

广西五圩矿田箭猪坡 Pb-Zn-Sb 多金属矿床成因研究: 来自硫同位素和闪锌矿微量元素的制约

刘涛涛^{1,2} 朱传威^{2*} 王大鹏² 张守刚³ 张其兵⁴ 陈传英⁵ 王光辉⁶

1. 长安大学 地球科学与资源学院 西安 710054; 2. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 3. 内蒙古第三地质矿产勘查开发有限责任公司 呼和浩特 010010; 4. 华电华中清洁能源有限公司, 武汉 430000; 5. 武汉恒达四方工程有限公司 武汉 430000; 6. 四川省核工业地质调查院 成都 610061

摘要: 为探讨箭猪坡 Pb-Zn-Sb 多金属矿床的成因及物质来源, 对该矿床主成矿阶段的硫化物进行了硫同位素分析、对闪锌矿进行了微量元素分析。结果表明, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 值为 3.92‰~8.00‰, 硫化物沉淀过程中硫同位素已达平衡。利用硫同位素温度计估算的成矿温度为 114~377 °C, 利用共生矿物对 ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{Py-Sp}}$ 值) 估算出成矿流体中总硫的 $\delta^{34}\text{S}(\Sigma_{\text{S-fluids}})$ 为 5.93‰, 暗示硫主要来自岩浆, 但不排除有少量地层硫的加入。箭猪坡矿床闪锌矿相对富集微量元素 Fe、Cd、Mn、Cu、In 等, 元素对比值如 Zn/Cd、Cd/Fe、Cd/Mn 和 Ga/In 值, $\ln\text{Ga}-\ln\text{In}$ 关系判别图解以及地质特征均显示岩浆热液型矿床特征, 说明其成矿物质来源与岩浆热液有关。

关键词: 闪锌矿; 硫同位素; 微量元素; 岩浆热液; 箭猪坡矿床

中图分类号: P611 文章编号: 1007-2802(2020)03-0646-17 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.041

Genesis of the Jianzhupo Pb-Zn-Sb Polymetallic Deposit in the Wuxu Ore Field, Guangxi Province: Constraints from Sulfur Isotopes of Sulfides and Trace Elements Compositions of Sphalerites

LIU Tao-tao^{1,2}, ZHU Chuan-wei^{2*}, WANG Da-peng², ZHANG Shou-gang³, ZHANG Qi-bing⁴,
CHEN Chuan-ying⁵, WANG Guang-hui⁶

1. College of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. No.3 Geology and Mineral Resources Exploration and Development Co. Ltd. of Inner Mongolia, Hohhot 010010, China; 4. Huadian Central China Green Energy Co. Ltd, Wuhan 430000, China; 5. Wuhan Hengda Sifang Engineering Co. Ltd, Wuhan 430000, China; 6. Sichuan Institute of Nuclear Geology, Chengdu 610061, China

Abstract: In order to constrain the material sources and ore genesis of the Jianzhupo Pb-Zn-Sb Polymetallic deposit, sulfur isotopes of sulfides and trace elements compositions of sphalerites that were formed at metallogenic stage of the deposit have been analyzed in this paper. The results show that the $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ values of sulfides vary from 3.92‰ to 8.00‰, indicating that those sulfides were formed under thermal equilibrium condition. The ore-forming temperatures range from 114 to 377 °C, calculated by using Sulfur isotope geological thermometer. Based on the $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ values of sphalerite and coexisting pyrite ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{Py-Sp}}$ values), the calculated total $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma_{\text{S-fluids}}}$ value of the ore-forming fluid is 5.93‰, suggesting that sulfur was predominantly derived from magmatic source, with possible minor contribution of sedimentary source. The sphalerites of the Jianzhupo deposit are relatively enriched in elements such as Fe, Cd, Mn, Cu, In. Furthermore, multiple geochemical indicators (such as Zn/Cd, Cd/Fe, Cd/Mn, and Ga/In ratios), the discrimination diagram of $\ln\text{Ga}-\ln\text{In}$, and geological characteristics of the deposit show features of the magmatic hydrothermal deposit, indicating that the source of ore-

收稿编号: 2019-209 2019-12-10 收到 2020-01-23 改回

基金项目: 贵州省自然科学基金重点项目 [2019]1459; 国家自然科学基金项目 (41773012); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0602501)

第一作者简介: 刘涛涛 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: 1501349166@qq.com.

* 通信作者简介: 朱传威 (1987-), 男, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向: 非传统同位素地球化学. E-mail: zhuchuanwei@vip.gyig.ac.cn.

forming materials of the deposit is related to the magmatic hydrothermal fluid.

Key words: sphalerite; sulfur isotope; trace elements; magmatic hydrothermal fluid; Jianzhupo deposit

0 引言

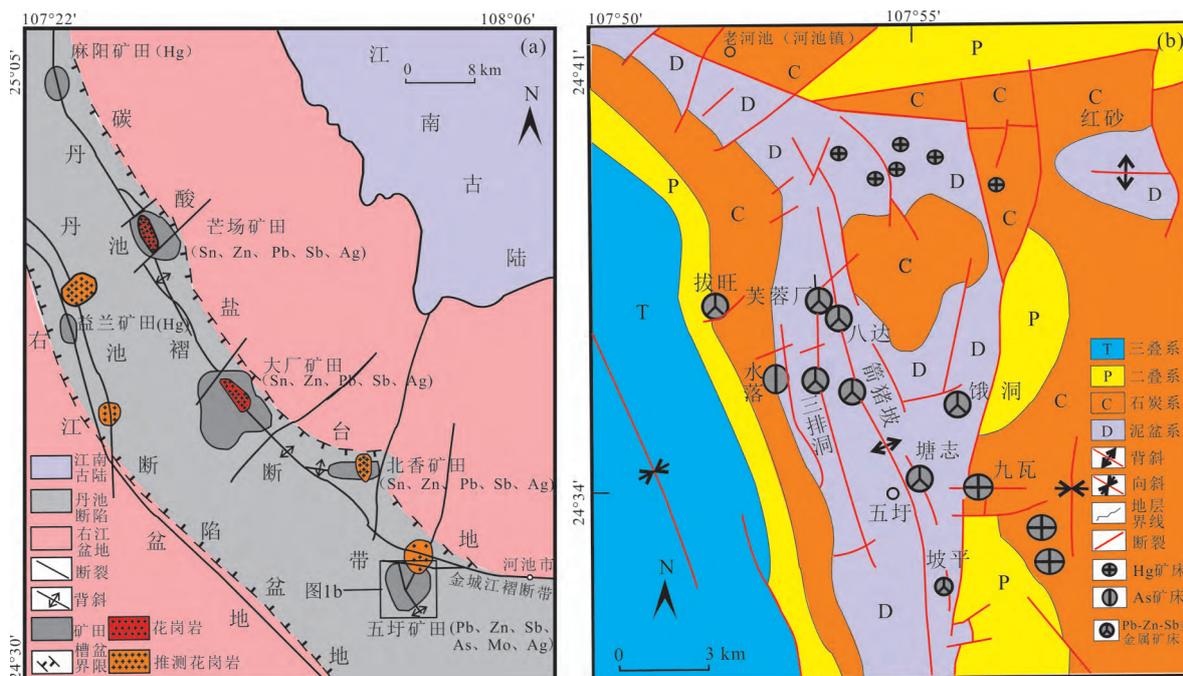
广西五圩矿田位于广西河池市金城江区的五圩镇境内,是著名的 Pb、Zn、Sb、Ag、Hg、As 等多金属矿产地(图 1a),其中伴生有 Cd、In、Ga 等多种稀散元素。矿田内发育有水落 As 矿床、九瓦 Hg 矿床、坡平 Sb-Zn 矿床、箭猪坡 Pb-Zn-Sb 矿床、芙蓉厂 Pb-Zn-Sb 矿床、三排洞 Pb-Zn-Sb 矿床等多金属矿床及矿点(图 1b),其中位于五圩背斜中部的箭猪坡矿床成矿地质条件良好,是区域内成矿规模最大的 Pb-Zn-Sb 多金属矿床,尤其是产出特富的铅锌锑脉状矿体,其平均品位大于 25%,可高达 50%(Zhang et al., 2018)。虽然前人已从矿床地质及其成矿规律、锑矿物矿物学特征、流体包裹体等方面对该矿床做了详细的研究(广西壮族自治区第七地质队,1982;陈毓川等,1993;蔡建明等,1995a;王东明,2012;覃艳引等,2012;刘伟等,2013,2015;陈玲等,2015;张健等,2018;肖振宙,2018),但缺少硫同位素、闪锌矿微量元素组成特征的系统研究,因而对成矿物质来源和矿床成因还存较大争议,如蔡建明等(1995b)认为该矿床的成矿物质来自泥盆系地

层,硫为混合硫且与地层硫关系密切,矿床成因为变质热液和岩浆热液叠加改造而成;马慧宇等(2016)认为成矿物质来自泥盆系地层和中酸性岩浆;张健等(2018)认为该矿床成因为岩浆热液与盆地卤水的混合,且矿床深部有矽卡岩化作用。

硫同位素和闪锌矿微量元素研究可以提供成矿物质来源、成矿流体性质、成矿机制、矿床成因等重要成矿信息(刘英俊等,1984;张乾,1987;涂光炽等,2004;王威,2005;Ishihara et al.,2006;Cook et al.,2009;陕亮等,2009;Ye et al.,2011;任鹏等,2014;雷浩,2014;曹华文等,2014;田浩浩等,2015;肖禹,2016;叶霖等,2016;张政等,2016;Frenzel et al.,2016;王磊等,2016;王志华等,2018;姚希柱,2019;刘锦康等,2019)。本文通过对箭猪坡 Pb-Zn-Sb 多金属矿床主成矿阶段不同中段的硫化物进行的系统硫同位素、闪锌矿微量元素分析,并将闪锌矿微量元素与不同成因的矿床闪锌矿进行比较,以探讨该矿床的物质来源和矿床成因。

1 区域地质背景

五圩矿田位于江南古陆西南缘、右江盆地东北



(a) 据梁婷等(2011)修改; (b) 据陈玲等(2015)修改

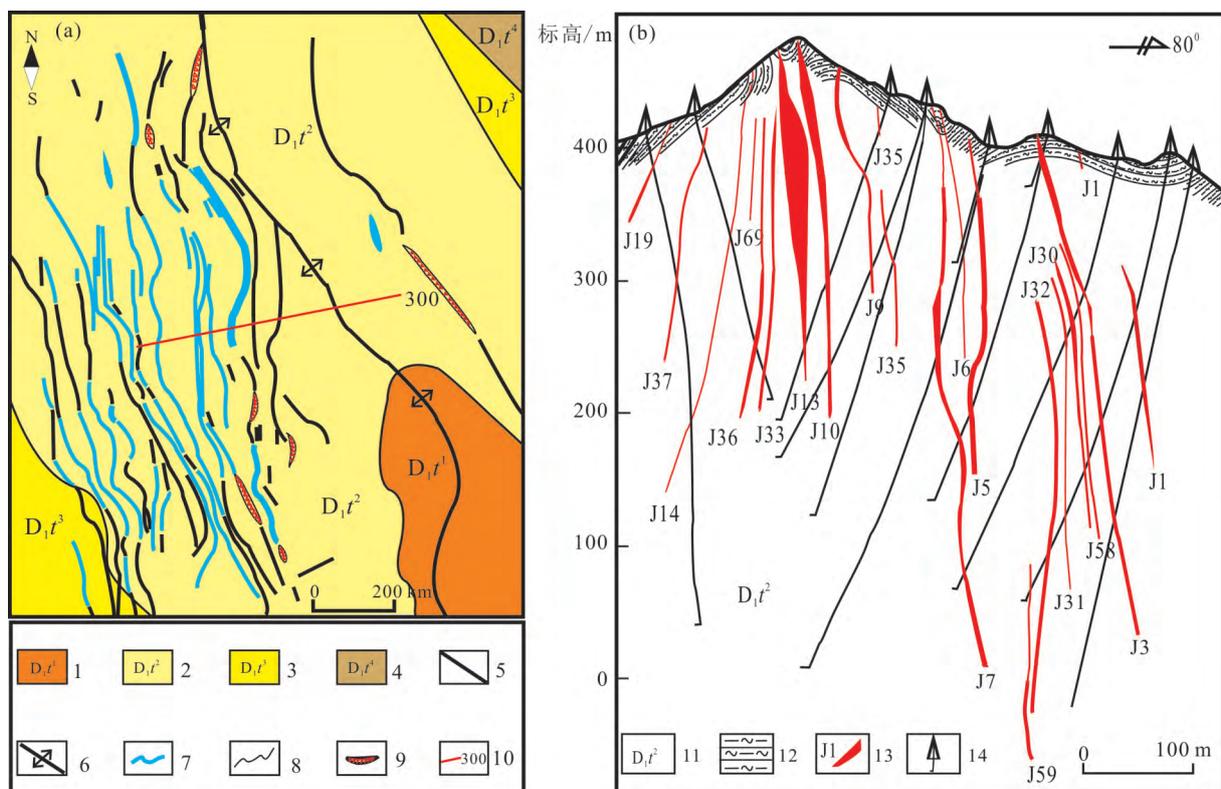
图1 丹池成矿带大地构造位置简图(a)及五圩矿田矿产地质简图(b)

