



滇东北麻栗坪铅锌矿床石英原位微量元素特征及其地质意义

罗开^{1,2}, 岳正鹏^{1,2}, 张宵^{1,2}, 李丽清^{1,2}, 周家喜^{1,2**}, 黄智龙³, 张伟^{1,2}

(1. 云南大学地球科学学院, 云南昆明 650500; 2. 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 云南昆明 650500;

3. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550081)

摘要:麻栗坪大型铅锌矿床(~6.0 Mt @13.4% Pb+Zn)赋存于下寒武统梅树村组硅质白云岩中,是滇东北铅锌成矿带的代表性矿床之一。石英是麻栗坪矿床主要的脉石矿物,其形成贯穿整个成矿期。详细的矿物学研究表明,麻栗坪矿床发育3期石英。I期石英呈细粒半自形,与细粒黄铁矿、闪锌矿共生,II期石英呈中-粗粒半自形,与粗粒闪锌矿、方铅矿共生,III期石英较纯。总体上,I期至III期石英的阴极发光(Cathodoluminescence, CL)强度先增大后减小,与Al、Ge、Li、Na、K含量呈协同变化趋势,暗示微量元素对CL强度的控制作用。元素含量相关性研究显示,微量元素主要以单原子替代($\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$)和补偿替代($\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$)方式进入石英晶格。麻栗坪矿床石英中Ti含量极低,而Al含量变化范围较大,与岩浆热液矿床显著不同,显示其具有低温热液矿床的特点。I期至III期石英中Al含量呈先升高后降低的总体趋势,反映Al溶解度先增大后减小,暗示矿化形成于流体酸碱度(pH)先减小后增大的过程。因此,石英原位微量元素组成有助于认识热液矿床成因和成矿流体演化过程。

关键词:石英微量元素;麻栗坪铅锌矿床;成矿过程;滇东北

中图分类号:P618.4 **文献标志码:**A **文章编号:**0258-7971(2023)02-0390-09

滇东北是中国西南地区重要的铅锌及伴生稀散元素产地,已探明一系列的大型-超大型富稀散元素铅锌矿床^[1]。区内铅锌矿床具有明显的层控特征,赋矿围岩包括震旦系至二叠系各时代地层^[2]。其中,上震旦统一下寒武统是区内最重要的铅锌赋矿层位之一,岩性以硅质粗晶白云岩为主,与上覆寒武系筇竹寺组黑色页岩呈整合接触。与典型密西西比河谷型(The Mississippi valley-type, MVT)矿床主要发育碳酸盐脉石矿物不同^[3],区内上震旦统一下寒武统地层中的铅锌矿床往往发育大量热液石英^[4]。以往研究主要集中在矿石硫化物和碳酸盐矿物上,对石英的研究鲜有报道。

麻栗坪大型铅锌矿床(~6.0Mt @13.4% Pb+Zn)赋存于下寒武统梅树村组硅质白云岩中。虽然前人针对该矿床进行了矿床地质、矿物学、微量元素及

同位素地球化学研究,对成矿物质来源和伴生稀散元素富集有了初步认识^[5-6],但缺少对成矿流体性质演化过程和矿床成因的深入理解。石英是麻栗坪铅锌矿床最重要的脉石矿物,其形成贯穿整个成矿过程,蕴含了完整的成矿信息。石英的阴极发光(Cathodoluminescence, CL)可以区分石英的世代关系,揭示的环带结构并指示成分变化。石英的微量元素及其比值,可以示踪热液流体来源和流体物理化学条件变化,记录成矿流体性质演化的直接信息^[7-9]。

在详细的矿床学研究基础上,本文运用CL和激光剥蚀耦合等离子体质谱(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, LA-ICPMS)对麻栗坪矿床热液石英开展精细的矿物学和微量元素组成分析,以期查明石英中微量元素的

收稿日期:2022-11-29; 接受日期:2022-12-28; 网络出版日期:2023-01-06

基金项目:国家自然科学基金(92162218, 41872095); 云南省科技厅重点项目(2019FY003029)。

作者简介:罗开(1993-),男,四川人,副教授,主要研究铅锌矿床及相关元素成矿作用。E-mail: luokai@ynu.edu.cn。

** 通信作者:周家喜(1982-),男,安徽人,研究员,主要研究关键矿产成矿理论与找矿预测。E-mail: zhoujiayi@ynu.edu.cn。

赋存形式,揭示微量元素含量的变化规律及其影响因素,探讨成矿流体演化过程及矿床成因.

