

黔西北地区铅锌矿床成因类型

——来自硫化物中微量元素证据

叶太平¹, 叶霖², 许英奎³, 杨国彬¹, 谭靖¹

(1. 贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018; 2. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 3. 中国科学院地球化学研究所 月球与行星科学研究中心, 贵州 贵阳 550081)

摘要:黔西北地区铅锌矿床是川-滇-黔铅锌矿集区和西南大面积低温成矿域的重要组成部分, 区内铅锌矿床主要产于水城-紫云-南丹深大断裂带中及其附近。采用电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体原子发射光谱、原子荧光光谱等方法对该区铅锌矿床中闪锌矿、方铅矿和黄铁矿开展了相关微量元素研究。代表性铅锌矿床(五指山、亮岩、猫榨厂、五里坪和板板桥)中硫化物单矿物微量元素含量研究表明, 该类矿床中闪锌矿相对富集 Ge、Cd、Ga 等微量元素, 黄铁矿相对富集 Mn 和 As, 方铅矿相对富集 Sb。这些微量元素的主要赋存形式为类质同象。总体上, 黔西北地区铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征与川滇地区的铅锌矿床(如云南会泽、四川天宝山等)和典型密西西比河谷(MVT)型矿床(如牛角塘等)非常相似, 而与喷流沉积型、夕卡岩型及岩浆热液型铅锌矿床差异明显, 结合这些矿床产出地质特征, 认为黔西北地区铅锌矿床应属于MVT型矿床。

关键词:硫化物; 微量元素; 成因指示意义; MVT 铅锌矿; 黔西北

中图分类号: P611.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3504(2023)06-0608-13

叶太平, 叶霖, 许英奎, 等. 2023. 黔西北地区铅锌矿床成因类型——来自硫化物中微量元素证据[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 46(6): 608-620.

Ye Taiping, Ye Lin, Xu Yingkui, et al., 2023. Genetic types of lead-zinc deposits in northwestern Guizhou: Evidence from the trace elements of sulfides[J]. Journal of East China University of Technology (Natural Science), 46(6): 608-620.

黔西北铅锌成矿区内铅锌矿床(点)众多, 具多层位控矿的特点, 赋矿层位从震旦系一直延续到二叠系, 其容矿岩性以碳酸盐岩为主。区内诸多矿床不同程度富集多种微量元素, 前人对这些矿床中微量元素富集规律做了大量研究(涂光炽等, 2002; 李珍立等, 2016, 2019; 罗开等, 2021), 并对该区铅锌矿床的矿石类型、矿物组成、成矿物质来源、地质背景等方面进行了大量的分析(廖文, 1984; 金中国等, 2007; 胡晓燕等, 2013; 胡瑞忠等, 2015), 取得诸多重要成果和认识。但关于该区矿床成因类型认识依然存在较大分歧, 包括岩浆-热液(谢家荣,

1963)、沉积改造(廖文, 1984; 陈士杰, 1986)、密西西比河谷(MVT)型(涂光炽, 2002; 张长青等, 2005, 2009; Zhou et al., 2013, 2014)等多种不同的矿床成因观点, 制约了该区铅锌成矿理论的发展和地质勘探的深入。闪锌矿等硫化物作为铅锌矿床中最主要矿石矿物, 常含有多种微量元素(如 Mn、Cd、Ge、In、Ga、Se 和 Te 等), 并蕴含丰富的成因信息, 因此长期被用于划分矿床成因类型(Ishihara et al., 2007; Wang et al., 2010; Ye et al., 2011)。笔者通过对黔西北地区代表性铅锌矿床(包括板板桥、猫榨厂、五里坪、五指山和亮岩)中矿物组合特征及硫化物单矿物微量元素含量分析, 研究了矿床中硫化物微量元素分布规律、矿床成因、成矿温度、微量元素利用价值等, 并与典型矿床对比, 为甄别已有矿床成因观点提供地球化学依据。

1 研究区地质特征及矿床铅锌矿矿化特征

黔西北铅锌成矿区位于川-滇-黔铅锌矿集区东部, 是西南大面积低温成矿域的重要组成部分

收稿日期: 2023-12-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(42173025, 42073020); 中国地质调查局“典型沉积岩结构构造图册编制”(DD20221645); 贵州省地质矿产开发局地质科学研究项目(黔地矿科合[2015]07号)

作者简介: 叶太平(1986—), 男, 高级工程师, 主要从事矿物学、岩石学、矿床学、地球化学研究工作。E-mail: 362090935@qq.com

通信作者: 叶霖(1970—), 男, 博士, 研究员, 主要从事矿床学、地球化学研究工作。E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

(Hu et al., 2012; 黄智龙等, 2011; 胡瑞忠等, 2015)。区内铅锌矿床(点)主要位于水城-紫云-南

丹深大断裂带中及其附近,矿体多受层间滑脱断裂或低角度断裂控制(张德明等,2014;表 1,图 1)。

表 1 研究区矿床的基本特征

Table 1 Basic characteristics of mineral deposits in the study area

矿床名称	产出地层	岩石组合	矿石矿物组合
板板桥	黄龙-马平组	白云质灰岩、粗晶白云岩	闪锌矿、黄铁矿、方铅矿
猫榨厂	黄龙组、摆佐组	灰岩,局部含燧石结核、细-粗晶白云岩	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿
五里坪	上司组、摆佐组	白云岩、黏土岩夹泥质白云岩	钼铅矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿,次为菱锌矿、水锌矿、白铅矿、黄铜矿、褐铁矿
五指山	清虚洞组、灯影组	碳酸盐岩和细碎屑岩	闪锌矿、黄铁矿、少量方铅矿
亮岩	旧司组、上司组、上-中泥盆统	泥质灰岩、灰岩、白云岩及炭质页岩	方铅矿、闪锌矿、水锌矿、白铅矿、纤锌矿、褐铁矿、黄铁矿

研究区赋矿层位从老到新主要包括 13 个含矿层,其中石炭系为主要赋矿层位,岩石类型为碳酸盐岩。铅锌矿化程度随岩石白云石化程度加深而增加,矿化时代空间上由北西向南东向逐渐变新趋势(董家龙,2008)。白云石多交代灰岩中的某些层或细层,形成白云岩与灰岩互层,交代成因的粗晶白云岩孔隙度大,因此 Pb、Zn 多富集于灰质层与白云质层界面之间的白云质层一侧。泥灰岩、页岩较为致密,使其成为成矿流体迁移的地球化学屏障和隔挡层,利于成矿物质的沉淀聚集。总体而言,该区空间上自上而下迭置的碳酸盐相-泥质岩相为 Pb、Zn 的迁移、富集、储存提供有利的条件,表现出铅锌矿的形成受地层岩性控制的特点。

板板桥铅锌矿床(图 2a)位于板板桥背斜西翼与北西向构造的复合部位,矿区出露地层主要为上石炭统黄龙组、下二叠统梁山组。赋矿地层为黄龙-马平组(周家喜等,2013)。矿石矿物主要为闪锌矿、黄铁矿、方铅矿,脉石矿物主要为白云石。

猫榨厂铅锌矿床(图 2b)位于江子山-猫猫厂、榨子厂北西向褶断带南东段与猫猫厂-耗子洞褶断带的交切复合部位。矿区出露地层主要为上石炭统黄龙组,下石炭统摆佐组、上司组、旧司组。赋矿地层包括第四系(铅锌砂矿),黄龙组、摆佐组(硫化矿)(董家龙,2005)。矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿,脉石矿物以白云石为主,次为方解石、重晶石、石英及少量萤石。

