

四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS 研究*

叶霖¹ 李珍立^{1 2} 胡宇思^{1 2} 黄智龙¹ 周家喜¹ 樊海峰¹ DANYUSHEVSKIY Leonid³
YE Lin¹, LI ZhenLi^{1 2}, HU YuSi^{1 2}, HUANG ZhiLong¹, ZHOU JiaXi¹, FAN HaiFeng¹ and DANYUSHEVSKIY Leonid³

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 贵阳 550081

2. 中国科学院大学 北京 100049

3. CODES, University of Tasmania, Hobart, Tas. 7001

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. CODES, University of Tasmania, Hobart, Tas. 7001, Australia

2016-05-01 收稿, 2016-08-07 改回.

Ye L, Li ZL, Hu YS, Huang ZL, Zhou JX, Fan HF and Danyushevskiy L. 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377-3393

Abstract The Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn mineralization province is an important part of the large-scale low-temperature metallogenic domain southwestern China, and there are different opinions about the genetic type of Pb-Zn ore deposit in the area. Analyzed by LA-ICPMS with mapping for the Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit, Huidong, Sichuan Province, China, it is researched on the trace elements in sphalerite and galena and its existing state from the deposit in the paper. The results show that the sphalerite is characterized by enrichment of Cd, Ge and depleted in Fe, Mn, In, Sn, Co, and those trace elements occur as isomorphous substitution in the sphalerite with a wide content range, related possibly to the low temperature ore-forming fluid which come from the basin brine. In the process of long distance migration of the fluid with a long time, the different trace elements were leached out from different basement strata by the fluid, resulted in the formed sulfide minerals were rich in low temperature elements with a wide content range. There is a good positive correlation between Ge and Cu in the sphalerite, implying the replacement mechanism is $n\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}^{2+}$, which is an important possible factor of the enrichment of Ge in the deposit. The galena is characterized by enrichment of Ag, Sb and depleted in Bi with trace Cd and Tl, which occur as isomorphous substitution in the galena, and the replacement mechanism is $(\text{Ag})^{1+} + (\text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$. Apart from this, our research shows that the occurrence of Ge is dominated by the sphalerite rather than the galena. In brief, the trace elements in sulfide from Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit are similar to that of MVT Pb-Zn deposit, and different with that of exhalative sedimentary type deposit, magmatic hydrothermal type deposit and skarn deposit. The Pb-Zn mineralization formed at low temperature ($<200^\circ\text{C}$), and the ore forming fluid migrated from the bottom to the top. It is suggested that the ore genesis of Tianbaoshan Pb-Zn deposit belong to the MVT deposit, while the sphalerite is rich in Cu and the galena is rich in Ag, implying a special ore forming process.

Key words Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit; Sulfide; Trace elements; LA-ICPMS; Mapping; MVT deposit

摘要 “川滇黔接壤铅锌矿集区”是我国西南大面积低温成矿域的重要组成部分,对于其中铅锌矿床是否属于MVT型矿床存在较大争议。本文以该矿集区中代表性矿床——四川天宝山矿床为例,通过LA-ICPMS原位元素分析,结合元素Mapping,以认识该矿床中闪锌矿和方铅矿微量元素组成特征及其赋存状态。研究表明,矿床中闪锌矿以富集Cd、Ge,贫Fe、Mn、In、Sn、Co为特征,这些元素均以类质同象形式赋存于闪锌矿中,但含量变化范围较大,这可能与成矿流体属于低温混合流体有关,这类盆地卤水流体在长期和长距离运移过程中,流经不同基底地层,活化出其中不同微量元素,因此成分变化较

* 本文受国家“973”项目(2014CB440906)、国家自然科学基金重点项目(41430315)和中国科学院地球化学研究所“十二五”项目群(SKLOGD-ZY125-02)联合资助。

第一作者简介:叶霖,男,1970年生,博士,研究员,从事矿床地球化学研究, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

大,但以低温元素为主。此外,矿床中闪锌矿 Ge 和 Cu 呈现较好正相关关系,暗示其与 Zn 置换方式为: $n\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}^{2+}$, 这可能是该矿床富集 Ge 的重要原因之一;矿床中方铅矿以富集 Ag、Sb 贫 Bi 为特征,含微量 Cd 和 Tl,类质同象是这些元素主要赋存形式,其置换方式为 $(\text{Ag})^{1+} + (\text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$;矿床中 Ge 主要赋存于闪锌矿中,而方铅矿中不含 Ge。总体上,本矿床硫化物微量元素组成与 MVT 型矿床基本一致,明显有别于喷流沉积型矿床、岩浆热液型矿床和远源夕卡岩型矿床,其成矿温度属于低温范围,成矿流体运移方向可能为深部→浅部。结合其矿床地质地球化学特征,本文认为天宝山铅锌矿床属于 MVT 型矿床,但其中闪锌矿中富集 Cu,而方铅矿中富集 Ag,可能暗示其形成具有一定特殊性。

关键词 天宝山铅锌矿床;硫化物;微量元素;LA-ICPMS; Mapping; MVT 型矿床

中图法分类号 P595; P618.42; P618.43

“川滇黔接壤铅锌矿集区”是我国西南大面积低温成矿域的重要组成部分,也是我国重要的 Pb、Zn、Ag 及多种分散元素生产基地之一 (Hu and Zhou, 2012; Zhang *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2013a; 涂光炽等, 2003), 该区铅锌矿床(点)成群分布,各矿床赋矿地层时代虽有所差异(其赋矿地层包括了二叠系至震旦系,以震旦系和石炭系地层为主),但矿床后生成因特征明显,并具有许多相似的地质地球化学特征,在矿化类型、赋矿地层岩性、矿物组合、围岩蚀变等方面与典型 MVT 型矿床基本一致 (Han *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2015; 金中国, 2008; 吴越, 2013; 张长青, 2008)。但该区一些矿床矿体形态与 MVT 型矿床存在一定差异,其矿石品位也明显较高,如云南会泽铅锌矿床中铅锌矿体呈巨厚脉状产出,矿石中 Pb + Zn 品位大于 30%, 是世界上品位最高的铅锌矿床之一 (Han *et al.*, 2007; 黄智龙等, 2004), 因此,关于川滇黔地区铅锌矿床成因尚有较大争议 (Zhang *et al.*, 2015; Zhou *et al.*, 2013a; 柳贺昌, 1995; 黄智龙等, 2004)。四川天宝山铅锌矿床是“川滇黔接壤铅锌矿集区”中代表性大型矿床之一,其 Pb + Zn 储量超过 2.6 百万吨 (Cromie *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2000, 2010), 尽管积累了较多地质地球化学研究成果,发现该矿床受断层构造控制明显 (蔡露明, 2012; 成会章, 2013a), 矿床中 S 主要来源于赋矿地层 (王乾, 2009), 但相关研究主要集中在矿床地质特征及地质勘探方面 (冯镜权等, 2009; 刘洋, 2015; 涂首业, 2014), 关于该矿床成因认识依然存在较大分歧,包括: (1) 古岩溶洞穴沉积成因 (王则江, 1985); (2) 地下水热液矿床 (成会章, 2013b); (3) SYG 型 (Zhou *et al.*, 2013b); (4) MVT 型 (Wang *et al.*, 2000; 冯镜权等, 2009; 王小春, 1992; 余冲等, 2015; 喻磊, 2014), 其成矿时代可能在三叠纪晚期至早侏罗世间 (张智斌等, 2006), 一些学者则认为该矿床形成于与印度-欧亚板块碰撞作用诱发的陆内造山相关的构造-岩浆-热液活动,属于晚燕山期-喜马拉雅期形成的后成矿床 (寇林林等, 2015)。事实上,各种观点依然缺少地质地球化学依据和同位素精确定年的支持。

作为铅锌矿床中最主要矿石矿物之一,闪锌矿中常含有多种微量元素(如 Fe、Mn、Cd、Ge、In、Ga、Se 和 Te 等),并蕴含着丰富的成因信息,长期被用于矿床成因类型划分 (Di Benedetto *et al.*, 2005; Gottesmann and Kampe, 2007; Ishihara *et al.*, 2006; Ishihara and Endo, 2007; Martín and Gil, 2005; Monteiro *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2010; 刘英俊等, 1984; 胡瑞

忠等, 2000; 涂光炽等, 2003)。过去,由于其中微量元素含量多为单矿物挑选测试获得,样品纯度无法保障,在具体运用过程中常相互矛盾而实用性不强,主要原因是闪锌矿中包裹的其他矿物(如黄铁矿、方铅矿和黄铜矿等),对于其微量元素含量(常低于 100×10^{-6}) 测试影响较大,因此,所获结果往往是混合值,不能真实反映其中微量元素组成特征。此外,不同分析测试方法的精度等也是制约其应用的主要因素之一。近年来,随着 LA-ICPMS 等高精度仪器的出现,原位测试硫化物微量元素成为可能,这是目前研究不同类型矿床中硫化物微量元素组成差异的最有效方法 (Cook *et al.*, 2009, 2011a, b; Ciobanu *et al.*, 2013; George *et al.*, 2015, 2016; Belissant *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012), 不仅精度高,可以得到硫化物真实微量元素数据,而且也能获取这些微量元素的赋存状态等诸多信息。本研究通过 LA-ICPMS (结合 Mapping 面分析) 对四川天宝山铅锌矿床中闪锌矿和方铅矿中微量元素进行研究,以认识该类矿床中硫化物真实微量元素组成特征及赋存状态,结合矿床地质特征,探讨其铅锌成矿作用,为甄别已有成因观点提供实际证据。

1 区域及矿区地质简介

天宝山矿区大地构造位置处于扬子地台西南缘、攀西裂谷东部,分布在小江-甘洛断裂带和箐河-程海断裂带之间的安宁河断裂带附近,夹持于安宁河主干断裂和益门断裂 (F_1) 之间的南北向断块中 (图 1a)。矿区出露地层相对简单,由下至上依次为: 下元古界会理群天宝山组 (P_{tb}) 碎屑岩、上震旦统灯影组 (Z_2d) 白云岩、中寒武统西王庙组砂岩 (ϵ_2x)、上三叠统白果湾组 (T_3bg) 陆相砂页岩和第四系 (Q) 残坡积物 (图 1b)。其中,灯影组 (Z_2d) 地层可分为三段,上段地层在矿区及外围均缺失;而中段地层在矿区广泛分布,以结晶白云岩为主,其次为条带状硅质白云岩、白云质砂岩、紫红色页岩、碧玉岩等,产核形石和叠层石等藻类化石,是本矿床主要赋矿围岩,其地层走向近东西向,倾向变化较大,倾角较缓 ($20^\circ \sim 30^\circ$),厚度超过 1000m;下段地层主要为灰白至深灰色厚层白云岩夹白云质灰岩,产藻类化石。矿区内构造复杂,以断裂构造为主,主要断层包括 F_1 和 F_2 等,其中 F_1 断层走向 NNW,与天宝山向斜轴走向近垂直 (图 1),倾向 SW,属于益门断裂的分枝断裂,也是天宝山矿床的导矿和容矿构

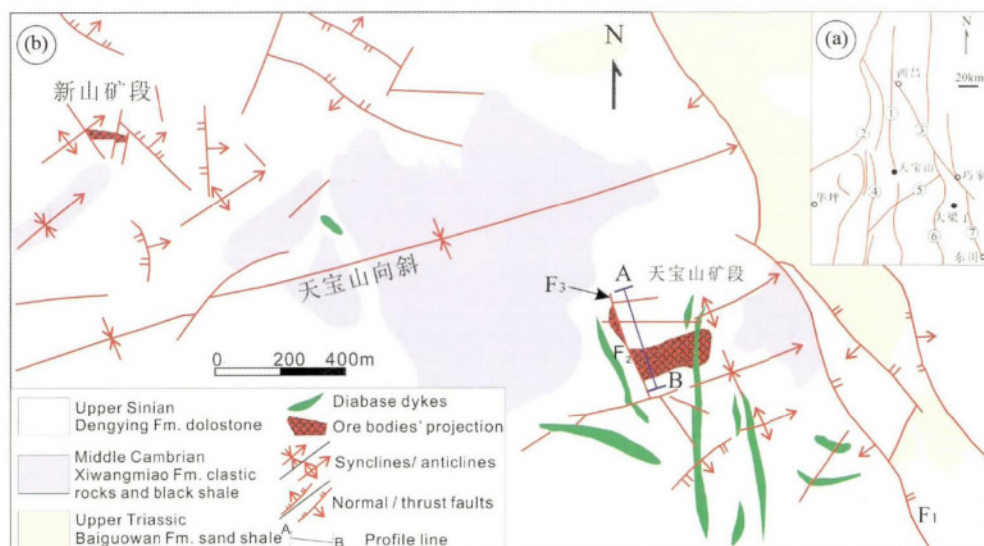


图1 天宝山矿区地质简图(据王小春,1992; Zhou *et al.*, 2013b 修改)