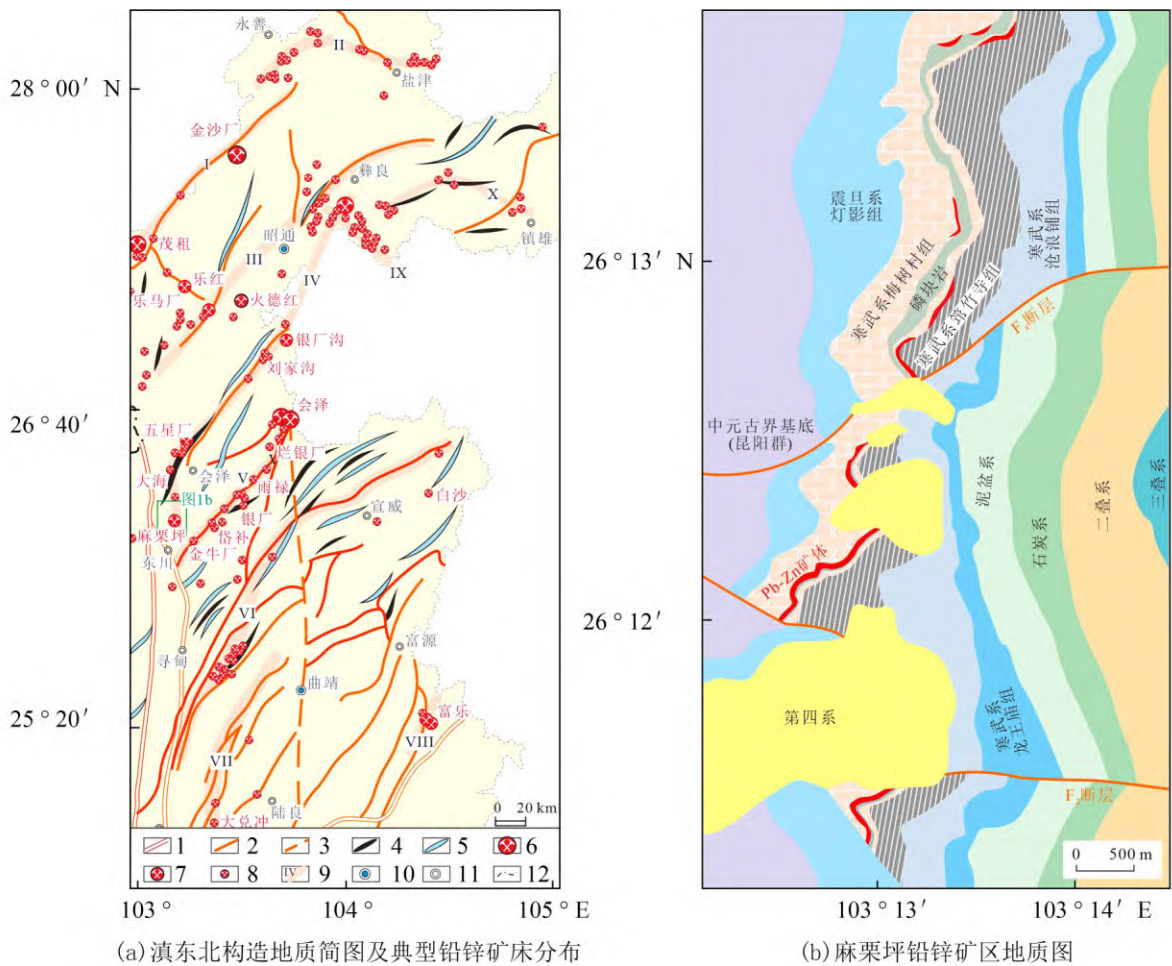
1 区域地质

滇东北铅锌成矿带位于扬子地块西南缘,为川滇黔接壤铅锌矿集区的重要组成部分[10].成矿带内铅锌矿床、矿点集中成带分布,是中国最重要的铅锌产地之一[11].滇东北地区地层从中元古界至第四系均有出露,具有明显的“基底+盖层”的“双层结构”.基底包括结晶基底和褶皱基底[12].结晶基底以康定杂岩为主,为一套片麻状岩石组合,主要由斜长角闪岩、片麻岩、变粒岩和少量麻粒岩组成.褶皱基底主要为一套弱变质的复理石和枕状熔岩组合.盖层发育自震旦系至第四系,震旦系—二

叠系地层岩性以碳酸盐岩为主,三叠系—第四系则以碎屑岩为主[13].

滇东北地区铅锌矿床赋存于震旦系—二叠系碳酸盐岩中[14],其中产于上震旦统一寒武统碳酸盐岩中的铅锌矿床以乐红、金沙厂、茂租和麻栗坪为代表;产于奥陶系碳酸盐岩中的铅锌矿床以龙头山等地为代表;产于上泥盆统一石炭统的铅锌矿床以毛坪等地为代表;产于二叠系碳酸盐岩中的铅锌矿床则以富乐等地为代表[13-14].

区内主导构造为 NE 向和 NS 向. NS 向构造从西至东可分为小江断裂,曲靖—昭通断裂,NE 向的褶皱—断裂带基本控制了矿床(点)的分布. NE 向成矿带从北向南平行展布 [图 1(a)].麻栗坪矿床则属于五星厂—毛坪(长发碛)成矿带,位于 NE 向五



地图的底图审图号: JS (2016) 01-160. 1—深大断裂. 2—断裂. 3—隐伏断裂. 4—背斜. 5—向斜. 6—大型—超大型矿床. 7—中型矿床. 8—小型矿床. 9—成矿带及编号. 10—市. 11—县. I—茂租—金沙厂矿带; II—永善—盐津矿带; III—白牛厂—放马坝矿带; IV—五星厂—毛坪矿带; V—矿山厂—金牛厂矿带; VI—乌龙潭—银厂矿化带; VII—牛首山矿带; VIII—富乐厂—贵州普安矿带; IX—龙街—贵州威宁矿带; X—银厂沟—银厂坝矿带.

图 1 滇东北区域构造地质和麻栗坪矿区地质简图

Fig. 1 The geological maps of regional tectonics of Northeast Yunnan and mining district of the Maliping deposit

星背斜东翼,与五星背斜西翼的同层位的五星厂铅锌矿等大致对称分布。

2 矿床地质

麻栗坪铅锌矿区主要出露中元古界昆阳群黑山头组,震旦系灯影组,寒武系(包括渔户村组、箐竹寺组、龙王庙组、沧浪铺组)及第四系等地层[图 1(b)]. 矿区内以近 NS 走向、倾向 E 的单斜构造为特征,主要发育 NW 向和 NS 向断裂. 按构造与地层关系,矿区内断层可分为两类:层间断裂和次级裂隙. 层间断裂走向近 NE,主要见于硅质白云岩、硅质岩与碳泥质白云岩夹碳质泥岩的岩性界面,或者硅质白云岩、硅质岩内部,多为层间滑动破碎带,走向延伸长,宽度数厘米至数米,错距小,控制了各段的矿体规模,为矿区主要控矿断层. 次级裂隙走向以 NE 为主,局部可见脉状、团斑状、浸染状闪锌矿及方铅矿化,为矿区内次要容矿断裂.