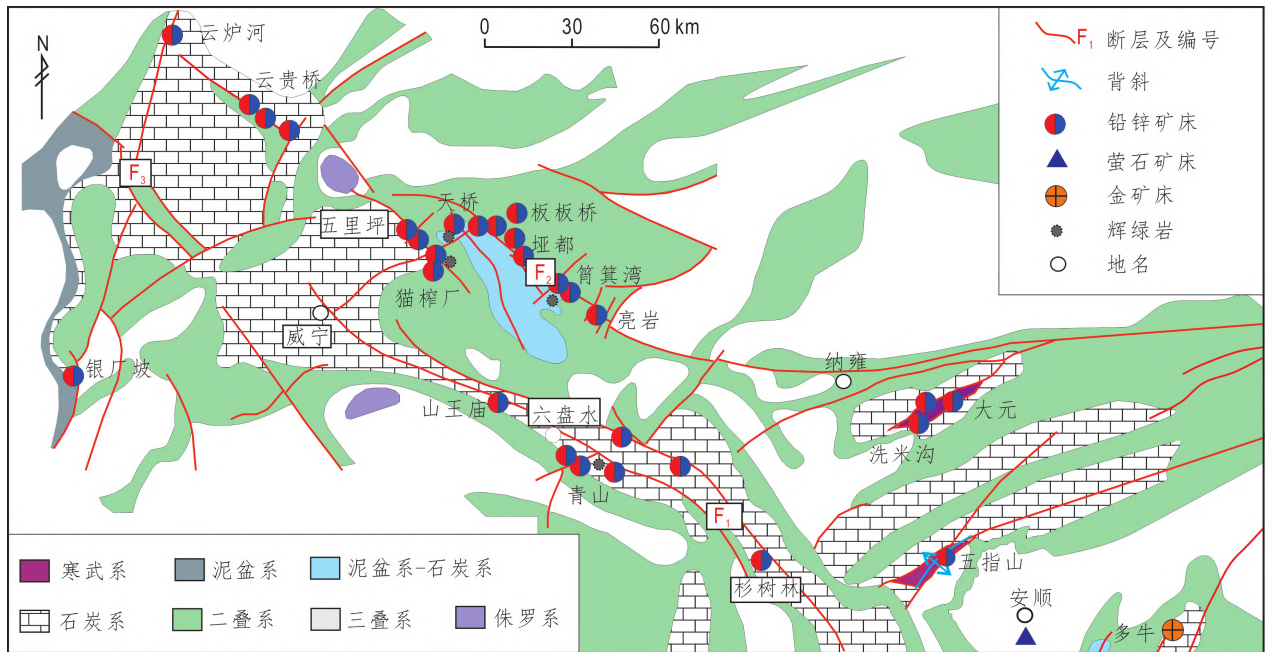


图 1 黔西北地区铅锌矿地质略图 (Zhou et al., 2013)

Fig. 1 Geological sketch map of lead-zinc deposits in northwestern Guizhou

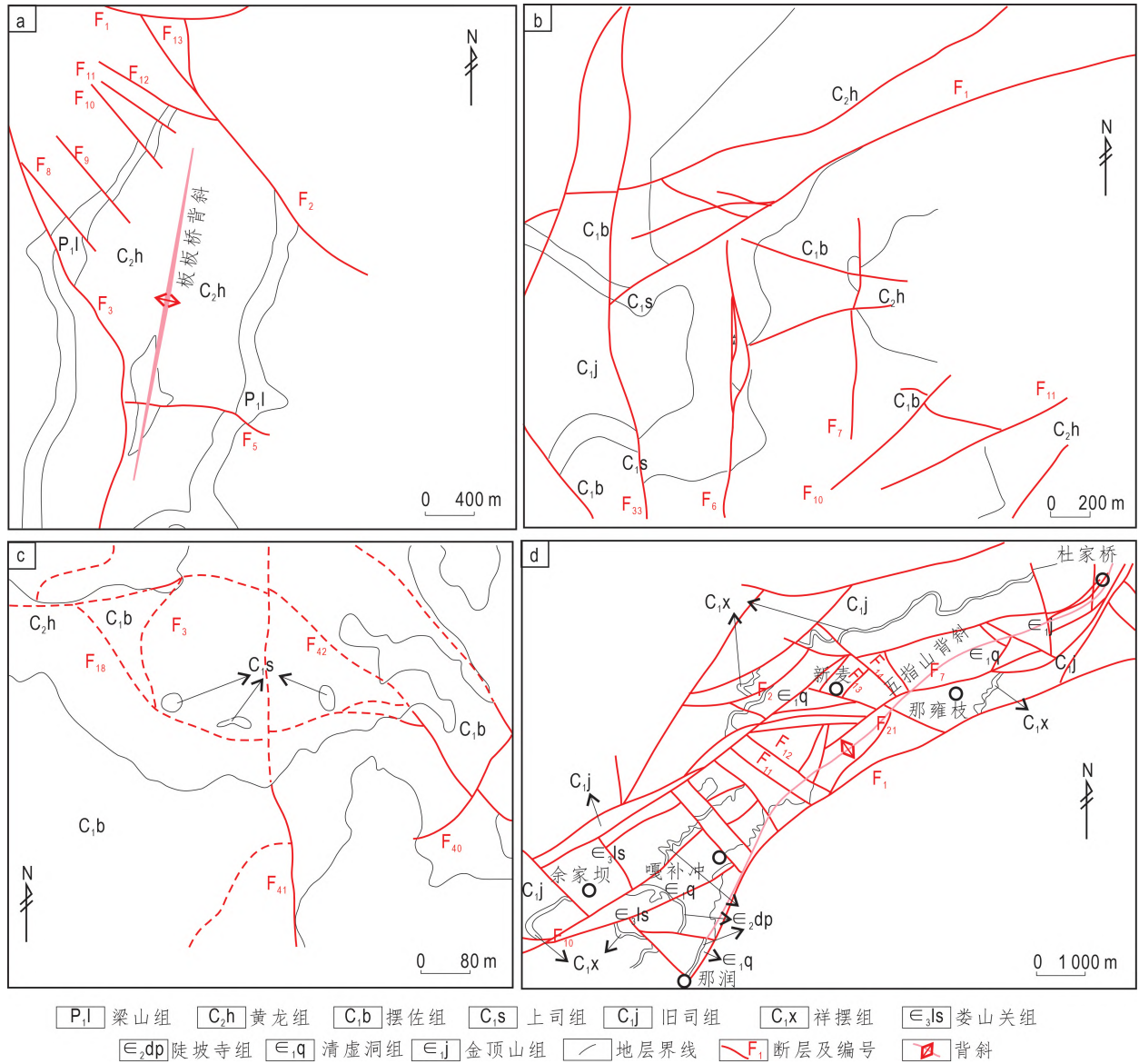


图2 矿区地质简图

Fig. 2 Geological map of mining area

a. 板板桥铅锌矿床(zhou et al. ,2018) ;b. 猫榨厂铅锌矿床(zhou et al. ,2018) ;c. 五里坪铅锌矿床(邓克勇等,2007) ;d. 五指山铅锌矿田(zhou et al. ,2018)。

五里坪铅锌矿床(图 2c) 位于北西向的紫云—垭都深大断裂和北东向的师宗—盘县深大断裂带以及北北东向小江深大断裂所挟持的区域内。矿区出露地层主要为石炭系下统上司组、摆佐组、石炭系上统黄龙组。赋矿层位包括石炭系下统上司组、摆佐组(邓克勇等,2007)。矿石矿物主要为铅铅矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿,次为菱锌矿、水锌矿、白铅矿、黄铜矿、褐铁矿等。脉石矿物主要为重晶石、石英、白云石、黏土等。

五指山铅锌矿田(图 2d) 位于水城—紫云、安顺—贵阳和纳雍—息烽三条古断裂所围限的三角

形断块内,区域那润断层通过南侧,矿田与五指山背斜分布范围一致。石炭系下统旧司组、祥摆组,寒武上统娄山关组,寒武系中统陡坡寺组,寒武系下统清虚洞组、金顶山组,岩性为台地边缘相碳酸盐岩和细碎屑岩;在石炭系底界面之上,发育石炭—白垩系,岩石类型包括台地边缘相碳酸盐岩、海陆交互相含煤岩及内陆山间盆地炎热干燥气候型河湖冲积相(白垩系)碎屑岩。容矿地层为寒武系清虚洞组和震旦系灯影组。矿石矿物主要为闪锌矿、黄铁矿、少量方铅矿;脉石矿物主要为白云石,少量至微量的石英、重晶石。

亮岩铅锌矿区位于坝都-窝弓背斜南东段,褶皱构造简单。背斜被坝都-蟒洞断裂带破坏,北东翼地层出露不完整,只出露二叠系。南西翼地层较为完整,核部至翼部地层依次为中泥盆统、上泥盆统、下石炭统、上石炭统和二叠系。北东翼地层倾角平缓,一般为 $10^{\circ} \sim 25^{\circ}$ 。南西翼地层倾角较陡,在 $30^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 之间。该区铅锌矿主要产于南西翼地层中层间滑动断裂和主断裂的次一级断裂构造中,两者的复合部位是该区铅锌矿富集的最有利部位。含矿地层为旧司与上司组中厚层状泥质灰岩,上泥盆统灰色、灰黑色、深灰色层纹状灰岩,中泥盆统灰色中至厚层中晶白云岩,夹泥质及炭质页岩。矿石矿物包括方铅矿、闪锌矿、水锌矿、白铅矿、纤锌矿、褐铁矿、黄铁矿;脉石矿物为白云石、方解石、石英。

通过对比,各个矿床共同特征表现为:矿体均产自背斜、断层或其复合部位;矿石矿物较为单一,主要为闪锌矿,含少量黄铁矿、方铅矿;脉石矿物以白云石为主。其不同点表现为各个矿床含矿层位各异。

