

云南富乐铅锌矿床黄铁矿微量(稀散)元素组成及成因信息: LA-ICPMS 研究*

李珍立^{1,2} 叶霖^{1**} 胡宇思^{1,2} 韦晨^{1,2} 黄智龙¹ 念红良³ 蔡金君³ DANYUSHEVSKY Leonid⁴
 LI ZhenLi^{1,2}, YE Lin^{1**}, HU YuSi^{1,2}, WEI Chen^{1,2}, HUANG ZhiLong¹, NIAN HongLiang³, CAI JinJun³ and DANYUSHEVSKY Leonid⁴

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. 云南省有色地质局三一七队, 曲靖 655000

4. 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. No. 317 Geological Team, Yunnan Nonferrous Metals Geological Bureau, Qujing 655000, China

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

2018-11-26 收稿, 2019-03-25 改回.

Li ZL, Ye L, Hu YS, Wei C, Huang ZL, Nian HL, Cai JJ and Danyushevsky L. 2019. The trace (dispersed) elements in pyrite from the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China, and its genetic information: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3370–3384, doi: 10.18654/1000-0569/2019.11.07

Abstract The Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn mineralization province (SYGMP) is an important part of the large-scale low-temperature metallogenic domain in Southwest China. There is always controversy on whether the Pb-Zn deposits in the SYGMP belong to a MVT-type. Additionally, these deposits are mainly characterized by enrichment in dispersed elements (especially Ge) which is chiefly hosted in sphalerite. Owing to the lack of study on trace elements in pyrite, in this paper, we analyzed the characteristics of trace (including dispersed) elements in pyrite from the Fule Pb-Zn deposit by LA-ICPMS, showing that the pyrite is one of carrier minerals of Ge except the sphalerite. Three samples were collected from Fule and Fusheng ore blocks, which represent ore bodies in level 1350, 1410 and 1536 meters, respectively, i. e. from deep to shallow. The results show that the pyrites are characterized by enrichment of Cu, As, Co and Ni, and local high contents of Pb (Sb) and Zn are identified as micro-inclusions like galena and sphalerite. The dispersed elements in pyrite are typically recognized by enrichment of Se and Ge, together with minor Tl and Te. Most of the dispersed elements occur as isomorphous substitution in the pyrite, except Cd and In which principally hosted in Zn-bearing micro-inclusions (sphalerite) as isomorphous substitution too. The strongly positive correlations between Ge and Cu in the pyrite indicate the replacement mechanism is $\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$. The enrichment of dispersed elements in pyrite is closely related to the enrichment of ore-forming elements, especially Cu. With the development of the mineralization (ore-bodies from deep to shallow), the Se/Te ratios, dispersed and ore-forming elements are concentrated gradually. Most of the Co/Ni ratios are less than 1.00, suggesting pyrites have experienced a sedimentary-reworked process. In the scattergrams of the Co-Ni and dispersed elements Se-Tl, pyrites from the Fule deposit were plotted within the field of typical MVT deposit, and are different from that of pyrites in the SEDEX, VMS and skarn deposits. Combining the evidence of the geological features, the Fule deposit is similar to MVT deposit, it is suggested the Fule Pb-Zn deposit belong to a MVT-type deposit.

Key words The Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn deposit clustered region; Fule Pb-Zn deposit; Pyrite; LA-ICPMS; Dispersed elements; MVT deposit

* 本文受国家重点研发计划(2017YFC0602502)、国家自然科学基金项目(41673056,41173063)、贵州省重点基金(黔科合基础[2017]1421)、国家自然科学基金重点项目(41430315)和“973”项目(2014CB440900)联合资助。

第一作者简介: 李珍立,男,1990年生,博士生,矿床地球化学专业,E-mail: 406011352@qq.com

** 通讯作者: 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

摘要 川滇黔铅锌矿集区是华南大面积低温成矿域的重要组成部分,区内铅锌矿床是否属于MVT型矿床长期存在争议。该区铅锌矿床以富集Ge等稀散元素为特征,闪锌矿是其主要载体矿物,但稀散元素在黄铁矿中是否富集、赋存状态及微量元素组成特征等研究基本属于空白。本文通过LA-ICPMS研究富乐黄铁矿中微量元素(尤其是稀散元素)的富集特征,发现黄铁矿中也相对富集Ge。本研究样品选自富乐矿床的富乐和富盛两个矿段,包括1350、1410和1536三个中段(由深到浅),LA-ICPMS分析结果表明,该矿床黄铁矿以富集Cu、As、Co、Ni为特征,局部富集Pb(Sb)和Zn(以方铅矿和闪锌矿显微包裹体形式赋存于黄铁矿中),该类黄铁矿富集的稀散元素主要为Se、Ge及少量Tl、Te,而Cd和In以类质同象形式赋存于含Zn的显微包裹体(闪锌矿)中,类质同象是其余稀散元素主要赋存形式,且黄铁矿中Ge与Cu存在较好相关关系,可能存在 $Cu^{2+} + Ge^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{2+}$ 耦合置换方式。此外,黄铁矿中稀散元素的富集与成矿元素(特别是Cu)的富集密切相关,随着成矿作用的进行,从矿体深部到浅部,成矿温度逐渐降低,Se/Te比值逐渐升高,且稀散元素与成矿元素呈逐渐增加趋势。研究表明,该矿床黄铁矿的Co/Ni比值基本都小于1.00,暗示其属于沉积改造型黄铁矿,在Co-Ni和稀散元素Se-Tl含量投影图上,富乐矿床黄铁矿的投影点与MVT型矿床投影区基本一致,而明显有别于SEDEX、VMS和矽卡岩型矿床中黄铁矿的投影区,结合富乐矿床类似于MVT型的地质特征,我们认为富乐矿床属于MVT型铅锌矿床。

关键词 川滇黔铅锌矿集区;富乐铅锌矿床;黄铁矿;LA-ICPMS;稀散元素;MVT型

中图法分类号 P578.292; P595; P618.42; P618.43

川滇黔接壤铅锌矿集区是华南大面积低温成矿域的重要组成部分,也是我国Pb、Zn、Ag及Ge等多种稀散元素生产基地之一(涂光炽等,2003;Hu and Zhou,2012)。在该矿集区内,目前已探明500余处铅锌多金属矿床和矿化点(崔银亮等,2018)。这些铅锌矿床具有相似的地质地球化学特征,并伴生Ge等多种稀散元素。富乐铅锌矿床位于川滇黔铅锌成矿域东南部(图1a),是该区富集Ge、Cd等稀散元素的代表性矿床,以规模大(大型矿床)、品位高为特征(司荣军,2005;吕豫辉等,2015;梁峰等,2016;Zhu *et al.*, 2017;念红良等,2017;Li *et al.*, 2018;Zhou *et al.*, 2018;李珍立等,2018)。虽然该矿床地质地球化学研究较为深入,但关于矿床成因一直存在较大争议(司荣军等,2006;Liu *et al.*, 2015;秦建华等,2016;Zhu *et al.*, 2017;Li *et al.*, 2018;Zhou *et al.*, 2018)。黄铁矿是不同矿床类型中常见的硫化物(Craig *et al.*, 1998),其中富含多种微量元素,如Au、Ag、Cu、Pb、Zn、Co、Ni、As、Sb、Hg、Bi和稀散元素Se、Te、Tl等(Basori *et al.*, 2018),蕴含着丰富的地质地球化学信息(Cook and Chryssoulis, 1990; Fleet *et al.*, 1993; Barker *et al.*, 2009; Large *et al.*, 2009; Sung *et al.*, 2009; Koglin *et al.*, 2010; Ulrich *et al.*, 2011),不仅可以用于重建热液演化过程(Genna and Gaboury, 2015),也可以用来指示流体成分及矿床成因(Cook and Chryssoulis, 1990; Large *et al.*, 2009)。关于不同成因类型黄铁矿的微量元素组成特征已经积累了较多成果,如造山带卡林型金矿床(Large *et al.*, 2009; Sung *et al.*, 2009; Zhang and Li, 2014)、浅成低温热液矿床(Winderbaum *et al.*, 2012)、斑岩型铜矿床(Reich *et al.*, 2013)和VMS型矿床(Basori *et al.*, 2018)等。前人对MVT型矿床硫化物的微量元素研究主要集中在闪锌矿、方铅矿和黄铜矿(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; George *et al.*, 2015, 2016),该类型矿床黄铁矿原位微量元素组成研究基本是空白,已有的研究表明闪锌矿是“川滇黔接壤铅锌矿集区”内稀散元素的主要载体矿物,黄铁矿是这些铅锌矿床中的主要矿石矿物,但该区域

内黄铁矿微量元素组成特征并不清楚,其中是否富集Ge等稀散元素也未知。

此外,传统湿化学分析黄铁矿的微量元素含量存在一定局限性,如矿物挑选很难分离提纯,不同结晶习性的颗粒也不容易分离(Zhang and Li, 2014),电子探针是应用最广的显微分析工具,但受较高检出限的限制($>100 \times 10^{-6}$)。而激光剥蚀电子耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)相对于这些传统分析方法在原位性、实时性、高分辨率($5 \sim 10 \mu\text{m}$)和低检出限($<1 \times 10^{-6}$)方面均具有明显优势(Large *et al.*, 2009; Zhang and Li, 2014; 叶霖等,2016)。LA-ICP-MS分析方法不仅可以高精度原位分析硫化物的微量元素,而且还能同时获得这些微量元素的赋存状态等诸多信息(叶霖等,2012),是目前研究不同成因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; Ye *et al.*, 2011; Genna and Gaboury, 2015; George *et al.*, 2015, 2016; 叶霖等, 2016; Mukherjee and Large, 2017; Basori *et al.*, 2018; 傅晓明等, 2018)。本文通过LA-ICPMS原位分析富乐铅锌矿床中黄铁矿的微量元素组成特征、稀散元素富集规律及稀散元素蕴含的地球化学信息。

1 区域地质

富乐铅锌矿床位于扬子地台西南缘的川滇黔多金属成矿带东南部(图1a),矿床产于弥勒-师宗区域断裂北东侧次级断裂区域。区域构造以NE和SN向为主。区域内主要出露的地层有中-新元古界昆阳群、泥盆系、石炭系、二叠系、三叠系及第四系地层。中-新元古界昆阳群(Pt_2)为区域的褶皱结晶基底,仅在研究区西南部出露,岩性主要为粉砂质泥岩和层纹状粉砂质泥岩。