铅锌矿体的分布严格受地层、岩性和构造等地质因素耦合控制,主要位于层间滑动破碎带或断层破碎带,以似层状、透镜状产出[图 2(a)]. 矿体主要赋存于下寒武系统梅树村组硅质粗晶白云岩的顶部,可分为 2 个含矿层. 上含矿层位于梅树村组第 4 段的灰色中厚层硅质白云岩顶部,下含矿层位于梅树村组第 2 段顶部灰黑色白云质硅质岩及灰色中至厚层硅质细晶白云岩中. 矿体赋存于上、下含矿层的顶部及旁侧羽状裂隙中,顺层产出,少量呈脉状穿层产出,局部可穿层至梅树村组第 3 段的深灰色薄层状含磷碳泥质白云岩中[图 2(b)].

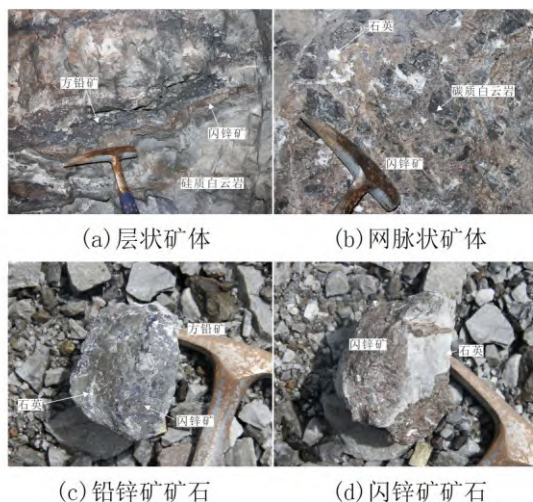


图 2 麻栗坪矿床坑道及矿石手标本照片

Fig. 2 Field photo and hand specimen of ore specimens from the Maliping deposit

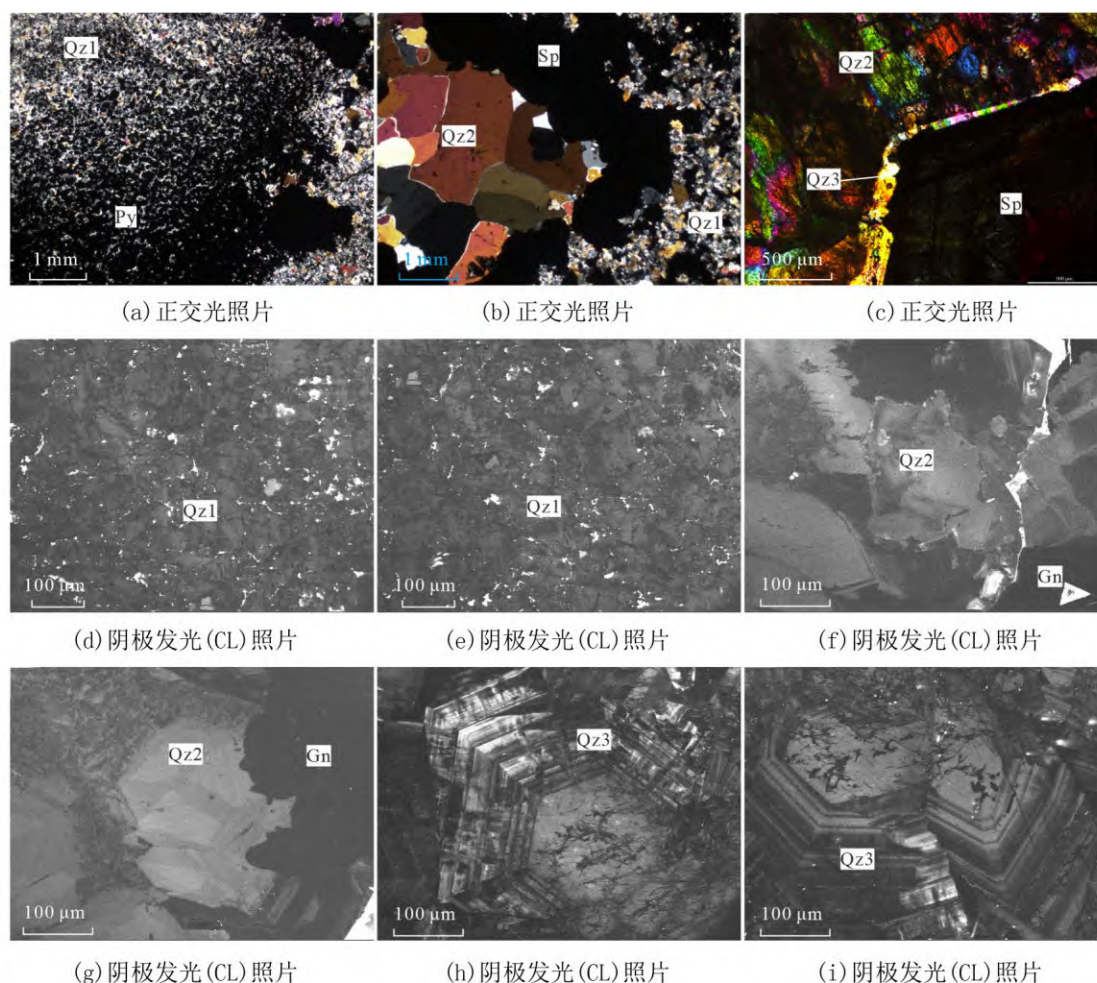
矿石矿物组成相对简单,金属矿物主要包括闪锌矿、方铅矿和黄铁矿,脉石矿物以石英为主[图 2(c), (d)]. 矿石发育粒状结构、胶结粒状结构、镶嵌结构、斑状结构等,以及浸染状、块状、脉状、角砾状构造. 据野外及镜下手标本、光薄片观察,按成矿时期共划分 3 期石英. I 期细粒石英(Qz1)、闪锌矿和黄铁矿($<0.2\text{ mm}$),呈浸染状分布于硅质白云岩中,一部分破碎形成角砾,被后期粗粒硫化物胶结/包裹[图 3(a)]. II 期石英(Qz2)呈半自形—自形粒状结构,与黄铁矿和方铅矿共生. II 期石英和方铅矿往往包裹或呈脉状穿切 I 期硫化物[图 3(b)]. III 期以较纯的石英(Qz3)为主,其次为方解石,石英往往呈脉状穿切早期闪锌矿矿石[图 3(c)].