①安宁河断裂;②金河-箐河断裂;③则木河断裂;④绿汁江断裂;⑤宁南-会理断裂;⑥普雄河断裂;⑦小江断裂

Fig.1 Simplified geological map of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit (after Wang, 1992; Zhou *et al.*, 2013b)

造,而 F_2 断层为近东西向延伸的张扭性隐伏角砾破碎带。此外,在区域性南北向边界断裂之间,还分布小规模北东、北西、近东西向断裂构造及产状平缓的层间剥离构造。矿区最大褶皱构造为天宝山向斜,其轴向北东东,为一北翼稍陡的宽缓不对称小型复式向斜,长度超过2km,向斜核部为寒武系西王庙组砂岩组成,而两翼为灯影组白云岩。

区域主要的岩浆岩为晋宁期花岗岩和晚二叠世峨眉山玄武岩及基性岩脉(张长青,2008)。其中,矿区内基性岩脉发育(图1b),一般沿南北向和北西向侵入,岩性以辉绿岩为主,其次为煌斑岩和橄榄辉绿岩等(王小春,1992),该类岩石目前并无同位素年代学数据,由于常见其切穿矿体和地层现象,且无矿化,表明其与铅锌成矿作用无关,形成晚于铅锌矿化。

该区矿体赋存于晚震旦世灯影组深灰色白云岩中,其形态和产状相似,呈与地层层理斜交的脉状或筒柱状产出,边部多为锯齿状,向下往往出现简单分支并逐渐尖灭(图2)。平面上矿区自东向西分为天宝山和新山两个矿段,共计三个矿体(图1b),以天宝山矿段矿体规模最大,其东西向长约285m,垂向上延深超过400m,达到大型矿床规模,该矿段矿体被晚期 F_3 断层切割破坏,在平面上形成顺时针方向的平错位移。其中, F_3 断层东侧矿体(II号矿体)出露面积最大,平面形态近似于四边形,而 F_3 断层西侧矿体(I号矿体)面积较小,分叉并趋于尖灭,平面形态似一个三角形,总体走向为近东西向。矿体在倾斜方向上产状变化较大,如II号矿体在第四中段以上倾向NW,第四至第六中段近于直立,第六中段以下转为倾向SE(图2)。

铅锌矿化主要充填于断层白云岩角砾间隙,呈脉状或网脉状产出(图3a,b),矿石中矿物组成简单,金属硫化物以闪

锌矿为主,其次为方铅矿和黄铁矿,含少量黄铜矿及微量深红银矿、银黝铜矿和毒砂等,次生矿物有菱锌矿和白铅矿等。脉石矿物主要为白云石、方解石和石英等。矿石结构以交代结构为主,其次为他形-半自形粒状结构、脉状或网脉状交代结构、黄铜矿“病毒”结构等,矿石构造包括角砾状、块状、脉状和浸染状构造等。其中,闪锌矿多为他形粒状,颜色以棕色为主,与方解石共生,呈脉状产出(图3c-h),边缘常被他形方铅矿交代(图3c,d,g),部分闪锌矿呈星点状分布于白云石颗粒间隙(图3i),少量闪锌矿与黄铜矿共生,其中黄铜矿呈乳滴状产于闪锌矿中,形成闪锌矿的黄铜矿“病毒”结构(图3j)。方铅矿多呈他形充填与闪锌矿间隙(图3e,h),或与晚期黄铁矿共生呈细脉穿插于闪锌矿中(图3f),少量方铅矿呈星点状分布于白云石间隙(图3i),方铅矿交代闪锌矿现象普遍,表明其形成略晚于闪锌矿。矿床中存在两期黄铁矿,其中,早期黄铁矿(Py1)多呈他形粒状被闪锌矿和方铅矿包裹(图3c,e,g,h,k),或呈星点状分布于围岩中(图3d,i),其颗粒相对较大(多大于 $5\mu\text{m}$),孤立分布;而晚期黄铁矿(Py2)则非常细小(多小于 $2\mu\text{m}$),以集合体形式呈细脉穿插于闪锌矿或围岩中(图3f,k)。由上可见,本矿床中硫化物生成顺序为:早期黄铁矿(Py1)→闪锌矿(黄铜矿)→方铅矿→晚期黄铁矿(Py2)。

该矿床围岩蚀变较弱,主要表现为方解石化、弱硅化、白云石化和黄铁矿化等。目前该矿床已探明Pb+Zn储量约260万吨(Cromie *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2000, 2010),其中Zn和Pb的品位分别在7.76%~10.09%和1.28%~1.50%之间,且 $Zn > Pb$, $Zn/(Zn + Pb)$ 比值为0.87(王小春,1992)。

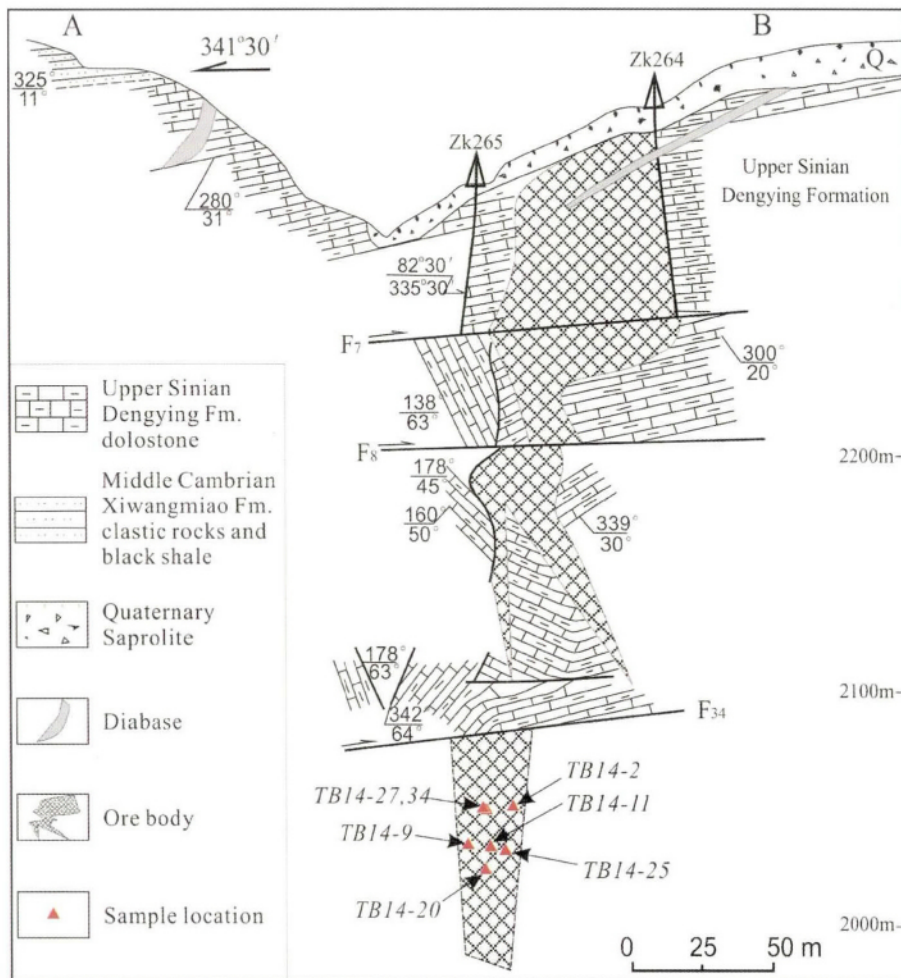


图2 天宝山铅锌矿床剖面图及采样位置(据 Zhou *et al.*, 2013b 修改)

Fig. 2 Geological section map and sample location of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit (after Zhou *et al.*, 2013b)

2 样品采集及分析测试方法

本研究采用 LA-ICPMS 对矿床中闪锌矿和方铅矿进行了相关微量元素和 Mapping 分析。相关分析在澳大利亚塔斯马尼亚大学 CODES 完成, 仪器型号为 Agilent 7700x Quadrupole ICPMS。测试所用束斑直径为 $30\mu\text{m}$, 共完成该矿床 8 中段 3 个分层(2064m、2044m 和 2036m 标高) 7 个样品中闪锌矿(7 个)和方铅矿(4 个) 88 个测点分析, 平均每个样品闪锌矿和方铅矿各 8 个点, 所有样品均属于 II 号矿体。测试元素包括: Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、Re、Au、Tl、Pb、Bi、Th 和 U, 每个测点分析时间为 90s, 所用标样为 STDGL2b-2, 该标样适合于不同类型硫化物定量分析测试, 其中, 闪锌矿分析结果通过以下分析结果校正因子校正: Mn 1.46、Fe 1.49、Co 1.51、Ni 1.59、Cu 1.53、Ga 1.45、As 1.36、Se 1.85、Mo 1.62、Ag 1.40、Cd 1.50、In 1.45、Sn 1.6、Sb 1.17、Te 1.00、Au 1.40、Tl 2.17、Pb 1.37、

Bi 1.33(参见 Danyushevsky *et al.*, 2011) 所得结果分析误差 $<5\%$ 。详细分析流程参见 Cook *et al.* (2009) 和 Ye *et al.* (2011), 而方铅矿无需校正, 其分析流程参见 George *et al.* (2015, 2016)。

3 分析结果

LA-ICPMS 分析结果(表 1)可以看出, 本矿床闪锌矿和方铅矿具有不同微量元素组成。

3.1 闪锌矿

天宝山矿床中闪锌矿以棕色为主, 其中 Fe 含量远低于 10%, 不属于铁闪锌矿, 本研究分析了 II 号矿体不同标高 7 个闪锌矿样品, 共计 57 个测点, 平均每个样品 8 个测点, 结果表明, 闪锌矿微量元素含量变化范围相对较大(表 1、图 4), 具有以下特征。