Fig.1 The simplified tectonic map of the Danchi metallogenic belt (a) and the sketch map of geology and mineral resources of the Wuxu ore field (b)

部,是丹池成矿带内的三大矿田之一,该成矿带从北至南,依次分布着芒场矿田、大厂矿田、五圩矿田(图1a)。区内出露地层主要为下泥盆统塘丁组(D_1t)至中三叠统百逢组(T_2b),以及一些第四系砂土与坡积物。其中,泥盆系是区内多金属矿床的主要赋矿层位,岩性以泥岩、泥质粉砂岩、硅质岩、泥灰岩为主。区内构造复杂,主要由北北西向的五圩短轴复式背斜及一系列北北西向的张扭性断裂构成,它们是控制五圩矿田的构造骨架(图1b)。此外,区内还发育有少量北北东、东西向的断裂。形成时间较晚、规模较小的东西向断裂常错断北北西和北北东向断层。北北西向断裂多发育在五圩不对称复式褶皱轴部及西翼。这些断裂在五圩复式背斜南东方向上逐渐收敛、北西方向上逐渐撒开,形成旋扭构造,即五圩帚状构造(玉启红,2004)。尽管毗邻的芒场、大厂矿田内均有岩浆岩出露(陈毓川等,1993;梁婷等,2011;赵海等,2018),但该矿田内并未出露岩浆岩。航磁和地球物理勘探结果显示区内有低磁异常和负的重力异常,推测在五圩背斜核部的箭猪坡矿床深部有隐伏的岩浆岩岩体(陈毓川等,1993;孙德梅等,1994;蔡建明等,1995a)。

2 矿床地质特征

箭猪坡矿床位于五圩背斜褶皱中部,是五圩矿田内最大的Pb-Zn-Sb多金属矿床,矿区内分布有70余条脉体,主矿体由10条主矿脉组成,其余矿脉多为与主脉伴生的细小矿脉,它们在深部汇聚成一条主脉。经过30多年的开采,矿山资源接近枯竭,随着深部找矿工作的进行,至今已发现80多条脉体,累计探明矿石总量超过11Mt。Pb+Zn+Sb的平均品位大于5%,Ag金属量为684t,Cd、Ga含量分别为3420t和186t(广西壮族自治区第七地质队,1982;张健等,2018)。矿区出露地层主要为下泥盆统塘丁组的黑色条带状泥岩、薄层绢云母泥岩、粉砂质泥岩、泥质粉砂岩,根据岩性可分为四段(刘伟等,2015),其中塘丁组第二段(D_1t^2)是矿区内的主要含矿层段,以黑色条带泥岩及粉砂质泥岩为主(图2)。由于箭猪坡矿床产出位置特殊,矿床内的褶皱主要为五圩复式背斜,其南北长20km、宽9km,轴向呈反“S”形弯曲,为不对称短轴复式背斜(章程,2000)。两翼地层产状变化大,东翼舒缓,倾角小于 50° ,西翼陡倾,倾角最大可达 85° ,同时次级



(a) 据王东明(2012)修改。1-塘丁组一段;2-塘丁组二段;3-塘丁组三段;4-塘丁组四段;5-断层;6-背斜轴;7-矿脉;8-地质界线;9-破碎带;10-300号勘探线横切剖面位置。(b) 据常江等(2016)修改。11-塘丁组二段;12-泥岩;13-矿脉及编号;14-钻孔

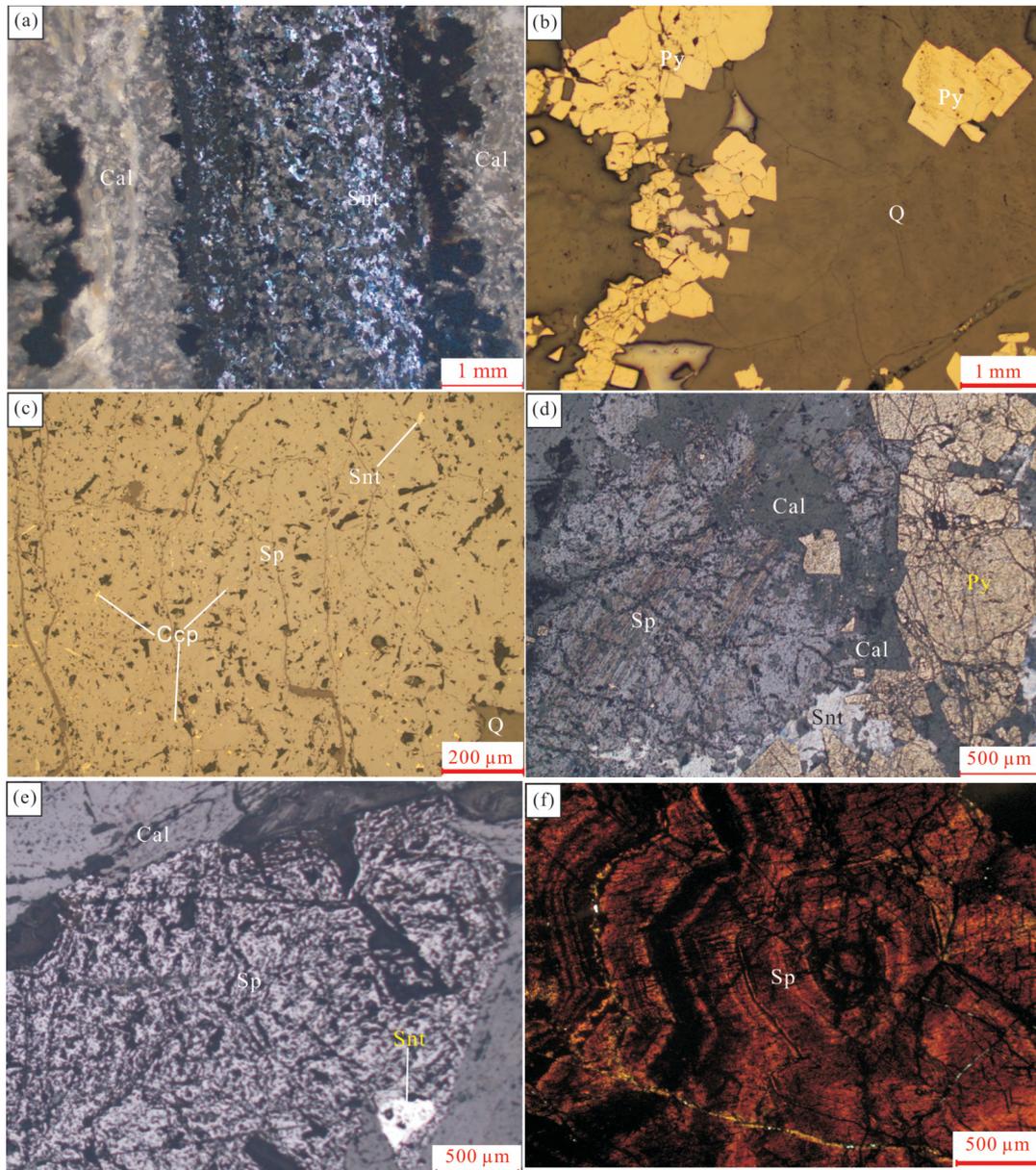
图2 箭猪坡矿床地质图(a)及箭猪坡矿床300勘探线剖面图(b)

Fig.2 The geological sketch map (a) and No.300 exploration line profile of the Jianzhupo deposit (b)

褶皱发育。区内发育有北北西和北北东两组断裂,前者是主要控矿构造,后者多出现于矿床西部。

箭猪坡矿床的矿体主要为充填于北北西向断裂及破碎带中的脉状矿体(图2),矿脉常成群出现、平行展布,沿走向和倾向厚度变化大,常见尖灭再现、尖灭侧现现象。但也有一些层状或似层状矿体(如300号勘探线的310斜井底部),多分布于矿床东部(万庆,2016)。矿体与围岩界线十分清晰,围岩蚀变不发育,与矿化有关的蚀变主要有碳酸盐

化、硅化、绢云母化、黄铁矿化,矿化西部较东部发育。主要金属矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、脆硫锑铅矿、辉锑矿,脉石矿物主要为石英、方解石、含锰方解石、含锰白云石、菱锰矿等。矿石结构主要有自形-半自形粒状、他形粒状、交代、环带和花岗变晶结构(图3)。矿石构造主要为致密块状、脉状、条带状、网脉状、角砾状、晶洞和浸染状构造(图4)。根据野外地质现象和矿物共生组合特征,将箭猪坡矿床矿化分为三个成矿阶段(图5):①石英-黄铁矿



(a) 方解石中受力变形辉锑矿的花岗变晶结构; (b) 石英-黄铁矿阶段(I)的碎裂结构的黄铁矿,部分自形-半自形黄铁矿被石英包裹; (c) 石英-硫盐-硫化物阶段(II)的闪锌矿有大量固溶体出溶的黄铜矿和少量辉锑矿包裹体; (d) 石英-硫盐-硫化物阶段(II)共生的黄铁矿与闪锌矿,被晚阶段的辉锑矿-碳酸盐交代(III); (e) 石英-硫盐-硫化物阶段(II)的他形闪锌矿包含辉锑矿; (f) 石英-硫盐-硫化物阶段(II)中的闪锌矿环带结构。Q-石英; Cal-方解石; Snt-辉锑矿; Ccp-黄铜矿; Sp-闪锌矿; Py-黄铁矿

图3 箭猪坡矿床矿石结构照片

Fig.3 Photos of textures in ores from the Jianzhupo deposit



(a) 石英与金属矿物呈细脉充填于围岩裂隙中; (b) 网状状闪锌矿穿插含铁白云石; (c) 菱锰矿晶洞中充填毛状脆硫锑铅矿、板状辉锑矿; (d) 条带状黄铁矿、石英、闪锌矿, 含有少量辉锑矿; (e) 致密块状矿石中分布着零星的黄铁矿; (f) 黑色粒状闪锌矿被含锰白云石胶结, 呈角砾状构造