3 分析方法

样品采自麻栗坪矿床主矿体 780~1400 m 中段,选取 12 件进行详细的矿物(相)学研究,其中筛选出代表性样品开展微量元素分析测试工作. 石英阴极发光分析在装备有 Mono CL4 型阴极发光仪的 JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜上进行. 激光片表面喷碳后,在 10 kV 的加速电压和 10 nA/mm 的束流密度下获取 CL 图像. 石英微量元素原位分析在装备有 Geo Las Pro 193 nm Ar F 准分子激光器的安捷伦 7900 型 ICP-MS 上进行^[15]. 剥蚀束斑采用 44 μm ,激光剥蚀频率为 10 Hz,能量密度为 10 J/cm². 采用 NIST RAM610 作为分析外标,每 15 个测点分析 1 组标样. 元素含量计算采用多外标、无内标法(总量归一化法),选择 Si 作为归一化元素消除激光剥蚀量变化对灵敏度漂移的影响. 测试元素包括 Li、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ti、Cr、Ge. 数据处理采用 ICPMSData Cal 软件完成.

4 结果

4.1 石英的阴极发光特征 阴极发光图像显示,麻栗坪矿床从早期到晚期,石英生长环带愈加发育,CL 强度由浅变深,再变浅. I 期半自形细粒石英的 CL 强度相对较弱,呈黑色—深灰色,被后期粗粒硫化物所包裹[图 3(d), (e)]. 与铅锌成矿密切相关的 II 期石英 CL 强度最高,以亮白色为主,发育中心向外的扇形环带,具有明显的核边结构,核部颜色为亮灰色,边部颜色较深[图 3(f), (g)]. III 期石英 CL 呈亮白色—黑色,发育规则的振荡环带,沿灰色的石英内核向外生长. 石英晶体内核发育网脉



Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Qz—石英。

图 3 麻栗坪矿床不同期次石英光学镜下和阴极发光照片

Fig. 3 Photomicrographs under the microscope and CL of quartz of different generations from the Maliping deposit.

状愈合裂隙 [图 3(h), (i)].

4.2 石英的微量元素组成 本次选取麻栗坪矿床 3 期石英开展 LA-ICP-MS 原位微量元素含量测试, 测点共 45 个. 获得的石英微量元素组成列于表 S1 (具体数据见支撑信息附录). 总体含量较高的元素 ($>0.1 \times 10^{-6}$) 包括 Li、Na、Mg、Al、P、K、Ti、Cr、Ge. 含量变化范围最大的元素是 Al, 从早期到晚期呈现先增加后降低的趋势. I 期石英中的 $w(\text{Al})$ 为 $1.45 \times 10^{-6} \sim 9.51 \times 10^{-6}$, 均值为 5.04×10^{-6} ; II 期石英 $w(\text{Al})$ 最高, 为 $3.45 \times 10^{-6} \sim 4313 \times 10^{-6}$, 均值为 1307×10^{-6} ; III 期石英 $w(\text{Al})$ 仅 $17.1 \times 10^{-6} \sim 388 \times 10^{-6}$, 均值为 171×10^{-6} . 不同期次石英的 Ti 含量比较相似, 绝大多数低于 1.0×10^{-6} . I 期石英中的 Li、Na、Mg、K、Ge 含量基本低于检测限. II 期石英中的 $w(\text{Li})$ 为 $1.38 \times 10^{-6} \sim 74.2 \times 10^{-6}$, 均值为 27.3×10^{-6} ; $w(\text{Na})$ 为 $2.17 \times 10^{-6} \sim 432 \times 10^{-6}$, 均值为 84.8×10^{-6} ;

$w(\text{Mg})$ 为 $0.11 \times 10^{-6} \sim 29.4 \times 10^{-6}$, 均值为 5.15×10^{-6} , $w(\text{K})$ 为 $3.86 \times 10^{-6} \sim 330 \times 10^{-6}$, 均值为 89.3×10^{-6} ; $w(\text{Ge})$ 为 $1.18 \times 10^{-6} \sim 14.2 \times 10^{-6}$, 均值为 5.47×10^{-6} , 明显高于 III 期石英 [$w(\text{Li})=0.49 \times 10^{-6} \sim 10.9 \times 10^{-6}$, 均值为 3.60×10^{-6} ; $w(\text{Na})=25.7 \times 10^{-6} \sim 64.0 \times 10^{-6}$, 均值为 47.8×10^{-6} ; $w(\text{Mg})=0.21 \times 10^{-6} \sim 8.60 \times 10^{-6}$, 均值为 3.32×10^{-6} ; $w(\text{K})=2.68 \times 10^{-6} \sim 35.7 \times 10^{-6}$, 均值为 20.4×10^{-6} ; $w(\text{Ge})=1.80 \times 10^{-6} \sim 2.95 \times 10^{-6}$, 均值为 2.43×10^{-6}]. 不同期次石英的 P 含量较为稳定, I 至 III 期分别为 77.0×10^{-6} 、 75.9×10^{-6} 和 79.5×10^{-6} .