2 矿物学特征

(1) 矿石矿物特征。除板板桥铅锌矿床见针柱状毒砂(图3a, 粒度 $<0.1 \text{ mm}$)外,其他矿床矿石矿物简单,主要为闪锌矿、黄铁矿和少量方铅矿(图3)。其中闪锌矿以浅色为主,呈半自形-它形粒状,粒度变化较大,最大可达数毫米,呈星点状、不规则条带状、不规则团块状分布(图3)。黄铁矿呈自形-半自形粒状、胶状分布,粒度可达数毫米,呈星点状、不规则条带状、不规则团块状分布(图3a, c)。方铅矿为它形粒状,多呈星点状或不规则团块状分布(图3a, b)。

(2) 脉石矿物特征。脉石矿物主要为白云石,含少量至微量的石英。白云石呈自形-半自形粒状,粒度多小于 0.1 mm ,较为浑浊(图3e);部分白云石呈自形粒状,粒度较大,可达数毫米,较为纯净,为重结晶白云石。石英呈自形-半自形粒柱状,粒度 $0.02 \sim 1.00 \text{ mm}$,多分布于矿石矿物之中(图3f)。

根据野外及镜下鉴定,该类铅锌矿床中矿物生成顺序一般为:白云石(石英)→闪锌矿→黄铁矿→方铅矿→方解石。

3 测试方法及结果

以黔西北地区板板桥、猫榨厂、五里坪、五指山和亮岩铅锌矿床(田)铅锌矿矿石作为研究对象,挑选不同矿床(田)中硫化物单矿物,其中闪锌矿14件、黄铁矿6件、方铅矿6件,分析其微量元素组成。化学分析在贵州省地质矿产中心完成。采用消解法对样品进行预处理,采用安捷伦7700型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测定Ga、In、Tl、Cd、Ge含量;采用赛默飞热电ICP6300型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定Cu、Mn的含量;采用海光E230原子荧光光谱仪(AFS)测定As、Sb含量(中华人民共和国国家资源部,2016)。5个矿床硫化物中微量元素分析结果如表2所示。

(1) 板板桥铅锌矿床。Ge在闪锌矿中含量最高,均值为 $106.00 \times 10^{-6} (n=2)$, Ge在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.67×10^{-6} 和 1.45×10^{-6} ; Cd在闪锌矿中含量最高,均值为 $2518.00 \times 10^{-6} (n=2)$, Cd在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 22.40×10^{-6} 和 7.05×10^{-6} ; Ga含量在闪锌矿中最高,均值为 $8.15 \times 10^{-6} (n=2)$, Ga在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.08×10^{-6} 和 0.52×10^{-6} ; In在闪锌矿中含量最高,均值为 $0.43 \times 10^{-6} (n=2)$, In在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.03×10^{-6} 和 0.01×10^{-6} ; Tl在闪锌矿中均值为 $2.04 \times 10^{-6} (n=2)$ 、方铅矿、黄铁矿中含量分别为 2.22×10^{-6} 和 0.63×10^{-6} 。

(2) 猫榨厂铅锌矿床。Ge在闪锌矿中含量最高,均值为 $192.67 \times 10^{-6} (n=3)$, Ge在方铅矿、黄铁矿中含量均值分别为 $2.29 \times 10^{-6} (n=2)$ 和 $3.39 \times 10^{-6} (n=2)$; Cd在闪锌矿中含量最高,均值为 $1205.00 \times 10^{-6} (n=3)$, Cd在方铅矿、黄铁矿中含量均值分别为 $17.15 \times 10^{-6} (n=2)$ 和 $12.07 \times 10^{-6} (n=2)$; Ga含量在闪锌矿中最高,均值为 $4.64 \times 10^{-6} (n=3)$, Ga在方铅矿、黄铁矿中含量均值分别为 $0.18 \times 10^{-6} (n=2)$ 和 $0.27 \times 10^{-6} (n=2)$; In在闪锌矿中含量最高,均值为 $0.59 \times 10^{-6} (n=3)$, In在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.02×10^{-6} 和 0.02×10^{-6} ; Tl在闪锌矿、方铅矿、黄铁矿中含量均值分别为 $8.11 \times 10^{-6} (n=3)$ 、 $5.26 \times 10^{-6} (n=2)$ 和 $1.79 \times 10^{-6} (n=2)$ 。

(3) 五里坪铅锌矿床。Ge在闪锌矿中含量最

高,均值为 185.00×10^{-6} ($n=3$), Ge 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 2.88×10^{-6} 和 1.96×10^{-6} ($n=2$); Cd 在闪锌矿中含量最高,均值为 $1\ 159.00 \times 10^{-6}$ ($n=3$), Cd 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 10.50×10^{-6} 和 4.07×10^{-6} ($n=2$); Ga 含量在闪锌矿中最高,均值为 7.71×10^{-6} ($n=3$), Ga 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.15×10^{-6} 和 0.26×10^{-6} ($n=2$); In 在闪锌矿中含量最高,均值为 0.61×10^{-6} ($n=3$), In 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.02×10^{-6} 和 0.02×10^{-6} ; Tl 在闪锌矿、方铅矿、黄铁矿中含量分别为 4.41×10^{-6} ($n=3$)、 4.00×10^{-6}

和 1.75×10^{-6} ($n=2$)。

(4) 五指山铅锌矿矿田。Ge 在闪锌矿中含量最高,均值为 145.33×10^{-6} ($n=3$), Ge 在方铅矿中含量为 6.55×10^{-6} ; Cd 在闪锌矿中含量最高,均值为 $1\ 377.00 \times 10^{-6}$ ($n=3$), Cd 在方铅矿中含量为 13.00×10^{-6} ; Ga 含量在闪锌矿中最高,均值为 102.90×10^{-6} ($n=3$), Ga 在方铅矿中含量为 1.81×10^{-6} ; In 在闪锌矿中含量最高,均值为 0.94×10^{-6} ($n=3$), In 在方铅矿中含量为 0.04×10^{-6} ; Tl 在闪锌矿、方铅矿中含量分别为 8.84×10^{-6} ($n=3$) 和 49.70×10^{-6} 。

表2 黔西北地区铅锌矿硫化物中微量元素分析结果

Table 2 Trace elements in sulfide from the typical lead-zinc deposits, northwestern Guizhou

样品编号	样品名称	Ga	In	Tl	Cd	Cu	Mn	As	Sb	Ge
BBQ-4	方铅矿	0.08	0.03	2.22	22.40	8.21	2.60	2.04	97.10	0.67
BBQ-3	黄铁矿	0.52	0.01	0.63	7.05	1.24	5.04	286.00	0.99	1.45
BBQ-1	闪锌矿	2.89	0.14	1.95	1 740.00	189.00	7.42	4 371.00	84.10	110.00
BBQ-2	闪锌矿	13.40	0.71	2.12	3 296.00	654.00	9.28	248.00	203.00	102.00
MZC-4	方铅矿	0.18	0.02	5.11	14.80	4.19	3.69	21.50	470.00	2.58
MZC-5	方铅矿	0.17	0.01	5.41	19.50	4.02	3.19	21.90	689.00	2.00
MZC-6	黄铁矿	0.25	0.02	1.86	5.74	22.20	7.21	316.00	59.80	1.41
MZC-7	黄铁矿	0.28	0.02	1.71	18.40	10.60	4.50	239.00	23.20	5.36
MZC-1	闪锌矿	4.33	0.26	12.70	1 192.00	167.00	76.70	12.60	27.20	213.00
MZC-2	闪锌矿	5.59	0.34	6.07	1 226.00	358.00	76.50	22.30	43.60	179.00
MZC-3	闪锌矿	4.01	1.18	5.57	1 197.00	276.00	69.80	20.20	39.20	186.00
WLP-5	方铅矿	0.15	0.02	4.00	10.50	7.92	3.63	1.31	384.00	2.88
WLP-6	黄铁矿	0.21	0.01	1.58	5.19	0.59	3.13	126.00	21.50	2.06
WLP-7	黄铁矿	0.31	0.02	1.91	2.94	1.47	2.71	200.00	10.30	1.86
WLP-1	闪锌矿	7.44	0.44	4.65	1 220.00	132.00	76.70	4.64	10.80	180.00
WLP-2	闪锌矿	4.89	0.43	3.71	1 026.00	89.20	102.70	2.61	4.44	187.00
WLP-3	闪锌矿	10.80	0.95	4.86	1 231.00	159.00	91.80	3.94	11.40	188.00
WZS-4	方铅矿	1.81	0.04	49.70	13.00	7.83	35.50	50.30	988.00	6.55
WZS-1	闪锌矿	130.00	1.21	7.04	1 550.00	152.00	54.40	55.80	205.00	104.00
WZS-2	闪锌矿	158.00	1.57	8.08	1 457.00	172.00	50.40	17.20	88.30	158.00
WZS-3	闪锌矿	20.70	0.03	11.40	1 124.00	3.33	79.80	3.11	70.60	174.00
LY-6	黄铁矿	0.75	0.02	35.10	6.03	13.20	8.17	2 063.00	49.20	0.67
LY-1	闪锌矿	20.30	0.96	1.50	2 723.00	729.00	77.10	358.00	47.80	113.00
LY-2	闪锌矿	237.00	4.25	9.59	3 549.00	1 436.00	289.00	939.00	70.50	114.00
LY-3	闪锌矿	262.00	7.46	6.52	3 444.00	1 008.00	222.00	694.00	47.80	86.30
LY-5	方铅矿	0.63	0.02	67.90	29.00	—	—	—	—	0.46