富乐铅锌矿区构造格架以NNE向和近SN向展布的褶皱和断裂为主(图1b),且以背斜和断裂小角度斜交为特征,构造性质一般多属平缓张开褶皱及近SN向的逆断层,其中

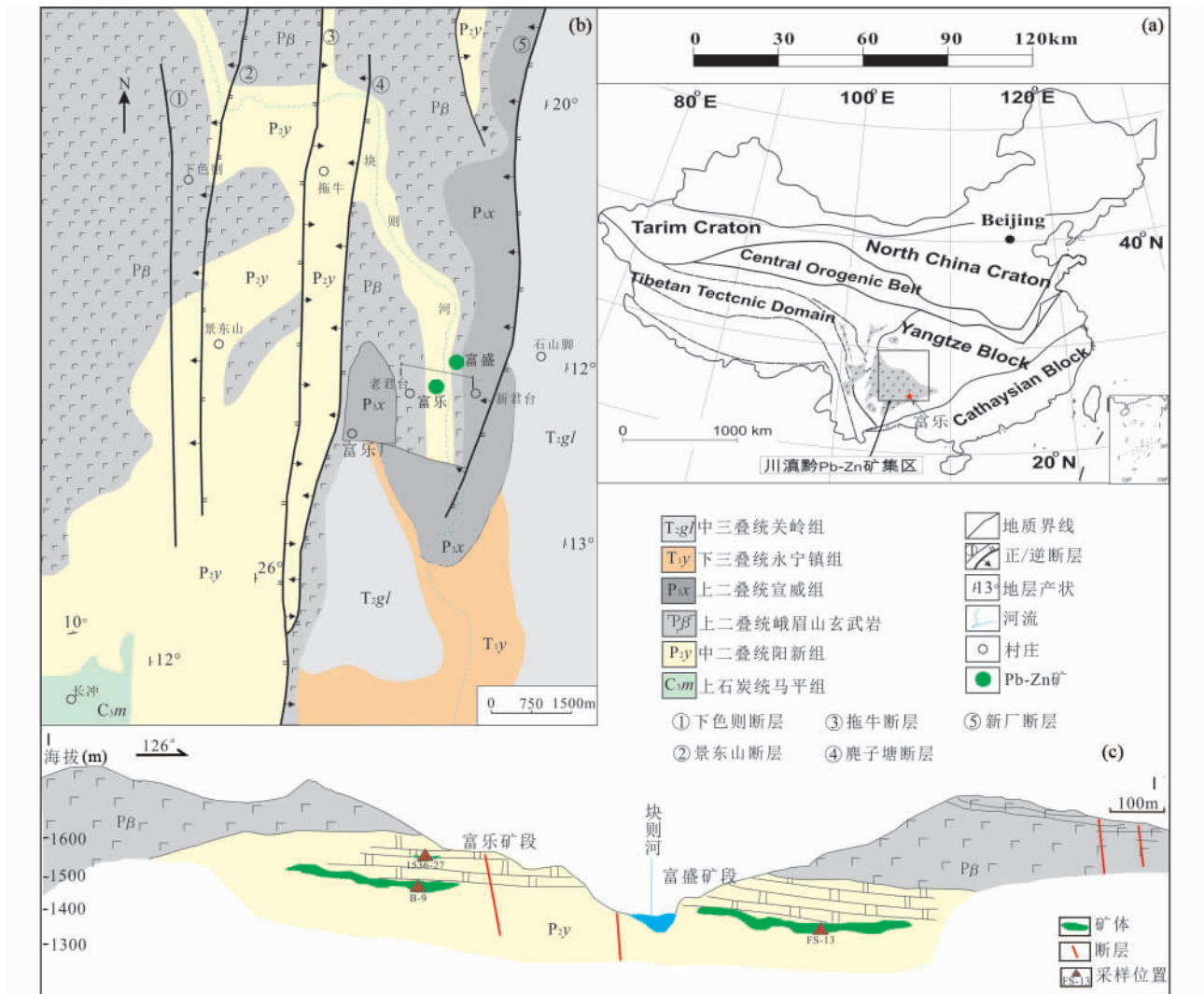


图1 川滇黔铅锌矿集区位置 (a)、富乐矿区地质简图 (b) 及富乐铅锌矿床地质剖面图及采样位置 (c) (据柳贺昌和林文达, 1999; 云南省有色地质局三一七队, 2010^①资料修改)

Fig. 1 The location of Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province (a), simplified geological map of the Fule Pb-Zn deposit (b), and geological section map and sample location of the Fule deposit (c) (modified after Liu and Lin, 1999 and the data of No. 317 Geological Team)

近 SN 和 NE 向断裂对区域内铅锌矿的形成、分布、富集起着十分重要的控制作用。地层产状受构造控制, 产状平缓。

富乐铅锌矿区内发育的地层由老到新依次为上石炭统马平组 (C_{3m})、中二叠统阳新组 (P_{2y})、上二叠统峨眉山玄武岩 (P_{1β})、上二叠统宣威组 (P_{3x})、下三叠统永宁镇组 (T_{1y}) 和中三叠统关岭组 (T_{2gl}) (图 1 b), 此外, 还有部分第四系地层。上石炭统马平组 (C_{3m}) 岩性主要为浅灰色厚层至块状灰岩, 上部偶夹粗晶白云岩; 中二叠统阳新组 (P_{2y}) 为灰-深灰色灰岩和白云岩互层, 上部灰岩中燧石条带和结核顺层产出, 是矿区内铅锌矿的主要赋矿地层; 上二叠统峨眉山玄武

岩 (P_{1β}) 以气孔状和杏仁状玄武岩为主, 还有部分火山角砾岩, 与下伏阳新组不整合接触 (图 1c); 上二叠统宣威组 (P_{3x}) 底部为玄武质胶结砾岩, 顶部为灰色泥页岩夹粉砂岩; 下三叠统永宁镇组 (T_{1y}) 以浅灰色泥质灰岩及灰岩为主; 中三叠统关岭组 (T_{2gl}) 岩性主要为杂色砂岩、泥岩和白云岩; 第四系浮土沉积物 (Q) 主要出露在地表及沟谷河流地带, 为残坡积及冲洪积物。矿区内主要分布的地层是上二叠统峨眉山玄武岩、中二叠统阳新组及下三叠统的碳酸盐岩。其中, 中二叠统阳新组 (P_{2y}) 是富乐矿区内的含矿地层, 阳新组顶界之下 50m 至 100m 为矿化空间, 主要为灰色-深灰色中-

① 云南省有色地质局三一七队. 2010. 云南省罗平县富乐厂铅锌矿核查报告

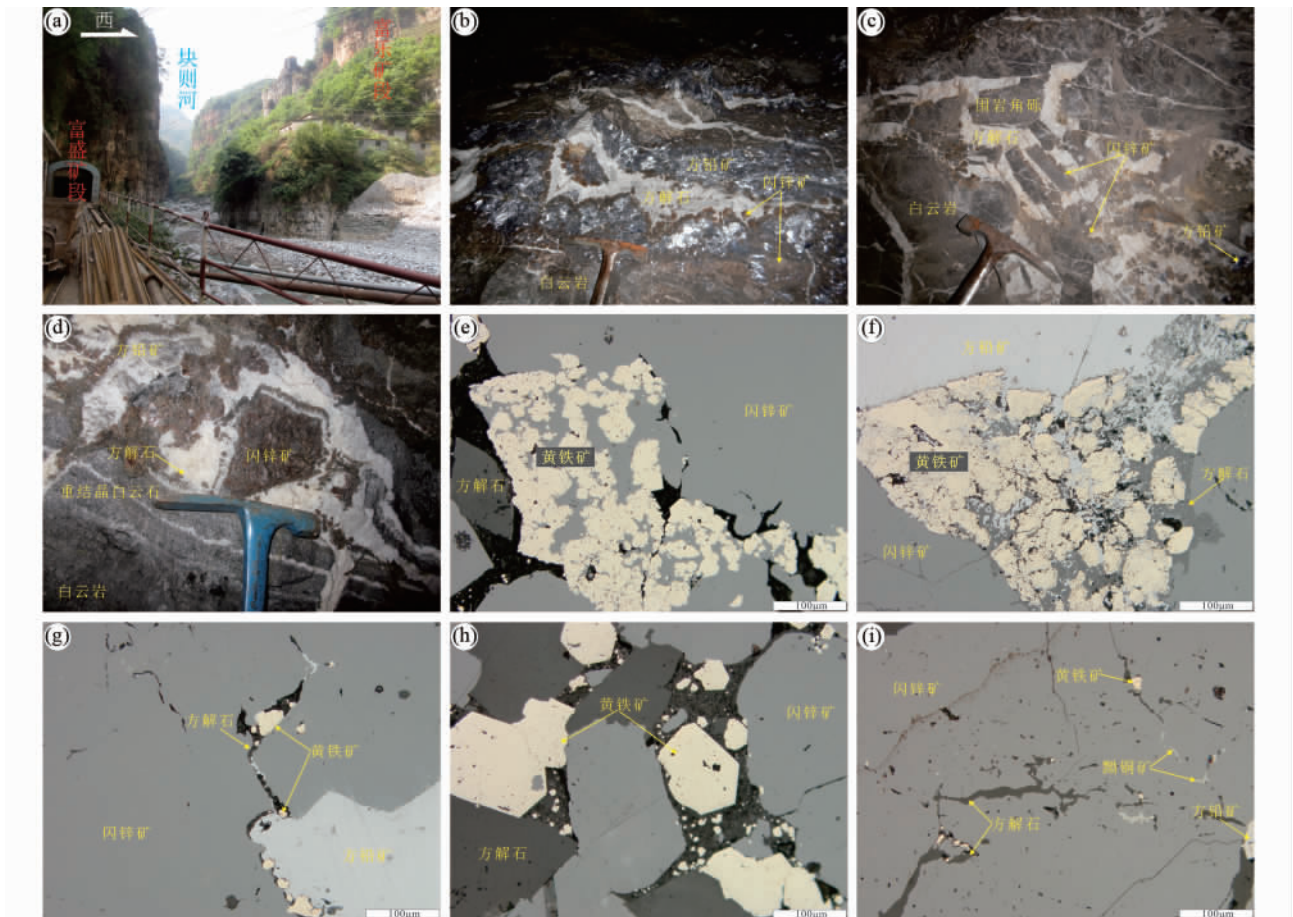


图2 富乐铅锌矿床野外及矿相照片

(a) 富乐和富盛矿段间的近SN向块则河断裂; (b) 似层状铅锌矿体; (c) 层间破碎带中角砾状铅锌矿体; (d) 方解石脉中角砾状铅锌矿体, 矿体与围岩接触部位有白云石重结晶现象; (e) 闪锌矿包裹交代的早期黄铁矿残余; (f) 方铅矿包裹交代的早期黄铁矿残余; (g) 矿物裂隙中充填的晚期五角十二面体黄铁矿; (h) 方解石脉中的晚期五角十二面体黄铁矿; (i) 闪锌矿中包裹的含铜的矿物(黝铜矿)

Fig. 2 Field photos and micrographs in the Fule Pb-Zn deposit

厚层状细晶白云岩、灰质白云岩、灰岩及生物碎屑灰岩, 上部逐条带和结核顺层产出, 白云石化和方解石化常见。

该矿床由20多个小矿体组成(新/老君台矿体群), 隐伏深度150~200m, 赋矿标高范围为1350~1536m(图1c), 呈NW-SE展布(长约3km), 规模大的矿体位于矿床中心位置, 规模小的矿体呈“卫星”式分布于矿床外侧。由富乐(老君台矿段)和富盛(新君台矿段)两个矿段组成(图1b,c), 两个矿段仅一河之隔, 被近SN向的块则河断裂错开(图1c、图2a), 富乐矿段矿体产出位置高于富盛矿段。该矿床铅锌矿体多呈似层状、透镜状、囊状、脉状赋存于中二叠统阳新组白云岩与灰岩互层中(图1c), 金属储量>1Mt, Pb+Zn>25%(吕豫辉等, 2015)。矿体沿层间裂隙(破碎带)(图2c)及断裂呈缓倾斜顺层产出, 其产状受地层产状控制, 整体向SE倾(图1c)。此外, 野外调查发现, 矿体常与断层相伴产出, 有些地方可见近直立断层切穿大溶洞, 溶洞内充填大量氧化矿石, 偶见孔雀石, 溶洞周围发育大量角砾岩, 在部分纵向断裂带及两侧形成角砾化矿体。

矿床中矿石矿物以硫化物为主, 主要为闪锌矿、方铅矿(图2b)和黄铁矿(图2e-h), 而黄铜矿、黝铜矿(图2i)和锌砷黝铜矿等矿物由于颗粒较小, 肉眼极难识别, 需要在显微镜下予以鉴别。闪锌矿和方铅矿一般与方解石和白云石共同产出, 而且常互相包裹(图2b-d), 部分矿石产于破碎带或充填于溶洞开放空间中, 易受不同程度氧化, 从而形成氧化矿石, 常见有菱锌矿、白铅矿和孔雀石等。黄铁矿主要有两类, 早期与硫化物同时形成且自形程度较差的黄铁矿(图2e, f), 以及晚期在方解石脉中形成且自形程度较好的黄铁矿(图2g, h)。本次研究的黄铁矿属于晚期黄铁矿, 早期黄铁矿由于晶形差, 常被闪锌矿和方铅矿所交代, 不能满足LA-ICPMS测试束斑大小的要求。脉石矿物与矿石矿物沿层理面或碎裂面呈脉状产出, 以白云石和方解石脉为主, 有极少量石英。结构主要为自形-他形不等粒结构, 构造主要为脉(细网脉)状构造、浸染状构造、团斑状构造、块状构造、条带状构造等。围岩蚀变以方解石化和白云石化为主, 局部发生重结晶作用(图2d)及褪色现象。