5 讨论

5.1 石英中微量元素的替代方式 微量元素在石英中主要有两种赋存形式: 包裹体和类质同象. 本次数据处理过程中剔除了 LA-ICPMS 时间分辨信号谱图上的异常峰(可能为包体), 仅选取平滑的信

号段进行计算,所以,获得的微量元素含量能够代表石英晶格中的含量.微量元素类质同象进入石英晶格的方式主要有3种:单原子替代、原子团替代和补偿电价替代.单原子替代是指一个 Si^{4+} 被一个相似电子结构的四价阳离子替代,如 Ge^{4+} 和 Ti^{4+} [16].原子团替代是指在 Si-O 四面体结构中一个 Si^{4+} 被一个三价 Al^{3+} 离子替代,而相邻的一个 Si^{4+} 被一个五价的 P^{5+} 离子替代来平衡总电价[17].补偿替代指三价阳离子(Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Ga^{3+} 、 As^{3+} 、 Fe^{3+})替代 Si^{4+} 形成 $[(\text{M}^{3+})\text{O}_4/\text{M}^{+}]^0$ 的结构中心,其中 M^{+} 充当着弱结合补偿电价的作用,一般为碱金属离子 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 等[16].一般而言, Al 、 Ti 、 Fe 、 Li 、 Na 和 K 被认为是热液石英中最常见的替代 Si 的微量元素[16].麻栗坪矿床石英中 Ti 、 Fe 等含量明显低于检测限.石英中 P 与 Al 的相关系数较低(图4),反之, Ge 、 Li 、 Na 、 K 含量与 Al 含量的相关性较强.因此,单原子替代($\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$)和补偿替代($\text{Al}^{3+} + \text{Li}^{+}/\text{Na}^{+}/\text{K}^{+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$)是麻栗坪矿床中微量元素进入石英晶格的重要方式.

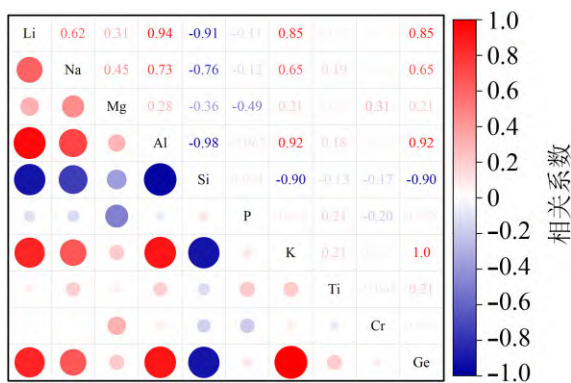


图4 麻栗坪矿床石英微量元素含量(LA-ICP-MS)相关性热图

Fig. 4 Correlation of trace element concentrations of quartz from the Maliping deposit

5.2 石英微量与阴极发光的耦合机制 阴极发光成像能够通过颜色多样性表征晶体生长环带、形貌,定性研究微量元素分布特征和缺陷结构等信息[18].不同期次石英的CL发光强度和结构特征,反映了 Al 、 Ti 、 Li 、 Ge 等元素含量的综合变化[19].由成矿早期至晚期,麻栗坪铅锌矿床石英的CL发光强度先增加后降低,振荡环带的发育程度逐渐升高.如图5所示,麻栗坪矿床石英的微量元素 Al 与 Ge 、 Li 、 Na 、 K 含量在早期 Qz1 中较低,在中期 Qz2 中增加达到最高值,随后在晚期 Qz3 中降低.麻栗坪矿床石英的 Ti 含量较低且含量变化十分稳

定,说明 Ti 不是影响 CL 发光的关键元素, CL 发光强度变化主要由 Al 、 Ge 、 Li 、 Na 、 K 含量变化导致.

5.3 成矿流体演化 热液石英中微量元素的含量变化与石英的沉淀速率、流体物理化学条件,例如温度、压力、 pH 和流体/熔体成分,以及副矿物结晶等因素密切相关[20].对控制微量元素进入石英晶格的因素进行约束,有助于研究石英生长所处环境的基本物理化学条件,并反演成矿流体演化过程[21-22].

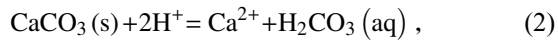
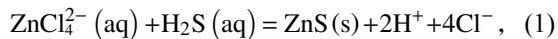
石英晶体的生长速率对微量元素浓度有一定的影响,微量元素浓度增加也会加快晶体生长速率,形成一种正反馈机制[23].研究表明,在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下形成的石英结构中,扩散对微量元素含量变化的影响微乎其微[18].韵律振荡环带/扇形分区可以指示石英快速沉淀的非平衡过程.相比于成矿早期较稳定的 Al 含量,麻栗坪矿床主成矿期至成矿晚期同一石英颗粒不同环带/扇形分区 Al 含量相差2个数量级.同时,主成矿期至成矿晚期热液石英的振荡环带发育程度明显增加,暗示沉淀速率逐渐加快.因此,生长速率可能是影响麻栗坪矿床石英微量变化的因素之一.

温度对石英中的 Ti 和 Ge 含量起着重要控制作用,即温度越高,石英 Ti 含量越高, Ge 含量越低,反之亦然[24].麻栗坪矿床闪锌矿、石英包裹体的均一温度从I期的 $236\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至II期的 $219\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6],而LA-ICPMS结果显示,不同期次石英中的 Ti 含量较为稳定.麻栗坪矿床单颗粒石英不同部位的 Al 含量明显不同,而对应包裹体均一温度无明显变化,说明石英中的 Al 含量分带并非由温度变化引起.因此,温度并非主要的影响因素.此外,前人研究认为 Li 、 K 与温度之间没有明显的相关性,说明温度并不影响 Li 、 K 含量变化.

其他矿物的先结晶会影响石英中的微量元素含量变化,如金红石和榍石的早期结晶会使得后期石英中的 Ti 含量显著降低.然而,麻栗坪矿床未见含 Ti 、 Al 矿物与石英共生,因此这一影响因素也可以排除.