注:BBQ为板板桥铅锌矿床;MZC为猫榨厂铅锌矿床;WLP为五里坪铅锌矿床;WZS为五指山铅锌矿田;LY为亮岩铅锌矿床;元素符号表示该物质的质量分数;“—”为未检测到数据。

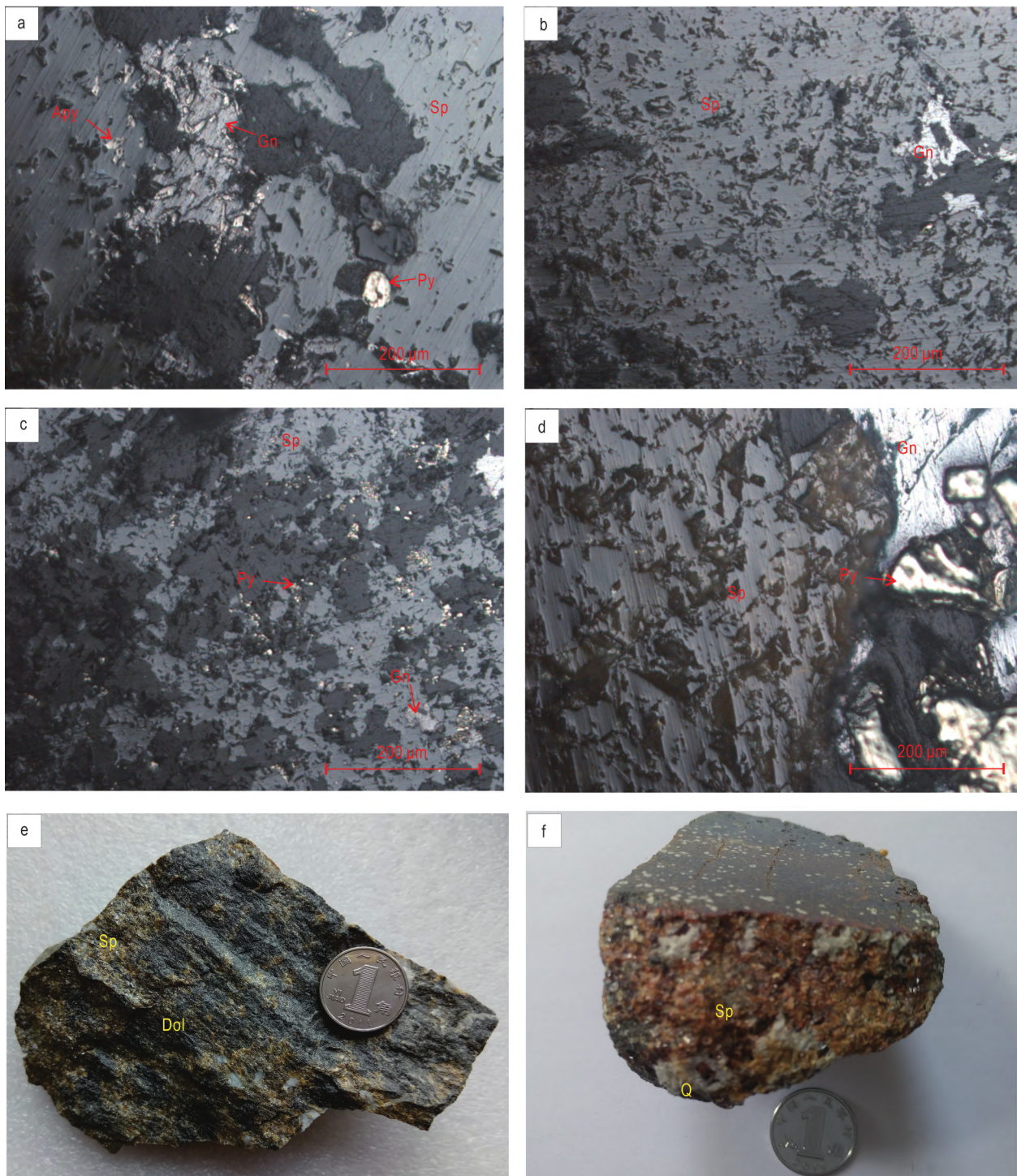


图 3 铅锌矿矿石显微照片及手标本

Fig. 3 Photomicrograph and hand specimen of lead zinc ore

a. 板板桥铅锌矿显微照片; b. 亮岩铅锌矿显微照片; c. 五指山铅锌矿显微照片; d. 五里坪铅锌矿显微照片; e. 五指山铅锌矿手标本; f. 板板桥铅锌矿手标本; Gn. 方铅矿; Dol. 白云石; Sp. 闪锌矿; Py. 黄铁矿; Apy. 毒砂; Q. 石英。

(5) 亮岩铅锌矿床。Ge 在闪锌矿中含量最高, 均值为 104.43×10^{-6} ($n=3$), Ge 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.46×10^{-6} 和 0.67×10^{-6} ; Cd 在闪锌矿中含量最高, 均值为 $3\ 238.67 \times 10^{-6}$

($n=3$), Cd 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 29.00×10^{-6} 和 6.03×10^{-6} ; Ga 含量在闪锌矿中最高, 均值为 173.10×10^{-6} ($n=3$), Ga 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.75×10^{-6} 和 0.63×10^{-6} ; In

在闪锌矿中含量最高,均值为 4.22×10^{-6} ($n=3$), In 在方铅矿、黄铁矿中含量分别为 0.02×10^{-6} 和 0.02×10^{-6} ; Tl 在闪锌矿、方铅矿、黄铁矿中含量分别为 5.87×10^{-6} ($n=3$)、 67.90×10^{-6} 和 35.10×10^{-6} 。

可以看出,5个铅锌矿床中的 Cd、Ga、Ge、In、Tl 具有相同的变化特点,其中 Cd、Ga、Ge、In 在闪锌矿中的含量明显高于方铅矿和黄铁矿中的含量,一般高出 1~3 个数量级,Tl 在闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中均无明显富集。

4 讨论

4.1 硫化物中微量元素分布特征

LA-ICP-MS 较电子探针具有更低检出限,可以获得硫化物中低含量微量元素组成,而且结合时间剖面曲线和 Mapping 分析结果,可以更好地认识这些低含量微量元素的赋存状态(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; George et al., 2015)。叶霖等(2016)通过对四川天宝山铅锌矿床硫化物 LA-ICP-MS 时间剖面图及 Mapping 中元素的分布与硫化物的一致性研究,认为 Cd、Ge 以类质同象形式赋存于闪锌矿之中;Ag、Sb 则以类质同象形式赋存于方铅矿之中。本研究通过对比硫化物中微量元素分布(图4)得出:闪锌矿相对富集 Ge、Cd 和 Ga 等微量元素,其中 Ge、Cd 变化范围较小;黄铁矿相对富集 Mn 和 As 且含量较集中;方铅矿相对富集 Sb,且变化范围较小。综上本研究认为 Ge、Mn 和 As、Sb 分别以类质同象形式赋存于闪锌矿、黄铁矿、方铅矿之中。通过对比 5 个铅锌矿床硫化物中微量元素分布,可以看出其具有相似特征,表明其成因具有一致性。

4.2 成矿温度

叶霖等(2012)、曹华文等(2014)、蔡劲宏等(1996)、李艳军等(2014)研究表明,低温形成的闪锌矿富含 Cd、Ga 和 Ge 等元素,其 In/Ga(质量分数)比值较低;而高温形成的闪锌矿则含 Fe、Mn、In、Se、Te,且其 In/Ga 比值较高,如产自闪锌矿湖南芙蓉锡矿田狗头岭矿区的闪锌矿 In/Ga 比值为 149.8~792.7。本次分析结果见表 2,其闪锌矿贫 Mn、In,富 Ge、Ga, In/Ga 比值为 0.01~0.29,与产自云南会泽的闪锌矿(Ye et al., 2011)及四川天宝山的闪锌矿(叶霖等,2016)具有相似的 In/Ga 比