(1) Fe 和 Cd 含量相对最高($n \times 10^{-3} \sim \times 10^{-2}$), 变化范

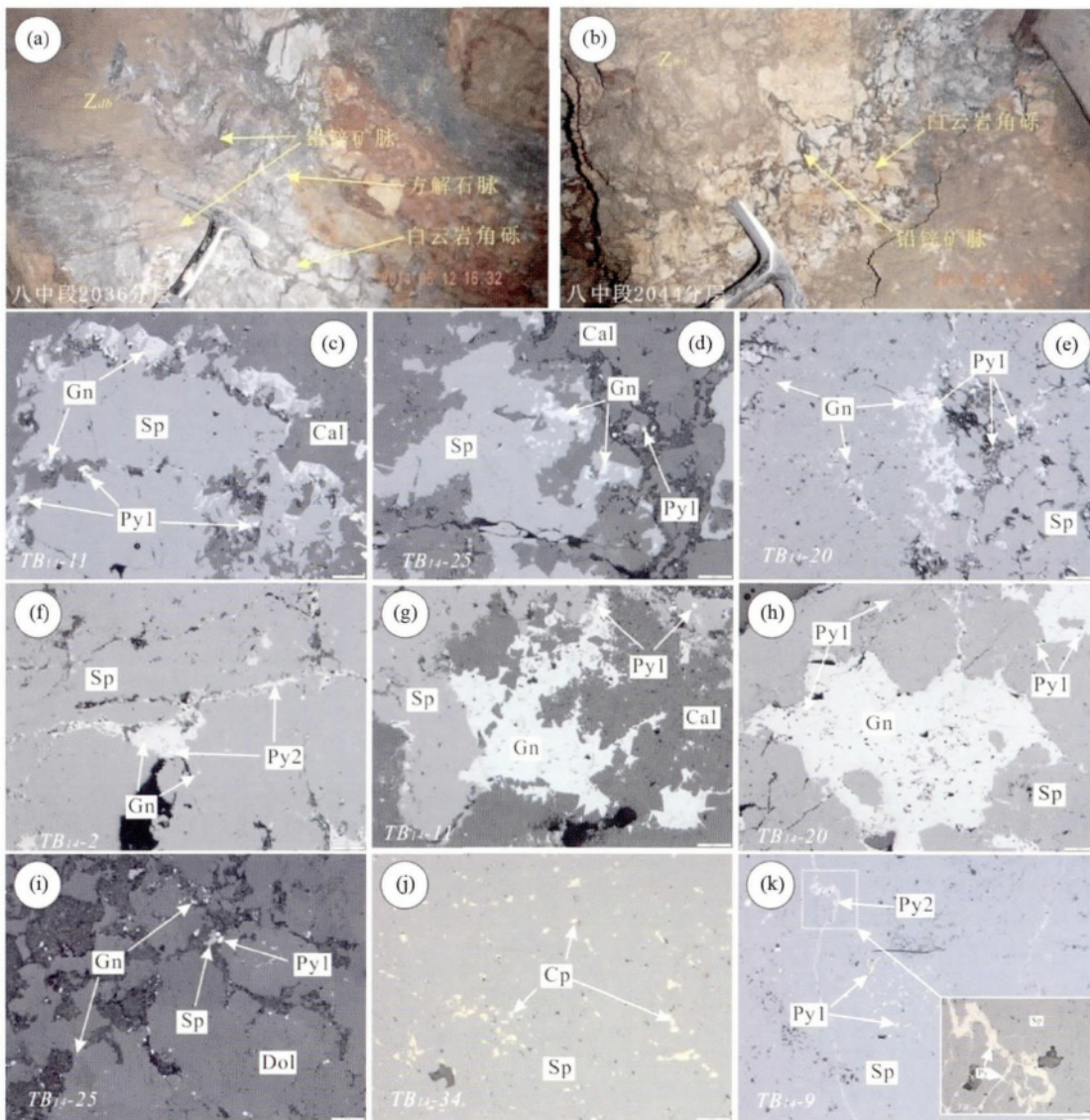


图3 天宝山矿床铅锌产出特征及矿相照片

(a) 充填于断层白云岩角砾间隙的铅锌矿体(8中段2036分层);(b) 充填于断层白云岩角砾间隙的铅锌矿体(8中段2044分层);(c) 闪锌矿方铅矿方解石脉,其中方铅矿呈他形交代闪锌矿边缘;(d) 方解石脉中他形闪锌矿被方铅矿交代,白云石间隙中分布星点状早期黄铁矿(Py1);(e) 他形闪锌矿间隙中充填的方铅矿和早期他形黄铁矿(Py1);(f) 闪锌矿裂隙中的方铅矿和晚期黄铁矿(Py2)细脉;(g) 闪锌矿方铅矿方解石脉,其中闪锌矿边缘被方铅矿交代,闪锌矿和方铅矿包裹早期他形黄铁矿(Py1)颗粒;(h) 闪锌矿被他形方铅矿交代,闪锌矿与方铅矿包裹早期黄铁矿(Py1);(i) 白云石间隙中星点状他形闪锌矿、方铅矿和早期黄铁矿(Py1);(j) 闪锌矿中乳滴状黄铜矿,“黄铜矿”病毒结构;(k) 闪锌矿中晚期黄铁矿(Py2)细脉,其中闪锌矿包裹早期他形黄铁矿(Py1)。Sp-闪锌矿;Gn-方铅矿;Py1-早期黄铁矿;Py2-晚期黄铁矿;Cp-黄铜矿;Cal-方解石

Fig. 3 Photos and micrograph of Pb-Zn mineralization from the Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit

围较大,两者呈弱负相关关系,其中Fe含量在 $7251 \times 10^{-6} \sim 30675 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 16309×10^{-6} ,而Cd含量在 $2915 \times 10^{-6} \sim 28278 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 7245×10^{-6} 。从深部向上,其中Fe含量有降低趋势,而Cd含量有增加趋势(图5a),如2036m→2044m→2064m,Fe含量为 $15092 \times 10^{-6} \sim 19808 \times 10^{-6}$ (均值为 16797×10^{-6} , $n=8$)→ $12348 \times 10^{-6} \sim 30675 \times 10^{-6}$ (均值为 17611×10^{-6} , $n=24$)→ $7251 \times 10^{-6} \sim 21674 \times$

10^{-6} (均值为 14904×10^{-6} , $n=25$),而Cd含量为 $2963 \times 10^{-6} \sim 8543 \times 10^{-6}$ (均值为 4300×10^{-6} , $n=8$)→ $2915 \times 10^{-6} \sim 28278 \times 10^{-6}$ (均值为 6281×10^{-6} , $n=24$)→ $3325 \times 10^{-6} \sim 15757 \times 10^{-6}$ (均值为 9112×10^{-6} , $n=25$);

(2) Ag、Sb、Pb和As含量相对较高,但变化范围非常宽($n \times 10^{-6} \sim n \times 10^{-3}$),其含量分别在 $25.4 \times 10^{-6} \sim 1011 \times 10^{-6}$ (均值为 205×10^{-6})、 $0.68 \times 10^{-6} \sim 1546 \times 10^{-6}$ (均值为202

表1 四川天宝山铅锌矿床闪锌矿和方铅矿微量元素组成($\times 10^{-6}$)
Table 1 Trace elements in sphalerite and galena from Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit, Sichuan, China ($\times 10^{-6}$)

Mineral	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
TB14-2 八中段2064m 分层																					
Mean	15.2	17528	10.9	-	278	649957	4.08	2.73	-	111	4432	0.01	1.31	6.66	0.52	-	-	-	-	549	-
S. D.	4.80	2754	4.67	-	248	2510	4.25	1.63	-	21.8	1187	0.02	0.88	6.64	0.11	-	-	-	-	1322	-
Min	7.57	11468	3.03	<0.10	94.5	647674	0.76	1.54	<1.36	87.7	3325	0.004	0.23	0.68	0.37	<0.001	0.004	n.d.	<0.01	55.8	<0.01
Max	20.1	20199	19.5	<0.27	802	655464	11.8	5.01	2.96	149	6570	0.07	3.01	19.6	0.66	<0.065	<0.055	n.d.	<0.03	3821	<0.03
Mean	-	-	-	-	1.11	-	-	-	-	1369	14.1	-	0.60	1382	-	-	-	-	3.88	-	0.17
S. D.	-	-	-	-	0.66	-	-	-	-	505	5.53	-	0.70	482	-	-	-	-	0.06	-	0.20
Min	<0.28	<2.51	0.002	0.02	<0.21	<0.59	n.d.	<0.55	n.d.	837	9.62	<0.001	<0.04	867	n.d.	n.d.	<0.001	n.d.	3.83	-	0.04
Max	<0.36	14.2	<0.03	<0.19	2.0	38.1	n.d.	<0.75	n.d.	2201	23.7	0.009	1.75	2159	n.d.	n.d.	<0.027	n.d.	3.98	-	0.60
TB14-27 八中段2064m 分层																					
Mean	2.82	10803	101	1.25	9156	650104	4.63	1261	-	430	14798	7.81	0.10	629	0.70	-	-	-	0.16	222	-
S. D.	0.85	1516	76.2	0.64	1735	1888	4.48	1609	-	146	641	2.30	0.02	448	0.07	-	-	-	0.08	67.5	-
Min	1.92	7251	23.2	<0.10	4945	648589	0.63	26.1	<1.48	213	13631	4.73	<0.07	62.9	<0.54	<0.001	<0.001	n.d.	0.04	157	<0.01
Max	4.38	12113	221	2.19	10283	654643	15.08	4748	3.44	667	15757	10.2	0.13	1546	0.79	<0.047	<0.041	n.d.	0.33	339	<0.02
TB14-34 八中段2064m 分层																					
Mean	8.15	16216	133	27.4	8623	648801	23.1	419	-	175	8219	0.85	0.28	252	0.57	-	-	-	-	94.8	-
S. D.	2.64	4534	276	62.3	8173	5148	43.9	847	-	173	1686	0.83	0.16	308	0.22	-	-	-	-	126	-
Min	4.22	9678	7.82	<0.08	69.7	642056	0.52	2.54	<0.96	28.4	5063	0.004	0.10	14.7	<0.29	<0.001	<0.001	n.d.	<0.01	9.38	<0.01
Max	12.0	21674	855	155	20042	655344	138	2644	<1.64	562	9674	2.54	0.66	948	0.89	0.017	<0.054	n.d.	0.67	421	<0.02
TB14-9 八中段2044m 分层																					
Mean	12.5	21981	21.2	-	514	641498	42.9	92.1	-	265	10022	-	3.70	261	0.48	-	-	-	0.08	99.5	-
S. D.	4.77	4735	26.8	-	682	11246	70.5	165	-	410	9860	-	6.79	446	0.06	-	-	-	0.08	162	-
Min	5.67	16235	4.62	<0.10	54.8	620051	1.43	3.43	<1.26	25.4	3062	<0.004	0.15	9.96	<0.38	<0.035	<0.001	n.d.	<0.02	6.62	<0.01
Max	19.9	30675	69.7	0.17	2002	651022	206	457	40.3	970	28278	0.17	19.8	1095	0.58	<0.068	0.010	n.d.	0.17	432	<0.02

续表 1
Continued Table 1

Mineral	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
TB14-11 八中段 2044m 分层																					
Mean	10.7	14244	9.70	-	273	653365	22.5	13.9	-	116	4526	0.04	4.67	58.1	0.55	-	-	-	-	87.7	-
S.D.	2.34	1439	4.61	-	160	1421	17.2	9.15	-	46.1	456	0.05	8.11	36.9	0.11	-	-	-	-	128	-
Min (N=8)	6.13	12348	4.52	<0.06	73.1	650707	2.41	3.86	<1.11	69.7	3900	<0.01	0.26	27.5	<0.39	<0.001	<0.001	n.d.	<0.01	24.2	<0.01
Max	13.4	17156	19.0	1.35	562	655322	54.3	33.3	<1.99	184	5304	0.14	24.4	129	0.67	0.017	0.021	n.d.	0.07	399	0.03
Mean	-	-	-	-	0.78	-	-	-	-	1127	17.3	-	0.21	1055	-	-	-	-	3.75	-	0.33
S.D.	-	-	-	-	0.61	-	-	-	-	343	4.54	-	0.27	321	-	-	-	-	0.12	-	0.21
Min (N=8)	<0.27	<2.38	<0.01	<0.04	<0.31	<0.60	n.d.	<0.53	n.d.	782	12.7	0.001	0.08	726	n.d.	n.d.	0.003	n.d.	3.59	-	0.07
Max	<0.37	<3.74	0.49	<0.13	1.94	<0.77	n.d.	<0.74	n.d.	1747	26.4	<0.006	0.89	1640	n.d.	n.d.	<0.017	n.d.	3.94	-	0.74
TB14-25 八中段 2044m 分层																					
Mean	9.65	16608	7.37	-	475	651020	54.6	66.6	-	213	4297	0.05	14.6	141	0.58	-	-	-	-	54.6	-
S.D.	1.95	2258	2.99	-	337	2904	36.9	102	-	335	940	0.08	28.1	262	0.11	-	-	-	-	112	-
Min (N=8)	6.89	13214	3.95	0.05	88.9	647673	8.89	3.51	<1.02	41.7	2915	0.002	<0.05	3.23	0.48	0.009	0.005	n.d.	<0.02	1.18	<0.01
Max	12.7	19555	12.1	<0.20	1184	655292	109	275	3.73	1011	5610	0.23	76.0	764	0.76	<0.092	<0.039	n.d.	0.12	326	0.03
Mean	-	-	-	-	0.37	-	-	-	-	509	19.6	-	0.06	476	-	-	-	-	3.92	-	1.45
S.D.	-	-	-	-	0.21	-	-	-	-	31.4	3.37	-	0.01	33.40	-	-	-	-	0.07	-	1.27
Min (N=8)	<0.27	<2.23	<0.01	<0.08	<0.12	<0.53	n.d.	<0.49	n.d.	460	14.2	0.002	0.04	425	n.d.	n.d.	0.005	n.d.	3.83	-	0.30
Max	<0.31	37.0	0.09	0.39	0.67	1.90	n.d.	0.70	n.d.	563	24.4	0.010	0.08	532	n.d.	n.d.	<0.022	n.d.	4.00	-	4.51
TB14-20 八中段 2036m 分层																					
Mean	11.9	16797	15.2	-	285	650819	55.7	56.6	-	128	4300	-	0.54	58.6	0.63	-	-	-	0.06	63.6	-
S.D.	1.42	1520	4.14	-	223	2011	63.4	88.1	-	113	1746	-	0.34	82.0	0.11	-	-	-	0.04	55.8	-
Min (N=8)	10.1	15092	10.6	<0.08	40.6	647680	3.20	3.73	<1.07	36.5	2963	<0.004	<0.05	11.3	<0.39	<0.028	<0.016	n.d.	<0.01	14.1	<0.01
Max	14.1	19808	23.2	2.12	746	653093	166	249	<1.96	333	8543	0.004	1.20	247	0.80	<0.063	0.020	n.d.	0.10	186.4	0.03
Mean	-	-	-	-	1.43	-	-	-	-	1689	32.4	-	0.69	1600	-	-	-	-	3.96	-	0.05
S.D.	-	-	-	-	0.70	-	-	-	-	213	11.9	-	0.29	185	-	-	-	-	0.05	-	0.03
Min (N=8)	<0.28	<2.36	<0.01	<0.05	<0.21	<0.49	n.d.	<0.42	n.d.	1373	13.8	<0.003	0.21	1314	n.d.	n.d.	0.004	n.d.	3.88	-	0.03
Max	<0.36	6.33	<0.03	<0.13	2.64	<0.73	n.d.	0.73	n.d.	2056	46.4	0.010	1.03	1878	n.d.	n.d.	<0.036	n.d.	4.02	-	0.09