图 4 箭猪坡矿床矿石构造照片

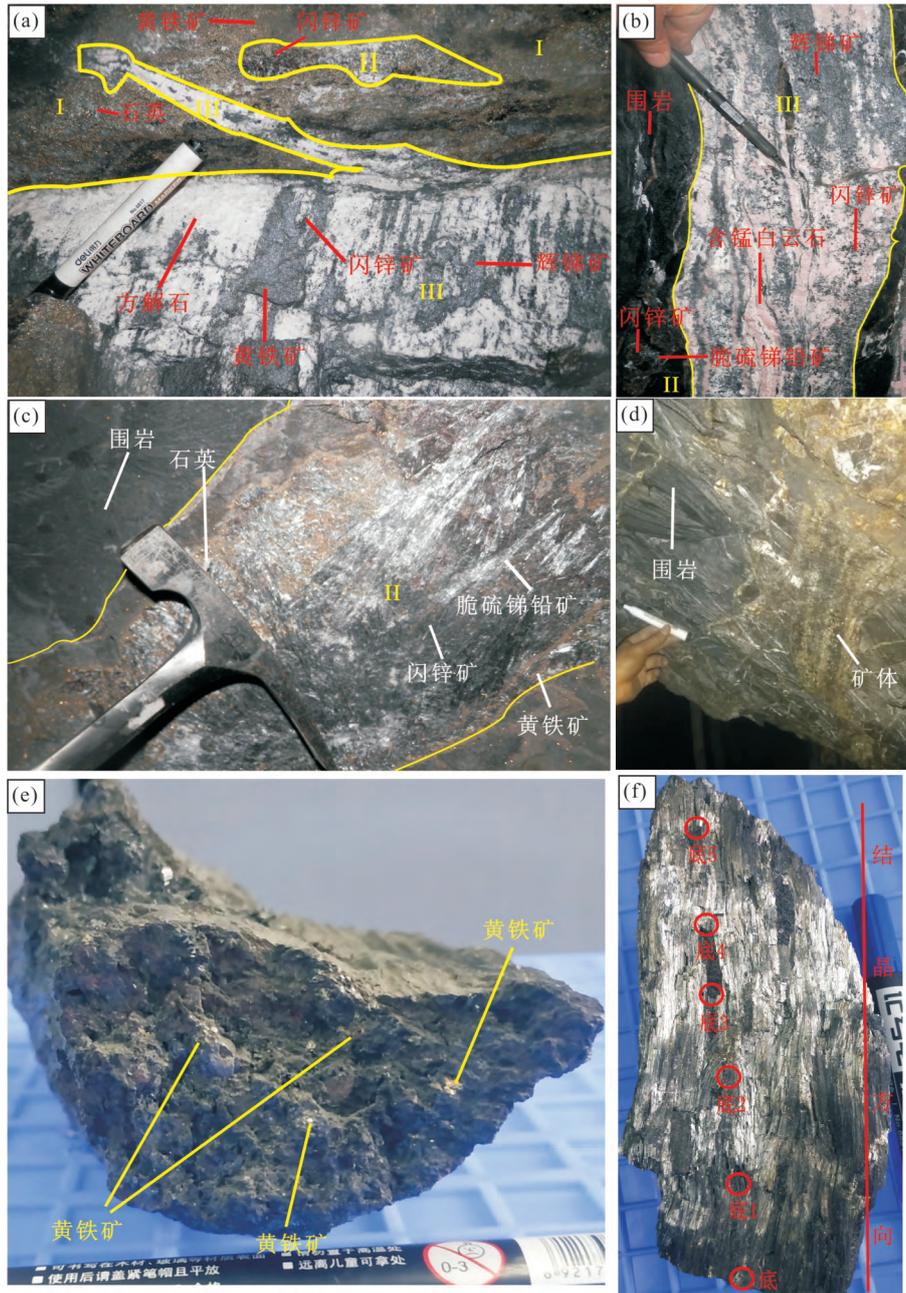
Fig. 4 Photos of structures for ores from the Jianzhupo deposit

阶段(I)。该阶段为早期成矿阶段, 主要矿物为石英和黄铁矿, 含少量闪锌矿, 自形-半自型粒状的黄铁矿常见碎裂结构(图 3b); ②石英-硫盐-硫化物阶段(II)。该阶段为主成矿阶段, 沿脉壁为石英、黄铁矿, 逐渐过渡为大量出现的闪锌矿和脆硫锑铅矿, 同时有少量方铅矿、辉锑矿和碳酸盐矿物; ③石英-闪锌矿-碳酸盐-辉锑矿阶段(III)。该阶段为成矿晚期, 以出现大量的含铁锰碳酸盐、辉锑矿为特征, 其次发育有少量黄铁矿、脆硫锑铅矿等硫盐、叶蜡石并伴生高岭石, 常见于南北向破碎带中。

3 样品采集及分析方法

本次研究的硫化物样品, 是沿箭猪坡矿床主成

矿阶段即石英-硫盐-硫化物阶段(II)不同中段系统采集, 从深部到浅部分别为 160 中段、190 中段、220 中段、250 中段。此外, 还采集了手标本尺度上、来自于 160 中段矿体晶洞中的辉锑矿晶簇及伴生的硫化物(图 5f), 自下而上被分成 6 段。样品经去离子水清洗, 自然晾干后, 用不锈钢罐体粉碎至 40~60 目, 在双目镜下挑选不同硫化物的单矿物。样品经分选后用去离子水清洗, 烘干后用玛瑙研钵研磨至 200 目以下。本次研究的硫化物的单矿物样品 39 件, 其中闪锌矿 19 件、辉锑矿 13 件、黄铁矿 7 件。硫同位素测试了 39 件硫化物样品, 微量元素测试了 19 件闪锌矿样品。硫同位素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验 MAT-253



(a) III阶段石英-闪锌矿-碳酸盐-辉锑矿脉切穿 I 阶段石英-黄铁矿脉, I 阶段石英-黄铁矿脉中见 II 阶段的石英-硫盐-硫化物矿脉; (b) III阶段石英-闪锌矿-碳酸盐-辉锑矿脉穿过 II 阶段的石英-硫盐-硫化物矿脉; (c) II 阶段的石英-硫盐-硫化物矿脉; (d) 横切或近乎垂直地层的矿脉; (e) 160 中段手标本结晶底部特写, 分布有大量自形粒状的黄铁矿; (f) 160 中段手标本分段取样, 块状针状辉锑矿+黑色闪锌矿矿石, 底部为自形黄铁矿(大量)等硫化物, 推测早期辉锑矿以黄铁矿为结晶基点

图 5 箭猪坡矿床野外及 160 中段手标本照片

Fig.5 Photos of orebodies and hand specimen of ores from the No.160 level of the Jianzhupo deposit

气体质谱实验室, 标样为 IAEA-S-1 (推荐值 $\delta^{34}S_{VCDT} = 0.3‰$), IAEA-S-2 (推荐值 $\delta^{34}S_{VCDT} = 22.62‰ \pm 0.17‰$), 及 IAEA-S-3 (推荐值 $\delta^{34}S_{VCDT} = -32.49‰ \pm 0.17‰$)。本文报道的硫同位素数据均相对于国际标样 Vienna Canyon Diablo Troilite (VCDT), 分析精度优于 $\pm 0.1‰$ 。闪锌矿微量元素在澳实分析检测(广州)有限公司测试, 采用的方法代码为 PS-02,

检测下限为 $n \times 10^{-9}$, 分析误差小于 10%。样品具体溶解方法详见文献 (Zhu et al., 2017)。

4 结果

4.1 硫同位素组成

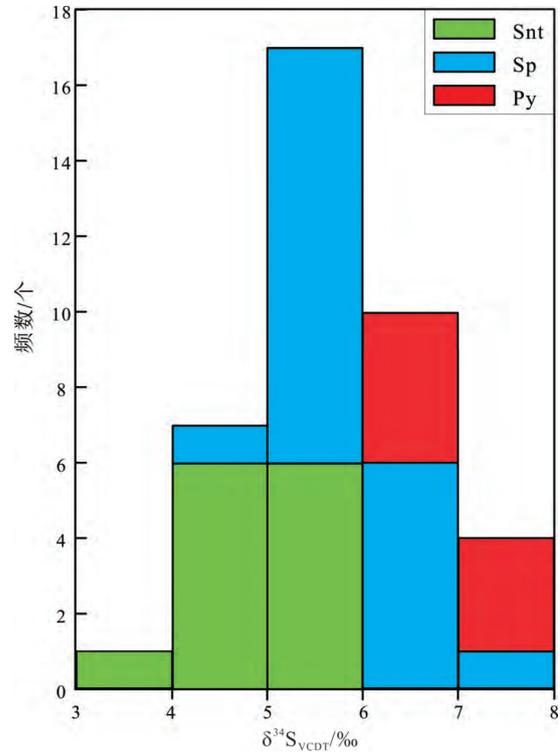
闪锌矿、黄铁矿和辉锑矿的硫同位素组成分析结果见表 1。由表 1 可见, 闪锌矿、黄铁矿和辉锑矿

的硫同位素组成分别为 4.97‰~7.36‰、5.61‰~8.00‰、3.92‰~5.99‰,平均值分别为 5.90‰、7.05‰、4.97‰,均具有较窄的变化范围。主成矿阶段中黄铁矿、闪锌矿和辉锑矿的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值均为正值,且以富轻硫同位素为特征,其变化范围为 3.92‰~8.00‰,具有 5.00‰~6.00‰的峰值范围(图 6)。硫化物间的硫同位素值的均一性,显示其硫的来源是稳定的。频率直方图显示出明显的“塔式”分布(图 6),且 $\delta^{34}S_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}S_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}S_{\text{辉锑矿}}$,暗

示硫同位素在这些矿物组合中已达到平衡(郑永飞和陈江峰,2000;张宏飞和高山,2012),矿物对中硫同位素组成可用于反算成矿流体温度。从箭猪坡矿床底部到顶部,闪锌矿的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值从 6.80‰降为 4.97‰,呈减少趋势(图 7),尽管 220 中段有一个极大的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值(7.36‰),由于该中段取样较少,且只有 1 个样与整体变化趋势相反,该样不影响闪锌矿的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值的整体变化趋势。

表 1 箭猪坡矿床硫化物的硫同位素组成
Table 1 Sulfur isotopic compositions of sulfides in the Jianzhupo deposit

样品编号	采样位置	测试矿物	$\delta^{34}S_{VCDT}$ /‰
604A1-X31	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	6.19
604A1-X31	箭猪坡矿床 160 中段	黄铁矿	6.93
604A2-X32	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	6.39
604A2-X32	箭猪坡矿床 160 中段	辉锑矿	5.55
604A3-X33	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	6.80
604B1-X33	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	6.69
604D3-X39	箭猪坡矿床 160 中段	辉锑矿	5.36
604 外-X40	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	5.29
604 外-X40	箭猪坡矿床 160 中段	黄铁矿	7.29
1712-586-X25	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	5.92
1712-587-X26	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	5.67
1712-587-X26	箭猪坡矿床 190 中段	辉锑矿	4.93
1712-588-X27	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	5.48
1712-588-X27	箭猪坡矿床 190 中段	黄铁矿	6.19
1712-589-X28	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	5.71
1712-589-X28	箭猪坡矿床 190 中段	黄铁矿	6.51
1712-589-X28	箭猪坡矿床 190 中段	辉锑矿	4.66
1712-567-X12	箭猪坡矿床 220 中段	闪锌矿	7.36
1712-571-X16	箭猪坡矿床 220 中段	闪锌矿	6.77
1712-572-19	箭猪坡矿床 220 中段	辉锑矿	5.99
1712-551B	箭猪坡矿床 250 中段	闪锌矿	5.22
1712-551B	箭猪坡矿床 250 中段	辉锑矿	4.33
1712-553-X54	箭猪坡矿床 250 中段	闪锌矿	4.97
1712-553-X54	箭猪坡矿床 250 中段	黄铁矿	6.60
1712-564-X11	箭猪坡矿床 250 中段	辉锑矿	5.56
1712-566-X10	箭猪坡矿床 250 中段	黄铁矿	7.81
1712-566-X10	箭猪坡矿床 250 中段	辉锑矿	5.75
底	箭猪坡矿床 160 中段手标本	闪锌矿	6.12
底	箭猪坡矿床 160 中段手标本	黄铁矿	8.00
底 1	箭猪坡矿床 160 中段手标本	闪锌矿	5.06
底 1	箭猪坡矿床 160 中段手标本	辉锑矿	4.55
底 2	箭猪坡矿床 160 中段手标本	闪锌矿	5.56
底 2	箭猪坡矿床 160 中段手标本	辉锑矿	5.08
底 3	箭猪坡矿床 160 中段手标本	闪锌矿	5.83
底 3	箭猪坡矿床 160 中段手标本	辉锑矿	3.92
底 4	箭猪坡矿床 160 中段手标本	闪锌矿	5.23
底 4	箭猪坡矿床 160 中段手标本	辉锑矿	4.61
底 5	箭猪坡矿床 160 中段手标本	闪锌矿	5.91
底 5	箭猪坡矿床 160 中段手标本	辉锑矿	4.37