值。朱路艳等(2016)通过对黔西北地区五指山矿床田(纳雍枝矿床)等闪锌矿中包裹体测温,得出黔西北地区不同赋矿层位铅锌矿床具有相似的成矿温度为中低温(160~260℃)。因此闪锌矿中微量元素特征判断铅锌矿的成矿温度与闪锌矿中包裹体测温具有高度一致性。

4.3 矿床成因

Hitzman 等(2008)、张长青等(2009)、Ye 等(2011)、叶霖等(2016)研究表明,MVT 型铅锌矿床特征包括:矿床成因上与岩浆作用无直接联系;赋矿岩石一般为碳酸盐岩;矿物组合金属矿物主要为硫化物(闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和毒砂等),非金属矿物为碳酸盐矿物(白云石、方解石)和石英等;围岩蚀变一般不发育(碳酸盐化、角砾岩化、硅化和黏土化);控矿因素主要包括断层、裂隙、岩溶角砾岩和岩性变化面;矿体的产出形态包括似层状、线状、板状等顺层形态,也包括团块状、脉状、筒状、透镜状、不规则状等穿层形态。喷流沉积型铅锌矿成矿元素水平及垂向分带为上“黑矿”下“黄矿”,且上部以层状和块状矿石为主,而下部以网脉状矿化为主(叶霖等,2012)。夕卡岩型铅锌矿则从深部至地表浅部,矿化类型和夕卡岩类型均呈有规律变化,在靠近隐伏岩体附近,成矿元素以 W、Fe(磁铁矿)、Cu、Mo 和 Sn 等高温元素组合为主,围岩蚀变为石榴石化和透辉石化等“无水夕卡岩”;离岩体较远地层,成矿流体温度相对较低,成矿元素则以 Sn 和 Zn 为主,围岩蚀变为绿泥石、阳起石、透闪石等“含水夕卡岩”矿物组合,石榴石明显减少,其颜色也相对较浅;远离岩体地层,成矿流体温度相对最低(叶霖等,2017)。此外,岩浆热液型铅锌矿成矿物质则具有从高温到低温的分带性。

黔西北地区铅锌矿赋矿岩石主要为碳酸盐岩;矿物组合为金属矿物(闪锌矿、方铅矿、黄铁矿为主)、非金属矿物(白云石、方解石和石英等);围岩蚀变主要为碳酸盐化、角砾岩化、硅化;控矿因素主要为断层、裂隙、岩溶角砾岩和岩性变化面;矿体产出以层状、似层状为主,亦见脉状、透镜状等形态。其矿床特征与 MVT 型铅锌矿具有相似性,而与喷流沉积型、夕卡岩型及岩浆热液型铅锌矿床差异明显。

Ye 等(2011)、叶霖等(2012,2016)研究表明,不同类型铅锌矿床中闪锌矿微量元素组成具有较

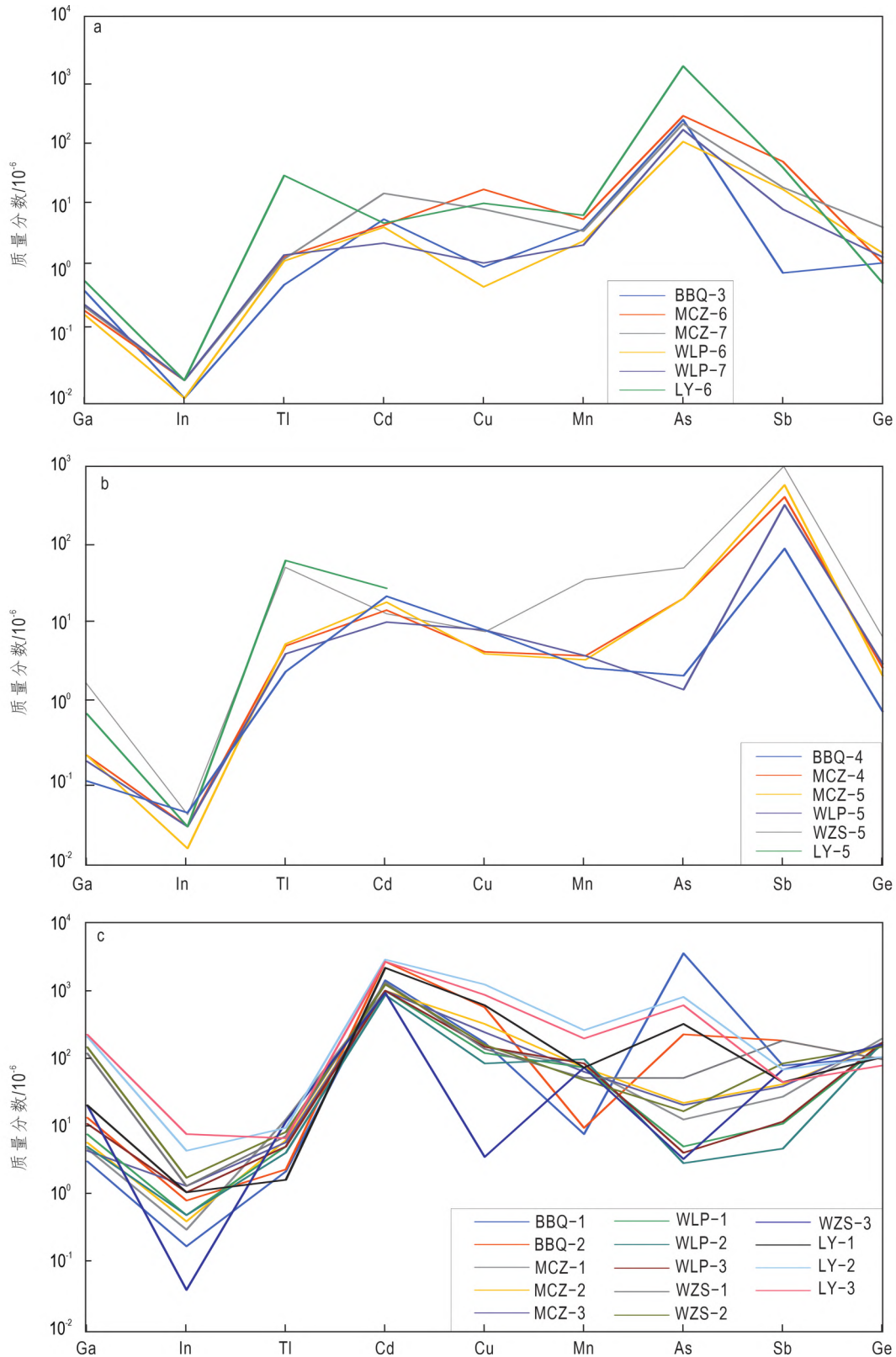


图 4 研究区硫化物中微量元素含量对比图

Fig. 4 Contrast diagram of trace elements of sulfide in the study area

a. 方铅矿中微量元素含量对比图; b. 黄铁矿中微量元素含量对比图; c. 闪锌矿中微量元素含量对比图; LY. 亮岩铅锌矿床; MZC. 猫榨厂铅锌矿床; WZS. 五指山铅锌矿田; WLP. 五里坪铅锌矿床; BBQ. 板板桥铅锌矿床。

大差异,其中,喷流沉积型矿床(如云南澜沧老厂铅锌矿床闪锌矿微量元素含量: Cd 为 $3\ 465 \times 10^{-6} \sim 9\ 600 \times 10^{-6}$, Ge 为 $0.18 \times 10^{-6} \sim 15.10 \times 10^{-6}$, Ga 为 $2.3 \times 10^{-6} \sim 117.0 \times 10^{-6}$, In 为 $58 \times 10^{-6} \sim 566 \times 10^{-6}$, Mn 为 $1\ 715 \times 10^{-6} \sim 4\ 152 \times 10^{-6}$)以富 Fe、Mn、In, 贫 Cd、Ge、Ga 为特征;远源夕卡岩型矿床(如云南核桃坪和芦子园铅锌矿床闪锌矿 Co 含量大于 200×10^{-6} , Mn 含量大于 $1\ 000 \times 10^{-6}$)则富集 Mn、Co, 贫 In、Sn、Fe; 岩浆热液型矿床(如云南白牛厂银铅锌多金属矿床)闪锌矿富集 Fe、Mn、In、Sn、Co, 贫 Cd、Ge、Ga; 而 MVT 型铅锌矿床(如贵州牛角塘、云南勐兴、会泽铅锌矿床闪锌矿元素含量: Cd 为 $894 \times 10^{-6} \sim 4\ 697 \times 10^{-6}$, Ge 为 $3.00 \times 10^{-6} \sim 354.00 \times 10^{-6}$, Ga 为 $0.05 \times 10^{-6} \sim 49.40 \times 10^{-6}$, In 为 $0.001 \times 10^{-6} \sim 5.610 \times 10^{-6}$, Mn 为