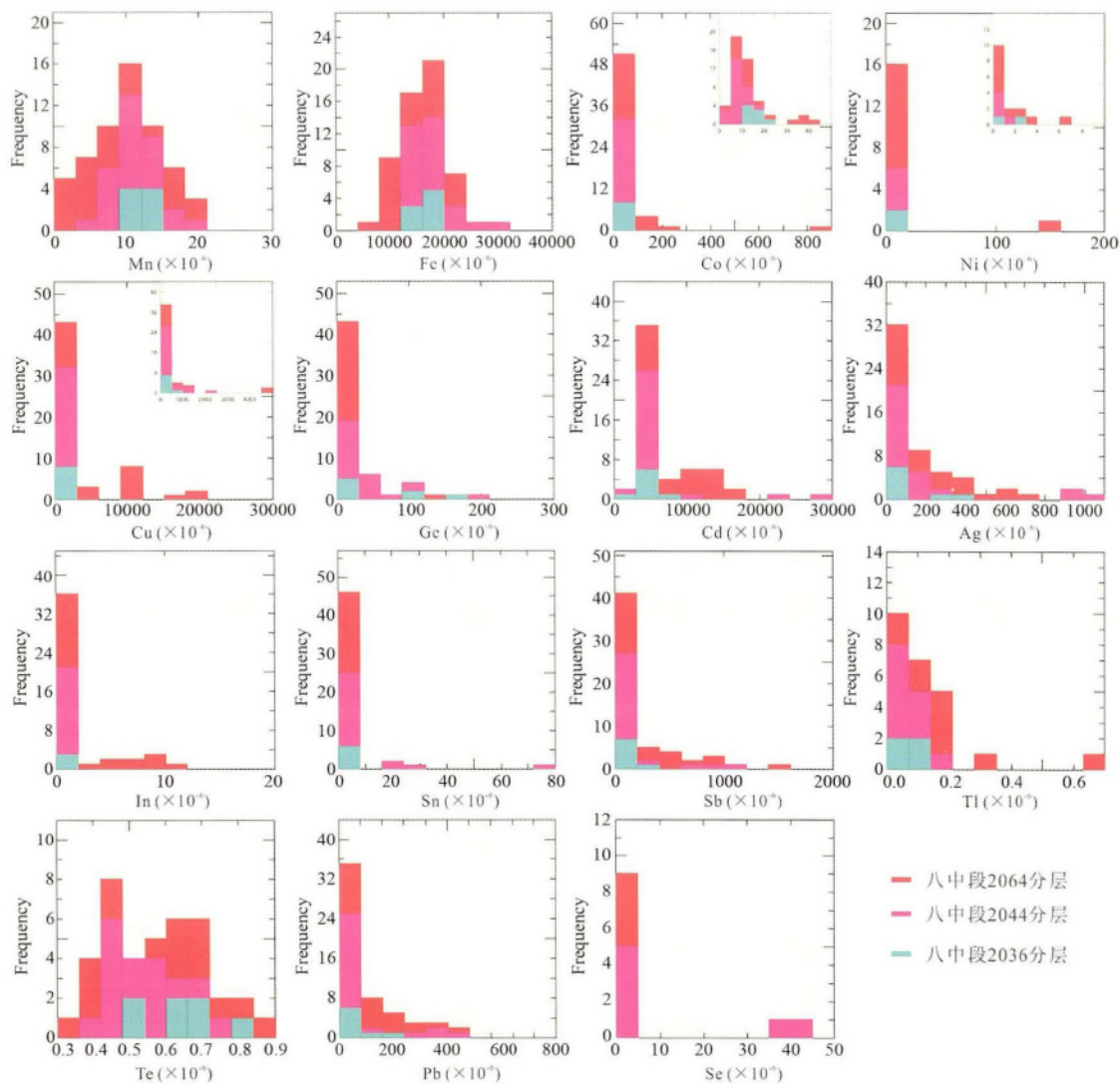


图4 天宝山铅锌矿床闪锌矿微量元素组成直方图

Fig. 4 Histogram of trace elements for sphalerite of the Tianbaoshan ore deposit

$\times 10^{-6}$), $1.18 \times 10^{-6} \sim 3821 \times 10^{-6}$ (均值 166×10^{-6}) 和 $1.54 \times 10^{-6} \sim 4748 \times 10^{-6}$ (均值 286×10^{-6}) 之间, 且 Ag、Sb 和 As 与 Pb 具正相关关系;

(3) 富集 Ge、Co 和 Ni, 其含量在闪锌矿中变化较大。其中 Ge 含量在 $0.52 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$ 之间, 均值为 29.5×10^{-6} , 已达到伴生工业品位 (20×10^{-6} , 矿产资源综合利用手册编委会 2000)。而 Co 和 Ni 含量分别在 $3.03 \times 10^{-6} \sim 855 \times 10^{-6}$ (均值 44.2×10^{-6}) 和 $0.05 \times 10^{-6} \sim 155 \times 10^{-6}$ (均值 10.2×10^{-6}) 之间, 其 Co 含量多低于 50×10^{-6} , 集中在 $5 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 之间, 而 Ni 含量多低于 10×10^{-6} (表 1、图 4)。从矿体浅部到深部, 闪锌矿中 Ge 含量有增加趋势 (图 5b), 如 2064m (Ge: $0.52 \times 10^{-6} \sim 138 \times 10^{-6}$, 均值 11.1×10^{-6} , $n = 25$) \rightarrow 2044m (Ge: $1.43 \times 10^{-6} \sim 206 \times 10^{-6}$, 均值 40.0×10^{-6} , $n = 24$) \rightarrow 2036m (Ge: $3.20 \times 10^{-6} \sim 166 \times 10^{-6}$, 均值 55.7×10^{-6} , $n = 8$), 而 Co 和 Ni 则有逐渐降低趋势 (图

5c);

(4) 富集 Cu, 但变化范围较宽, 其含量范围在 $40.6 \times 10^{-6} \sim 20042 \times 10^{-6}$ 之间, 均值为 2903×10^{-6} , 多数低于 400×10^{-6} (表 1、图 4), 个别异常高值可能是其中黄铜矿的显微包裹体所致 (图 3j)。值得注意的是, 本矿床中 Cu 和 Ge 具有较好相关关系, 尽管整体上相关性较差, 但除去 3 个 Cu 含量较低数据, TB14-27 和 TB14-34 两个样品的 Cu 和 Ge 呈很好正相关关系, 其相关系数达到 0.84 ($n = 14$), 而其余数据点也具有较好正相关关系, 其相关系数为 0.73 ($n = 43$) (图 5d)。其中, TB14-27 和 TB14-34 两个样品闪锌矿中黄铜矿“病毒”结构发育, 这可能是造成其中 Cu 含量偏高的原因, 而其余样品中显微镜下未发现铜矿物;

(5) 含微量 Mn、In 和 Sn, 其中, Mn 含量变化范围较稳定, 在 $1.92 \times 10^{-6} \sim 20.1 \times 10^{-6}$ 之间, 均值为 10.1×10^{-6} , 而 In 和 Sn 含量多低于 2×10^{-6} 和 5×10^{-6} ;

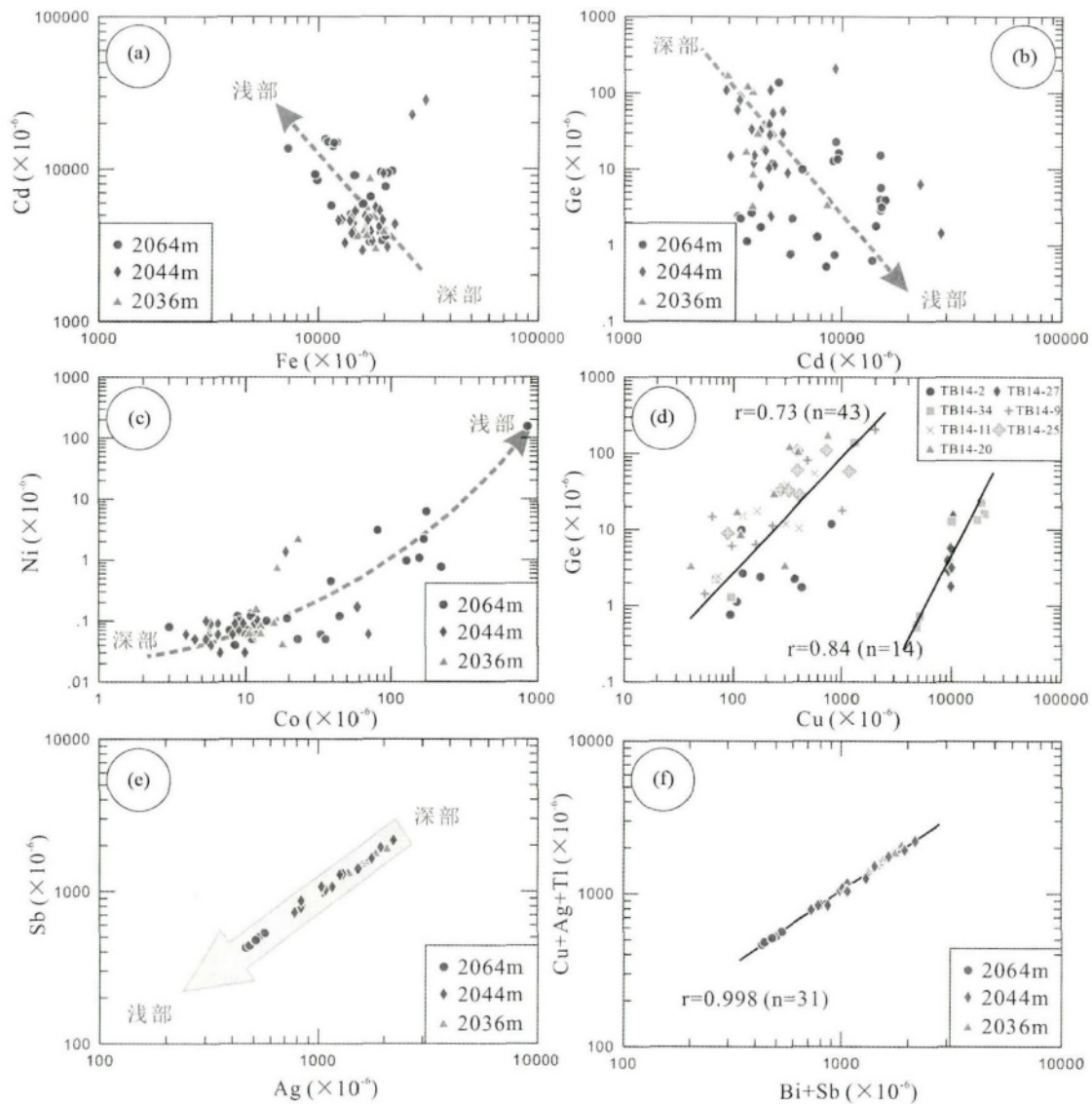


图5 天宝山铅锌矿床闪锌矿 Fe-Cd (a)、Cd-Ge(b)、Co-Ni(c)和 Cu-Ge(d) 关系图与方铅矿 Ag-Sb(e)和(Bi + Sb) -(Cu + Ag + Tl) (f) 关系图