Snt-辉锑矿; Sp-闪锌矿; Py-黄铁矿
图 6 箭猪坡矿床硫同位素频率分布直方图

Fig.6 The histogram of sulfur isotopes of sulfides from the Jianzhupo deposit

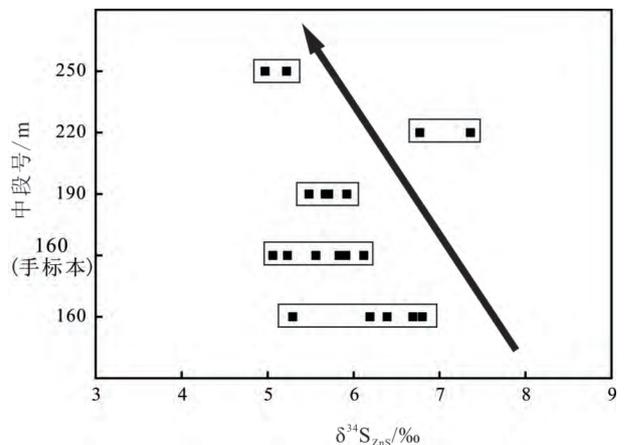


图 7 箭猪坡矿床闪锌矿中硫同位素值随深度的变化图
Fig.7 The variation of sulfur isotopes of sphalerites with heights in the Jianzhupo deposit

4.2 闪锌矿微量元素组成特征

箭猪坡矿床闪锌矿的微量元素分析结果(表2,图8)表明:

(1) Fe 含量最高, Cd 含量次之。Fe 含量为 2.29%~8.72%, 均值为 5.06%, 为富铁闪锌矿, 其含量明显低于 VMS 矿床 [如云南老厂(表3)、江西水冷坑银路岭矿床(5.67%~11.9%, 均值为 9.17%)(冷成彪和齐有强, 2017)] 和 SEDEX 型矿床(如云南白牛厂和广东大宝山)(表3), 但却高于 MVT 型和沉积改造型 [如云南会泽和广东凡口(表3)、云南富乐(0.037%~0.097%, 均值为 0.053%)(Zhu et al., 2017)、四川天宝山(0.73%~3.07%, 均值为 1.63%)(叶霖等, 2016)], 且与岩浆热液型或矽卡型岩矿床相似(如西藏扎西康和云南核桃坪)(表3)。Cd 含量变化范围为 $3.657 \times 10^{-6} \sim 7.931 \times 10^{-6}$, 均值为 $6.468.52 \times 10^{-6}$, 已达到铅锌矿床伴生有用组分评价指标(Cd 的质量分数为 0.01%)(雷浩, 2014), 明显高于高温型矿床 [斑岩型、矽卡岩型、岩浆热液型和 VMS 型中的 Cd 含量($2.410 \times 10^{-6} \sim 4.126 \times 10^{-6}$, 均值为 2.932×10^{-6})、SEDEX 型矿床和海底硫化物的 Cd 含量(低于 1.174×10^{-6})] , 却低于低温型矿床如云南富乐和四川天宝山(Cd 含量为 $2.415 \times 10^{-6} \sim 34.981 \times 10^{-6}$, 均值为 9.399×10^{-6})(Wen et al., 2016)。

(2) Mn、Cu、Sb 含量相对较高。Mn 含量为 $707.29 \times 10^{-6} \sim 4.925 \times 10^{-6}$, 均值为 $1.865.24 \times 10^{-6}$, 与岩浆热液型矿床相似(如西藏扎西康和广西大厂)(表3), 但大于层控型、MVT 型、沉积改造型矿床, 略小于 SEDEX 型、VMS 型矿床(表3)。Cu 含量的变化范围为 $777.29 \times 10^{-6} \sim 6.789.15 \times 10^{-6}$, 均值为 $2.558.14 \times 10^{-6}$, 与岩浆热液型矿床相似(如西藏扎西康)(表3); Sb 含量的变化范围为 $97.18 \times 10^{-6} \sim 2.657.96 \times 10^{-6}$, 均值为 $1.328.32 \times 10^{-6}$, 推测闪锌矿中可能有辉锑矿的微细包体(图3e)。

(3) 富 In 亏损 Ga。In 含量的变化范围为 $0 \sim 983.04 \times 10^{-6}$, 均值为 296.66×10^{-6} , 明显高于矽卡岩矿床(如云南核桃坪与鲁子园)、MVT 型矿床(如贵州牛角塘及云南勐兴), 略高于 SEDEX 型、VMS 型矿床, 与岩浆热液型矿床中的闪锌矿相似, 但低于锡石硫化物矿床(表3)。Ga 含量为 $4.51 \times 10^{-6} \sim 8.59 \times 10^{-6}$, 均值为 5.87×10^{-6} , 高于矽卡岩矿床(如云南核桃坪与鲁子园), 但低于层控型、SEDEX 型、VMS 型矿床(表3), 与岩浆热液型矿床(河南中鱼库)(表3)、湖南典型热液矿床相似($0.5 \times 10^{-6} \sim 14 \times 10^{-6}$, 均值为 6.5×10^{-6})(童潜明, 1984)。

(4) Pb、Sn、Ag 含量相对较低。Pb 含量为 $53.70 \times 10^{-6} \sim 562.77 \times 10^{-6}$, 均值为 312.53×10^{-6} 。

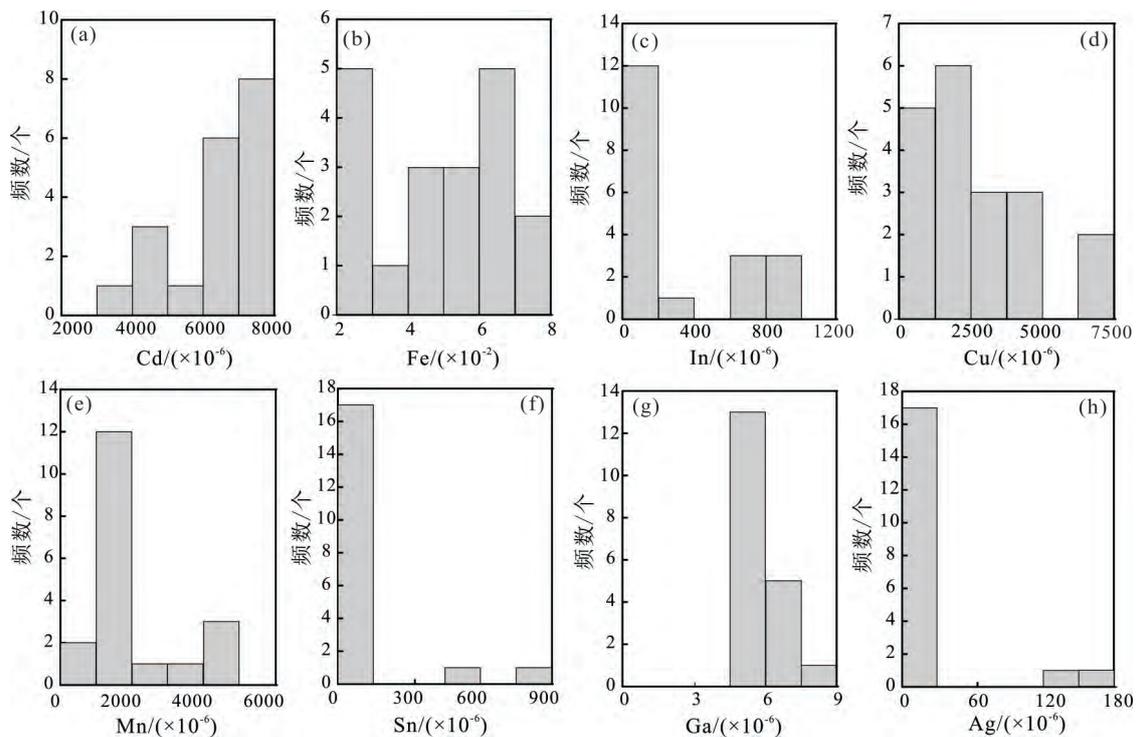


图8 箭猪坡矿床闪锌矿中微量元素含量直方图

Fig.8 Histograms of trace elements contents in sphalerites of the Jianzhuo deposit

表 2 瑶箭猪坡矿床闪锌矿中的微量元素分析结果表

Table 2 The analytical results of trace elements in sphalerites from the Jianzhupo deposit (μg/g)

样品编号	采样位置	样品性质	Cd	Fe	Zn	In	Cu	Mn	Sn	Ga	Ag	As	Pb	Sb	Pd
604A1-X31	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	3 656.88	23 702.03	338 600.45	79.01	1 755.08	2 629.80	11.29	4.51	3.39	11.29	231.38	1 371.33	231.38
604A2-X32	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	4 366.20	22 946.01	402 582.16	91.55	2 218.31	1 096.24	15.26	4.69	3.52	—	252.35	2 318.08	252.35
604B1-X33	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	4 765.51	28 479.58	456 127.08	95.31	2 995.46	3 188.35	21.56	5.67	11.35	—	236.01	1 157.34	236.01
604A3-X33	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	6 009.46	31 348.58	558 359.62	106.47	2 779.97	1 289.43	41.40	5.91	20.11	11.83	242.51	1 072.95	242.51
604 外-X40	箭猪坡矿床 160 中段	闪锌矿	6 487.50	87 250.00	486 250.00	281.25	1 275.00	4 925.00	5.00	6.25	6.25	32 125.00	452.50	1 512.50	452.50
1712-586-X25	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	6 798.78	48 780.49	585 365.85	8.13	6 778.46	1 346.54	134.15	7.11	2.03	20.33	274.39	907.52	274.39
1712-587-X26	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	5 954.84	43 885.23	510 818.44	7.06	4 670.74	1 207.90	107.24	5.64	176.39	—	365.48	848.07	365.48
1712-588-X27	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	7 593.75	47 929.69	578 906.25	51.56	4 007.81	1 259.77	33.98	5.86	15.23	2 203.13	326.95	1 716.80	326.95
1712-589-X28	箭猪坡矿床 190 中段	闪锌矿	6 901.84	51 007.89	565 293.60	9.20	2 879.05	911.04	10.52	5.26	19.72	2 274.32	341.81	2 077.13	341.81
1712-567-X12	箭猪坡矿床 220 中段	闪锌矿	6 496.16	29 156.01	631 713.55	0.00	3 989.77	4 040.92	473.15	8.95	21.74	38.36	53.71	97.19	259.63
1712-571-X16	箭猪坡矿床 220 中段	闪锌矿	4 975.96	25 549.45	456 387.36	4.12	6 789.15	4 316.62	74.18	7.21	5.15	10.30	218.41	2 657.97	247.92
1712-551B	箭猪坡矿床 250 中段	闪锌矿	6 521.30	56 490.87	537 525.35	54.77	1 029.41	1 916.84	9.13	7.10	29.41	60.85	259.63	652.13	53.71
1712-553-X54	箭猪坡矿床 250 中段	闪锌矿	7 322.92	69 166.67	642 708.33	11.46	1 265.63	707.29	841.67	7.29	10.42	52.08	247.92	265.63	218.41
底	160 中段手标本	闪锌矿	7 031.33	67 929.81	613 089.73	636.92	777.29	1 182.48	54.29	5.30	120.50	1 522.79	562.77	1 648.59	562.77
底 1	160 中段手标本	闪锌矿	7 930.67	72 794.12	556 722.69	813.03	877.10	1 038.87	13.66	5.25	15.76	1 239.50	383.40	1 307.77	383.40
底 2	160 中段手标本	闪锌矿	7 740.92	68 505.59	560 405.03	758.38	1 298.88	1 084.15	37.71	5.24	15.71	—	291.20	1 110.34	291.20
底 3	160 中段手标本	闪锌矿	7 003.89	58 482.49	505 447.47	775.10	1 260.70	1 099.61	17.51	4.67	11.67	—	366.54	757.59	366.54
底 4	160 中段手标本	闪锌矿	7 656.13	67 424.83	573 631.46	983.04	910.18	1 013.11	20.82	4.63	19.66	—	456.82	2 509.64	456.82
底 5	160 中段手标本	闪锌矿	7 687.81	60 976.63	539 649.42	870.20	1 046.74	1 193.24	36.31	5.01	7.51	—	374.37	1 249.58	374.37