$7.00 \times 10^{-6} \sim 300.00 \times 10^{-6}$)则富集 Cd、Ge、Ga, 贫 Fe、Mn、In、Sn、Co。岩浆热液型铅锌矿床闪锌矿 In 含量大于 50×10^{-6} , Mn 含量大于 $1\ 000 \times 10^{-6}$ 。研究区闪锌矿中微量元素富集 Cd、Ge、Ga, 贫 Mn、In, 具 MVT 型铅锌矿床特征, 在不同类型铅锌矿床的闪锌矿 Mn-In、Mn-Ge、M-Cd、Ge-In 关系图(图 5)中, 研究区矿床基本落入 MVT 型矿床投影区, 与云南会泽, 四川天宝山、大梁子铅锌矿床中闪锌矿分布区域接近, 而远离喷流沉积和夕卡岩型铅锌矿床集中投影区。此外, 在 Cd/In-Ge/Ga 图中(图 6), 研究区 5 个硫化物铅锌矿的投影点与会泽铅锌矿床的投影点基本分布在同样的区域, 明显有别于岩浆热液型和喷流沉积型铅锌矿床的闪锌矿。在 Ga-Ge 图解中(图 7), 研究区 5 个硫化物铅锌矿的投影点也会泽及 MVT 型具有一致的分布区域,

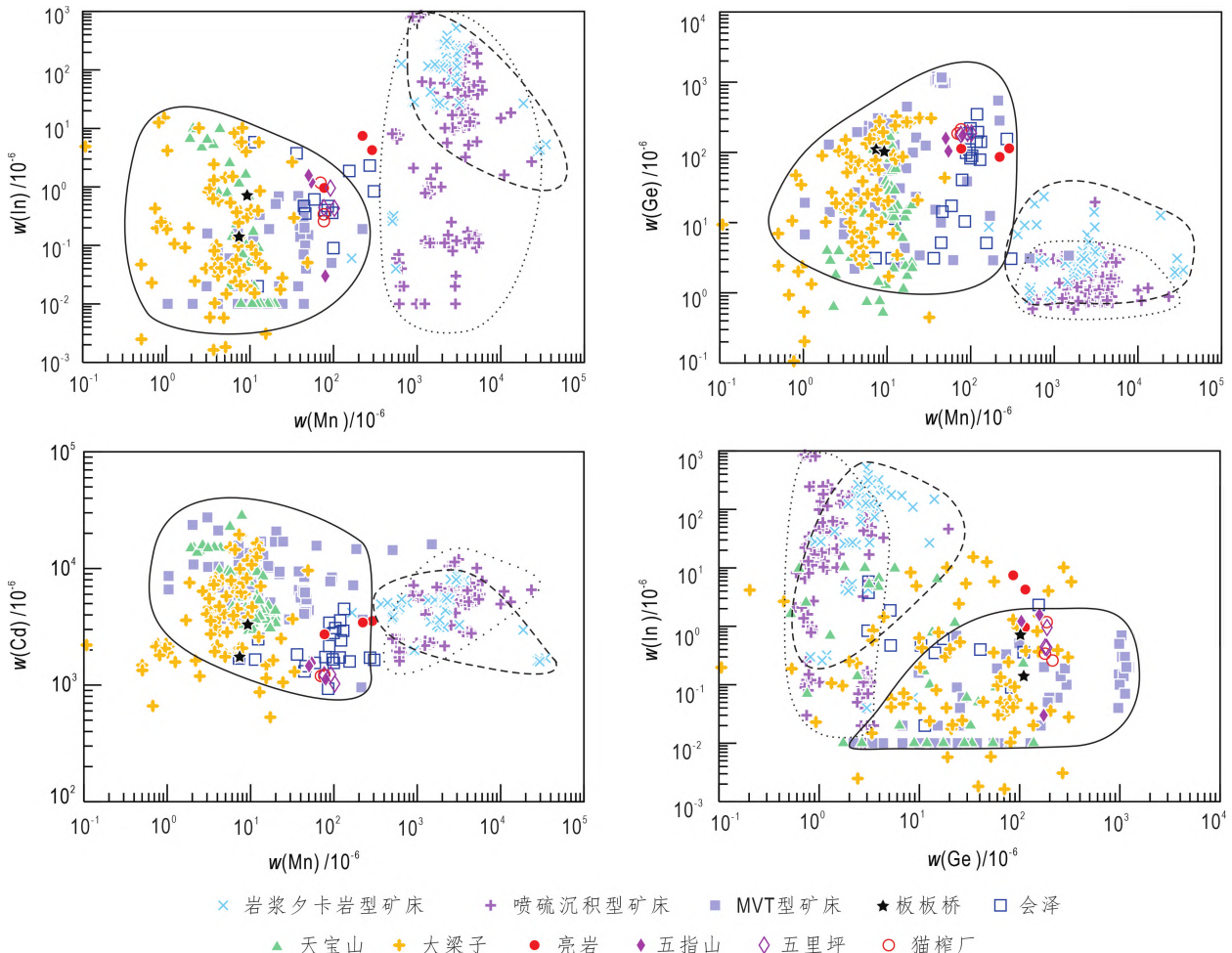


图 5 研究区铅锌矿床与不同类型闪锌矿微量元素对比图

Fig. 5 Contrast diagram of trace elements of lead-zinc deposits in the study area and different types of Sphalerite

岩浆夕卡岩型矿床、喷流沉积型矿床、MVT 型矿床、会泽铅锌矿床数据来源于 Cook 等(2009)和 Ye 等(2011);