Fig. 5 The diagram of Fe-Cd (a) , Cd-Ge (b) , Co-Ni (c) , Cu-Ge (d) for sphalerite and Ag-Sb (e) , (Bi + Sb) -(Cu + Ag + Tl) (f) for galena of the Tianbaoshan ore deposit

(6) Se、Te 和 Tl 含量相对较低,其中 Se 和 Te 含量多低于 1×10^{-6} ,而 Tl 含量均低于 0.10×10^{-6} 。此外,本矿床闪锌矿中不含 In、Bi、Pt 和 Au 等微量元素,其含量多低于检出限。

3.2 方铅矿

本矿床方铅矿交代闪锌矿现象普遍,其形成约晚于闪锌矿。31 个测点的 LA-ICPMS 分析结果(表 1、图 6)表明,其中微量元素组成具有以下特征。

(1) Ag 和 Sb 含量相对最高,变化范围分别在 $460 \times 10^{-6} \sim 2201 \times 10^{-6}$ (均值 1166×10^{-6}) 和 $425 \times 10^{-6} \sim 2159 \times 10^{-6}$ 之间(均值 1120×10^{-6}),两者具有非常好的正相关关系(图

5e),其相关系数为 0.998,接近 1.00,从矿体深部到浅部,Ag 和 Sb 含量有逐渐降低趋势(图 5e)。此外,方铅矿中 Ag 含量多大于 1000×10^{-6} ,远高于综合利用要求(100×10^{-6} ,矿产资源综合利用手册》编委会 2000);

(2) Cd 含量相对较高,变化范围较稳定,在 $9.62 \times 10^{-6} \sim 46.4 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 21.1×10^{-6} ;

(3) 含少量 Zn 和 Fe,变化范围较宽,含量分别在 $0.92 \times 10^{-6} \sim 38.1 \times 10^{-6}$ (均值 13.6×10^{-6}) 和 $6.33 \times 10^{-6} \sim 37.0 \times 10^{-6}$ (均值 15.4×10^{-6}) 之间;

(4) 含微量 Bi、Cu、Sn、Tl 和 As,其含量分别在 $0.03 \times 10^{-6} \sim 4.51 \times 10^{-6}$ (均值 0.51×10^{-6})、 $0.15 \times 10^{-6} \sim 2.64 \times 10^{-6}$ (均值 0.96×10^{-6})、 $0.04 \times 10^{-6} \sim 1.75 \times 10^{-6}$ (均值

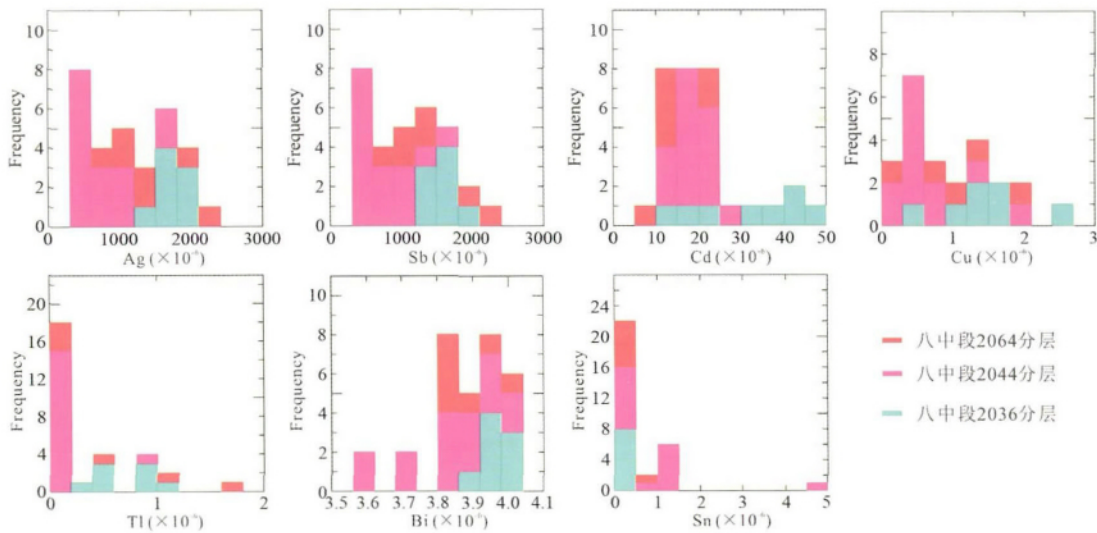


图6 天宝山铅锌矿床方铅矿微量元素组成直方图
Fig. 6 Histogram of trace elements for galena of the Tianbaoshan ore deposit

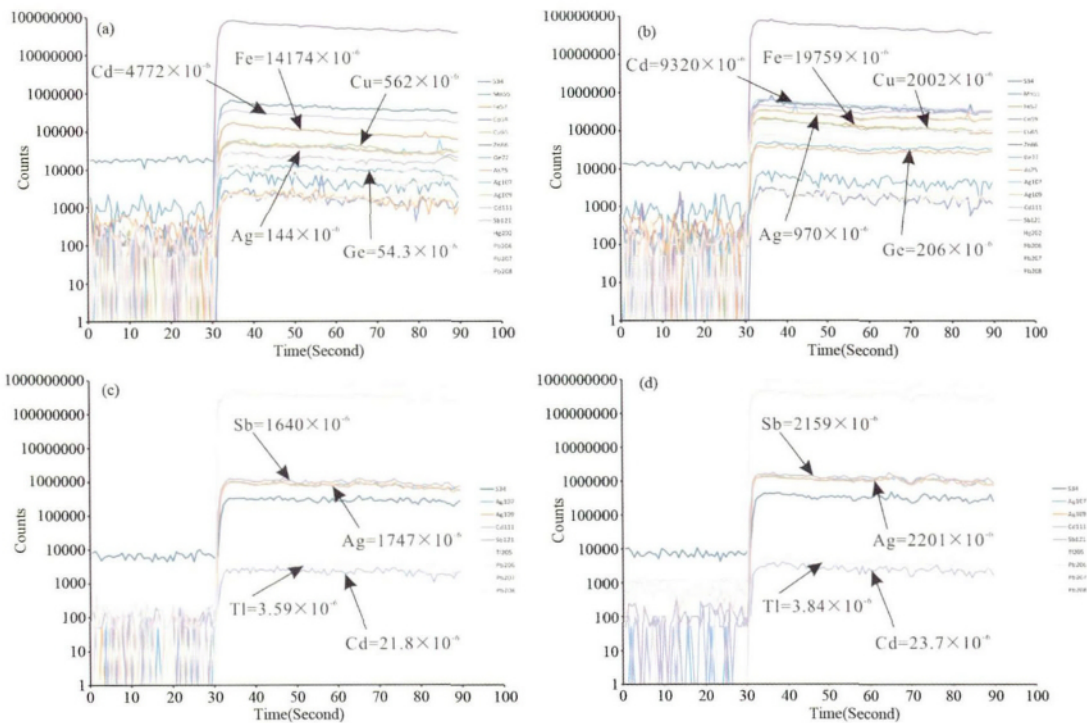


图7 闪锌矿 (a,b) 和方铅矿 (c,d) LA-ICPMS 时间分辨率剖面图
(a) TB14-11 (闪锌矿); (b) TB14-9 (闪锌矿); (c) TB14-11 (方铅矿); (d) TB14-2 (方铅矿)
Fig. 7 Representative time-resolved depth profiles for sphalerite (a, b) and galena (c, d) analyzed by LA-ICPMS

0.38×10^{-6}) 和 $0.70 \times 10^{-6} \sim 0.73 \times 10^{-6}$ (均值 0.71×10^{-6}) 之间;

(5) Co 和 Ni 非常低, 一般低于 0.50×10^{-6} , 多数低于检出限;

(6) 不含 Mn、Ge、Se、In、Te、Pt、Au、Hg, 其含量均低于检出限。

4 讨论

上述分析结果表明, 天宝山矿床中闪锌矿以富集 Cd、Ge 贫 Fe、Mn、In、Sn、Co 为特征, 而方铅矿则以富集 Ag、Sb 贫 Bi 为特征, 并含少量 Cd 和 Tl 等微量元素。

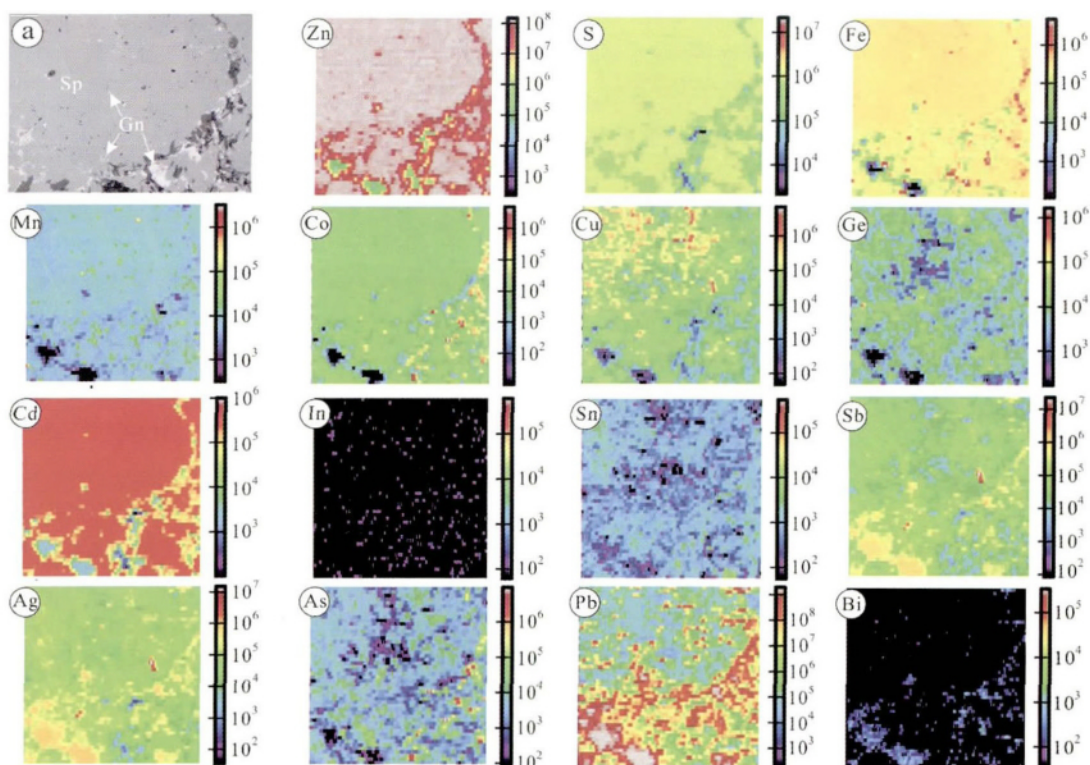


图8 四川天宝山铅锌矿床闪锌矿和方铅矿 Mapping 图像(a 为样品矿相照片)

Fig. 8 Mapping images of sphalerite and galena of the Tianbaoshan ore deposit

4.1 微量元素赋存状态

LA-ICPMS 较电子探针具有更低检出限,因此可以获得硫化物中低含量微量元素组成,而且结合时间剖面曲线和 Mapping 分析结果,可以更好认识这些低含量微量元素的赋存状态(Cook *et al.* 2009; George *et al.* 2015 2016; Ye *et al.* 2011)。如前所述,天宝山矿床硫化物不同微量元素组成均有较大的变化范围,是否这些元素均以类质同象形式赋存?