注：“—”为低于 ICP-MS 仪器检测限量。

表 3 摇不同成因类型矿床闪锌矿微量元素含量特征及比值
Table 3 The features of trace element contents and elemental ratios of sphalerites in different genetic types of deposits

序号	铅锌矿床类型	Fe/($\times 10^{-3}$)		Cd/($\times 10^{-9}$)		Mn/($\times 10^{-9}$)		Cu/($\times 10^{-9}$)		Ga/($\times 10^{-9}$)		In/($\times 10^{-9}$)		参考文献
		范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
1	岩浆热液型(中高温)	3.58~11.42	7.50	2.000~2.400	2.200	1.940~4.030	2.985	310~530	4.20	35~268	151.50	谢文安(1982)		
2	岩浆期后热液型	n(1~10)				n<1000		1.70~112	30.87	38~898	333.00	董潜明(1984)		
3	层控型	1.41~5.49	3.09	1.342~3.932	2.159.00	48~888	310.00	25.40~531	159.80	2.60~19.40	5.60	曾永超等(1985)		
	岩浆热液型	5.65~16.67	10.06	1.086~3.971	2.357.00	2.591~7.528	5.083.00	2.34~39.90	22.50	69~777	311.30			
	层控型	0.35~5.81	2.85	969~21.300	3.287.00	48~888	311.30	3.4~534	96.00	0~19.4	4.70			
	火山岩型(多金属矿床)	0.79~11.68	5.80	2.080~3.920	3.162.00	725~3.600	2.162.50	9~51.50	24.40	38.30~431	169.80	李徽(1986)		
	岩浆热液型摇铅及多金属矿床	2.33~16.67	7.96	1.086~48.400	7.145.39	62~7.528	4.101.89	2.34~44	17.68	17~709	220.61			
	锡石硫化物矿床			2.500~4.670	4.011.83		5.442.00	3.45~39.90	13.73	31~777	435.33	张乾(1987)		
	沉积改造型	0.03~3.12	1.17	1.000~7.000	3.500.00	20~2.000	30.00	4~315	71.30	0.2~96.3	11.40	Zhang(1987)		
	火山岩型	0.31~11.80	3.52	1.950~3.300	2.600.00	300~1.800	700.00	7.70~83	31.00	3~136.8	35.60			
	岩浆热液型	1.67~12.36	8.72	1.500~5.500	3.400.00	230~8.000	4.000.00	1.20~207	29.70	15~701	119.00			
	岩浆热液型摇大厂	6.16~13.10	11.05	8.300~11.300	9.860.00	1.500~6.000	3.040.00	1.880.00	32.4	1.400~4.000	2.280.00			
	砂卡岩型摇拉么		13.90		10.900.00		4.600.00		9.00		380.00	李迪恩和彭明生(1989)		
	断裂-低温热液型摇桃林	0.68~1.03	0.86	2.000~2.800	2.400.00	140~280	210.00	200~220	210.00	200~320	260.00			
	中温热液型摇东坡	0.18~3.57	1.63	5.700~10.600	8.300.00	2.400~3.200	2.900.00	86~800	462.00	12~60	34.00			
	沉积改造型摇乐昌	0.04~8.77	3.41	2.300~7.400	4.150.00	3~1.300	548.75	90~1.800	787.5	15~1.700	522.75			
	凡口	0.11~2.43	1.51	1.400~2.000	1.700.00	100~200	133.33	700~1.300	933.33	700~2.500	1.500.00	韩照信(1994)		
	层控型	<5	<5	1.000~8.000	<1000				>30		<20			
	火山/岩浆热液型	>5	>5	2.000~3.000	>2.000				<40		>30			
	MVT型	1.296~5.023	3.140.25	40.87~81.86	59.76			8.29~54.2	26.26	0.45~1.55	0.89	李厚民等(2009)		
	SEDEX型	1.162~3.837	2.187.48	6.90~149	49.38			14.70~73.40	33.39	0.05~1.17	0.35			
	MVT型摇会泽	0.49~4.72	2.17	894~4.647	2.120	7.1~300	96.27	7.0~1.188	287.00	0.05~21.1	3.94	0.63		
	牛角塘	0.99~7.72	1.17	956~26.998	9.997.00	0.63~225	30.27	0.62~302	46.13	0.02~64.5	11.23	0.09		
	勳兴	0.01~1.48	0.48	7.048~16.560	12.469.00	6.9~1.451	160.55	1.80~201	80.20	0.22~7.10	2.07	<0.04		
	砂岩型摇金顶	0.07~0.58	0.26	6.600~35.000	18.000.00	10~500	200.00	3.80~2.798	725.38	0.96~4.40	2.52	0.06		
	SEDEX型摇白牛厂	11.92~17.15	14.44	5.256~8.524	6.881.50	2.439~6.537	3.914.00	132~11.261	3.978.00	2.20~24.30	10.85	3.50~262		
	大宝山	10.29~12.54	11.70	4.659~5.951	5.611.00	675~2.642	2.178.00	110~5.803	839.67	8~91.70	28.40	111~415		
	砂卡岩型摇鲁子园	4.30~10.59	6.68	1.688~2.393	2.147.00	601~2.143	1.069.66	4.60~873	103.17	0.11~1	0.33	0.005~0.12		
	核桃坪	2.03~11.45	5.28	3.991~6.995	4.737.33	1.241~5.766	3.073.33	5.70~8.337	622.23	0.06~1.8	0.53	0.001~0.18		
	VMS型摇老厂	12.20~15.40	13.10	8.306~9.600	8.755.67	2.626~4.111	3.141.33	119~2.020	289.00	2.30~117	24.87	65.5~566		
0	岩浆热液型摇中鱼库			1.900~2.500	2.300.00	5.000~7.500	6.300.00	256.1~1.521.7	597.19	4.90~8.01	6.27	273.29~373.29	318.01	曹华文等(2014)
11	岩浆热液型摇孔西康	3.73~8.92	7.11	1.635~2.506	1.879.29	507.4~2.905	1.610.00	130.7~5.559	1.740.00	2.39~4.18	3.27	4.16~149.78	46.31	张政等(2016)
	箭猪坡	2.29~8.73	5.06	3.657~7.931	6.468.52	707.29~4.925	1.865.24	777.29~6.789.15	2.558.14	4.51~8.59	5.87	0~983.04	296.66	本文

续表 3

序号	铅锌矿床类型	Sn ($\times 10^{-6}$)		Ag ($\times 10^{-6}$)		Ga/In		Cd/Fe		Cd/Mn		Zn/Cd		参考文献
		范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	范围	均值	
1	岩浆热液型(中高温)	159~179	169.00	1.98~8.86	5.42	0.02~0.07	0.05	0.60~1.03	0.82					谢安,1982
2	岩浆期后热液型			0.01~0.56	0.16									董潜明,1984
3	层控型			3.30~103	33.06	0.03~0.17	0.07	1.51~34.96	19.88					曾永超等(1985)
	岩浆热液型			0.03~0.30	0.11	0.01~0.06	0.03	0.14~0.73	0.52					
	层控型	28.70~101	57.90	17.10~164.50	60.77	0.021~0.49	0.16	1.51~34.96	15.70					李徽(1986)
	火山岩型(多金属矿床)	202.00	202.00	13.40~202.00	107.70	0.34~0.46	0.15	1~2.87	1.93					
	岩浆热液型 铅锌及多金属矿床	779~3245	2012.00	110.80~1146	459.60	0.02~0.44	0.21	0.01~0.48	0.12	0.14~80.65	10.65			
	锡石硫化物矿床	>421		0.01~0.19	0.07			0.73						
	沉积改造型	1700~3000	2220	20~200	86.40	0.02~0.04	0.03	0.07~0.17	0.10	1.78~5.53	3.89	45.81~62.55	54.90	
	砂卡岩型 摇拉么	18~100	59.00	<4	140.00		0.02		0.08	2.37			45.16	
	断裂 低温热液型 摇桃林	180~420	286.67			>20		0.01~0.03	0.02	7.14~20	13.57	233~323	278	李迪恩和彭明生(1989)
	中温热液型 摇东坡	30~460	190.25			0.15~1.15	0.66	0.30~3.17	1.41	1.78~4.42	2.99	58.9~115.5	83.26	
	沉积改造型 摇乐昌	100~700	466.67	0~200	66.67	>13.33		0.03~18.50	6.09	5.18~766.67	204.87	89.1~288	181.03	
	凡口							0.07~1.82	0.65	7~20	14.67	328.1~463.9	374.20	
	层控型			<100		>1								韩照信(1994)
	火山/岩浆热液型			>100		<1								
	MVT 型	0.79~9.51	3.51	13.35~50.32	29.17					26.52~122.90	56.22			李厚民等(2009)
	SEDEX 型	1.35~108	14.40	31.90~1070	180.99					20.97~254.93	66.86			
	MVT 型 摇会泽	0.07~27.4	1.67	6.00~76.80	22.70			0.09~22.14	3.28	13.45~1555.56	439.03			
	牛角塘	0.09~12.3	1.58	3.50~75.40	10.33									
	勐兴	0.09~0.46	0.20	3.80~5.10	4.25									
	砂岩型 摇金顶	0.13~12.3	0.23	4~49.8	22.15			733.33	17.10	12.27~1769.23	605.98			Ye 等(2011)
	SEDEX 型 摇白牛厂	8.30~3097	894.50	9~188	66.95	0.04~0.35	0.19	0.04~0.06	0.05	1.42~3.58	2.28			
	大宝山	1.40~46.8	12.53	9.30~198	35.93									
	砂卡岩型 摇鲁子园	0.03~9.1	1.08	3.80~17.2	5.97			0.02~0.20	0.09	1.14~3.24	2.10			
	核桃坪	0.09~0.13	0.11	4.40~25.2	8.27									
	VMS 型 摇老厂	2.20~38.10	7.33	4.80~10.1	6.90	0.01~0.58	0.14	0.06~0.08	0.07	2.54~3.18	2.82	119~152	133	
0	岩浆热液型 摇中鱼库			0.01~0.03	0.02			0.29~0.48	0.37	178.69~206.67	194.71			曹华文等(2014)
11	岩浆热液型 摇扎西康	13.85~1099	313.59	10.37~78.54	26.86	0.02~0.86	0.30	0.02~0.04	0.03	0.07~0.32	0.16	232.96~385.20	320.88	张政等(2016)
12	箭猪坡	5.00~841.67	103.10	2.03~176.39	27.13	0~1.75	0.25	0.07~0.22	0.14	1.15~10.35	4.95	70.20~97.24	83.40	本文