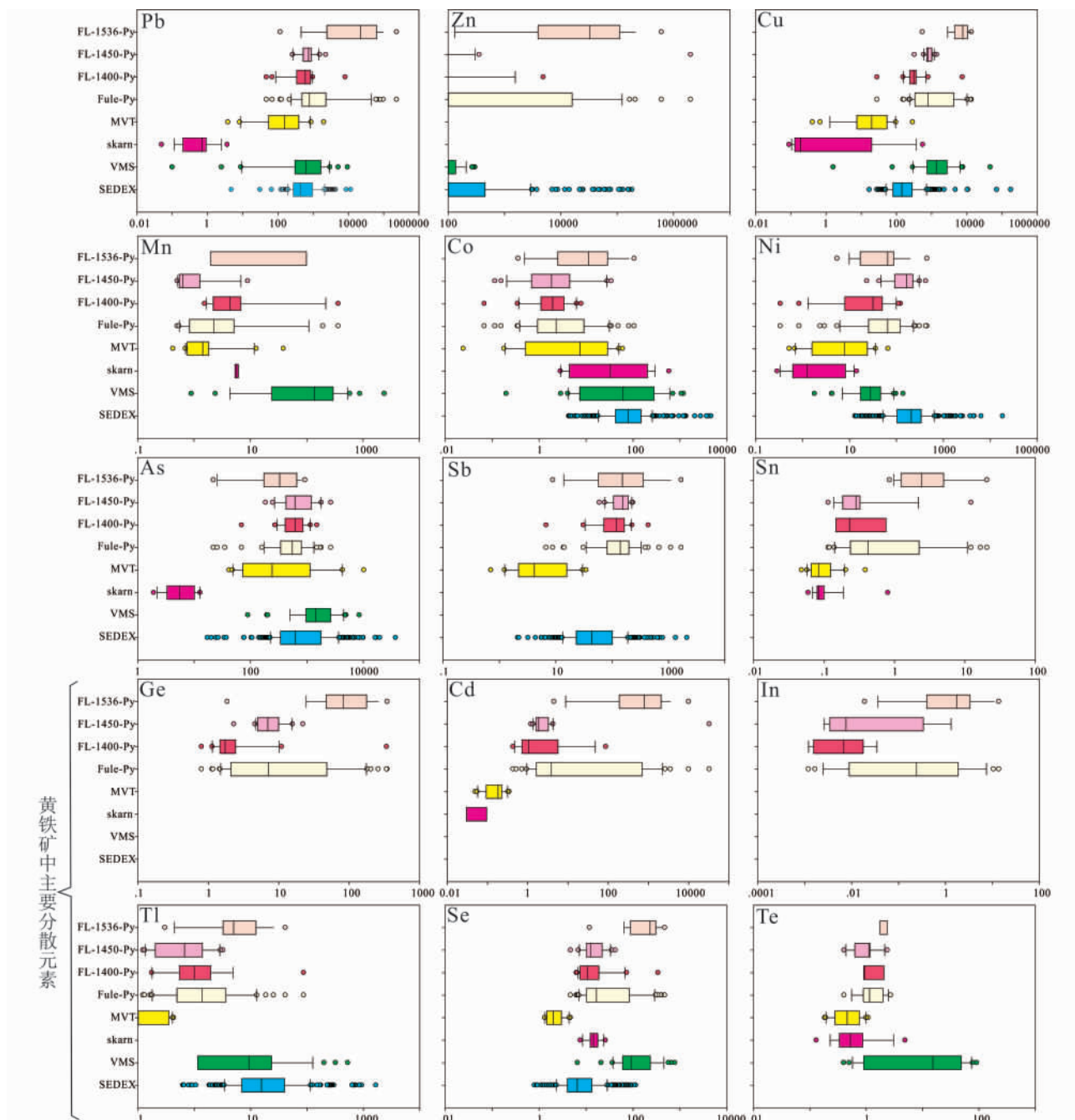


图3 富乐铅锌矿床黄铁矿的微量及稀散元素含量分布图(与不同成因类型黄铁矿的含量对比)

数据来源: SEDEX、VMS、矽卡岩型和 MVT 数据分别引自 Mukherjee and large (2016)、Basori *et al.* (2014,2018)、冷成彪(2017) 和课题组未发表数据

Fig.3 The composition of trace and dispersed elements of pyrite in the Fule Pb-Zn deposit (comparison to different genetic type pyrites)

Data sources: SEDEX, VMS, skarn and MVT from Mukherjee and large (2016), Basori *et al.* (2014, 2018), Leng (2017) and our unpublished data

2 样品采集及分析测试方法

本次研究的样品采自富乐和富盛两个矿段不同标高范

围内的矿石样,从深部向浅部进行采集,分别代表标高为1350m的富盛矿段、1410m的富乐矿段和1536m的富乐矿段。用LA-ICPMS对不同标高的黄铁矿进行了微量元素分析,相关分析在澳大利亚塔斯马尼亚大学 CODES 完成,仪器

表1 云南富乐铅锌矿床黄铁矿 LA-ICPMS 微量及稀散元素组成($\times 10^{-6}$)Table 1 Trace and dispersed element contents ($\times 10^{-6}$) in pyrite from the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan

| 矿段、 标高 | 测点号 | Pb | Zn | Cu | Ag | Co | Ni | As | Sb | Mn | Co/Ni | Ge | Cd | In | Tl | Se | Te |
|-----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | | 微量元素 | | | | | | | | | | 稀散元素 | | | | | |
| 富乐矿段 (1536m) | 1536-27-Py1 | 23190 | 6185 | 5765 | 2.40 | 82.0 | 45.1 | 748 | 264 | <2.05 | 1.82 | 59.3 | 186 | 0.53 | 3.20 | 147 | <2.08 |
| | 1536-27-Py2 | 5237 | - | 7090 | 6.75 | 106 | 446 | 160 | 1106 | 194 | 0.24 | 28.2 | 1306 | 1.89 | 41.5 | 220 | <3.59 |
| | 1536-27-Py3 | - | - | 10426 | 16.2 | 13.7 | 115 | 927 | 1692 | 1.59 | 0.12 | 180 | 1562 | 13.7 | 25.5 | 475 | 1.68 |
| | 1536-27-Py4 | 595 | 66.7 | 8836 | <0.10 | 9.40 | 10.3 | 22.1 | 8.90 | <0.96 | 0.91 | 1.86 | 4.51 | 0.04 | 0.44 | 88.2 | <1.21 |
| | 1536-27-Py5 | - | 25573 | 9929 | 6.65 | 32.2 | 67.2 | 444 | 157 | <1.98 | 0.48 | 99.4 | 733 | 3.32 | 6.99 | 304 | <2.26 |
| | 1536-27-Py6 | 453 | 2459 | 13497 | 0.51 | 0.89 | <0.52 | 35.3 | 13.8 | <2.09 | - | 24.5 | 133 | 0.02 | 2.14 | 79.3 | <1.98 |
| | 1536-27-Py7 | 22081 | - | 10241 | 8.77 | 48.5 | 69.3 | 721 | 153 | <2.83 | 0.70 | 204 | 2045 | 1.83 | 18.6 | 241 | <2.90 |
| | 1536-27-Py8 | 29186 | 3180 | 13336 | 5.69 | 3.58 | 5.48 | 330 | 181 | <2.19 | 0.65 | 347 | 195 | 0.08 | 7.32 | 242 | 2.72 |
| | 1536-27-Py9 | - | - | 7628 | 6.58 | 3.10 | 65.6 | 466 | 389 | <1.06 | 0.05 | 78.3 | 2611 | 7.08 | 11.1 | 391 | <1.08 |
| | 1536-27-Py10 | - | - | 12741 | 10.4 | 0.49 | 12.5 | 799 | 684 | <2.19 | 0.04 | 259 | 2053 | 10.5 | 12.9 | 404 | 1.99 |
| | 1536-27-Py11 | - | 29833 | 4098 | 5.38 | 2.31 | 64.5 | 486 | 98.5 | <3.32 | 0.04 | 166 | 785 | 0.68 | 4.98 | 250 | <3.46 |
| | 1536-27-Py12 | 4116 | 32841 | 4206 | 3.20 | 11.4 | 87.8 | 227 | 45.7 | <2.57 | 0.13 | 46.1 | 692 | 0.40 | 3.63 | 97.6 | <2.58 |
| | 1536-27-Py13 | 9542 | - | 5236 | 6.61 | 18.1 | 167 | 309 | 91.6 | 2.33 | 0.11 | 112 | 3509 | 2.99 | 3.35 | 70.2 | <1.96 |
| | 1536-27-Py14 | 1899 | - | 545 | 3.53 | 12.7 | 36.9 | 209 | 103 | 3.50 | 0.34 | 50.3 | 9973 | 1.62 | 3.77 | 11.9 | 1.84 |
| | 1536-27-Py15 | 116 | 132 | 2833 | 1.05 | 0.36 | 16.9 | 25.7 | 14.1 | <1.09 | 0.02 | 82.2 | 8.75 | <0.01 | 0.30 | <5.03 | <1.10 |
| 富乐矿段 (1410m) | B9-Py1 | 262 | 3.70 | 589 | 1.03 | <0.05 | <0.21 | 247 | 81.6 | <0.83 | - | 11.4 | 1.64 | <0.01 | <0.06 | 4.70 | <0.88 |
| | B9-Py2 | 868 | 3.40 | 861 | 1.05 | 5.24 | 23.4 | 764 | 198 | <1.09 | 0.22 | 4.89 | 1.49 | 0.01 | 0.22 | 21.9 | <0.66 |
| | B9-Py3 | 627 | 9.32 | 1017 | 1.50 | 0.63 | 117 | 437 | 160 | <1.23 | 0.01 | 8.60 | 1.39 | <0.02 | 0.18 | 12.5 | 1.11 |
| | B9-Py4 | 458 | 5.84 | 1197 | 1.11 | 1.69 | 204 | 941 | 114 | <0.97 | 0.01 | 7.97 | 1.74 | <0.01 | 0.49 | 10.3 | <0.94 |
| | B9-Py5 | 543 | 73.1 | 1002 | 1.07 | 0.75 | 242 | 186 | 59.5 | <1.00 | 0.00 | 15.8 | 4.26 | <0.01 | 0.70 | 22.4 | <0.73 |
| | B9-Py6 | 763 | 5.83 | 779 | 1.31 | 0.63 | 83.6 | 455 | 193 | <0.85 | 0.01 | 7.31 | 1.87 | <0.01 | 0.12 | 6.86 | <0.68 |
| | B9-Py7 | 261 | 19.5 | 1391 | 0.44 | 0.76 | 175 | 343 | 74.1 | <0.87 | 0.00 | 13.7 | 2.03 | <0.01 | 0.13 | 42.1 | 0.81 |
| | B9-Py8 | 738 | 42.1 | 967 | 1.17 | 34.6 | 98.0 | 550 | 154 | <1.32 | 0.35 | 22.1 | 3.24 | 0.01 | 0.82 | 14.8 | <1.20 |
| | B9-Py9 | 604 | 5.45 | 718 | 1.05 | 3.74 | 115 | 1030 | 141 | <0.71 | 0.03 | 5.06 | 2.53 | 0.00 | 1.62 | 12.9 | 0.57 |
| | B9-Py10 | 276 | 7.80 | 324 | 0.43 | 22.3 | 85.0 | 1713 | 76.6 | 1.71 | 0.26 | 2.31 | 1.21 | <0.01 | 0.22 | 25.5 | 1.18 |
| | B9-Py11 | 873 | 4.08 | 791 | 1.07 | 1.12 | 309 | 747 | 215 | 0.50 | 0.00 | 7.00 | 1.67 | <0.01 | 0.76 | 8.68 | <0.34 |
| | B9-Py12 | 819 | 8.89 | 615 | 1.11 | 0.11 | 42.9 | 614 | 151 | 0.55 | 0.00 | 4.62 | 2.28 | 0.00 | 1.16 | 10.4 | <0.49 |
| | B9-Py13 | 1542 | 357 | 718 | 1.62 | 3.37 | 185 | 2668 | 227 | 0.83 | 0.02 | 4.75 | 4.20 | <0.01 | 2.94 | 17.7 | 0.41 |
| | B9-Py14 | 2294 | - | 1092 | 7.22 | 28.2 | 421 | 1813 | 233 | 9.00 | 0.07 | 9.48 | 32466 | 1.31 | 3.24 | 35.2 | 2.37 |
| | B9-Py15 | 882 | 5.35 | 767 | 0.94 | 2.30 | 155 | 1708 | 169 | 0.66 | 0.01 | 5.17 | 1.37 | <0.01 | 0.64 | 9.73 | <0.36 |
| | B9-Py16 | 545 | 5.53 | 758 | 0.92 | 0.16 | 172 | 396 | 138 | 0.54 | 0.00 | 6.62 | 1.72 | <0.003 | 0.17 | 10.4 | <0.50 |
| | B9-Py17 | 1014 | 7.05 | 829 | 2.02 | 1.99 | 253 | 519 | 167 | 0.60 | 0.01 | 5.49 | 3.29 | <0.004 | 1.91 | 12.5 | 1.12 |
| 富盛矿段 (1350m) | FS-13-Py1 | 805 | 56.8 | 272 | 0.72 | 7.86 | 111 | 1111 | 202 | 4.81 | 0.07 | 1.92 | 1.17 | 0.01 | 2.79 | 15.6 | <1.33 |
| | FS-13-Py2 | 843 | 63.3 | 313 | 0.39 | 1.67 | 31.4 | 1162 | 165 | 5.11 | 0.05 | 1.45 | 0.96 | <0.00 | 1.09 | 10.0 | <0.97 |
| | FS-13-Py3 | 652 | <1.52 | 307 | 0.14 | <0.09 | 2.95 | 546 | 114 | <1.19 | - | 1.80 | 0.52 | <0.02 | 0.18 | 6.52 | <1.33 |
| | FS-13-Py4 | 886 | <2.70 | 360 | 0.97 | 1.13 | 14.8 | 350 | 126 | <1.62 | 0.08 | 1.65 | <0.51 | 0.01 | 0.69 | 11.8 | <1.59 |
| | FS-13-Py5 | 856 | <1.69 | 352 | 0.52 | 1.58 | 33.2 | 593 | 154 | 1.55 | 0.05 | 0.80 | <0.46 | <0.01 | 1.60 | 7.60 | <0.96 |
| | FS-13-Py6 | 974 | 3.69 | 460 | 0.74 | 1.06 | 22.0 | 668 | 205 | <1.37 | 0.05 | 2.23 | <0.60 | <0.02 | 1.00 | 7.12 | <1.26 |
| | FS-13-Py7 | 521 | <3.67 | 333 | 0.39 | 2.79 | 50.0 | 552 | 106 | <3.11 | 0.06 | <1.85 | <1.12 | <0.03 | 4.85 | <9.89 | <2.37 |
| | FS-13-Py8 | 377 | 13.0 | 165 | 0.21 | 1.28 | 27.4 | 273 | 71.4 | 6.78 | 0.05 | 1.47 | <0.42 | <0.01 | 0.88 | 6.24 | <0.87 |
| | FS-13-Py9 | 663 | 87.6 | 230 | 1.52 | 2.23 | 31.7 | 628 | 124 | 1.76 | 0.07 | 1.66 | 0.72 | 0.03 | 2.02 | 8.27 | <1.24 |
| | FS-13-Py10 | 624 | 122 | 244 | 0.80 | 2.97 | 70.3 | 763 | 122 | <1.19 | 0.04 | 1.95 | 0.43 | <0.02 | 1.76 | 11.2 | <0.80 |
| | FS-13-Py11 | 481 | 10.9 | 311 | <0.17 | 0.54 | 2.37 | 852 | 89.8 | 2.20 | 0.23 | 2.65 | <0.57 | <0.01 | <0.08 | 8.16 | <0.80 |
| | FS-13-Py12 | 127 | 4911 | 248 | <0.14 | 3.85 | 7.95 | 412 | 30.9 | 3.95 | 0.48 | 2.91 | 87.2 | <0.01 | 0.32 | 7.06 | <1.87 |
| | FS-13-Py14 | 214 | 5.02 | 430 | 0.46 | 6.30 | 123 | 605 | 38.4 | <1.66 | 0.05 | 11.0 | 0.94 | 0.00 | <0.07 | 20.2 | 0.93 |
| | FS-13-Py15 | 8160 | 82.9 | 793 | 1.25 | 5.74 | 60.0 | 362 | 439 | 73.04 | 0.10 | <4.93 | 3.53 | <0.13 | 0.54 | 73.5 | <5.42 |
| | FS-13-Py13 | 341 | <1.62 | 241 | <0.11 | <0.07 | 0.84 | 664 | 61.3 | <1.35 | - | 1.14 | <0.37 | <0.02 | <0.08 | 10.6 | 0.89 |
| | FS-13-Py16 | 569 | <2.35 | 154 | 0.62 | 2.28 | 38.9 | 1051 | 115 | 3.52 | 0.06 | 1.17 | <0.55 | <0.01 | 0.56 | 18.3 | <1.21 |
| | FS-13-Py17 | 47.1 | 73.7 | 7483 | 1.24 | 0.35 | 0.34 | 69.6 | 226 | <1.55 | 1.03 | 340 | 8.44 | <0.01 | 0.18 | 42.8 | <0.94 |
| | FS-13-Py18 | 68.6 | 103 | 28.2 | 5.34 | 0.07 | 48.7 | 1510 | 6.79 | 363 | 0.00 | 1.56 | 5.65 | 0.00 | 87.5 | 342 | 2.43 |