对于闪锌矿而言,其中 Fe 和 Mn 在微量元素直方图(图 4)中呈正态分布,在所有 LA-ICPMS 时间剖面图中(图 7a, b)均与 Zn 和 S 变化一致,且以平滑曲线出现,而在 Mapping 图中,这两种元素在闪锌矿中分布均匀(图 8),表明这两种元素以类质同象形式赋存于闪锌矿中,其变化范围相对较窄;Cd 是本矿床闪锌矿中含量较高的元素之一,其变化范围很宽,在微量元素直方图(图 4)中并未呈正态分布,在所有 LA-ICPMS 时间剖面图中(图 7a, b)均以平滑曲线出现,与 Zn 和 S 变化保持一致,而在 Mapping 图(图 8)中, Cd 在同一颗粒中分布均匀,表明本矿床中 Cd 以类质同象形式赋存于闪锌矿中; Ag、Sb、Pb 和 As 在本矿床中含量相对较高,但含量变化相差 3 个数量级,在多数 LA-ICPMS 时间剖面图中(图 7a, b), Pb 呈凸凹不平滑曲线出现,而 Ag、Sb 和 Sb 与其变化幅度基本一致, Mapping 图中这些元素在闪锌矿中均有相互重叠的小富集区(图 8),表明其中 Pb 是以方铅矿显微包体

赋存于闪锌矿中,这与矿相观察结果一致(图 3),而 Ag、Sb 和 As 则以类质同象形式赋存于这些方铅矿显微包体中; In、Sn、Se、Te、Tl 等微量元素在本矿床中含量较低,在 LA-ICPMS 剖面图中无法体现其曲线变化,但 Mapping 图(图 8)中,这些元素在闪锌矿中均匀分布,且这些元素与 Zn 地球化学性质相近(刘英俊等, 1984),因此,它们皆以类质同象形式赋存于闪锌矿中;值得注意的是,本矿床闪锌矿中 Ge 和 Cu 均较富集,但变化范围较大,两者呈较好正相关关系,但在 Mapping 图(图 8)中,同一闪锌矿颗粒中,出现一些较小的 Cu 和 Ge 富集区,两者基本重合,如 Cu 是以黄铜矿显微包裹体形式赋存于闪锌矿中,则其 Fe 的面分布图会出现相同的富集区域,但事实上, Fe 在其中分布是比较均匀的,而在多数 LA-ICPMS 时间剖面图(图 7a, b)中,这两种元素均呈平滑曲线出现,变化幅度与 Zn 和 S 等元素保持一致,因此,其中 Cu 并非以显微包裹体形式(如黄铜矿)赋存于闪锌矿中。此外, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ge^{2+} 离子的四面体共价半径分别为 1.35 Å、1.31 Å 和 1.22 Å,其中 Cu^{2+} 较 Ge^{2+} 更易进入闪锌矿晶格(刘英俊等, 1984),但如果两者结合,其平均离子半径更接近 Zn^{2+} 离子半径,将有利于类质同象置换,其可能的方式是: $n\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}^{2+}$, 本矿床局部富集 Cu(如在 2084 ~ 2044m 分层间曾发现较好铜矿化),但不均匀,这可能是本矿床闪锌矿不同程度富集 Ge 的主要原因之一,这与川滇黔地区其他铅锌矿床闪锌矿研究结果一致,如四川乌斯河、云南茅坪、会

泽、富乐、火德红、乐红、麻栗坪等矿床(本课题组研究成果,未发表)。可见,本矿床中,Mn、Fe、Cd、Ge、Cu、In、Sn、Se、Te和Tl等微量元素呈类质同象形式赋存于闪锌矿中,而Pb则以方铅矿显微包裹体形式赋存于闪锌矿中,Ag、Sb和As则以类质同象形式赋存于这类方铅矿显微包裹体中。

与闪锌矿不同,方铅矿中微量元素以Ag和Sb为主,其次为Cd和Tl,这些元素在方铅矿中含量相对稳定,在LA-ICPMS剖面图(图7c,d)中均呈平缓直线出现,与Pb和S曲线变化一致,而在Mapping图(图8)中,Ag、Sb、Cd和Tl在方铅矿中分布均匀,表明其以类质同象形式赋存于闪锌矿中。此外,方铅矿中(Bi+Sb)和(Cu+Ag+Tl)呈非常好正相关关系(图5f),其相关系数达到0.998,暗示其与Pb置换方式可能为:(Ag,Cu,Tl)¹⁺+(Bi,Sb)³⁺↔2Pb²⁺,由于其中Cu、Tl和Bi含量非常低,因此,可以简化为:(Ag)¹⁺+(Sb)³⁺↔2Pb²⁺。值得一提的是,我们的分析结果表明,本矿床方铅矿Ge均低于检出限。前人认为天宝山矿床中锗主要富集于方铅矿中(李发源,2003;王乾等,2009),其分析仪器为电子探针,而该仪器主要用于分析含量大于0.1%的主量元素含量,检测限仅为0.02%,由于缺少标样,闪锌矿和方铅矿中很多低含量(<0.02%)微量元素无法准确测试,排除元素峰重叠干扰和仪器运行可靠性后,这些方铅矿中Ge高数值可能是分析过程中电子束穿插了其他锗含量较高的矿物所致(张羽旭等,2012)。因此,本矿床方铅矿中并不含Ge,而Ge主要富集于闪锌矿中。

4.2 成矿温度

闪锌矿中微量元素组成特征与成矿温度关系密切,已有的研究表明,高温条件下所形成的闪锌矿相对富集Fe、Mn、In、Se和Te等元素,并以较高In/Ga比值为特征,而低温条件下形成的闪锌矿则相对富集Cd、Ga和Ge等元素,以较低In/Ge比值为特征(蔡劲宏等,1996;韩照信,1994;刘英俊等,1984)。如前所述,本矿床中的闪锌矿以富集Cd(2915×10⁻⁶~28278×10⁻⁶)、Ge(0.52×10⁻⁶~206×10⁻⁶)、贫In(低于检出限)、Mn(1.92×10⁻⁶~20.1×10⁻⁶)、Se(多低于检出限)、Te(多低于检出限)为特征,其中Fe含量在7251×10⁻⁶~30675×10⁻⁶之间,远低于高温形成的铁闪锌矿(Fe大于10%)。这些微量元素含量特征接近典型MVT型矿床值(如贵州牛角塘铅锌矿床,其成矿温度低于150℃,Ye et al.,2012),其中,本矿床闪锌矿中Mn和In含量远低于中温矿床闪锌矿值(如云南澜沧老厂铅锌多金属矿床,Mn:1715×10⁻⁶~4152×10⁻⁶,In:58×10⁻⁶~566×10⁻⁶,叶霖等,2012)。计算结果可以看出,本矿床闪锌矿In/Ge比值非常低,变化范围在0.00001~15.38之间,均值为0.68(n=57),明显低于高温热液矿床(如芙蓉锡矿田狗头岭矿区产出的闪锌矿In/Ge比值为2091~16923,蔡劲宏等,1996)和中温矿床(如云南澜沧老厂铅锌多金属矿床中闪锌矿In/Ge比值在11~1689之间,均值176,n=38,叶霖等,2012)。此外,该矿

床闪锌矿Zn/Cd比值介于21.9~224之间(均值为124,n=57),略高于低温条件下形成闪锌矿Zn/Cd比值(100<Zn/Cd,刘英俊等,1984)。综上所述,本矿床成矿温度应以低温为主,这与前人包裹体测温结果(120~220℃,主要集中在120~160℃,余冲等,2015;喻磊,2014)一致。如前所述,从矿体深部到浅部,闪锌矿中Cd呈逐渐增加趋势,Fe和Ge呈逐渐降低趋势,而方铅矿中Ag和Sb则呈逐渐降低趋势,可能暗示本矿床成矿流体是从深部向浅部运移的。

4.3 矿床成因类型

天宝山铅锌矿床中矿物组成简单,围岩蚀变较弱,Pb+Zn品位低,矿化以Zn为主,成矿温度介于低温范围,矿区范围内沥青分布较广,铅锌矿体赋存于晚震旦世灯影组深灰色白云岩中,严格受构造控制,铅锌矿化呈(网)脉状充填于断层角砾间隙,后生成矿作用明显,上述地质特征与典型MVT型矿床(Leach et al.,2001,2005;Leach and Sangster,1993)基本一致,也相似于川滇黔地区其他铅锌矿床(吴越,2013;张长青,2008)。与典型MVT型矿床所不同的是,本矿床中Cu含量较高,少量闪锌矿中出现了“黄铜矿”病毒结构,事实上,一些MVT型铅锌矿床中也存在Cu的局部富集现象,如德国WielochMVT型矿床(Pfaff et al.,2009)和澳大利亚西部Capricorn造山带的MVT型矿床(Muhling et al.,2012),部分川滇黔地区MVT型铅锌矿床中也含有较多铜矿物,如云南富乐(李珍立,2016)、毛坪(Wei et al.,2015)和贵州天桥(张长青等,2005)等矿床。

笔者前期对中国南方部分铅锌矿床中闪锌矿LA-ICPMS微量元素研究的结果(Ye et al.,2011;叶霖等,2012)表明,不同类型铅锌矿床中闪锌矿微量元素组成差异明显,其中,喷流沉积型矿床以富Fe、Mn、In,贫Cd、Ge、Ga为特征(如云南澜沧老厂和广东大宝山铅锌多金属矿床),远源夕卡岩型矿床则富集Mn、Co,贫In、Sn、Fe(如云南核桃坪和芦子园铅锌矿床),岩浆热液型矿床富集Fe、Mn、In、Sn、Co,贫Cd、Ge、Ga(如云南白牛厂银铅锌多金属矿床),而MVT型铅锌矿床则富集Cd、Ge、Ga,贫Fe、Mn、In、Sn、Co(如贵州牛角塘、云南勐兴和会泽铅锌矿床),金顶铅锌矿床与MVT型矿床类似,但Tl更为富集。天宝山铅锌矿床闪锌矿LA-ICPMS分析结果表明,其中In和Mn含量非常低,明显有别于喷流沉积矿床和岩浆热液型铅锌矿(其中In含量多大于50×10⁻⁶,Mn含量多>1000×10⁻⁶),而与远源夕卡岩型铅锌矿床相比(Co>200×10⁻⁶,Mn>1000×10⁻⁶),本矿床闪锌矿中Co和Mn含量明显低1~3个数量级,可见,本矿床闪锌矿与上述几种铅锌矿床类型中闪锌矿微量元素组成差异明显,尽管其含量变化范围较大,但总体上,其微量元素组成与MVT型矿床基本一致,以富集Cd、Ge,贫Fe、Mn、In、Sn、Co为特征,在不同类型铅锌矿床闪锌矿Mn-Fe、Mn-Co、Cd/Fe-Mn和In/Ge-Mn关系图中(图9),天宝山矿床闪锌矿基本落入MVT型