石英中 Al 的溶解度与流体酸碱度或 CO_2 含量密切相关,Rusk等[7]研究发现在恒定温度下, pH 愈低, Al 的溶解度愈高,因此石英中的 Al 含量可以反映环境中 pH 值的变化.由于含 Al 矿物的缺失,麻栗坪矿床热液石英中的 Al 含量可以代表流体中的 Al 含量,受到流体中 Al 的溶解度和 pH 值

的影响^[19]. 从成矿早期到主成矿期, 石英 CL 强度的增加对应 Al 浓度由低到高的变化, 指示矿化形成于流体 pH 值降低的过程. 从主成矿期到成矿晚期, 石英中 Al 含量明显降低, 显示富 Al 到 Al 逐渐消耗的变化过程, 揭示了矿化形成于流体酸碱度增加的过程. 因此, 成矿早期至晚期石英中的 Al 含量总体上呈先升高后降低的趋势(图 5), 暗示含金属流体与还原硫混合的过程中, 硫化物大量沉淀引发的生酸过程和晚期碳酸盐围岩中和过程^[25], 简单化学表达式分别为 (1) 和 (2):



式中: aq 代表液相, s 代表固相. 因此, 硫化物沉淀引发的生酸反应贯穿整个成矿过程, 酸性成矿流体促使下寒武统白云岩围岩不断溶解, 从而进一步为硫化物沉淀提供空间.

综上, 麻栗坪矿床热液石英中的 Al、Li、Na、K、Ge 含量可能受到流体酸碱度和晶体生长过程的综合影响, 不同期次石英的微量元素含量变化记录了流体混合以及铅锌硫化物沉淀引发的生酸过程.

5.4 矿床成因指示 不同地质环境下石英晶格中微量元素的地球化学特征具有明显差异性. 借助 Ti-Al 二元图解等^[26], 可用于指示其成因类型. 滇东北地区铅锌矿床成因一直是国内矿床学研究的热点之一. 滇东北地区铅锌矿床的成矿温度普遍偏高, 一般为 150~250 °C^[6], 最高可达 ~350 °C^[1], 显著高于典型 MVT 矿床的成矿温度(90~150 °C)^[3], 导致矿床成因一直存有争议. 一些学者将较高的成矿温度与峨眉山地幔柱活动联系起来, 柳贺昌和林文达等^[10] 推测峨眉山玄武岩浆喷流、喷气产生的流体, 经矿源层生成深层含矿卤水, 在有利的容矿层中矿化. 另一些学者则认为, 峨眉山玄武岩在成矿过程中提供部分成矿物质和热动力^[1].

麻栗坪矿床热液石英在微量元素组成上与斑岩-矽卡岩型等岩浆热液矿床有显著差异^[26-31]. 与邻区同层位的 3 期石英, 由成矿早期至晚期, 石英 CL 强度先增大后减小. CL 强度与 Al、Ge、Li、Na、K 含量紧密相关. 微量元素主要以单原子替代($\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$)和补偿替代($\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$)方式进入晶格.

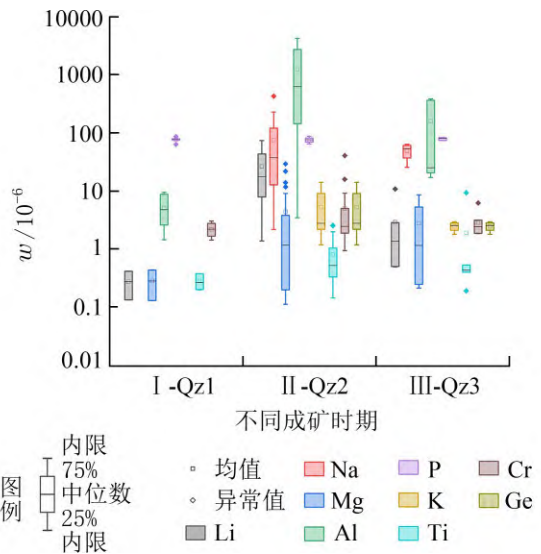


图 5 麻栗坪矿床不同期次石英微量元素组成 (LA-ICPMS) 箱状图
Fig. 5 Box diagrams representing trace elements concentrations (LA-ICPMS) of different generations of quartz from the Maliping deposit

了该矿床成矿物质来源与岩浆作用无关^[6], 本次工作进一步表明该矿床的低温成矿特征.

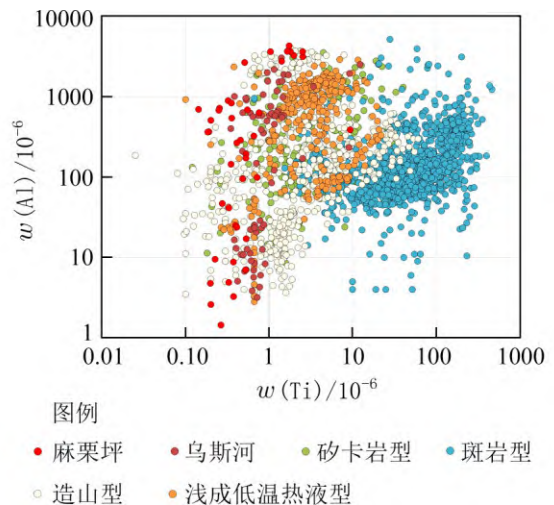


图 6 不同成因类型热液矿床石英 Al-Ti 含量 (LA-ICPMS) 对比图
Fig. 6 Comparison diagram of quartz Al vs. Ti content (LA-ICPMS) in hydrothermal deposits of different genetic types

6 结论

(1) 麻栗坪铅锌矿床主要发育 3 期石英, 由成矿早期至晚期, 石英 CL 强度先增大后减小. CL 强度与 Al、Ge、Li、Na、K 含量紧密相关. 微量元素主要以单原子替代($\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$)和补偿替代($\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$)方式进入晶格.