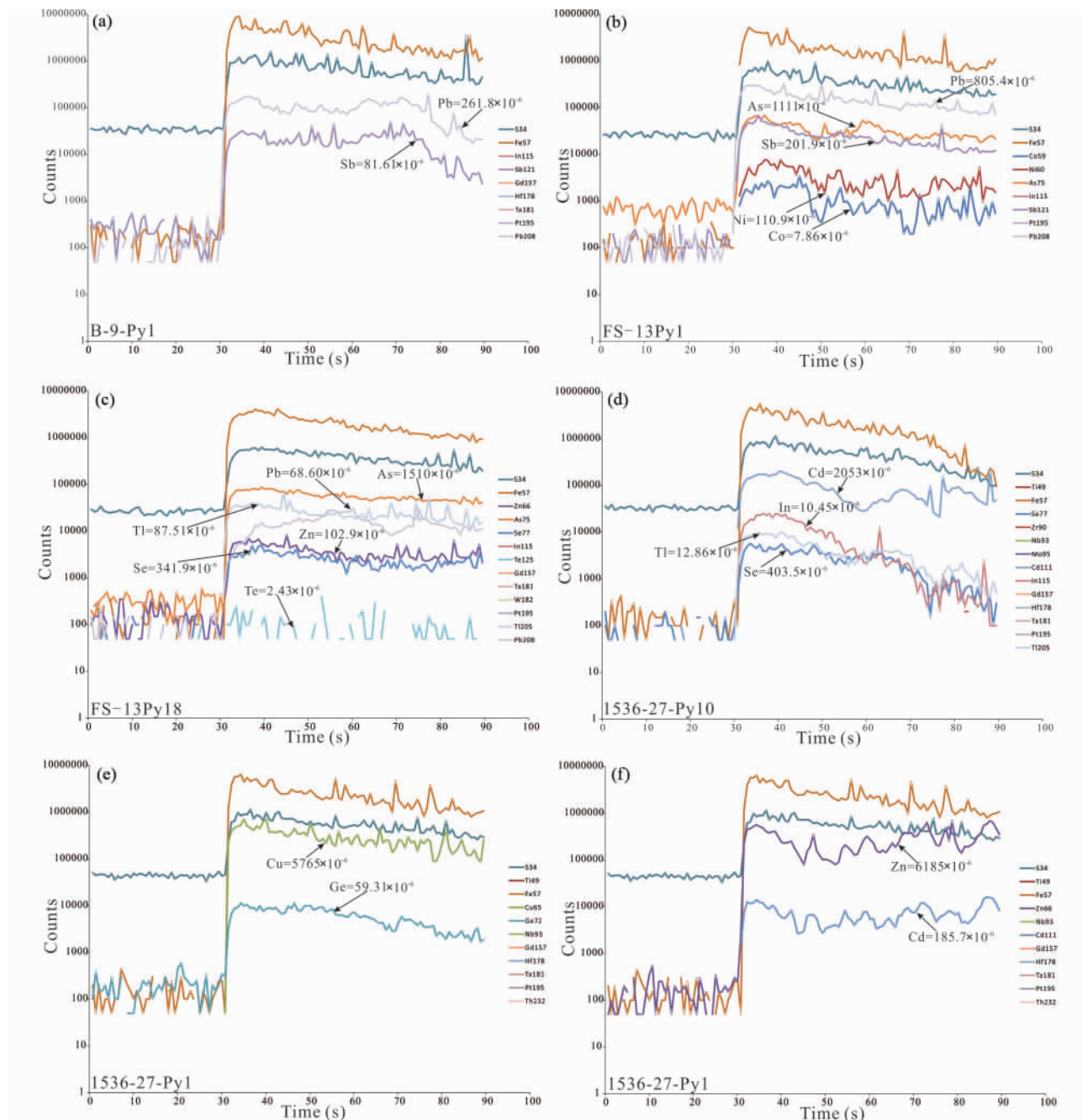


图4 富乐铅锌矿床黄铁矿的 LA-ICPMS 时间分辨率深度剖面图

Fig. 4 Representative time-resolved depth profiles of pyrite from the Fule Pb-Zn deposit

型号为 Agilent 7700x Quadrupole ICPMS, 同时配备了装有 MeoLaser 213 软件的 YAG Q 转换激光剥蚀系统, 测试束斑直径为 $30\mu\text{m}$, 共完成该矿床两个矿段中从深部向浅部采集的 3 件硫化物样品, 并分析其中细粒黄铁矿 (3 件样品, 50 个测点) 的微量元素, 每个样品黄铁矿至少分析 15 个点。测试元素包括: Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、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, 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), 分析结果列于表 1 和图 3。

3 测试结果

与闪锌矿和方铅矿相比, 黄铁矿中富含的微量元素相对较少, 富乐矿床黄铁矿中主要富含的微量元素有 Pb、Zn、Cu、Ag、Co、Ni、As、Sb、Mn 及稀散元素 Ge、Cd、In、Tl、Se、Te (表 1、

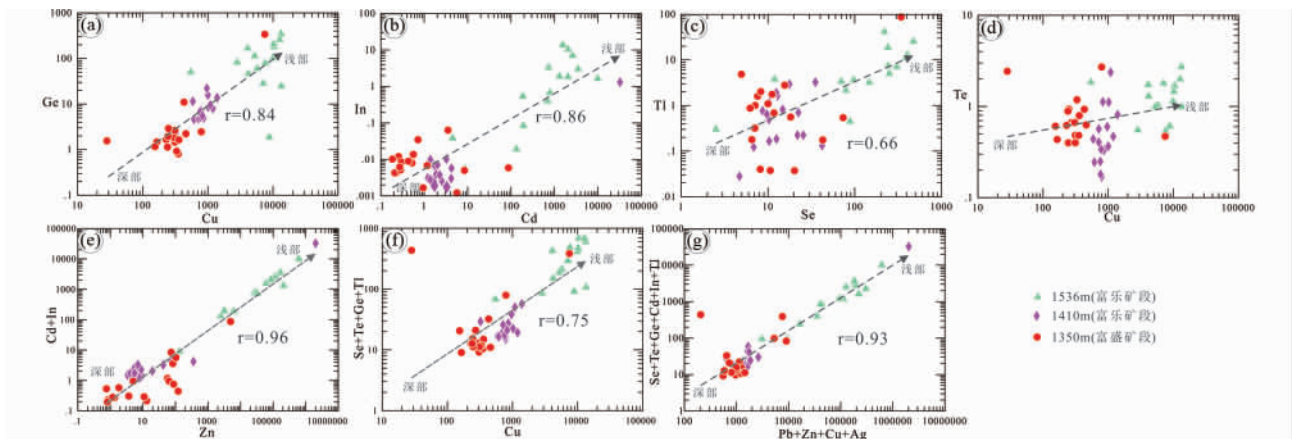


图5 富乐铅锌矿床黄铁矿的 Cu-Ge (a)、Cd-In (b)、Se-Tl (c)、Cu-Te (d)、Zn-(Cd + In) (e)、Cu-(Se + Te + Ge + Tl) (f) 和 (Pb + Zn + Cu + Ag)-(Se + Te + Ge + Cd + In + Tl) (g) 含量关系图

Fig. 5 The diagrams of Cu vs. Ge (a) , Cd vs. In (b) , Se vs. Tl (c) , Cu vs. Te (d) , Zn vs. (Cd + In) (e) , Cu vs. (Se + Te + Ge + Tl) (f) and (Pb + Zn + Cu + Ag) vs. (Se + Te + Ge + Cd + In + Tl) (g) contents of pyrite in the Fule deposit

图3)。分别具有如下特征:

Pb 和 Sb: 二者含量变化范围较大,其中 Pb 含量 $47.1 \times 10^{-6} \sim 29186 \times 10^{-6}$ (均值 2822×10^{-6} , $n = 45$), Sb 含量 $6.79 \times 10^{-6} \sim 1692 \times 10^{-6}$ (均值 199×10^{-6} , $n = 50$)。二者的谱线在时间分辨率剖面图上均表现为凹凸不平(图 4a, b),但近平行分布,暗示黄铁矿中的 Pb 和 Sb 主要是以显微包裹体(方铅矿)的形式存在。

Zn: 黄铁矿中 Zn 的含量变化范围也比较大($3.40 \times 10^{-6} \sim 32841 \times 10^{-6}$, 均值 2955×10^{-6} , $n = 42$),以类质同象形式进入黄铁矿晶格中的 Zn 含量相对较低,一般在 $10 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 之间(Zn 谱线平滑,与 Fe 和 S 一致)(图 4c),而当 Zn 以显微包裹体(闪锌矿)的形式存在时,其含量可达 $1000n \times 10^{-6}$ 甚至超过 1%(即局部富集),在时间分辨率深度剖面图上的谱线呈起伏较大的不规则曲线(图 4d)。另外,在谱线图和相关性图上,Zn 与稀散元素 Cd 和 In 具强正相关性($r = 0.96$, $n = 42$)(图 4f、图 5e)。