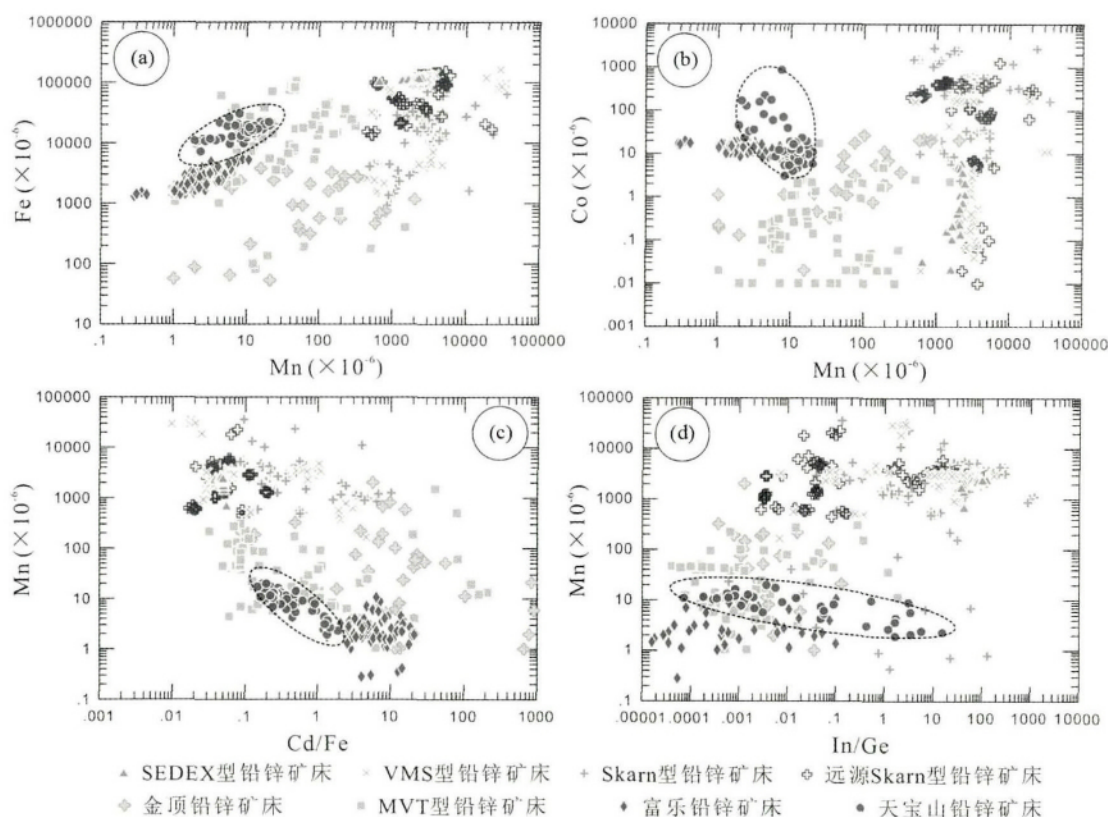


图9 不同类型铅锌矿床闪锌矿 Mn-Fe (a)、Mn-Co (b)、Cd/Fe-Mn (c) 和 In/Ge-Mn (d) 关系图

Fig. 9 Binary plots of Mn vs. Fe (a), Mn vs. Co (b), Cd/Fe vs. Mn (c) and In/Ge vs. Mn (d) in sphalerite from Tianbaoshan and other Pb-Zn deposits in China

Plotted based on LA-ICPMS data, the data of other deposits from Ye *et al.* 2011

矿床投影区,与云南富乐铅锌矿床中闪锌矿分布区域接近(数据为课题组相同测试方法,未发表),而远离喷流沉积和夕卡岩型铅锌矿床集中投影区。

目前,关于方铅矿 LA-ICPMS 微量元素研究文献非常少,仅有的研究以喷流沉积型矿床为主,其次为浅成低温热液和斑岩型等(George *et al.* 2015, 2016),缺少 MVT 型铅锌矿床方铅矿 LA-ICPMS 微量元素数据。如前所述,本矿床方铅矿以富集 Ag 和 Sb 为特征,含微量 Cd 和 Tl,其 Bi 含量非常低,远低于喷流沉积型矿床中方铅矿(其中 Bi 多大于 100×10^{-6} ,高者超过 1000×10^{-6} ,George *et al.* 2015, 2016),而 Ag 含量则接近喷流沉积型矿床中方铅矿,明显高于云南富乐铅锌矿床中方铅矿 Ag 含量($6.20 \times 10^{-6} \sim 137 \times 10^{-6}$,均值 48.4×10^{-6} , $n=48$,同一分析方法,李珍立 2016),也高于云南会泽铅锌矿床($18 \times 10^{-6} \sim 676 \times 10^{-6}$,均值 209×10^{-6} , $n=18$,李朝阳等,2005)。在方铅矿 Fe-Mn、Fe-Bi、Mn-Bi 和 Ag-Bi 关系图中(图 10),本矿床方铅矿远离喷流沉积矿床区域,而与云南富乐铅锌矿床方铅矿具有相似投影区域。

上述研究表明,天宝山矿床硫化物微量元素组成特征与喷流沉积、岩浆热液等类型矿床差异明显,而与 MVT 型矿床基本一致,结合其矿床地质地球化学特征,笔者认为该矿床属

于 MVT 型矿床,其中闪锌矿中富集 Cu,而方铅矿中富集 Ag,可能暗示其形成具有一定特殊性。此外,本矿床闪锌矿中多数微量元素组成变化范围较大,我们的研究表明,这些微量元素并非以显微矿物包体形式存在,而是以类质同象形式赋存于闪锌矿中,其闪锌矿中微量元素变化范围较大可能与其成矿流体属于低温混合流体有关,已有的研究表明(余冲等,2015;喻磊,2014),该矿床成矿流体可能来源于盆地卤水,这类盆地卤水在长期长距离运移过程中,流经不同基底地层,活化出其中不同成矿元素,因此成分变化较大,这不同于一些岩浆热液矿床,其成矿流体温度较高,运移距离较近,其中微量元素来源稳定,在成矿流体中混合较均匀,所形成的硫化物微量元素组成相对稳定,具有较小变化范围,如与燕山晚期岩浆热液活动有关的云南白牛厂银铅锌多金属矿床(Ye *et al.* 2011)。该特征可能是 MVT 型矿床硫化物微量元素组成的共性,本课题组采用同样方法对川滇黔地区其他铅锌矿床(会泽、茅坪、富乐、乌斯河、乐红等)中闪锌矿研究也得到相似的结果(未发表),此外,在众多微量元素关系图解中(Ye *et al.* 2011),MVT 型矿床多投影于较宽广的区域,即使同一 MVT 型矿床闪锌矿微量元素组成也具有较宽变化范围,但其富集元素以低温元素为主。

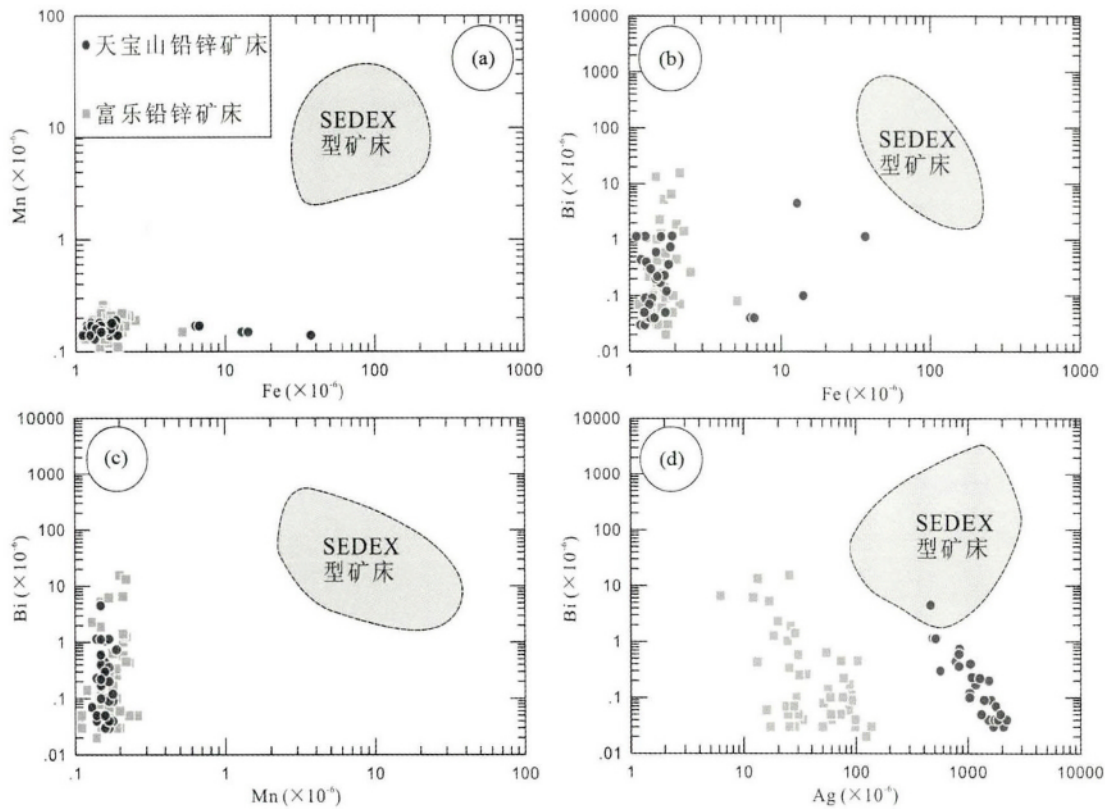


图 10 天宝山、SEDEX 和富乐铅锌矿床方铅矿 Fe-Mn (a)、Fe-Bi (b)、Mn-Bi (c) 和 Ag-Bi (d) 关系图

SEDEX 数据来源于 George *et al.* 2015 2016; 富乐铅锌矿床数据来源于李珍立 2016

Fig. 10 Binary plots of Fe vs. Mn (a), Fe vs. Bi (b), Mn vs. Bi (c), Ag vs. Bi (d) in galena from Tianbaoshan, Fule and SEDEX deposits

Plotted based on LA-ICPMS data, the data of the SEDEX deposits come from George *et al.* 2015 2016, and the Fule deposit from Li 2016

5 结论

通过对四川天宝山铅锌矿床硫化物 LA-ICPMS 微量元素研究 本文获得以下认识:

(1) 闪锌矿以富集 Cd、Ge 贫 Fe、Mn、In、Sn、Co 为特征, 这些元素均以类质同象形式赋存于闪锌矿中, 含量变化范围较大, 其中 Ge 和 Cu 呈现较好正相关关系, 可能暗示其与 Zn 置换方式为: $n\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow (n+1)\text{Zn}^{2+}$;

(2) 方铅矿以富集 Ag、Sb 贫 Bi 为特征, 含微量 Cd 和 Tl, 其置换方式为 $(\text{Ag})^{1+} + (\text{Sb})^{3+} \leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+}$;

(3) 矿床中 Ge 赋存于闪锌矿中, 而方铅矿并不含 Ge;

(4) 本矿床硫化物微量元素组成与 MVT 型矿床基本一致, 明显有别于喷流沉积型矿床, 其成矿温度属于低温范围, 结合矿床其他地质地球化学特征, 该矿床应属于 MVT 型铅锌矿床, 但其中闪锌矿中富集 Cu, 而方铅矿中富集 Ag, 可能暗示其形成具有一定特殊性。

References

- Belissant R, Boiron MC, Luais B and 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
- Cai JH, Zhou WN and Zhang JZ. 1996. Typomorphic characteristics of sphalerites in the Yinshan copper, lead and zinc polymetallic deposit, Jiangxi. *Journal of Guilin Institute of Technology*, 16(4): 370–375 (in Chinese with English abstract)
- Cai LM. 2012. Study on the ore-controlling structures in Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Huili, Sichuan. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–59 (in Chinese with English summary)
- Cheng HZ. 2013a. A Research and a prospecting practice on the fault structure in Tianbaoshan lead-zinc mine, Huili, Sichuan. *Mineral Resources and Geology*, 27(4): 298–302 (in Chinese with English abstract)
- Cheng HZ. 2013b. Discussion on the genesis of Tianbaoshan Pb-Zn deposit. *Sichuan Nonferrous Metals*, (3): 41–44 (in Chinese with English abstract)
- Ciobanu CL, Cook NJ, Kelson CR, Guerin R, Kallsche N and Danyushevsky L. 2013. Trace element heterogeneity in molybdenite