(2) 石英中的 Al、Li、Na、K、Ge 含量变化受

流体 pH 和生长速率的影响, 指示流体混合及生酸过程。麻栗坪铅锌矿床石英原位微量元素组成指示该矿床属于低温热液矿床, 是多个过程耦合作用的产物。

致谢: 成文过程中与中国科学院地球化学研究所叶霖研究员、贵州大学陈军教授进行了有益的讨论, 匿名审稿专家提出了诸多宝贵的修改意见和建议, 使得本文质量得到提升, 对他们一并致以衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因—兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
Huang Z L, Chen J, Han R S, et al. Geochemistry and ore-formation of the Huize Giant lead-zinc deposit, Yunnan, Province, China: Discussion on the relationship between Emeishan Flood Basalts and lead-zinc mineralization[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004.
- [2] Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, et al. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 154: 280-315. DOI: 10.1016/j.jseaes.2017.12.032.
- [3] Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, et al. Sediment-hosted Pb-Zn deposits: A global perspective[J]. *Economic Geology*, 2005, 100: 561-608. DOI: 10.5382/AV100.18.
- [4] Luo K, Zhou J X, Huang Z L, et al. New insights into the evolution of Mississippi Valley-Type hydrothermal system: A case study of the Wusihe Pb-Zn deposit, South China, using quartz in-situ trace elements and sulfides in situ S-Pb isotopes[J]. *American Mineralogist*, 2020, 105(1): 35-51. DOI: 10.2138/am-2020-7021.
- [5] 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 等. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS 研究[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3477-3492. DOI: 10.18654/1000-0569/2019.11.14.
Hu Y S, Ye L, Huang Z L, et al. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(11): 3477-3492.
- [6] Luo K, Zhou J X, Huang Z L, et al. New insights into the origin of early Cambrian carbonate-hosted Pb-Zn deposits in South China: A case study of the Maliping Pb-Zn deposit[J]. *Gondwana Research*, 2019, 70: 88-103. DOI: 10.1016/j.gr.2018.12.015.
- [7] Rusk B G, Lowers H A, Reed M H. Trace elements in hydrothermal quartz: Relationships to cathodoluminescent textures and insights into vein formation[J]. *Geology*, 2008, 36: 547-550. DOI: 10.1130/G24580A.1.
- [8] 陈小丹, 陈振宇, 程彦博, 等. 热液石英中微量元素特征及应用: 认识与进展[J]. *地质论评*, 2011, 57(5): 707-717. DOI: 10.16509/j.georeview.2011.05.005.
Chen X D, Chen Z Y, Cheng Y B, et al. Distribution and application of trace elements in hydrothermal quartz: Understanding and prospecting[J]. *Geological Review*, 2011, 57(5): 707-717.
- [9] 卞玉冰, 邹少浩, 许德如, 等. 石英的结构和微量元素特征研究进展及其在岩浆-热液矿床中的应用[J/OL]. *大地构造与成矿学*, 2022-09-08. DOI: 10.16539/j.dggzyckx.2022.04.007.
Bian Y B, Zou S H, Xu D R, et al. Research progress on textural and trace element characteristics of quartz and its application in magmatic-hydrothermal deposits [J/OL]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2022-09-08.
- [10] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999.
Liu H C, Lin W D. Study on the Pb-Zn-Ag ore deposits in Northeast Yunnan, China[M]. Kunming: Yunnan University Press, 1999.
- [11] 胡瑞忠. 华南陆块陆内成矿作用[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
Hu R Z. The intracontinental mineralization of South China Block[M]. Beijing: Science Press, 2015.
- [12] Zhou M F, Yan D P, Kennedy A K, et al. SHRIMP U-Pb zircon geochronological and geochemical evidence for Neoproterozoic arc-magmatism along the western margin of the Yangtze Block, South China[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 196(1/2): 51-67. DOI: 10.1016/S0012-821X(01)00595-7.
- [13] Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, et al. Constraints of C-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 53: 77-92. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2013.01.001.
- [14] Zhou J X, Bai J H, Huang Z L, et al. Geology, isotope geochemistry and geochronology of the Jinshachang carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 98: 272-284. DOI: 10.1016/j.jseaes.2014.11.024.
- [15] 蓝廷广, 胡瑞忠, 范宏瑞, 等. 流体包裹体及石英 LA-ICP-MS 分析方法的建立及其在矿床学中的应用[J]. *岩石学报*, 2017, 33(10): 3239-3262.