Cu: 其含量变化范围为 $28.2 \times 10^{-6} \sim 13497 \times 10^{-6}$ (均值 2871×10^{-6} , $n = 50$),虽然 Cu 的含量变化范围较大,但在时间分辨率深度剖面图上基本呈平滑曲线(图 4e),表明 Cu 也并非以显微包裹体形式存在,扫描电镜研究也未在黄铁矿中发现其他铜矿物(黄铜矿、黝铜矿等)。Cu 与 Ge 具强正相关关系,谱线近平行分布(图 4e)、二者的相关性系数可达 0.84 ($n = 50$,图 5a)。从矿体深部到浅部,随着高程的上升,Cu 的含量逐渐升高(图 3、图 5a),均值变化为 $707 \times 10^{-6} \rightarrow 848 \times 10^{-6} \rightarrow 7760 \times 10^{-6}$ 。

Ag: 含量相对较低($0.14 \times 10^{-6} \sim 16.2 \times 10^{-6}$,均值 2.69×10^{-6} , $n = 50$),大部分 Ag 的含量 $< 5 \times 10^{-6}$ 。

Co: 黄铁矿中 Co 的含量较高, $0.07 \times 10^{-6} \sim 106 \times 10^{-6}$ (均值 10.5×10^{-6} , $n = 50$),从深部到浅部,含量变化没明显规律(图 3),大部分 Co 的含量 $< 10 \times 10^{-6}$,少数可达 $100 \times$

10^{-6} (表 1)。Co 与 Ni 相关性较好,二者谱线分布规律基本一致(图 4b)。虽然其谱线呈不规则状,但起伏幅度不大,不属于显微包裹体的谱线(图 4b)。

Ni: 与 Co 相关性较好,其含量变化在 $0.34 \times 10^{-6} \sim 446 \times 10^{-6}$ (均值 95.1×10^{-6} , $n = 50$)之间,且含量明显高于 Co 含量,计算结果表明大部分测点 Co/Ni 比值小于 1.00(表 1)。

As: 富乐矿床黄铁矿中含有较高的 As, $22.1 \times 10^{-6} \sim 2668 \times 10^{-6}$ (均值 664×10^{-6} , $n = 50$),在元素含量分布图(图 3)上分布比较集中,且在时间分辨率深度剖面图上的谱线非常平滑(图 4c),表明 As 主要以类质同象的形式赋存于黄铁矿中。

Mn: 含量分布在 $0.50 \times 10^{-6} \sim 363 \times 10^{-6}$ (均值 31.0×10^{-6} , $n = 50$)之间,大部分的 Mn 低于检出限,偶有较高的异常值(表 1),此外在时间分辨率深度剖面图上,Mn 偶尔呈现出显微包裹体的谱线。

值得注意的是,大部分的稀散元素均大于检出限,可以测出其含量,但黄铁矿中的 Ga 和 Re 两种稀散元素含量太低,此次实验无法获得其含量,其它稀散元素富集规律如下:

Cd: 是本次测试中含量最高的稀散元素, $0.43 \times 10^{-6} \sim 32466 \times 10^{-6}$ (均值 1391×10^{-6} , $n = 50$),Cd 的整体变化范围较大(图 3),Cd 含量普遍较低,只在局部可达 $1000n \times 10^{-6}$ (表 1)。此外,(Cd + In) 和 Zn 具有较强的正相关关系($r = 0.96$, $n = 42$,图 5e),其中 Cd 与 In 相关系数为 0.86 ($n = 50$,图 5b),且在时间分辨率深度剖面图上 Cd 与 In(图 4d)和 Zn(图 4f)呈近平行分布的凹凸曲线。而 Zn 主要呈显微包裹体的形式存在,因此,Cd 与 In 和 Zn 应该是以显微包裹体(闪锌矿)的形式存在。

Se: 黄铁矿富集 Se, $4.70 \times 10^{-6} \sim 475 \times 10^{-6}$ (均值 81.4×10^{-6} , $n = 50$),含量集中分布(图 3),与 Tl 相关性较好(图

5c), 二者应该以类质同象的形式赋存于黄铁矿中。

Ge: 稀散元素 Ge 在黄铁矿中较富集, 含量变化为 $0.80 \times 10^{-6} \sim 347 \times 10^{-6}$ (均值 47.0×10^{-6} , $n = 50$), 每个标高中 Ge 含量分布较集中(图 3), 且从深部到浅部, 含量逐渐升高(图 3、图 5a)。黄铁矿中 Ge 与 Zn 的相关性较弱, 在元素相关性图解上没有明显关系, 且在时间分辨率深度剖面图上, 其谱线也并未表现出较一致的谱线趋势, 因此, 可以排除 Ge 与含 Zn 的显微包体(闪锌矿显微包体)有关。黄铁矿中 Ge 与 Cu 表现出较强的正相关关系, 二者谱线近平行且平滑分布(图 4e), 相关系数达到 0.84 ($n = 50$), 即二者以类质同象的形式赋存于黄铁矿中。

Tl: 含量变化范围较小, 较集中分布(图 3), $0.12 \times 10^{-6} \sim 87.5 \times 10^{-6}$ (均值 5.81×10^{-6} , $n = 50$), 与 Se 具相对较弱的正相关关系(图 5c), 在时间分辨率深度剖面图上二者与 Fe、S 的谱线基本平行(图 4c、d)。

In: 大部分的 In $< 10 \times 10^{-6}$, 甚至低于检出限(表 1), 最高含量为 13.7×10^{-6} (均值 1.92×10^{-6} , $n = 24$)。虽然 In 的含量较低, 但与 Cd 具有强正相关关系(图 4d、图 5b), 且二者时间分辨率深度剖面曲线均呈起伏较大的不规则曲线, 表明其赋存形式与 Cd 一致, 主要以显微包裹体形式存在。

Te: 相对于其它几种稀散元素, Te 的含量是最低的, 大部分低于检出限(表 1), 最大值为 2.72×10^{-6} (均值为 1.43×10^{-6} , $n = 14$), 但从集中分布的元素含量可以推测, Te 也以类质同象的形式存在。

综上所述, 富乐矿床黄铁矿中的微量元素主要富集 Cu ($28.2 \times 10^{-6} \sim 13497 \times 10^{-6}$, 均值 2871×10^{-6} , $n = 50$)、As ($22.1 \times 10^{-6} \sim 2668 \times 10^{-6}$, 均值 664×10^{-6} , $n = 50$)、Co ($0.07 \times 10^{-6} \sim 106 \times 10^{-6}$, 均值 10.5×10^{-6} , $n = 50$)、Ni ($0.34 \times 10^{-6} \sim 446 \times 10^{-6}$, 均值 95.1×10^{-6} , $n = 50$), 稀散元素则主要富集 Se ($4.70 \times 10^{-6} \sim 475 \times 10^{-6}$, 均值 81.4×10^{-6} , $n = 50$) 和 Ge ($0.80 \times 10^{-6} \sim 347 \times 10^{-6}$, 均值 47.0×10^{-6} , $n = 50$)。

4 讨论

4.1 稀散元素富集特征及赋存机制

近年来, 随着高新技术产业的飞速发展, 全世界范围内对 Ga、Ge、Cd、In 等稀散元素的需求逐年增加(Bonnet *et al.*, 2016), 而不同硫化物富集稀散元素的程度是有区别的。闪锌矿中稀散元素最富集, 主要包括 Ga(Moskalyk, 2003)、Ge(Höll *et al.*, 2007; Belissont *et al.*, 2014)、In(Alfantazi and Moskalyk, 2003) 和 Cd(Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012, 2016; Bonnet *et al.*, 2016; 李珍立等, 2016), 有时还含一定量的 Tl(Cook *et al.*, 2009); 方铅矿中的稀散元素以 Ga、Cd、Se、Te、Tl(George *et al.*, 2015) 为主; 而黄铁矿中的稀散元素主要为 Se、Te(Gregory *et al.*, 2015; Large *et al.*, 2014; 冷成彪, 2017; Basori *et al.*, 2018) 和 Tl(Mukherjee and Large, 2017)。

富乐铅锌矿床黄铁矿的微量元素主要富集 Cu、As、Co、Ni, 而稀散元素主要为 Se、Ge 及少量的 Tl、Te(图 3、表 1、表 2)。前人研究表明, Ge 主要富集在闪锌矿中, 而本文的研究结果显示富乐矿床黄铁矿中也富集 Ge。

如前所述, 富乐铅锌矿床黄铁矿中的 Cd 除了在浅部矿体(1536m)中比较富集外, 在深部两个矿体(1350m 和 1410m)中的含量普遍较低(图 3、图 5b、f), 而在 1410m 采集的样品中更有 Cd 的异常点(达 3.25%, 表 1)。在元素相关图(图 5)上 Cd 与 In 表现出与 Zn 较好的正相关性(相关系数为 0.96, 图 5e), 且在时间分辨率深度剖面图上, 三者的谱线凹凸不平并平行分布, 与黄铁矿的 Fe、S 谱线不一致(图 4d、f), 表明 Cd、In 和 Zn 在黄铁矿中并非以类质同象的形式存在, 而应该是以含 Zn 的显微包裹体(如闪锌矿)的形式赋存。

大部分的 In $< 10 \times 10^{-6}$, 甚至低于检出限(表 1), 最高含量仅为 13.7×10^{-6} 。虽然, In 的含量较低, 但与 Cd 具较强的正相关关系(图 4d、图 5b), 二者在时间分辨率深度剖面图上曲线起伏基本一致(图 4d), 表明其赋存形式与 Cd 一致, 主要赋存在含 Zn 的显微包裹体中。

Ge 在富乐矿床黄铁矿中比较富集, 均值为 47.0×10^{-6} (表 2), 虽然其含量分布范围较大, 但每个标高样品中的 Ge 含量比较集中(图 3)。如前所述, 黄铁矿中的 Ge 与 Zn 并未表现出较强的相关性, 表明 Ge 的富集不可能是由于含 Zn 显微包体(闪锌矿包裹体)的存在造成。此外, 在时间分辨率深度剖面图上, Cu 和 Ge 呈现出与 Fe、S 谱线较一致分布特征, 均为平滑谱线(图 4e), 且二者相关性高达 0.84 ($n = 50$), 呈非常明显的强正相关关系。可能暗示 Cu 和 Ge 在黄铁矿中主要以耦合置换的形式存在, 并且可能的置换形式为 $\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ 。川滇黔许多铅锌矿床硫化物中的 Cu 和 Ge 相关性较好(叶霖等, 2016), 该矿床二者也表现出较好的正相关性, 且从矿体深部到浅部, 其含量逐渐增高(图 5a), 可能暗示川滇黔铅锌矿床硫化物中 Ge 的富集(如会泽铅锌矿床闪锌矿中, Ge 81.9×10^{-6} , Cu 285×10^{-6} , Ye *et al.*, 2011) 与 Cu 的存在有一定的成因联系。

黄铁矿中的 Se 比较富集(均值 81.4×10^{-6}), 含量集中分布(图 3), 与 Tl(均值 5.81×10^{-6}) 具较强的正相关性(图 5c), 在时间分辨率深度剖面图上二者与 Fe、S 的谱线基本平行(图 4c、d)。考虑到 Tl 的含量普遍较低(大部分 $< 5 \times 10^{-6}$, 表 1), 无法准确判断 Tl 与 Se 以何种置换方式存在, 但二者在黄铁矿中含量较集中分布, 且在时间分辨率深度剖面图上的平滑谱线与 Fe、S 基本一致, 可能暗示它们主要以类质同象的形式存在。

相对于其它几种稀散元素, Te 的含量最低且大部分低于检出限(表 1), 最大值仅为 2.72×10^{-6} , 但所有测点中, 均未出现异常富集 Te 的点。由于 Te 的含量分布比较集中, 因此可以推测 Te 也以类质同象的形式存在。

大部分稀散元素在黄铁矿中均比较富集, 除由于含量太

表 2 不同成因类型黄铁矿的原位(LA-ICPMS)微量及稀散元素组成($\times 10^{-6}$)