Sn 含量为 $5.00 \times 10^{-6} \sim 841.67 \times 10^{-6}$, 均值为 103.09×10^{-6} 。Ag 含量为 $2.03 \times 10^{-6} \sim 176.39 \times 10^{-6}$, 均值为 27.13×10^{-6} , 与岩浆热液型矿床十分接近(如西藏扎西康矿床)(表 3)。

标准差系数或变异系数(CV)能够很好表现各个变量之间的相对离散程度。计算得到箭猪坡矿床闪锌矿的各微量元素的 CV 值分别为: Fe 0.38, Cd 0.19, Mn 0.49, Cu 0.74, Sb 0.53, In 1.23, Ga 0.2, Pb 0.35, Sn 2.01, Ag 1.63。当 $CV < 0.5$ 时,表明微量元素在闪锌矿中的分布比较均匀,微量元素主要以类质同象形式存在且比较稳定(司荣军等, 2006)。根据表 2、图 8 与计算的各元素的 CV 值,发现箭猪坡矿床相对富集 Fe、Cd、Mn、Cu、In 等元素,相对亏损 Ga、Ag、Sn、Pb 等元素,Fe、Cd、Ga、Pb、Mn 等元素含量相对稳定,暗示这些元素可能以类质同象形式存在,而 Cu、Sb 元素相对不稳定,可能与闪锌矿中有少量黄铜矿、辉锑矿有关(图 3c)。In 含量不稳定,可能与某些 In 含量异常高的显微包裹体有关;Ag、Sn 含量不稳定,可能与闪锌矿中的含银锑黝铜矿或毒砂显微包裹体有关。

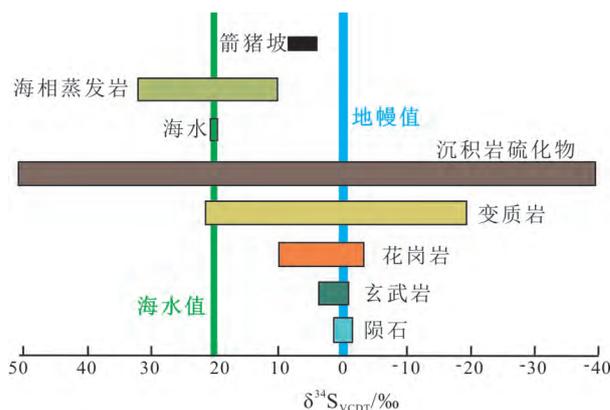
此外,闪锌矿中还含有微量的 Co、Ni、Tl、Ba、Mg、Al 等元素,因其质量分数常低于 5.0×10^{-6} 或部分样品低于仪器检出限,故未列出与说明(Ge 由于溶解方法选取的原因,未进行测试)。

5 讨论

5.1 硫的来源

金属矿床中硫的来源按成因主要分为 3 类: ①原生硫,也称为地幔硫、岩浆硫,其同位素组成在零值附近(格里年科, 1980; 陕亮等, 2009); ②地壳硫,包括下地壳硫和与生物活动有关的硫,前者硫同位素值与原生硫相近,后者的硫同位素值变化范围大(格里年科, 1980); ③混合硫,其硫同位素值介于原生硫和海水硫酸盐的硫同位素值之间,且硫同位素值的大小与不同端元混合物的性质与混合比例、数量密切相关(尹观和倪师军, 2009; 毛光周等, 2016; 姚希柱, 2019)。因此研究金属矿床的硫同位素组成特征,可以有效示踪成矿物质来源、成矿流体搬运及成矿机制、矿床成因等(陕亮等, 2009; 任鹏等, 2014; 王志华等, 2018; 姚希柱, 2019)。箭猪坡矿床硫化物的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值为 $3.92\% \sim 8.00\%$, 介于原生地幔硫与海水蒸发岩的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值之间,落入花岗岩的范围(图 9)。

然而根据 Ohmoto (1972) 的研究,成矿热液体



底图及其它端元数据引自张宏飞和高山(2012)
图 9 箭猪坡矿床硫同位素组成与不同地质端元的对比
Fig.9 Comparison of sulfur isotopic values between different geological endmembers and the Jianzhupo deposit

系中的硫同位素组成与体系中源区物质的硫同位素组成、成矿时的温度、氧逸度、酸碱度、离子强度、结晶矿物的类型和相对数量等密切相关,故不能用某一种硫化物的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值去示踪成矿物质的来源。考虑到箭猪坡矿床的矿石具有较简单的硫化物组合,缺乏硫酸盐矿物,其流体包裹体含有大量还原性气体和有机质如甲烷、沥青等(蔡建明等, 1995a; 陈玲等, 2015; 张健等, 2018),说明流体呈强还原性。另外,根据图 6 箭猪坡矿床硫化物的硫同位素组成有 $\delta^{34}S_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}S_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}S_{\text{辉锑矿}}$ 的特征,表明硫同位素在这些矿物组合中已达到平衡(郑永飞和陈江峰, 2000; 张宏飞和高山, 2012),故可通过共生矿物对间的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值求出成矿热液体系的总硫 $\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluids}}$ 值,进而对成矿流体中硫的来源进行限定。基于共生的黄铁矿和闪锌矿的 $\Delta^{34}S_{Py\text{-}Sp}$ 值,箭猪坡矿床的 $\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluids}}$ 值约为 5.93% (图 10),远低于围岩的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值(10.9%)(蔡建明等, 1995b),在岩浆硫范围($\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluids}}$ 为 $-2\% \sim 6\%$)(Rye and Ohmoto, 1974)。通常,一个矿床的硫同位素值变化范围小于或等于 10% ,则可以认为该矿床的硫源是均一的(格里年科, 1980),据此判断箭猪坡矿床中的硫为均一的岩浆硫,与深部隐伏的花岗岩密切相关,但不排除有少量地层硫的加入。

根据热平衡下的 $\Delta^{34}S_{Py\text{-}Sp}$ 值,基于硫同位素地质温度计的原理(Kajiwara and Krouse, 1971),求出箭猪坡矿床成矿温度为 $114 \sim 377\text{ }^\circ\text{C}$ (表 4),这与流体包裹体相一致 [$113 \sim 328\text{ }^\circ\text{C}$ (常江等, 2016); $120 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ (张健等, 2018)],说明箭猪坡矿床应形成于中-高温环境。

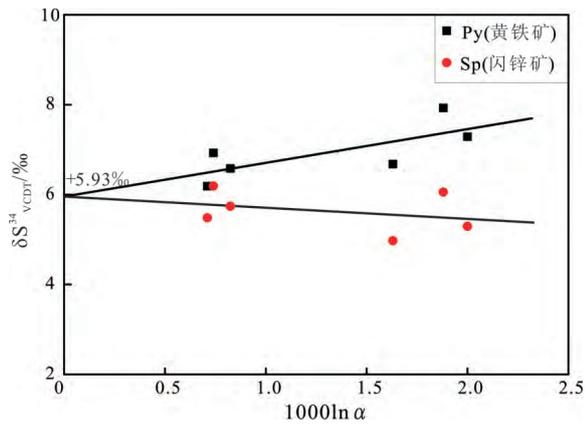


图 10 箭猪坡矿床中黄铁矿-闪锌矿共生矿物对的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}-1000\ln\alpha$ 图解

Fig.10 Plot of $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ vs. $1000\ln\alpha$ for the intergrown pyrite-sphalerite mineral pairs of the Jianzhupo deposit

表 4 箭猪坡矿床硫同位素地质温度

Table 4 Sulfur isotope geothermometry for the intergrown pyrite and sphalerite of the Jianzhupo deposit

样品编号	采样位置	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Py}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}}$	$\Delta^{34}\text{S}_{\text{Py-Sp}}$	平衡温度/ $^{\circ}\text{C}$
		/‰	/‰	/‰	
604A1-X31	箭猪坡矿床 160 中段	6.93	6.19	0.74	364
604 外-X40	箭猪坡矿床 160 中段	7.29	5.29	2.00	114
1712-588-X27	箭猪坡矿床 190 中段	6.19	5.48	0.71	377
1712-589-X28	箭猪坡矿床 190 中段	6.51	5.71	0.80	339
1712-553-X54	箭猪坡矿床 250 中段	6.60	4.97	1.63	156
底	箭猪坡矿床 160 中段	8.00	6.12	1.88	126
	手标本				

5.2 闪锌矿微量元素在空间上的分布特征

根据表 2 做出不同微量元素在不同中段及手标本尺度上不同高度元素含量组合变化图(图 11),可见箭猪坡矿床闪锌矿的 Cd、Ga 含量比较稳定与采样深度无关,手标本上也保持均一; Fe、Mn、Ag 元素含量不稳定,在空间分布上呈无规律变化。在手标本尺度上 Fe、Mn 元素含量保持稳定,Ag 含量不能保持稳定,显示不均一性;尽管 In 含量在不同中段变化很大,但在手标本尺度上 In 含量的变化与 Cu、Sn 在空间上、手标本上的分布情况一致,即随深度增加 In、Cu、Sn 含量有逐渐减少的趋势。由于 In、Cu、Sn 属于不相容元素,其离子容易使其配位位置发生畸变,而在残留的岩浆中富集,当深部岩浆沿断裂向上迁移时,In、Cu、Sn 会在浅部富集,这与该矿床闪锌矿中的 In、Cu、Sn 空间分布规律一致,可能暗示箭猪坡矿床闪锌矿的形成和深部岩浆热液有关。

5.3 矿床成因类型

闪锌矿是铅锌多金属矿床中最常见的经济矿

石矿物,成矿流体中的 Mn、Fe、Cd、Ga、Ge、In、Se 等微量元素常以类质同象方式进入闪锌矿晶格中,其组成特征记录了成因信息(刘英俊等,1984;涂光炽等,2004;王威,2005;雷浩,2014;肖禹,2016;叶霖等,2016)。前人闪锌矿中微量元素的组成特征用于矿床成因类型的划分,已取得了一些认识(张乾,1987;李迪恩和彭明生,1989;韩照信,1994;Ishihara et al.,2006;Cook et al.,2009;Ye et al.,2011;叶霖等,2012;皮桥辉等,2015;张政等,2016;Frenzel et al.,2016;刘锦康等,2019)。闪锌矿的 Zn/Cd、Cd/Fe、Cd/Mn 值,被用于判断不同成因类型铅锌矿床的成矿过程是否有岩浆活动的参与(曹华文等,2014)。根据 Gottsmann 和 Kampe(2007)的研究,当闪锌矿的 Zn/Cd < 250 时,是典型陆相脉状矿石特征,成矿多与花岗质岩浆有关。箭猪坡矿床的 Zn/Cd 值为 70.20~97.24,均值为 83.4,明显小于 250,也略小于 VMS 型的云南老厂矿床,但与湖南东坡中温热液矿床的 Zn/Cd 值相似(表 3)(刘登,2003),表明箭猪坡矿床的成矿可能与岩浆热液有关。另外闪锌矿的 Cd/Fe、Cd/Mn 值的研究也得出了相似的结论,已有的一些研究结果(表 3)表明,与岩浆活动有关的铅锌矿床的 Cd/Fe < 0.16、Cd/Mn < 5.17。箭猪坡矿床的 Cd/Fe 和 Cd/Mn 值分别为 0.14 和 4.97,也和与岩浆活动有关的铅锌矿床的 Cd/Fe、Cd/Mn 值相当。