- Lan T G, Hu R Z, Fan H R, et al. In-situ analysis of major and trace elements in fluid inclusion and quartz: LA-ICP-MS method and applications to ore deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2017, 33(10): 3 239-3 262.
- [16] Götze J, Plötze M, Graupner T, et al. Trace element incorporation into quartz: A combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis, and gas chromatography[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, 68: 3 741-3 759. DOI: 10.1016/j.gca.2004.01.003.
- [17] Larsen R B, Henderson I, Ihlen P M, Jacamon F. Distribution and petrogenetic behaviour of trace elements in granitic pegmatite quartz from South Norway[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2004, 147(5): 615-628. DOI: 10.1007/s00410-004-0580-4.
- [18] Rusk B, Koenig A, Lowers H. Visualizing trace element distribution in quartz using cathodoluminescence, electron microprobe, and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(5/6): 703-708. DOI: 10.2138/am.2011.3701.
- [19] Götze J, Möckel R. Quartz: Deposits, mineralogy and analytics[M]. SpringerLink: Springer Science & Business Media, 2012.
- [20] Jourdan A L, Vennemann T W, Mullis J, et al. Oxygen isotope sector zoning in natural hydrothermal quartz[J]. *Mineralogical Magazine*, 2009, 73(4): 615-632. DOI: 10.1180/minmag.2009.073.4.615.
- [21] Fu S L, Lan Q, Yan J. Trace element chemistry of hydrothermal quartz and its genetic significance: A case study from the Xikuangshan and Woxi giant Sb deposits in southern China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 126: 103732. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2020.103732.
- [22] 赵晓瑜, 钟宏. 罗卜岭斑岩 Cu-Mo 矿床成矿流体演化: 来自石英阴极发光及 LA-ICP-MS 微量元素的制约[J]. *矿物学报*, 2022, 42(5): 579-589.
Zhao X Y, Zhong H. The evolution of ore-forming fluids of the Luoboling porphyry Cu-Mo deposit: Constraints from cathode luminescence images and LA-ICP-MS trace element analyses of quartzes[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2022, 42(5): 579-589.
- [23] Müller A, Lennox P, Trzebski R. Cathodoluminescence and micro-structural evidence for crystallisation and deformation processes of granites in the Eastern Lachlan Fold Belt (SE Australia)[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2002, 143(4): 510-524. DOI: 10.1007/s00410-002-0361-x.
- [24] Wark D A, Watson E B. TitaniQ: A titanium-in-quartz geothermometer[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2006, 152(6): 743-754. DOI: 10.1007/s00410-006-0132-1.
- [25] Hammerli J, Spandler C, Oliver N H, et al. Zn and Pb mobility during metamorphism of sedimentary rocks and potential implications for some base metal deposits[J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(6): 657-664. DOI: 10.1007/s00126-015-0600-5.
- [26] Schrön W, Schmädicke E, Thomas R, et al. Geochemische untersuchungen an pegmatitquarzen[J]. *Zeitschrift Für Geologische Wissenschaften*, 1988, 16(3): 229-244.
- [27] Duan D F, Jiang S Y. In situ major and trace element analysis of amphiboles in quartz monzodiorite porphyry from the Tonglvshan Cu-Fe (Au) deposit, Hubei Province, China: Insights into magma evolution and related mineralization[J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2017, 172(5): 1-17. DOI: 10.1007/s00410-017-1355-z.
- [28] Mao W, Rusk B, Yang F, et al. Physical and chemical evolution of the Dabaoshan porphyry Mo deposit, South China: Insights from fluid inclusions, cathodoluminescence, and trace elements in quartz[J]. *Economic Geology*, 2017, 112(4): 889-918. DOI: 10.2113/econgeo.112.4.889.
- [29] Chen B H, Deng J, Wei H T, et al. Trace element geochemistry in quartz in the Jinqingding gold deposit, Jiaodong Peninsula, China: Implications for the gold precipitation mechanism[J]. *Minerals*, 2019, 9(5): 326-342. DOI: 10.3390/min9050326.
- [30] Zhao X Y, Zheng Y C, Yang Z S, et al. Formation and evolution of multistage ore-forming fluids in the Miocene Bangpu porphyry-skarn deposit, Southern Tibet: Insights from LA-ICP-MS trace elements of quartz and fluid inclusions[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2020, 204: 104556. DOI: 10.1016/j.jseas.2020.104556.
- [31] Wang Y, Qiu K F, Müller A, et al. Machine learning prediction of quartz forming-environments[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2021, 126: e2021JB021925. DOI: 10.1029/2021JB021925.

Characteristics of in-situ trace elements in quartz and their geological implications for the Maliping Pb-Zn deposit, Northeast Yunnan Province, SW China

LUO Kai^{1,2}, YUE Zheng-peng^{1,2}, ZHANG Xiao^{1,2}, LI Li-qing^{1,2},
ZHOU Jia-xi^{1,2**}, HUANG Zhi-long³, ZHANG Wei^{1,2}

(1. School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China;

2. Key Laboratory of Critical Minerals Metallogeny in Universities of
Yunnan Province, Kunming 650500, Yunnan, China;

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

Abstract: The Maliping large-scale Pb-Zn deposit (~6.0Mt @13.4% Pb+Zn) is hosted in siliceous dolomite of the Lower Cambrian Meishucun Formation, which is one of the representative deposits of the Pb-Zn metallogenic district in Northeast Yunnan Province, China. Quartz is the major gangue mineral of the Maliping deposit, and its formation has lasted throughout the whole age of the mineral formation. Detailed mineral researches demonstrate that quartz of three stages was found in Maliping. Stage I quartz is fine-grained and subhedral, associated with fine-grained pyrite and sphalerite; stage II quartz is medium-coarse-grained and subhedral, associated with coarse-grained sphalerite and galena; and stage III quartz is relatively pure. In general, the variation of quartz cathodoluminescence intensities from early to late stages of the Maliping deposit is closely related to the variation trends of Al, Ge, Li, Na and K contents, which implies the controlling effects of the trace elements over quartz cathodoluminescence intensities. The correlation among the elements suggests that trace elements in quartz enter the lattice mainly as single-atom substitution ($\text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$) and compensatory substitution ($\text{Al}^{3+} + \text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+ \rightarrow \text{Si}^{4+}$). In addition, the large amount of Al and extremely small amount of Ti in the quartz from the Maliping deposit are characteristic of low-temperature hydrothermal deposits, which differs from those of the magmatic-related hydrothermal deposits. The variation of Al concentration in quartz has a general trend of increase from Stages I to II and decrease from Stages II to III, which reflects that the solubility of Al increases first and decreases afterwards, and which also implies that the mineralization is formed during the processes with fluid pH decreasing first and increasing later. Hence, the in-situ trace element composition of quartz is helpful to understand the genesis of hydrothermal deposits and the evolution of ore-forming fluids.

Key words: quartz trace element; Maliping Pb-Zn deposit; ore-forming process; northeastern Yunnan Province