Table 2 In situ trace and dispersed elements compositions ($\times 10^{-6}$) of pyrite in different genetic deposits by LA-ICPMS

| 矿床成因类型 | 微量元素 | | | | | | | | | | | | | | 资料来源 | | | |
|-------------------------------------|-------|-------|--------|--------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|------|----|------|-------|-------|-------|-------|
| | Pb | Zn | Cu | Ag | Co | Ni | As | Sb | Sn | Mn | Co/Ni | Ga | Ce | Cd | | In | Tl | Se |
| SEDEX 型 McArthur Basin (澳大利亚) | Min | 4.75 | <4.79 | 17.0 | - | 4.31 | 13.1 | 17.3 | 2.12 | - | 0.09 | - | - | - | - | 0.06 | <3.88 | - |
| | Max | 11647 | 183744 | 176411 | - | 4589 | 18230 | 37607 | 2128 | - | 2.44 | - | - | - | - | 1672 | 115 | - |
| | Mean | 863 | 6353 | 1090 | - | 178.3 | 411 | 1648 | 94.2 | - | 0.44 | - | - | - | - | 59.1 | 12.7 | - |
| | S. D. | 1130 | 25151 | 10484 | - | 459 | 1164 | 3046 | 175 | - | 0.24 | - | - | - | - | 155 | 17.5 | - |
| VMS 型 Bukit Botol (马来西亚) | Min | 0.10 | 1.10 | 1.60 | - | 0.20 | 1.80 | 89.9 | - | 0.90 | 0.01 | - | - | - | 0.00 | 6.60 | 0.40 | |
| | Max | 9477 | 301 | 46234 | - | 1192 | 139 | 8511 | - | 2384 | 42.4 | - | - | - | 530 | 779 | 91.3 | |
| | Mean | 1333 | 77.2 | 3330 | - | 202 | 36.6 | 2045 | - | 251 | 8.94 | - | - | - | 46.5 | 178 | 26.7 | |
| | S. D. | 1869 | 88.6 | 8060 | - | 304 | 30.8 | 1749 | - | 442 | 11.9 | - | - | - | 110 | 192 | 29.5 | |
| 矽卡岩型 红山铺矿 (滇西北) | Min | 0.05 | 0.10 | 0.09 | 0.01 | 2.84 | 0.29 | 1.92 | - | 0.06 | 5.33 | 0.20 | - | 0.03 | - | 0.01 | 7.57 | 0.13 |
| | Max | 3.66 | 29.9 | 559 | 3.88 | 585 | 14.2 | 12.8 | 0.02 | 0.81 | 6.10 | 1721 | - | 0.16 | - | 0.03 | 26.0 | 4.91 |
| | Mean | 0.96 | 2.60 | 70.0 | 1.10 | 107 | 4.24 | 6.67 | - | 0.14 | 5.72 | 187 | - | 0.06 | - | 0.02 | 15.0 | 1.02 |
| | S. D. | 1.07 | 7.93 | 185 | 1.87 | 164 | 5.15 | 4.00 | - | 0.19 | 0.54 | 453 | - | 0.07 | - | 0.01 | 5.35 | 1.35 |
| MVT 型 茂胆矿床 (滇东北) | Min | 3.84 | 0.27 | 0.42 | 0.15 | 0.02 | 0.53 | 42.1 | 0.71 | 0.05 | 0.42 | 0.05 | - | 0.05 | - | 0.01 | 1.33 | 0.18 |
| | Max | 2011 | 48.4 | 288 | 7.39 | 60.4 | 66.3 | 10304 | 34.6 | 0.39 | 38.5 | 0.91 | - | 0.35 | - | 0.43 | 4.68 | 1.08 |
| | Mean | 325 | 7.06 | 45.4 | 2.19 | 16.9 | 14.7 | 1399 | 10.4 | 0.11 | 4.31 | 1.14 | - | 0.17 | - | 0.17 | 2.32 | 0.53 |
| | S. D. | 502 | 12.8 | 70.7 | 2.33 | 20.8 | 18.5 | 2698 | 11.4 | 0.08 | 9.56 | 1.12 | - | 0.09 | - | 0.16 | 1.09 | 0.30 |
| 富乐矿床 (滇东北) | Min | 47.1 | 3.40 | 28.2 | 0.14 | 0.07 | 0.34 | 22.1 | 6.79 | - | <0.83 | 0.00 | - | 0.80 | 0.43 | <0.01 | 4.70 | <0.34 |
| | Max | 29186 | 32841 | 13497 | 16.2 | 106 | 446 | 2668 | 1692 | - | 363 | 1.82 | - | 347 | 32466 | 13.7 | 87.5 | 475 |
| | Mean | 2822 | 2955 | 2871 | 2.70 | 10.5 | 95.1 | 664 | 199 | - | 31.0 | 0.20 | - | 47.0 | 1391 | 1.92 | 5.81 | 81.4 |
| | S. D. | 6299 | 8258 | 3999 | 3.31 | 20.8 | 102 | 514 | 279 | - | 85.6 | 0.34 | - | 85.7 | 5193 | 3.55 | 14.4 | 124.2 |

注: Min = 最小值; Max = 最大值; Mean = 平均值; S. D. = 标准偏差; "<" 表示数据低于检出限; "-" 表示数据未检出或缺失

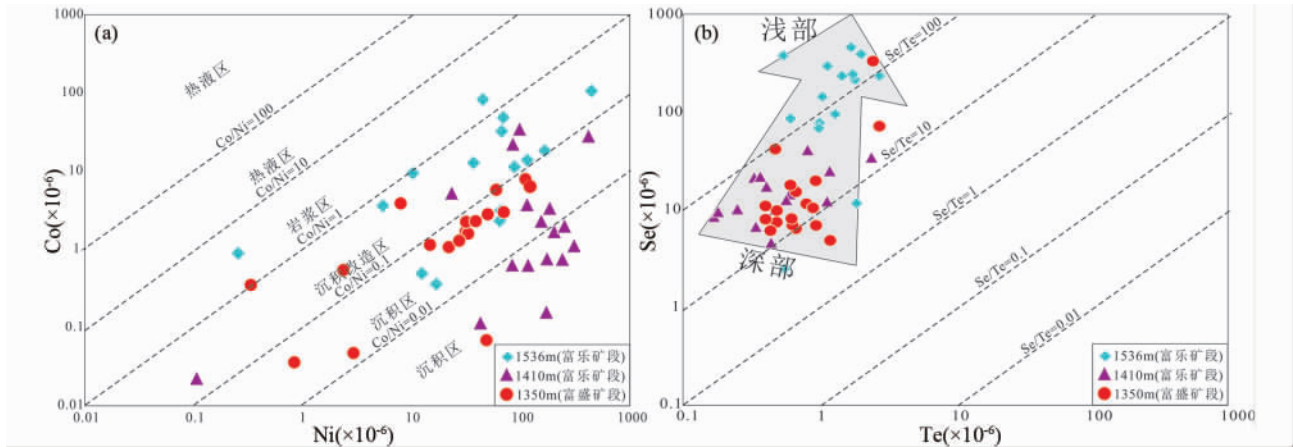


图6 富乐矿床黄铁矿的 Co-Ni (a) 和 Se-Te (b) 协变图

Fig. 6 Binary plots of Co vs. Ni (a) and Se vs. Te (b) of pyrite from the Fule deposit

低而无法检测出的 Ga 和 Re, 黄铁矿中最富集的稀散元素为 Se、Ge, 还含少量的 Tl、Te。稀散元素中的 Cd 和 In 与 Zn 关系密切, 主要以显微包裹体(闪锌矿包裹体)的形式存在; Ge 与 Cu 耦合置换黄铁矿中的 Fe, 且可能存在的置换方式为 $\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$; 其余的稀散元素 Se、Tl、Te 均以类质同象的形式存在于黄铁矿中。

如前所述, 稀散元素中的 Cd、In 与 Zn 的相关性最好(图 5e), 可能表明稀散元素的富集可能与成矿元素 Zn 有关, 而在图 5f 上 Cu 与稀散元素(Se + Te + Ge + Tl) 呈较好的正相关关系, 表明 Se、Te、Ge、Tl 的富集与 Cu 有关。在成矿元素(Pb + Zn + Cu + Ag) - 稀散元素(Se + Te + Ge + Cd + In + Tl) 相关图(图 5g) 上, 这些元素之间的相关系数达到 0.93 ($n = 40$), 暗示黄铁矿中稀散元素的富集与成矿元素的富集密切相关(特别是 Cu), 且随着成矿作用的进行(深部到浅部), 成矿元素和稀散元素都逐渐富集。

4.2 成矿地球化学信息

温度对于认识成岩成矿的地球化学过程具有十分重要的地质意义(郑永飞, 1986), 且矿物和岩石的微量元素含量与其形成温度之间具有简单的热力学关系, 从而可以作为地质温度计(刘英俊, 1982; 郑永飞, 1986)。Oftedahl(1940) 的研究结果表明微量元素含量和比值可以指示矿物的形成温度。微量元素地质温度计主要根据共存相中矿物对的含量及分配系数进行计算, 以及根据单矿物中特征性微量元素丰度进行温度的研究(郑永飞, 1986)。由于此次研究只分析黄铁矿中的微量元素, 因此, 黄铁矿的成矿温度就根据微量元素中的特征性元素进行判断。

黄铁矿中微量元素的种类和含量受温度控制(傅晓明等, 2018), 不同温度下生成的黄铁矿其微量元素有差别(Genna and Gaboury, 2015), 一般而言, 成矿温度越高, 其微量元素种类越多、含量越高, 反之成矿温度越低, 则黄铁矿的微量元素种类越少、含量越低(Craig *et al.*, 1998; Keith *et al.*, 2016)。

富乐铅锌矿床黄铁矿中的微量元素种类较少, 大部分低于检出限(表 1), 而且部分微量元素的含量明显低于与岩浆热液有关的高中温黄铁矿的含量(VMS 和矽卡岩型, 如图 3、表 2), 可能暗示富乐矿床黄铁矿的成矿温度并不高。

前人研究表明, 通过微量元素判断黄铁矿的成矿温度, 除了 Co、Ni(Oftedahl, 1940) 以外, 稀散元素中的 Se、Te、Tl 等都可以进行成矿温度的判别(郑永飞, 1986; 沮波等, 2013; Genna and Gaboury, 2015)。从 Co-Ni 协变图(图 6a) 上可以看到, 1350 和 1410 中段 Co/Ni 比值比较接近(Co/Ni 基本 < 0.10), 都略小于 1536 中段黄铁矿中的 Co/Ni 比(大部分落在 $0.10 \sim 1.00$ 之间)。而匡耀求(1991)和李兆龙等(1989) 研究认为热液矿石硫化物 Co/Ni 比值的降低与热液系统温度降低有关, 即从成矿早期到晚期, Co/Ni 比应该逐渐降低。而富乐矿床黄铁矿中的 Co/Ni 比从矿体深部到浅部呈逐渐升高的趋势(图 6a), 这可能是由于 Co、Ni 主要富集于高中温矿石中(Walshe and Solomon, 1981; Huston *et al.*, 1995; Raymond, 1996; 冷成彪, 2017), 而富乐矿床的成矿温度并不高, 为中低温成矿温度(闪锌矿包裹体均一温度 $120 \sim 210^\circ\text{C}$, 李珍立, 2016)。正是由于富乐矿床成矿温度较低且变化范围较小, 从而导致 Co、Ni 的含量从成矿早期到晚期并未发生明显变化。

此外, 黄铁矿中稀散元素 Se、Te 的含量以及 Se/Te 比值随成矿温度不同而不同, 一般而言, 在同一矿床中, 从成矿早期到晚期, 黄铁矿中的 Se、Te 含量有增高的趋势(郑永飞, 1986; Genna and Gaboury, 2015)。富乐矿床不同标高黄铁矿的 Se/Te 比在 Se-Te 图上呈逐渐升高的趋势(图 6b), 1350m 和 1410m 标高(矿体深部)的 Se/Te 比分布范围基本一致, 集中在 Se/Te 比为 $10 \sim 100$ 之间, 而 1536m 标高(矿体浅部)黄铁矿中的 Se/Te 比大部分落在比值 > 100 的区域内, 表明从矿体深部到浅部, Se 和 Te 都呈不同程度的逐渐富集, 其中 Se 比 Te 的富集程度更强烈, 可能暗示深部矿体的形成早于

