abstract)
- Schwartz M O. 2000. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of apolluting element [J]. *International Geology Review*, 2: 445-469
- [附中文参考文献]
- 顾雪祥, 王 乾, 付绍洪, 唐菊兴. 2004. 分散元素超常富集的资源与环境效应: 研究现状与发展趋势 [J]. *成都理工大学学报自然科学版*, 31(1):16-21
- 黎 彤, 袁怀雨. 2011. 大洋岩石圈和大陆岩石圈的元素丰度 [J]. *地球化学*, 40(1):1-5
- 李连举, 刘洪滔, 刘继顺. 1999. 滇东北铅、锌、银矿床矿源层问题探讨 [J]. *有色金属矿产与勘查*, 8(6):333-339
- 毛景文, 王志良, 李厚民, 王成玉, 陈毓川. 2003. 云南鲁甸地区二叠纪玄武岩中铜矿床的碳氧同位素对成矿过程的指示 [J]. *地质论评*, 49(6):610-615
- 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 付绍洪, 李发源, 章 明, 李云洪, 李雄耀, 李 键. 2006. 云南省富乐铅锌多金属矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征 [J]. *矿物岩石*, 26(1):75-80
- 司荣军, 顾雪祥, 肖 淳, 于海涛, 王中伟, 陈彦交, 邱 宁. 2011. 云南省富乐铅锌矿床闪锌矿中微量元素地球化学特征——兼论深色闪锌矿富集 Cd 的原因 [J]. *矿物岩石*, 31(3):34-40
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张 乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制 [M]. 北京: 地质出版社: 3-5
- 姚林波, 高振敏, 龙洪波. 1999. 分散元素硒的地球化学循环及其富集作用 [J]. *地质地球化学*, 27(3):62-67
- 周朝宪, 魏春生, 叶造军. 1997. 密西西比河谷型铅锌矿床 [J]. *地质地球化学*, 23(1):65-75
- 朱建东, 刘源骏, 祝敬明, 张汉金, 颜代蓉. 2008. 扬子地台北缘鄂西铅锌矿成因类型与地学思维 [J]. *资源环境与工程*, 22(3):281-288

Geological Characteristics of the Fule Polymetallic Deposit in Yunnan Province: A Pb-Zn Deposit with Dispersed Elements and Unusual Enrichment

SI Rong-jun^{1,2}, GU Xue-xiang^{3,2}, XIE Liang-xian¹, ZHANG Na¹

(1. *Resources and Environmental Engineering School, Henan polytechnic university, Jiaozuo, Henan 454000*; 2. *State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry; Institute of Geochemistry; Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550002*; 3. *China University of Geosciences, Beijing 100083*)

Abstract: The Fule Pb-Zn-Cd-Ge-Se-Ga polymetallic deposit is located on the southwestern margin of the Yangtze block, southeast of the Sichuan-Yunnan-Guizhou lead-zinc polymetallic region. It is a medium-sized lead-zinc deposit and contains associated dispersed minerals of Cd, Ge, Se, Ga with commercial values. The reserves of Cd, Ge, and Se reach the standard of a large-scale deposit. The orebodies occur in the interlayer fracture zones of the Permian Maokou Fm. dolomite, with lenticular, layering-like and veined shape. The orebodies are generally 100 ~ 1000m long, 50 ~ 500m wide and 0.5 ~ 25m thick. The ores are of coarse-grained texture and brecciated structure. The ore minerals are dominated by sphalerite and galena with major gangue minerals of dolomite and calcite. The dispersed elements are present in the sphalerite ores. The strong extraction of the ore-originated horizons-Carbonaceous and Permian strata through paleo-brine is responsible for the enrichment of the dispersed elements in this deposit.

Key words: Yunnan Fule, dispersed elements, Cd, Ge, Se, Ga, Pb-Zn deposits