- fingerprints stages of mineralization. *Chemical Geology*, 347: 175 – 189
- Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761–4791
- Cook NJ, Ciobanu CL and Williams T. 2011a. The mineralogy and mineral chemistry of indium in sulphide deposits and implications for mineral processing. *Hydrometallurgy*, 108(3–4): 226–228
- Cook NJ, Sundblad K, Valkama M, Nygård R, Ciobanu CL and Danyushevsky L. 2011b. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chemical Geology*, 284(1–2): 62–73
- Cromie PW, Gosse RR, Zhang P and Zhu X. 1996. Exploration for carbonate-hosted Pb-Zn deposits, Sichuan, P. R. C. In: 30th International Geological Congress. Beijing: Geological Publishing House, 412
- Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P and 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 Benedetto F, Bernardini GP, Costagliola P, Plant D and Vaughan DJ. 2005. Compositional zoning in sphalerite crystals. *American Mineralogist*, 90(8–9): 1384–1392
- Editorial Committee of Handbook about Byproduct Utilization of Underground Resources. 2000. Handbook about Byproduct Utilization of Underground Resources. Beijing: Science Press, 1–824 (in Chinese)
- Feng JQ, Li Y and Liu WZ. 2009. Geological features and ore control conditions for the Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili. *Acta Geologica Sichuan*, 29(4): 426–430, 434 (in Chinese with English abstract)
- George L, Cook NJ, Ciobanu CL and Wade BP. 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study. *American Mineralogist*, 100(2–3): 548–569
- George L, Cook NJ and Ciobanu CL. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews*, 77: 97–116
- Gottesmann W and Kampe A. 2007. Zn/Cd ratios in calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ooov, Mongolia. *Chemie der Erde*, 67(4): 323–328
- Han RS, Liu CQ, Huang ZL, Chen J, Ma DY, Lei L and Ma GS. 2007. Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) District, Yunnan, South China. *Ore Geology Reviews*, 31(1–4): 360–383
- Han ZX. 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 RZ, Su WC, Qi HW and Bi XW. 2000. Geochemistry, occurrence and mineralization of germanium. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(4): 215–217 (in Chinese)
- Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579–588
- Huang ZL, Chen J, Han RS, Li WB, Liu CQ, Zhang ZL, Ma DY, Gao DR and Yang HL. 2004. The Ore Geochemistry and Its Ore Genesis of Huize Super Large Scal Pb-Zn Deposit: Discussion on the Relationship between Pb-Zn Mineralization and Emeishan basalt. Beijing: Geological Publishing House, 1–187 (in Chinese)
- Ishihara S, Hoshino K, Murakami H and Endo Y. 2006. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits. *Resource Geology*, 56(3): 347–364
- Ishihara S and 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
- Jin ZG. 2008. The Ore-Control Factors, Ore-Forming Rule, and Ore-Prospecting Perspective of Pb-Zn Deposits in Northwestern Guizhou Province. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1–76 (in Chinese)
- Kou LL, Zhang S and Zhong KH. 2015. Geochemical differences between Daliangzi and Tianbaoshan lead-zinc deposits in Huili-Huidong area, Sichuan, China: Tectonic implication. *Geology and Resources*, 24(1): 26–32 (in Chinese with English abstract)
- Leach DL and Sangster DF. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. In: Kirkham RV, Sinclair WD, Thorpe RI and Duke JM (eds.). *Mineral Deposit Modeling*. Newfoundland, Canada: Geological Association of Canada, Special Papers, 40: 289–314
- Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, Symons DT, de Marsily G and Brannon J. 2001. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36(8): 711–740
- Leach DL, Sangster DF, Kelley KD, Large RR, Garven G, Allen CR, Gutzmer J and Walters SG. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ and Richards JP (eds.). *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Lancaster, Pa: Economic Geology Publishing Co., 561–607
- Li CY, Liu YP, Zhang Q, Pi DH, Zhang WL and Chen J. 2005. Discovery of antimony and distribution characteristics of associated elements in Huize Pb-Zn deposit. *Mineral Deposits*, 24(1): 52–60 (in Chinese with English abstract)
- Li FY. 2003. Study on occurrence state and enrichment mechanism of dispersed elements in MVT deposit: A case study for the Tianbaoshan and Daliangzi Pb-Zn deposits in Sichuan Province. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–64 (in Chinese with English summary)
- Li ZL. 2016. Geological geochemical characteristics and prospecting directions in the fule lead-zinc deposit, Yunnan Province. Master Degree Thesis. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1–75 (in Chinese with English summary)
- Liu HC. 1995. Emeishan basalt and Pb-Zn metallogenesis. *Geology and Exploration*, 31(4): 1–6 (in Chinese with English abstract)
- Liu Y. 2015. The application of high-precision magnetic method to search for Lead-zinc mine in Tianbao Mountain. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–57 (in Chinese with English summary)
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL *et al.* 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 1–548 (in Chinese)
- Martin JD and Gil ASI. 2005. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850°C and up to 1GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 995–1006
- Monteiro LVS, Bettencourt JS, Juliani C and de Oliveira TF. 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
- Muhling JR, Fletcher IR and Rasmussen B. 2012. Dating fluid flow and Mississippi Valley type base-metal mineralization in the Paleoproterozoic Earahedy Basin, Western Australia. *Precambrian Research*, 212–213: 75–90
- Pfaff KT, Wagner T and Markl G. 2009. Fluid mixing recorded by mineral assemblage and mineral chemistry in a Mississippi Valley-type Pb-Zn-Ag deposit in Wiesloch, SW Germany. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(1): 81
- Tu GC, Gao ZM and Hu RZ. 2003. *Geochemistry and Mineralization Mechanism of Dispersed Elements*. Beijing: Geological Publishing House, 1–424 (in Chinese)
- Tu SY. 2014. The Mineralography characteristics and its genetic significance of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili Sichuan. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–50 (in Chinese with English summary)
- Wang CM, Deng J, Zhang ST, Xue CJ, Yang LQ, Wang QF and Sun X.

2010. Sediment-hosted Pb-Zn deposits in Southwest Sanjiang Tethys and Kangdian area on the western margin of Yangtze Craton. *Acta Geologica Sinica*, 84(6): 1428–1438
- Wang Q, An YL, Gu XX, Fu SH and Li FY. 2009. Enrichment law of the dispersed elements Gd, Ge and Ga in the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 36(4): 395–401 (in Chinese with English abstract)
- Wang XC. 1992. Genesis analysis of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit. *Journal of Chengdu College of Geology*, 19(3): 10–20 (in Chinese with English abstract)
- Wang XC, Zheng ZR, Zheng MH and Xu XH. 2000. Metallogenic mechanism of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan. *Chinese Journal of Geochemistry*, 19(2): 121–133
- Wang ZJ. 1985. Geologic characteristics of genesis of Karst lead-zinc deposit in South China. *Acta Petrologica et Mineralogica*, (1): 1–11 (in Chinese with English abstract)
- Wei AY, Xue CD, Xiang K, Li J, Liao C and Akhter QJ. 2015. The ore-forming process of the Maoping Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan, China: Constraints from cathodoluminescence (CL) petrography of hydrothermal dolomite. *Ore Geology Reviews*, 70: 562–577
- Wu Y. 2013. The age and ore-forming process of MVT deposits in the boundary area of Sichuan-Yunnan-Guizhou provinces, southwest China. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences, 1–167 (in Chinese with English summary)
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Liu YP, Zhang Q, Liu TG, Gao W, Yang YL and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Review*, 39(4): 188–217
- Ye L, Cook NJ, Liu TG, Ciobanu CL, Gao W and Yang YL. 2012. The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou Province, Southwest China: Ore genesis and mechanisms of cadmium concentration. *Mineralium Deposita*, 47(6): 683–700
- Ye L, Gao W, Yang YL, Liu TG and Peng SS. 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 C, Wei ML and Hu GC. 2015. The geochemical feature of fluid inclusion in Tianbaoshan Pb-Zn deposit of Huili, Sichuan. *Yunnan Geology*, 34(4): 531–538 (in Chinese with English abstract)
- Yu L. 2014. Brief study on the fluid inclusion characteristics and its genetic significance of Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili County, Sichuan Province. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–58 (in Chinese with English summary)
- Zhang CQ, Mao JW, Wu SP, Li HM, Liu F, Guo BJ and Gao DR. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou area. *Mineral Deposits*, 24(3): 336–348 (in Chinese with English abstract)
- Zhang CQ. 2008. The genetic model of Mississippi Valley-type deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences, 1–167 (in Chinese with English summary)
- Zhang CQ, Wu Y, Hou L and Mao JW. 2015. Geodynamic setting of mineralization of Mississippi Valley-type deposits in world-class Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb triangle, Southwest China: Implications from age-dating studies in the past decade and the Sm-Nd age of Jinshachang deposit. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 103–114
- Zhang YX, Zhu CW, Fu SH, Zhou GF, Qin YR, Fan HF and Wen HJ. 2012. A study on the enrichment regularity of ispersed elements Ge in Pb-Zn deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 32(1): 60–64 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ZB, Li CY, Tu GC, Xia B and Wei ZQ. 2006. Geotectonic evolution background and ore-forming process of Pb-Zn deposits in Chuan-Dian-Qian area of Southwest China. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(3): 343–354 (in Chinese with English abstract)
- Zhou JX, Huang ZL, Bao GP and Gao JG. 2013a. Sources and thermochemical sulfate reduction for reduced sulfur in the hydrothermal fluids, southeastern SYG Pb-Zn metallogenic province, SW China. *Journal of Earth Science*, 24(5): 759–771
- Zhou JX, Gao JG, Chen D and Liu XK. 2013b. Ore genesis of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China: Geologic and isotopic (C-H-O-S-Pb) evidence. *International Geology Review*, 55(10): 1300–1310

附中文参考文献

- 蔡劲宏, 周卫宁, 张锦章. 1996. 江西银山铜铅锌多金属矿床闪锌矿的标型特征. *桂林工学院学报*, 16(4): 370–375
- 蔡霖明. 2012. 四川省会理县天宝山铅锌矿床构造控矿作用研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–59
- 成会章. 2013a. 四川会理天宝山铅锌矿断裂构造研究及找矿实践. *矿产与地质*, 27(4): 298–302
- 成会章. 2013b. 天宝山铅锌矿床成因探讨. *四川有色金属*, (3): 41–44
- 矿产资源综合利用手册编委会. 2000. 矿产资源综合利用手册. 北京: 科学出版社, 1–824
- 冯镜权, 李勇, 刘文周. 2009. 会理天宝山铅锌矿床地质特征及控矿条件浅析. *四川地质学报*, 29(4): 426–430, 434
- 韩照信. 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征. *西安地质学院学报*, 16(1): 12–17
- 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武. 2000. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用. *矿物岩石地球化学通报*, 19(4): 215–217
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 2004. 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. 北京: 地质出版社, 1–187
- 金中国. 2008. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测. 北京: 冶金工业出版社, 1–76
- 寇林林, 张森, 钟康惠. 2015. 四川大梁子和天宝山铅锌矿床地球化学差异及地质意义. *地质与资源*, 24(1): 26–32
- 李朝阳, 刘玉平, 张乾, 皮道会, 张文兰, 陈进. 2005. 会泽铅锌矿床中自然锑的发现及伴生元素的分布特征. *矿床地质*, 24(1): 52–60
- 李发源. 2003. 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. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–64
- 李珍立. 2016. 云南富乐铅锌矿床成矿地质地球化学及找矿方向. 硕士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1–75
- 柳贺昌. 1995. 峨眉山玄武岩与铅锌成矿. *地质与勘探*, 31(4): 1–6
- 刘洋. 2015. 高精度磁测勘查天宝山铅锌矿的应用研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–57
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1–548
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 1–424
- 涂首业. 2014. 四川会理天宝山铅锌矿矿床相学特征及意义. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–50

- 王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 付绍洪, 李发源. 2009. 四川天宝山铅锌矿床分散元素镉锗镓富集规律. 成都理工大学学报(自然科学版), 36(4): 395-401
- 王小春. 1992. 天宝山铅锌矿床成因分析. 成都地质学院学报, 19(3): 10-20
- 王则江. 1985. 我国南方一些古岩溶洞穴沉积铅锌矿床的成矿特征. 矿物岩石, (1): 1-11
- 吴越. 2013. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的年代与机制. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-167
- 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
- 余冲, 魏美丽, 胡广灿. 2015. 四川会理县天宝山铅锌矿流体包裹体地球化学特征. 云南地质, 34(4): 531-538
- 喻磊. 2014. 四川会理天宝山铅锌矿床流体包裹体特征及其成因意义. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1-58
- 张长青, 毛景文, 吴锁平, 李厚民, 刘峰, 郭保健, 高德荣. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因. 矿床地质, 24(3): 336-348
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模型. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-167
- 张羽旭, 朱传威, 付绍洪, 周国富, 覃延荣, 樊海峰, 温汉捷. 2012. 川滇黔地区铅锌矿床中锗的富集规律研究. 矿物学报, 32(1): 60-64
- 张志斌, 李朝阳, 涂光炽, 夏斌, 韦振权. 2006. 川、滇、黔接壤地区铅锌矿床产出的大地构造演化背景及成矿作用. 大地构造与成矿学, 30(3): 343-354