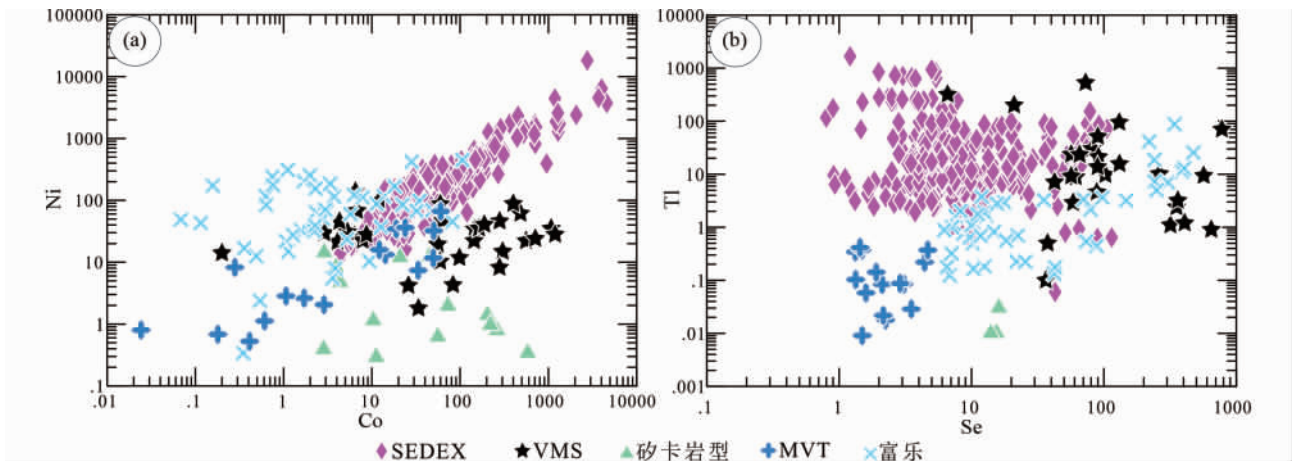


图7 不同成因类型黄铁矿 Co-Ni (a) 和 Se-Tl (b) 关系图

Fig.7 Binary plots of Co vs. Ni (a) and Se vs. Tl (b) in pyrite from the Fule and other genetic deposits

浅部矿体。因此,稀散元素 Se/Te 比值从深部到浅部逐渐升高,可能指示了成矿温度逐渐降低的过程。

4.3 矿床成因类型

矿物在结晶过程中记录了成矿流体成分和物理化学条件等的变化(Large *et al.*, 2009; Keith *et al.*, 2016; 傅晓明等,2018),特别是不同成因的黄铁矿,只要其尚未发生完全重结晶,就能记录多期次多阶段的世代成因信息(Craig *et al.*, 1998; Agangi *et al.*, 2013; Reich *et al.*, 2013; Deditius *et al.*, 2014; Large *et al.*, 2014; Franchini *et al.*, 2015),而且不同期次、不同阶段黄铁矿的微量元素往往是有区别的。因此,可以通过微量元素特征进行不同成因黄铁矿的成矿过程和矿床成因类型的研究(Craig *et al.*, 1998; Barker *et al.*, 2009; Large *et al.*, 2009; Koglin *et al.*, 2010; Winderbaum *et al.*, 2012; Basori, 2014; Zhang and Li., 2014; Genna and Gaboury, 2015; Keith *et al.*, 2016; Mukherjee and Large, 2017; Basori *et al.*, 2018; 傅晓明等,2018)。

已有的研究表明,不同成因黄铁矿富集的微量元素是不同的(图3、表2),SEDEX型黄铁矿中的微量元素富集 Zn、Tl 贫 Co、Ni(Mukherjee and Large, 2017); VMS型黄铁矿含较高的 Mn、As、Se、Te(Basori, 2014; Basori *et al.*, 2018); 矽卡岩型黄铁矿相对富集 Co 和 Ni,而相对亏损 As、Sb、Se 等低温元素(冷成彪,2017; 傅晓明等,2018); 川滇黔地区 MVT型铅锌矿床(茂租)中黄铁矿的微量元素主要富集 As、Sb、Se 等低温元素,还含一定量的 Ge、Cd(课题组数据,未发表);富乐矿床黄铁矿中最富集的微量元素为 Se、Ge、As,还含少量的 Tl 和 Te。从稀散元素富集程度来说,SEDEX型黄铁矿富集 Tl, VMS型富集 Se 和 Te,矽卡岩型相对亏损 Se,川滇黔 MVT型富集 Se 及一定量的 Ge 和 Cd,富乐矿床则富集 Se、Ge 及少量的 Tl 和 Te。不同成因黄铁矿的微量元素及稀散元素对比结果表明,富乐矿床富集的微量及稀散元素特征整体与 MVT

型比较接近。

对于黄铁矿的成因判断,一般用的是 Co/Ni 比(Bralia *et al.*, 1979; Meyer *et al.*, 1990),黄铁矿中 Co、Ni 含量的变化受其沉淀时的物理化学条件控制,不同成因黄铁矿具不同的 Co/Ni 比值(Bralia *et al.*, 1979; Meyer *et al.*, 1990; 冷成彪, 2017; 江彪等,2018)。一般来说,火山成因黄铁矿的 Co/Ni 比 > 1,通常 > 5 ~ 10; 热液成因黄铁矿 Co/Ni 比约为 1.7,且一般 < 5; 沉积成因黄铁矿的比值较小,通常 < 1(Bralia *et al.*, 1979; Bajwah *et al.*, 1987)。富乐矿床黄铁矿的 Co/Ni 比基本都 < 1,且比值点基本落在沉积区(Co/Ni < 0.1)和沉积改造区(0.1 < Co/Ni < 1)(图6a),表明富乐矿床中的黄铁矿可能受到沉积改造作用。在 Co-Ni 元素含量图上,富乐矿床黄铁矿中 Co-Ni 投影区与 MVT 型的投影区基本一致(图7a),除了与其它类型中的 Co-Ni 含量投影区有少量重叠外,整体与 SEDEX、VMS 和矽卡岩型有较明显区别(图7a)。

稀散元素中的 Se 和 Tl 在不同成因类型黄铁矿中都有一定的含量(表2、图3),且它们的含量还可以用来重建成矿流体的热液演化(Genna and Gaboury, 2015),表明 Se(宋学信和张景凯,1986)和 Tl 蕴含一定的成因信息,可以进行矿床成因的鉴别。与 Co-Ni 含量投影图一样,稀散元素 Se-Tl 投影图上也可以看到富乐黄铁矿的投影区域与 MVT 型的区域接近,虽然与其它类型的投影区有部分重叠,但整体差异较明显(图7b)。

从投影图(图7)上可以看到,虽然富乐矿床黄铁矿的元素含量投影区与其它成因类型黄铁矿的投影区部分重叠,但界限较明显,是有一定的区别。富乐矿床黄铁矿的 Co-Ni 和 Se-Tl 的投影与 MVT 型的基本一致,可能表明富乐矿床的成因类型为 MVT 型,而其 Se-Tl 投影点与 MVT 型略有区别,可能是与该矿床是一个富稀散元素的矿床有关,特别是闪锌矿中富集稀散元素 Cd (17515×10^{-6}) 和 Ge (176×10^{-6})(李珍立,2016),即成矿流体中稀散元素比较富集,从而形成的黄铁矿也比较富集稀散元素。另外,富乐矿床黄铁矿的 Co-Ni

和 Se-Tl 与其它成因黄铁矿的投影区有少量重叠,可能是有多期次黄铁矿的存在,从而造成黄铁矿的微量元素分布不集中,不同成因的黄铁矿微量元素就有少量重叠,整体来看,富乐矿床黄铁矿的稀散元素投影区与 MVT 型的比较类似。这也与地质事实基本一致,首先,富乐矿床具典型后生成因(矿体形成明显晚于赋矿地层)、中低温中低盐度成矿流体(120~210°C, 4%~22% NaCl_{eq}; 李珍立, 2016)、矿体赋存于碳酸盐岩地层中(白云岩)、矿物组合简单(闪锌矿、方铅矿、黄铁矿为主),与典型 MVT 型矿床的特征基本一致(Leach, 1993; Leach *et al.*, 2006)。其次矿石品位高(Pb + Zn 平均 15%~20%)、构造控矿(断层控制)、富含稀散元素(Cd、Ge、Ga 等, 司荣军, 2005)等特征又与川滇黔典型 MVT 型矿床一致(茂租、会泽、毛坪等铅锌矿床)。稀散元素及地质事实特征都表明富乐矿床可能是 MVT 型铅锌矿床。富乐矿床黄铁矿中富集的微量和稀散元素含量变化大,可能是与该矿床属于 MVT 型矿床,且其成矿流体属于低温混合流体有关(叶霖等, 2016)。

5 结论

通过对富乐矿床黄铁矿的 LA-ICPMS 微量元素及稀散元素研究,本文主要获得以下认识:

(1) 黄铁矿中微量元素主要富集 Cu、As、Co、Ni, 稀散元素主要富集 Se、Ge 以及少量的 Tl、Te。而局部富集的 Pb (Sb) 和 Zn (Cd、In) 则分别以方铅矿和闪锌矿显微包裹体的形式存在。Ge 一般在闪锌矿中富集,而此次研究发现黄铁矿中也富集 Ge。

(2) 稀散元素中的 Cd、In 以类质同象形式赋存于黄铁矿内 Zn 的显微包裹体(闪锌矿)中,其余稀散元素均以类质同象形式赋存于黄铁矿晶格中,其中 Ge 与 Cu 以耦合置换方式置换其中 Fe,可能存在的置换方式为 $\text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+}$ 。

(3) 黄铁矿中稀散元素的富集与成矿元素的富集密切相关,且随着成矿作用的进行(深部到浅部),温度逐渐降低,Se/Te 比值逐渐升高,成矿元素和稀散元素都逐渐富集。

(4) 结合矿床地质特征和已有的地质地球化学研究成果,本文认为富乐矿床属于 MVT 型铅锌矿床。

References

Agangi A, Hofmann A and Wohlgemuth-Ueberwasser CC. 2013. Pyrite zoning as a record of mineralization in the Ventersdorp Contact Reef, Witwatersrand Basin, South Africa. *Economic Geology*, 108(6): 1243–1272

Alfantazi AM and Moskalyk RR. 2003. Processing of indium: A review. *Minerals Engineering*, 16(8): 687–694

Bajwah ZU, Seccombe PK and Offler R. 1987. Trace element distribution, Co/Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita*, 22(4): 292–303

Barker SLL, Hickey KA, Cline JS, Dipple GM, Kilburn MR, Vaughan

JR and Longo AA. 2009. Uncovering invisible gold: Use of Nanosims to evaluate gold, trace elements, and sulfur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits. *Economic Geology*, 104(7): 897–904

Basori MBI. 2014. Geology and genesis of volcanic-hosted massive sulphide deposits in the Tasik Chini District, Central Peninsular Malaysia. Ph. D. Dissertation. Tasmania, Australia: University of Tasmania, 284

Basori MBI, Gilbert S, Large RR and Zaw K. 2018. Textures and trace element composition of pyrite from the Bukit Botol volcanic-hosted massive sulphide deposit, Peninsular Malaysia. *Journal of Asian Earth Sciences*, 158: 173–185

Bellissont 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

Bonnet J, Mosser-Ruck R, Caumon MC, Rouer O, Andre-Mayer AS, Cauzid J and Peiffert C. 2016. Trace element distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) in sphalerite from the Tennessee MVT deposits, USA, by combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy, and crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54(5): 1261–1284

Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A reevaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353–374

Cook NJ and Chryssoulis SL. 1990. Concentrations of “invisible gold” in the common sulphides. *Canadian Mineralogist*, 28: 1–16

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

Craig JR, Vokes FM and Solberg TN. 1998. Pyrite: Physical and chemical textures. *Mineralium Deposita*, 34(1): 82–101

Cui YL, Zhou JX, Huang ZL, Luo K, Nian HL, Ye L and Li ZL. 2018. Geology, geochemistry and ore genesis of the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, Southwest China. *Acta Petrologica Sinica*, 34(1): 194–206 (in Chinese with English abstract)

Deditius AP, Reich M, Kesler SE, Utsunomiya S, Chryssoulis SL, Walshe J and Ewing RC. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644–670

Fleet ME, Chryssoulis SL, MacLean PJ, Davidson R and Weisener CG. 1993. Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution investigated by SIMS and EMP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *The Canadian Mineralogist*, 31(1): 1–17

Franchini M, McFarlane C, Maydagún L, Reich M, Lentz DR, Meinert L and Bouhier V. 2015. Trace metals in pyrite and marcasite from the Agua Rica porphyry-high sulfidation epithermal deposit, Catamarca, Argentina: Textural features and metal zoning at the porphyry to epithermal transition. *Ore Geology Reviews*, 66: 366–387

Fu XM, Zhang DX, Dai TG and Gao JF. 2018. Trace element record of pyrite from diverse deposits: Examples from the Dabaoshan polymetallic deposit of northern Guangdong, South China. *Geotectonica et Metallogenia*, 42(3): 505–519 (in Chinese with English abstract)

Genna D and Gaboury D. 2015. Deciphering the hydrothermal evolution of a VMS system by LA-ICP-MS using trace elements in pyrite: An example from the Bracemac-McLeod deposits, Abitibi, Canada, and implications for exploration. *Economic Geology*, 110(8): 2087–2108

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 LL, Cook NJ and Ciobanu CL. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores. *Ore Geology Reviews*, 77: 97–116