Ye 等(2011)对我国 9 个典型矿床中闪锌矿的微量元素研究发现,这些矿床均具有一些可区别的元素组合,我们据此做出这些元素的组合特征图(图 12),可见箭猪坡矿床的 Mn、Fe 组合与矽卡岩型矿床的类似(图 12f),而 In、Fe、In、Cu 等其它元素组合与块状硫化物矿床的相似(图 12),与 VMS 矿床最为相似(表 3),这两种不同的结果都显示箭猪坡矿床的成矿过程与深部岩浆热液活动有关。

通常,岩浆热液成因的矿床具有 In 富集、Ga 亏损和 Ga/In 值小于 1 的特征,箭猪坡矿床闪锌矿也有此特征,其 Ga/In 值为 0~1.75,均值为 0.25(表 3)。除了一个极大值 1.75 外,其余样品的 Ga/In 值均小于 1(为 0~0.88),与岩浆热液型的扎西康矿床相似(表 3)。在闪锌矿 $\ln\text{Ga}-\ln\text{In}$ 图(图 13)中,箭猪坡矿床的绝大多数样品落入岩浆热液型矿床范围,只有 3 个点落入火山热液型矿床中,并与 VMS 型矿床相似。此外,根据箭猪坡矿床的地质特征,如矿体常横切赋存的泥盆系地层,有的甚至于垂直

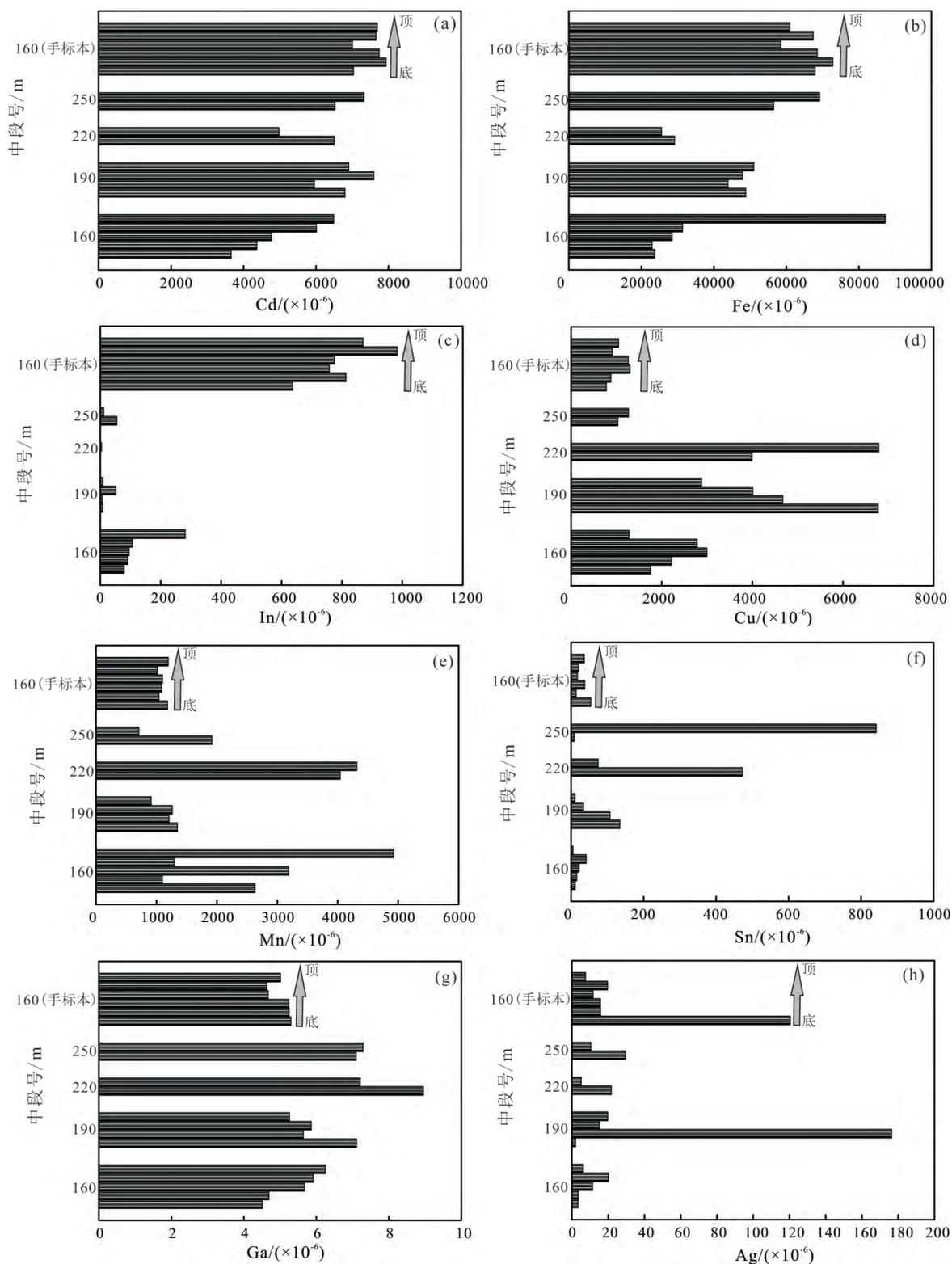
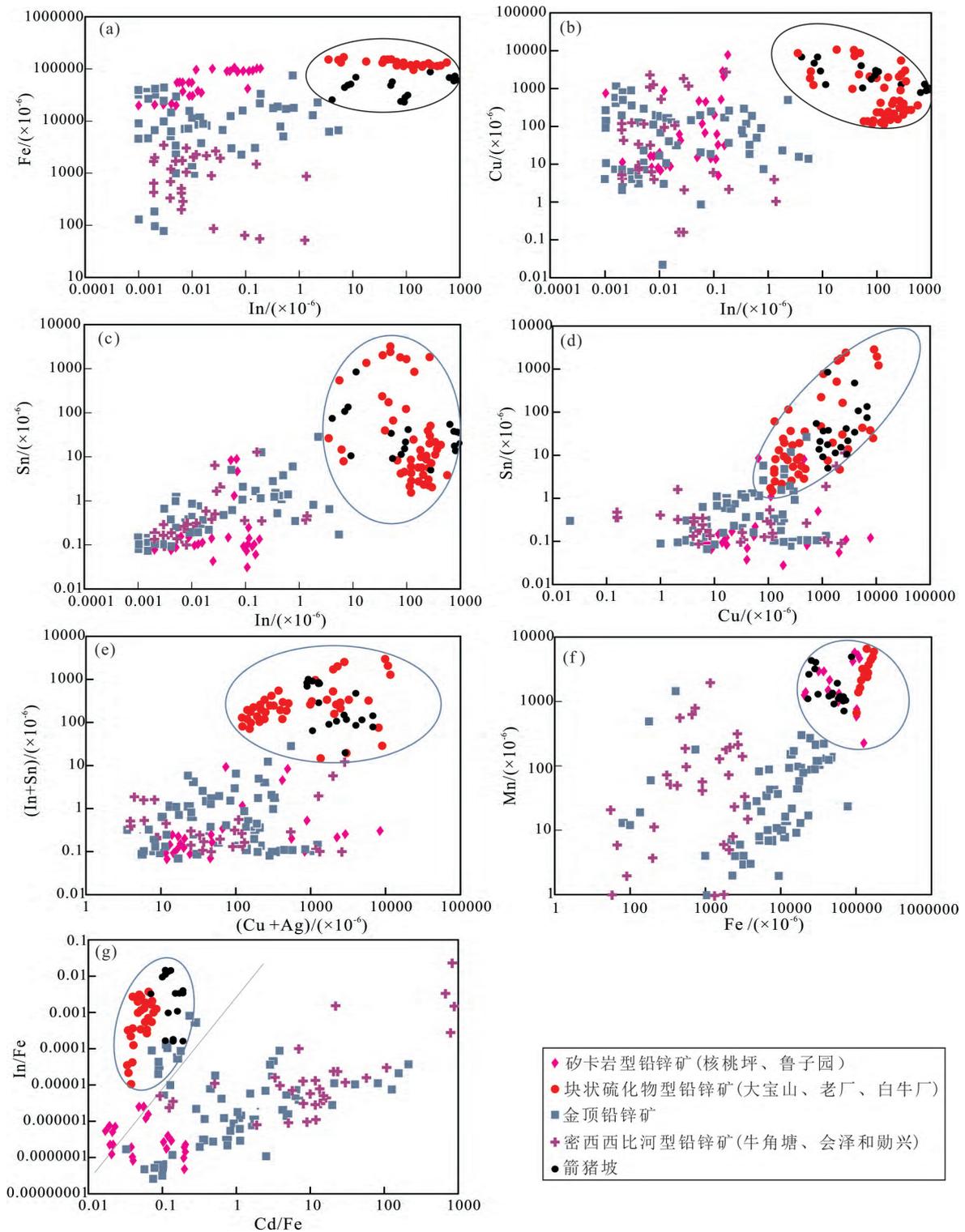


图 11 箭猪坡矿床不同中段、手标本闪锌矿中微量位素含量变化特征图

Fig.11 Variational characteristics of trace elements contents in sphalerite samples from different levels of the Jianzhupo deposit

地层产出,不具备块状硫化物矿床(VMS型)的层控特点,且矿床受断裂构造严格控制,呈垂直地层产状方向产出并呈脉状充填,容矿围岩为黑色条带泥岩及粉砂质泥岩,说明该矿床不属于火山热液型矿

床(VMS型)。结合前述的微量元素特征与不同成因矿床的对比结果,以及闪锌矿的Zn/Cd、Cd/Fe、Cd/Mn、Ga/In比值,我们认为箭猪坡矿床与岩浆热液型矿床相似,反映其成矿过程与岩浆热液有关。



底图及其它矿床数据引自 Ye 等(2011)

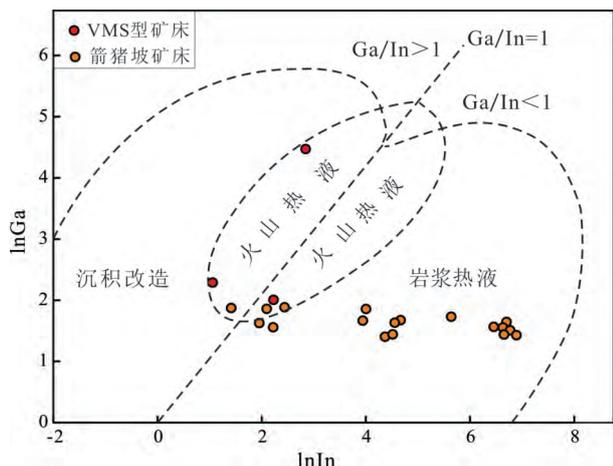
图 12 箭猪坡矿床闪锌矿中微量位素含量组合特征图

Fig.12 Diagrams showing combined features of trace elements contents in sphalerites of the Jianzhuo deposit

6 结论

(1) 箭猪坡矿床硫化物的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 值为 3.92‰~8.00‰ 其硫同位素已达平衡, 利用共生矿

物对 ($\Delta^{34}S_{Py-sp}$ 值) 估算出该矿床的 $\delta^{34}S_{\Sigma S-fluids}$ 为 5.93‰, 属于均一的岩浆硫, 矿床硫与深部隐伏的花岗岩密切相关, 不排除有少量地层硫的加入。同位素地质温度计计算获得的成矿温度为 114~377 °C,