天宝山铅锌矿床数据源自叶霖等(2016);大梁子铅锌矿床数据源自 Yuan 等(2018)。

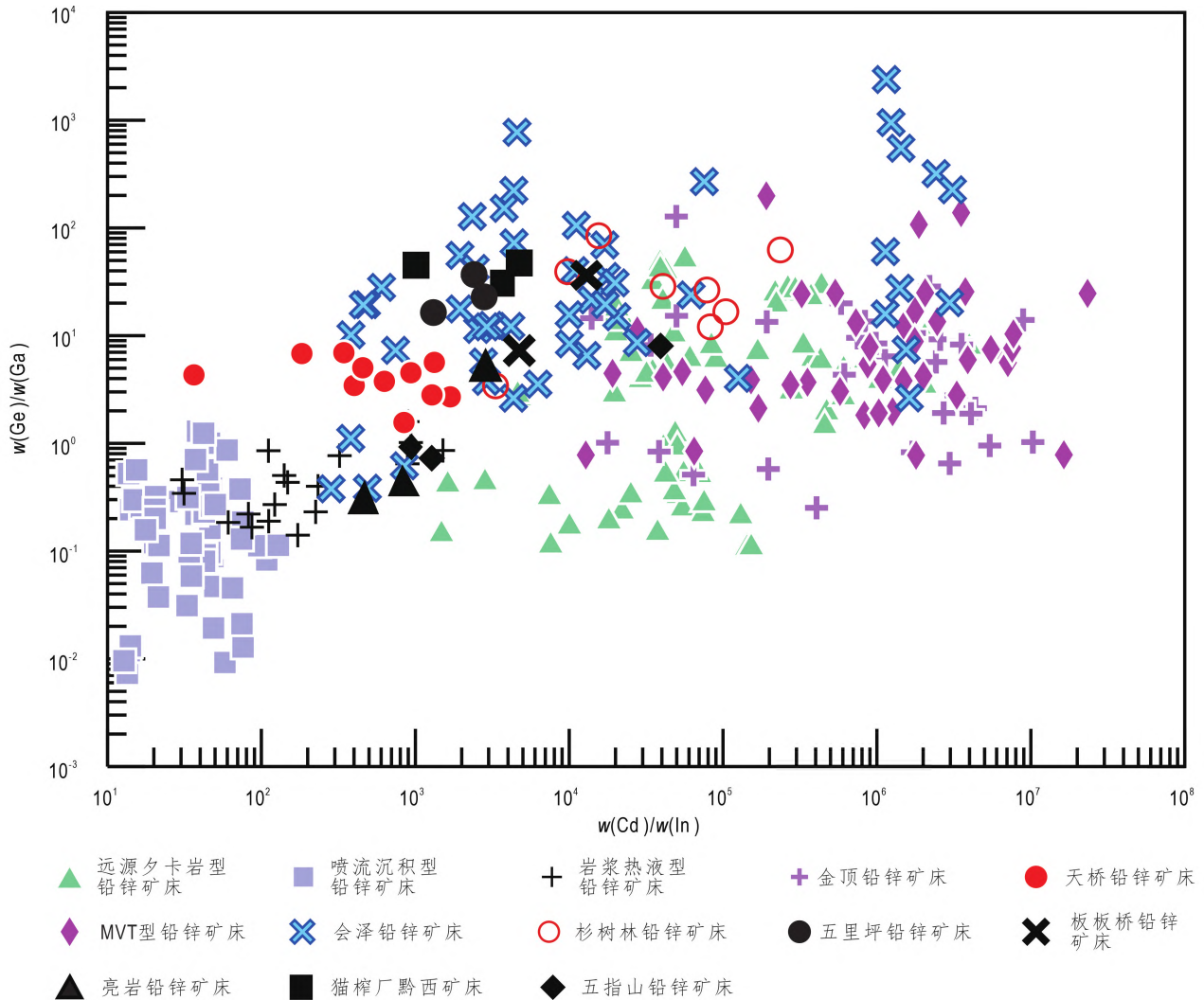


图 6 研究区及国内其他铅锌矿 Cd/In - Ge/Ga 关系图

Fig. 6 Cd/In-Ge/Ga relationship map of the study area and other lead-zinc mines in China
岩浆夕卡岩型矿床、喷流沉积型矿床、MVT 型矿床、会泽铅锌矿床数据来源于 Cook 等(2009)和 Ye 等(2011);
天宝山铅锌矿床数据源自叶霖等(2016);大梁子铅锌矿床数据源自 Yuan 等(2018)。

而与远源夕卡岩型、喷流沉积型及岩浆热液型差异明显。可见,研究区 5 个硫化物铅锌矿的成因类型应属于 MVT 型铅锌矿床。

4.4 硫化物中微量元素利用前景

美国田纳西州 Elmwood - Gordonsville Zn - Pb 矿集区的锌矿石中锗含量平均为 400×10^{-6} (叶霖等, 2019)。加拿大 Polaris、Pine Point 和 Nanisivik 矿集区晚期闪锌矿中锗含量可达 400×10^{-6} (Leach et al., 2001a, 2001b)。波兰上西里西亚矿集区 MVT 型铅锌矿床闪锌矿中锗通常在 $50 \times 10^{-6} \sim 100 \times 10^{-6}$ 之间 (Höll et al., 2007)。

川滇黔低温成矿域是我国最重要的“铅锌型”含锗资源基地,大型铅锌矿床包括云南会泽、贵州

猪拱塘等,中小型铅锌矿床(矿化点)超 200 个,锗资源量估算超过 2 000 t。该区绝大多数矿床均不同程度富集锗,闪锌矿中锗含量一般介于 $50 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ (温汉捷等, 2019)。其中云南会泽铅锌矿是中国最重要的铅锌矿之一,其矿石中富含锗,因此锗成了该矿主要副产品之一。肖仪武(2003)研究云南会泽铅锌矿,初步判定锗和镉以类质同象存在于闪锌矿中,在浮选过程中,锗和镉富集于锌精矿,回收率随锌回收率的增加而增加。

我国具工业意义的富镓矿床,按照伴生的矿床不同主要包括铝土矿型伴生镓矿床、铅锌矿型伴生镓矿床、煤型伴生镓矿床 3 种类型 (温汉捷等, 2020)。我国铅锌矿中 Ge、Ga 综合利用的最低品位为 20×10^{-6} (《矿产资源综合利用手册》编委会,

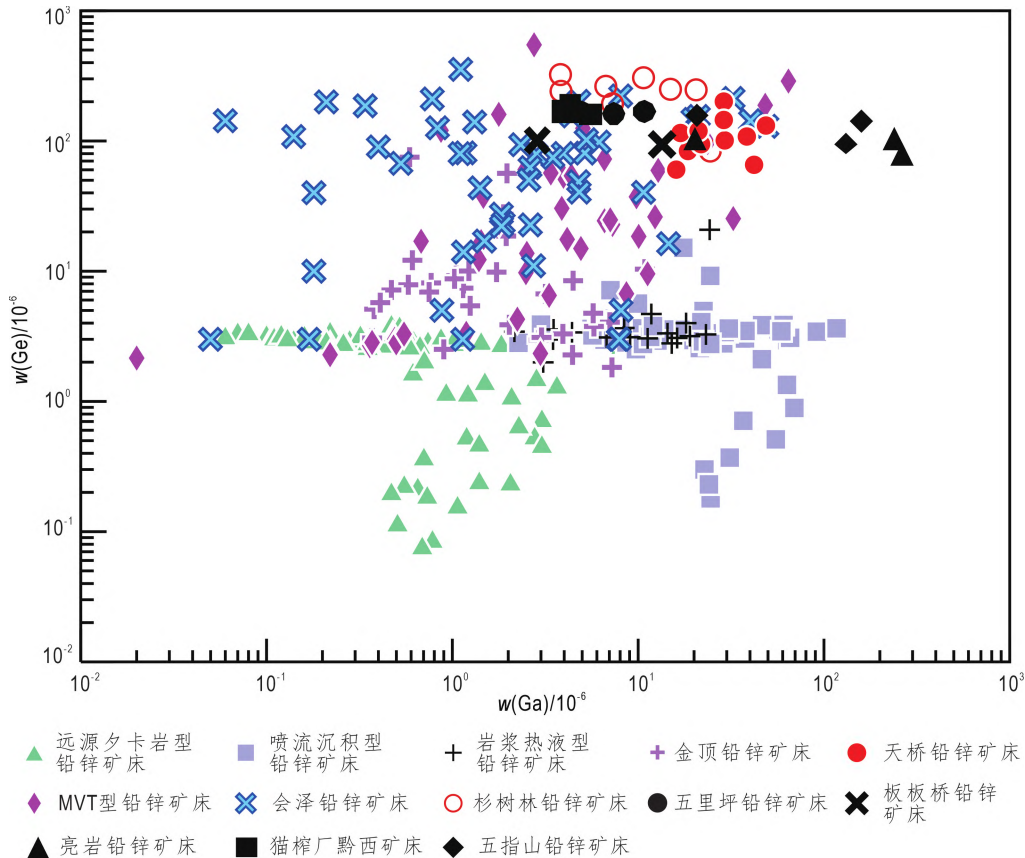


图7 闪锌矿 Ga-Ge 图解

Fig. 7 Ga-Ge diagram of sphalerite

岩浆夕卡岩型矿床、喷流沉积型矿床、MVT型矿床、会泽铅锌矿床数据来源于 Cook 等(2009)和 Ye 等(2011);

天山山铅锌矿床数据源自叶霖等(2016);大梁子铅锌矿床数据源自 Yuan 等(2018)。

2000)。上述研究表明,研究区闪锌矿以富集 Ge 为特征,其含量变化范围在 $86.3 \times 10^{-6} \sim 213 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 149.6×10^{-6} ($n=14$),部分矿床富集 Ga,含量在 200×10^{-6} 以上。可见,这些矿床中闪锌矿的 Ge、Ga 均已超过其综合利用的最低品位。因此,黔西北地区铅锌矿中 Ge、Ga 具有较高潜在利用价值,综合利用过程中应以闪锌矿为主。

5 结论

(1) 闪锌矿相对富集 Ge ($86.30 \times 10^{-6} \sim 213.00 \times 10^{-6}$)、Cd ($1\ 026.00 \times 10^{-6} \sim 3\ 549.00 \times 10^{-6}$) 和 Ga ($2.89 \times 10^{-6} \sim 262.00 \times 10^{-6}$) 等微量元素,黄铁矿相对富集 Mn ($2.71 \times 10^{-6} \sim 8.17 \times 10^{-6}$) 和 As ($126.00 \times 10^{-6} \sim 2\ 063.00 \times 10^{-6}$),而方铅矿相对富集 Sb ($97.10 \times 10^{-6} \sim 988.00 \times 10^{-6}$),且 Ge、Mn 和 As、Sb 分别以类质同象形式赋存于闪锌矿、黄铁矿、方铅矿之中。

(2) 黔西北地区铅锌矿床中闪锌矿以相对富集

低温元素 (Cd、Ge、Ga 等) 和亏损高温元素 (Mn 和 In 等) 为特征,其 In/Ga 比值较低,暗示铅锌矿化形成于中低温环境 ($160 \sim 260\ ^\circ\text{C}$)。

(3) 黔西北地区铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征与 MVT 型矿床非常相似,而与夕卡岩型、喷流沉积型及岩浆热液型铅锌矿床差异明显。结合矿床地质特征,认为该区铅锌矿床属于 MVT 型。

(4) 黔西北地区铅锌矿中闪锌矿不同程度富集 Ge 和 Ga,已达到或超过综合利用最低品位,具有较高潜在利用价值。

致谢:感谢廊坊市宏信地质勘查技术服务有限公司汪欢在单矿物挑选过程中提供的帮助;感谢贵州省地质矿产中心实验室分析测试工程师张国景、毛珂、杨博为在分析测试中提供的帮助;感谢编辑部及审稿人提出的宝贵意见和建议。