- Gregory DD, Large RR, Halpin JA, Baturina EL, Lyons TW, Wu S, Danyushevsky L, Sack PJ, Chappaz A, Maslennikov VV and Bull SW. 2015. Trace element content of sedimentary pyrite in black shales. *Economic Geology*, 110(6): 1389–1410
- Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium: A review. *Ore Geology Review*, 30(3–4): 145–180
- 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
- Huston DL, Sie SH, Suter GF, Cooke DR and Both RA. 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 $\delta^{34}\text{S}$ values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems. *Economic Geology*, 90(5): 1167–1196
- Jiang B, Wu G, Chen YC, Zhang T, Liu WY, Zhang T and Li XJ. 2018. Constraint on the genesis of the Shuangjianzishan silver-polymetallic deposit, Balinzuo Qi, Inner Mongolia: Evidence from trace and rare earth elements. *Acta Geologica Sinica*, 92(4): 769–786 (in Chinese with English abstract)
- Keith M, Häckel F, Haase KM, Schwarz-Schampera U and Klemd R. 2016. Trace element systematics of pyrite from submarine hydrothermal vents. *Ore Geology Reviews*, 72: 728–745
- Koglin N, Frimmel HE, Minter WEL and Brätz H. 2010. Trace-element characteristics of different pyrite types in Mesoarchaean to Palaeoproterozoic placer deposits. *Mineralium Deposita*, 45(3): 259–280
- Kuang YQ. 1991. Some problems on the application of trace-element geochemistry. *Geology and Exploration*, (3): 48–52 (in Chinese with English abstract)
- Large RR, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov VV, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh R and Foster J. 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5): 635–668
- Large RR, Halpin JA, Danyushevsky LV, Maslennikov VV, Bull SW, Long JA, Gregory DD, Lounejeva E, Lyons TW, Sack PJ, McGoldrick PJ and Calver CR. 2014. Trace element content of sedimentary pyrite as a new proxy for deep-time ocean-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 389: 209–220
- Leach D, Macquar JC, Lagneau V, Leventhal J, Emsbo P and Premo W. 2006. Precipitation of lead-zinc ores in the Mississippi Valley-type deposit at Trèves, Cévennes region of southern France. *Geofluids*, 6(1): 24–44
- Leach DL. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Geological Association of Canada Special Paper*, 40(3): 108–117
- Leng CB. 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: Constraints from LA-ICPMS trace elements of pyrite and pyrrhotite. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 162–175 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL, Xu WD and Pang WZ. 1989. Distribution characteristics of microelements in the Au-bearing sulfides from the gold ore deposits in East Shandong Province. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 4(4): 35–46 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL. 2016. Geological geochemical characteristics and prospecting directions in the Fule lead-zinc deposit, Yunnan Province. Master Degree Thesis. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 1–75 (in Chinese)
- Li ZL, Ye L, Huang ZL, Nian HL and Zhou JX. 2016. Primary research on trace elements in sphalerite from Tianqiao Pb-Zn deposit, northwestern Guizhou Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(2): 183–188 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL, Ye L, Hu YS and Huang ZL. 2018. Geological significance of nickeliferous minerals in the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. *Acta Geochimica*, 37(5): 684–490
- Li ZL, Ye L, Huang ZL, Zhou JX, Hu YS and Nian HL. 2018. Mineralogical characteristics and geological significance of copper minerals in Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. *Geological Journal of China Universities*, 24(2): 200–209 (in Chinese with English abstract)
- Liang F, Bi XW, Feng CX, Tang YY, Wei DX and Dai ZH. 2016. Mineralogical and geochemical characteristics of carbonate and implications for ore-forming mechanism of the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3418–3430 (in Chinese with English abstract)
- Liu HC and Lin WD. 1999. Regularity Research of Ag, Zn, Pb Ore Deposits North-East Yunnan Province. Kunming: Yunnan University Press, 1–468 (in Chinese)
- Liu YJ. 1982. Geothermometer of trace element. *Geology and Exploration*, (3): 24–28 (in Chinese)
- Liu YY, Qi L, Gao JF, Ye L, Huang ZL and Zhou JX. 2015. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan Province, SW China. *Journal of Earth Science*, 26(3): 343–351
- Lü YH, Han RS, Ren T, Qiu WL, Rang H and Gao Y. 2015. Ore-controlling characteristics of fault structures and their relations to mineralization at Fulechang Zn-Pb mining district in deposit concentration district of northeastern Yunnan, China. *Geoscience*, 29(3): 563–575 (in Chinese with English abstract)
- Meyer M, Robb L, Oberthür T, Saager R and Stupp D. 1990. Ni, Co and other trace elements in pyrite, Witwatersrand. *South African Journal of Geology*, 93(1): 70–82
- Moskalyk RR. 2003. Gallium: The backbone of the electronics industry. *Minerals Engineering*, 16(10): 921–929
- Mukherjee I and Large R. 2017. Application of pyrite trace element chemistry to exploration for SEDEX style Zn-Pb deposits: McArthur Basin, Northern Territory, Australia. *Ore Geology Reviews*, 81: 1249–1270
- Nian HL, Cui YL, Li ZL, Jia FJ, Chen W, Yang SX and Yang Z. 2017. Features of sphalerite-hosted fluid inclusions of Fule lead-zinc mining area and outskirts in Luoping area, eastern Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 37(4): 469–474 (in Chinese with English abstract)
- Oftedahl I. 1940. Untersuchungen über die Nebenbestandteile von Erzmineraleien norwegischer zinkblendführender Vorkommen. *Skrift. Norsk Vidensk. Akad. Oslo, Math. Naturv. Kl.* 8: 1–103
- Qin JH, Liao ZW, Zhu SB and Lai Y. 2016. Mineralization of the carbonate-hosted Pb-Zn deposits in the Sichuan Yunnan-Guizhou area, southwestern China. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 36(1): 1–13 (in Chinese with English abstract)
- Raymond OL. 1996. Pyrite composition and ore genesis in the Prince Lyell copper deposit, Mt Lyell mineral field, western Tasmania, Australia. *Ore Geology Reviews*, 10(3–6): 231–250
- Reich M, Deditius A, Chrýssoulis S, Li JW, Ma CQ, Parada MA, Barra F and Mittermayr F. 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 42–62
- Si RJ. 2005. Ore deposit geochemistry of the Fule dispersed element-polymetallic deposit, Yunnan Province. Ph. D. Dissertation. Beijing: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1–103 (in Chinese with English summary)
- Si RJ, Gu XX, Pang XC, Fu SH, Li FY, Zhang M, Li YH, Li XY and Li J. 2006. Geochemical character of dispersed element in sphalerite from Fule Pb-Zn polymetal deposit, Yunnan Province. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 26(1): 75–80 (in Chinese with English abstract)
- Song XX and Zhang JK. 1986. Characteristics of trace elements in different genesis pyrite in China. *Proceedings of Chinese Academy of Geological Sciences*, (2): 166–175 (in Chinese)
- Sung YH, Brugger J, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W and Nugus M. 2009. Invisible gold in arsenian pyrite and arsenopyrite from a multistage Archaean gold deposit: Sunrise Dam, Eastern Goldfields Province, Western Australia. *Mineralium Deposita*, 44(7): 765

- 791

- Tu GC, Gao ZM and Hu RZ. 2003. The Geochemistry and Ore-Forming Mechanism of the Dispersed Elements. Beijing: Geological Publishing House, 1-424 (in Chinese)
- Ulrich T, Long DGF, Kamber BS and Whitehouse MJ. 2011. In situ trace element and sulfur isotope analysis of pyrite in a Paleoproterozoic gold placer deposit, Pardo and Clement Townships, Ontario, Canada. *Economic Geology*, 106(4): 667-686
- Walshe JL and Solomon M. 1981. An investigation into the environment of formation of the volcanic-hosted Mt. Lyell copper deposits using geology, mineralogy, stable isotopes, and a six-component chlorite solid solution model. *Economic Geology*, 76(2): 246-284
- Winderbaum L, Ciobanu CL, Cook NJ, Paul M, Metcalfe A and Gilbert S. 2012. Multivariate analysis of an LA-ICP-MS trace element dataset for pyrite. *Mathematical Geosciences*, 44(7): 823-842
- 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 Reviews*, 39(4): 188-217
- 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)
- 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 (in Chinese with English abstract)
- Zhang K and Li HY. 2014. Migration of trace elements in pyrite from orogenic gold deposits: Evidence from LA-ICP-MS analyses. *Acta Geologica Sinica*, 88(Suppl.2): 841-842
- Zheng YF. 1986. Geothermometer of trace element. *Northwestern Geology*, (3): 47-55 (in Chinese)
- Zhou JX, Luo K, Wang XC, Wilde SA, Wu T, Huang ZL, Cui YL and Zhao JX. 2018. Ore genesis of the Fule Pb-Zn deposit and its relationship with the Emeishan Large Igneous Province: Evidence from mineralogy, bulk C-O-S and in situ S-Pb isotopes. *Gondwana Research*, 54: 161-179
- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX, Fu SH, Fan HF and Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China. *Mineralium Deposita*, 52(5): 675-686
- Zu B, Xue CJ, Ya XE, Wang QF, Liang HY, Zhao Y and Liu MT. 2013. Sulfide zonal texture and its geological significance of ores from the Hongshan copper deposit in Shangri-la, Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 29(4): 1203-1213 (in Chinese with English abstract)
- 附中文参考文献**
- 崔银亮, 周家喜, 黄智龙, 罗开, 念红良, 叶霖, 李珍立. 2018. 云南富乐铅锌矿床地质、地球化学及成因. *岩石学报*, 34(1): 194-206
- 傅晓明, 张德贤, 戴塔根, 高剑峰. 2018. 不同成因类型矿化中黄铁矿微量元素地球化学记录——以广东大宝山多金属矿床为例. *大地构造与成矿学*, 42(3): 505-519
- 江彪, 武广, 陈毓川, 张通, 刘文远, 张彤, 李雪娇. 2018. 内蒙古巴林左旗双尖子山银多金属矿床微量稀土元素特征及其矿床成因制约. *地质学报*, 92(4): 769-786
- 匡耀求. 1991. 微量元素地球化学应用中的若干问题. *地质与勘探*, (3): 48-52
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约. *地质前缘*, 24(6): 162-175
- 李兆龙, 许文斗, 庞文忠. 1989. 胶东地区含金硫化物矿物微量元素分布规律. *地质找矿论丛*, 4(4): 35-46
- 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. 北京: 中国科学院大学, 1-75
- 李珍立, 叶霖, 黄智龙, 念红良, 周家喜. 2016. 贵州天桥铅锌矿床闪锌矿微量元素组成初探. *矿物学报*, 36(2): 183-188
- 李珍立, 叶霖, 黄智龙, 周家喜, 胡宇思, 念红良. 2018. 云南富乐铅锌矿床中铜矿物的矿物学特征及地质意义. *高校地质学报*, 24(2): 200-209
- 梁峰, 毕献武, 冯彩霞, 唐永永, 韦东晓, 戴智慧. 2016. 云南富乐铅锌矿床碳酸盐矿物化学特征及其对成矿作用的指示. *岩石学报*, 32(11): 3418-3430
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社, 1-468
- 刘英俊. 1982. 微量元素地质温度计. *地质与勘探*, (3): 24-28
- 吕豫辉, 韩润生, 任涛, 邱文龙, 让昊, 高原. 2015. 滇东北矿集区云南富乐厂铅锌矿区断裂构造控矿特征及其与成矿的关系. *现代地质*, 29(3): 563-575
- 念红良, 崔银亮, 李珍立, 贾福聚, 陈伟, 杨树祥, 杨卓. 2017. 滇东富乐铅锌矿区及外围闪锌矿流体包裹体特征. *矿物学报*, 37(4): 469-474
- 秦建华, 廖震文, 朱斯豹, 赖杨. 2016. 川滇黔相邻区碳酸盐岩容矿铅锌矿成矿特征. *沉积与特提斯地质*, 36(1): 1-13
- 司荣军. 2005. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1-103
- 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. *矿物岩石*, 26(1): 75-80
- 宋学信, 张景凯. 1986. 中国各种成因黄铁矿的微量元素特征. *中国地质科学院矿床地质研究所所刊*, (2): 166-175
- 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
- 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
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Danyushevskiy L. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS 研究. *岩石学报*, 32(11): 3377-3393
- 郑永飞. 1986. 微量元素地质温度计. *西北地质*, (3): 47-55
- 沮波, 薛春纪, 亚夏尔, 王庆飞, 梁华英, 赵毅, 刘铭涛. 2013. 云南香格里拉红山铜矿硫化物环带及地质意义. *岩石学报*, 29(4): 1203-1213