底图及 VMS 型矿床数据引自张乾(1987)

图 13 箭猪坡闪锌矿 lnGa-lnIn 关系图

Fig.13 The lnGa-lnIn diagram of sphalerites from the Jianzhupo deposit

表明其形成于中-高温环境。

(2) 箭猪坡矿床的闪锌矿相对富集 Fe、Cd、Mn、Cu、In 等,而亏损 Ga、Ag、Sn、Pb 等微量元素。其中 Fe、Cd、Ga、Pb、Mn 等含量相对稳定,暗示它们可能以类质同象形式存在,而 Cu、Sb、Ag、Sn 元素含量相对不稳定,暗示它们可能以显微包裹体形式赋存于闪锌矿中。In 含量不稳定,可能与某些 In 含量异常高的显微包裹体有关。

(3) 箭猪坡矿床闪锌矿中 Cd、Ga 含量稳定且均一,与采样深度无关; Fe、Mn、Ag 含量不稳定,在空间分布上无规律变化,且 Fe、Mn 含量均一,而 Ag 在手标本上也不能保持稳定,显示不均一性; In 在不同中段变化很大,但手标本上的 In 含量变化与 Cu、Sn 在不同中段、手标本上的分布情况一致,随着深度增加,In、Cu、Sn 的含量有逐渐减少的趋势。

(4) 将箭猪坡矿床中闪锌矿的微量元素组成特征与不同成因矿床中的闪锌矿进行对比,并结合其 Zn/Cd、Cd/Fe、Cd/Mn、Ga/In 值、lnGa-lnIn 关系判别图解和地质特征,我们认为箭猪坡矿床与岩浆热液型矿床相似,推断其成矿过程与岩浆热液有关。

参考文献 (References):

Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791

Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type-A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76: 52-78

Gottesmann W, Kampe A. 2007. Zn/Cd ratios in calc-silicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Geochemistry*, 67(4): 323-328

Ishihara S, Hoshino K, Murakami H, Endo Y. 2006. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits. *Resource Geology*, 56(3): 347-364

Kajiwaraya Y, Krouse H R. 1971. Sulfur isotope partitioning in metallic sulfide systems. *Canadian journal of Earth Sciences*, 8(11): 1397-1408

Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551-578

Rye R O, Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. *Economic Geology*, 69(6): 826-842

Wen H J, Zhu C W, Zhang Y X, Cloquet C, Fan H F, Fu S H. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6: 25273, doi: 10.1038/srep25273

Ye L, Cook N J, Ciobanu L C, Liu Y P, Zhang Q, Liu T G, Gao W, Yang Y L, 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

Zhang J, Huang W T, Liang H Y, Wu J, Chen X L. 2018. Genesis of the Jianzhupo Sb-Pb-Zn-Ag deposit and formation of an ore shoot in the Wuxu ore field, Guangxi, South China. *Ore Geology Reviews*, 102: 654-665

Zhang Q. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. *Chinese Journal of Geochemistry*, 6(2): 177-190

Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Fu S H, Fan H F, Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China. *Mineralium Deposita*, 52(5): 675-686

蔡建明,徐新煌,李保华. 1995a. 五圩多金属矿田包裹体地球化学特征研究. *成都理工学院学报*, 22(1): 69-77

蔡建明,徐新煌,刘文周. 1995b. 广西五圩矿田多金属矿床的成矿特征及物质来源. *矿物岩石*, 15(3): 63-68

曹华文,张寿庭,郑碚,刘瑞萍,田浩浩,张旭晃,李军军. 2014. 河南栾川矿集区中鱼库(铅)闪锌矿床微量元素地球化学特征. *矿物岩石*, 34(3): 50-59

曾永超,黄书俊,贾国相,陈远荣. 1985. 岩浆热液型和层控型铅锌矿床中某些金属矿物的特征元素及其地质意义. *地质与勘探*, 21(8): 28-33

常江,李益智,赵京,蔡明海,胡家刚,彭振安. 2016. 广西五圩矿田箭猪坡铅锌矿床流体包裹体特征及其地质意义. *矿产与地质*, 30(2): 270-277

陈玲,黄文婷,伍静,张健,梁华英,林书平,邹银桥. 2015. 广西五圩矿田成矿温度变化及找矿方向分析. *地球化学*, 44(6): 546-555

陈毓川,黄民智,徐钰,胡云中,唐绍华,李荫清,孟令库. 1993. 大厂锡矿地质. 北京: 地质出版社, 1-361

格里年科 B A. 1980. 硫同位素地球化学. 赵瑞,译. 北京: 科学出版社

广西壮族自治区第七地质队第一分队. 1982. 广西河池县五圩多金属矿区箭猪坡矿床详细普查地质报告. 地质报告, 1-105

韩照信. 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征. *西安工程学院学报*, 16(1): 12-17

雷浩. 2014. 青海虎头崖铅锌矿床中闪锌矿标型性研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 1-75

冷成彪,齐有强. 2017. 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICPMS 微量元素地球

- 化学对江西冷水坑银铅锌矿田的成因制约. 地质学报, 91(10): 2256-2272
- 李迪恩, 彭明生. 1989. 闪锌矿的标型特征、形成条件与电子结构. 矿床地质, 8(3): 75-82
- 李厚民, 王登红, 张长青, 陈毓川, 李立兴. 2009. 陕西几类重要铅锌矿床的矿物微量元素和稀土元素特征. 矿床地质, 28(4): 434-448
- 李徽. 1986. 闪锌矿中杂质元素的特征及地质意义. 地质与勘探, 22(10): 42-46
- 梁婷, 王登红, 侯可军, 李华芹, 黄惠明, 蔡明海, 王东明. 2011. 广西大厂笼箱盖复式岩体的 LA-MC-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. 岩石学报, 27(6): 1624-1636
- 刘登. 2003. 东坡矿田铅锌矿床成因与成矿规律研究. 硕士学位论文. 长沙: 中南大学, 1-88
- 刘锦康, 邓明国, 李余华, 刘阳. 2019. 滇西勐兴铅锌矿床闪锌矿 ICP-MS 微量元素特征及其地质意义. 矿物岩石地球化学通报, <https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802>. 2019. 38. 120
- 刘伟, 安玉伟, 胡乔帆, 周守余, 李莉, 陶明荣. 2015. 广西河池五圩箭猪坡铅锌矿多阶段成矿特征分析. 矿产与地质, 29(2): 215-220
- 刘伟, 胡乔帆, 徐文杰, 陶明荣. 2013. 广西河池五圩矿田箭猪坡铅锌矿控矿构造特征分析. 地质调查与研究, 36(4): 289-294
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社
- 马慧宇, 胡云沪, 卢征宇, 刘昕光. 2016. 广西五圩锌矿床成因规律研究. 华北国土资源, (3): 56-57
- 毛光周, 王向军, 邓冰红, 曹明平, 刘晓通, 安鹏瑞. 2016. 金属矿床成矿物质来源的几种常用同位素地球化学研究. 山东科技大学学报(自然科学版), 35(1): 19-29
- 皮桥辉, 胡瑞忠, 王登红, 缪秉魁, 覃小峰, 陈宏毅. 2015. 广西大厂锡多金属矿田西矿带稀散元素钨的富集规律研究——来自矿石结构和闪锌矿地球化学的证据. 矿床地质, 34(2): 379-396
- 任鹏, 梁婷, 刘扩龙, 牛亮, 鲁麟, 张文璟. 2014. 秦岭凤太矿集区喷流沉积型铅锌矿床 S、Pb 同位素地球化学特征. 西北地质, 47(1): 137-149
- 陕亮, 郑有业, 许荣科, 曹亮, 张雨莲, 连永牢, 李闰华. 2009. 硫同位素示踪与热液成矿作用研究. 地质与资源, 18(3): 197-203
- 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 付绍洪, 李发源, 章明, 李云红, 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
- 孙德梅, 刘心铸, 彭聪, 曾青石, 刘宜春, 齐家喆, 李燕. 1994. 应用重磁资料研究广西芒场-大厂成矿带的地质构造及隐伏岩体预测. 见: 中国地质科学院矿床地质研究所文集. 北京: 中国地质学会, 120-138
- 覃艳引, 曾南石, 郝森. 2012. 广西五圩箭猪坡 Pb-Zn-Sb(Ag) 多金属矿床矿物共生组合及其演化特征. 矿物学报, (S1): 45-46
- 田浩浩, 张寿庭, 曹华文, 韩江伟, 吕鹏瑞, 张云辉. 2015. 豫西赤土店铅锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 34(2): 334-342
- 童潜明. 1984. 湘南铅锌矿床成因类型划分的单矿物微量元素地球化学标志. 岩石矿物及测试, 3(4): 322-330
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 1-430
- 万庆, 杨立功, 黄光琼, 马慧宇, 徐熙, 张家兴. 2016. 广西五圩箭猪坡铅锌矿床“西脉东层”找矿潜力分析. 矿产与地质, 30(2): 175-180
- 王东明. 2012. 广西丹池成矿带锡矿成矿特征及成因探讨. 硕士学位论文. 西安: 长安大学, 1-107
- 王磊, 韩润生, 张艳, 王加昇. 2016. 云南会泽铅锌矿田硫同位素研究. 矿物岩石地球化学通报, 35(6): 1248-1257
- 王威. 2005. 湖南郴州芙蓉锡矿田中闪锌矿和绿泥石的成因矿物学研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-56
- 王志华, 侯岚, 高永伟, 张振亮, 蒋宗胜, 张作衡. 2018. 西天山智博铁矿床黄铁矿成分特征及硫同位素研究. 矿床地质, 37(6): 1319-1336
- 肖禹. 2016. 西藏扎西康铅锌多金属矿床闪锌矿标型特征研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1-62
- 肖振宙. 2018. 广西河池五圩矿田箭猪坡铅锌矿地质特征与成矿规律. 矿产与地质, 32(5): 810-815
- 谢文安. 1982. 湖南层控与岩浆型铅锌矿床中闪锌矿的标型特征及其地质意义. 地质地球化学, (2): 55-58
- 姚希柱. 2019. 青海锡铁山铅锌矿床的矿床成因类型研究: LA-ICP-MS 微量元素及硫同位素证据. 硕士学位论文. 南京: 南京大学, 1-81
- 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
- 尹观, 倪师军. 2009. 同位素地球化学. 北京: 地质出版社
- 玉启红. 2004. 广西五圩多金属矿床外围找矿方法探讨. 南方国土资源, (12): 19-20
- 张宏飞, 高山. 2012. 地球化学. 北京: 地质出版社
- 张健, 黄文婷, 伍静, 梁华英, 陈玲. 2018. 广西五圩矿田箭猪坡铅锌多金属矿床成矿流体特征及特富矿体形成分析. 地球化学, 47(3): 257-267
- 张乾. 1987. 利用方铅矿、闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型. 地质地球化学, (9): 64-66
- 张政, 唐菊兴, 林彬, 郑文宝, 林鑫, 唐晓倩, 高一鸣, 王艺云, 杨欢欢, 黄建. 2016. 藏南扎西康矿床闪锌矿微量元素地球化学特征及地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 35(6): 1203-1216, 1289
- 章程. 2000. 广西河池五圩矿田构造应力场划分及力源探讨. 广西地质, 13(2): 7-10
- 赵海, 苏文超, 沈能平, 谢鹏, 蔡佳丽, 甘文志. 2018. 广西大厂矿田高锡锡多金属矿床流体包裹体研究. 岩石学报, 34(12): 3553-3566
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社

(本文责任编辑: 刘莹; 英文审校: 张兴春)