参考文献

《矿产资源综合利用手册》编委会,2000. 矿产资源综合利用手册

- [M]. 北京:科学出版社.
- 蔡劲宏,周卫宁,张锦章,1996. 江西银山铜铅锌多金属矿床闪锌矿的标型特征[J]. 桂林工学院学报, 16(4): 370-375.
- 曹华文,张寿庭,郑略,等,2014. 河南栾川矿集区中鱼库(铅)闪锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 34(3): 50-59.
- 陈士杰,1986. 黔西滇东北铅锌矿成因探讨[J]. 贵州地质, 3(3): 211-222.
- 邓克勇,张正荣,金翔霖,2007. 贵州省赫章县五里坪铅(铅锌)矿地质特征及成因浅析[J]. 贵州地质, 24(3): 179-184.
- 董家龙,2005. 黔西北猫猫厂—榨子厂铅锌矿区地质特征及找矿方向[J]. 矿产与地质, 19(1): 29-33.
- 董家龙,2008. 黔西北地区铅锌矿床成矿规律与找矿研究[D]. 昆明:昆明理工大学.
- 胡瑞忠,毛景文,华仁民,等,2015. 华南陆块陆内成矿作用[M]. 北京:科学出版社.
- 胡晓燕,蔡国盛,苏文超,等,2013. 黔西北筲箕湾铅锌矿床闪锌矿中的成矿流体特征[J]. 矿物学报, 33(3): 302-307.
- 黄智龙,胡瑞忠,苏文超,等,2011. 西南大面积低温成矿域:研究意义、历史及新进展[J]. 矿物学报, 31(3): 309-314.
- 金中国,张伦尉,叶静,2007. 黔西北地区铅锌矿床成矿物质来源探讨[J]. 地质与勘探, 43(6): 32-35.
- 李艳军,魏俊浩,2014. 铅锌矿床中微量元素富集及关键测试技术研究新进展[J]. 地质科技情报, 33(1): 191-198.
- 李珍立,叶霖,胡宇思,等,2019. 云南富乐铅锌矿床黄铁矿微量元素(稀散)元素组成及成因信息:LA-ICPMS研究[J]. 岩石学报, 35(11): 3370-3384.
- 李珍立,叶霖,黄智龙,等,2016. 贵州天桥铅锌矿床闪锌矿微量元素组成初探[J]. 矿物学报, 36(2): 183-188.
- 廖文,1984. 滇东、黔西铅锌金属区硫、铅同位素组成特征与成矿模式探讨[J]. 地质与勘探(1): 2-6.
- 罗开,周家喜,徐畅,等,2021. 四川乌斯河大型锗铅锌矿床锗超常富集特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 37(9): 2761-2777.
- 涂光炽,2002. 我国西南地区两个别具一格的成矿带(域)[J]. 矿物岩石地球化学通报, 21(1): 1-2.
- 温汉捷,周正兵,朱传威,等,2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3271-3291.
- 温汉捷,朱传威,杜胜江,等,2020. 中国镓锗铊镉资源[J]. 科学通报, 65(33): 3688-3699.
- 肖仪武,2003. 会泽铅锌矿深部矿体稀贵金属的赋存状态[J]. 矿冶, 12(2): 30-32.
- 谢家荣,1963. 中国矿床学总论[M]. 北京:学术书刊出版社.
- 叶霖,高伟,杨玉龙,等,2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. 岩石学报, 28(5): 1362-1372.
- 叶霖,李珍立,胡宇思,等,2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成:LA-ICPMS研究[J]. 岩石学报, 32(11): 3377-3393.
- 叶霖,刘玉平,张乾,等,2017. 云南都龙超大型锡锌多金属矿床中闪锌矿微量元素及稀土元素地球化学特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 47(3): 734-750.
- 叶霖,韦晨,胡宇思,等,2019. 锗的地球化学及资源储备展望[J]. 矿床地质, 38(4): 711-728.
- 张长青,毛景文,吴锁平,等,2005. 川滇黔地区MVT铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 24(3): 336-348.
- 张长青,余金杰,毛景文,等,2009. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 28(2): 195-210.
- 张德明,何良伦,曾广乾,等,2014. 黔西罐子窑地区叠加变形及其对铅锌矿床的控制作用[J]. 贵州地质, 31(4): 241-251.
- 中华人民共和国国土资源部,2016. 地区化学样品分析方法第31部分:铂和钽量测定火试金富集—电感耦合等离子体质谱: DZ/T 0279. 31—2016[S]. 北京:地质出版社.
- 周家喜,朱祥坤,黄智龙,等,2013. 黔西北板板桥铅锌矿床S-Zn-Pb同位素地球化学特征[J]. 矿物学报, 33(增刊2): 1031.
- 朱路艳,苏文超,沈能平,等,2016. 黔西北地区铅锌矿床流体包裹体与硫同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 32(11): 3431-3440.
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al., 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- George L, Cook N J, Ciobanu C L, et al., 2015. Trace and minor elements in galena: A reconnaissance LA-ICP-MS study[J]. *American Mineralogist*, 100(2/3): 548-569.
- HÖLL R, Kling M, Schroll E, 2007. Metallogenesis of germanium—A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 30(3/4): 145-180.
- Hitzman M W, Allan J R, Beatty D W, 2008. Regional dolomitization of the Waulsortian limestone in southeastern Ireland: Evidence of large-scale fluid flow driven by the Hercynian orogeny[J]. *Geology*, 26(6): 547-550.
- Hu R Z, Zhou M F, 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China—an introduction to the thematic issue[J]. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579-588.
- Ishihara S, Endo Y, 2007. Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulphide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan[J]. *Bulletin, Geological Survey of Japan*, 58(1/2): 7-22.
- Leach D L, Bradley D, Lewchuk M T, et al., 2001a. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research[J]. *Mineralium Deposita*, 36(8): 711-740.
- Leach D L, Premo W, Lewchuk M T, et al., 2001b. Evidence for Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in the Cevennes region, southern France, during Pyrenees Orogeny[M]// *Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century*, 6 Balkema, Rotterdam: 157-160.
- Wang C M, Deng J, Zhang S T, et al., 2010. Sediment-hosted Pb-Zn deposits in southwest Sanjiang Tethys and Kangdian area on the western margin of Yangtze Craton[J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 84(6): 1428-1438.
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al., 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188-217.
- Yuan B, Zhang C Q, Yu H J, et al., 2018. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Dalian-gzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 186: 187-201.
- Zhou J X, Huang Z L, Lv Z C, et al., 2014. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb-Zn

deposit, southwest China[J]. *Ore Geology Reviews*, 63(1):209-225.

Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, et al. ,2013. 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*, 53(8):77-92.

Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, et al. , 2018. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 154:280-315.

Genetic Types of Lead-zinc Deposits in Northwestern Guizhou: Evidence from the Trace Elements of Sulfides

YE Taiping¹, YE Lin², XU Yingkui³, YANG Guobin¹, TAN Jing¹

(1. Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China; 2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 3. Center for Lunar and Planetary Sciences, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The lead-zinc deposit in northwestern Guizhou is an important part of the low temperature metallogenic domain in the Sichuan-Yunnan-Guizhou lead-zinc deposit area, southwestern China. The lead-zinc deposit is mainly located in the Shuicheng-Ziyun-Nandan deep fault zone and its vicinity. ICP-MS, ICP-AES and AFS are used to study the related trace elements in sphalerite, galena and pyrite in the lead-zinc deposit of this area. The content of trace elements in sulphide from the representative lead-zinc ore fields, including Wuzhishan lead-zinc ore field, Lingyan lead-zinc deposit, Maozhachang lead-zinc deposit, Wuliping lead-zinc deposit and Banbanqiao lead-zinc deposit in northwestern Guizhou province shows that sphalerite is relatively enriched in Ge, Cd and Ga trace elements. Pyrite is relatively enriched with Mn and As. Galena is relatively enriched in Sb. Isomorphism is the main form of occurrence of these elements. In general, the trace elements composition of sphalerite in the lead-zinc deposits in northwestern Guizhou is similar to that of the Sichuan-Yunnan-Guizhou lead-zinc deposit (such as Yunnan Huize, Sichuan Tianbaoshan and so on) and also similar to typical MVT type deposits (such as Niujiatang). However, it is distinct from the skarn, SEDEX and magmatic hydrothermal type lead-zinc deposits. According to the geological characteristics, the lead-zinc deposit in northwestern Guizhou should belong to the MVT type deposit.

Keywords: sulfide; trace elements; cause indicating significance; MVT lead-zinc ore; northwest Guizhou