

文章编号: 1000-4734(2024)03-0350-16

# 贵州青山铅锌矿床中钒的赋存状态研究

张鑫<sup>1,2</sup>, 孟郁苗<sup>1\*</sup>, 黄小文<sup>1</sup>, 谢志鹏<sup>3</sup>, 孟松宁<sup>1</sup>, 李伦<sup>4</sup>, 王蓉<sup>3</sup>

(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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650000; 4. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局二总队, 贵州 六盘水 553004)

**摘要:** 钒属于战略性关键金属, 其成矿作用研究备受关注。贵州省青山铅锌矿床隶属于川滇黔成矿带威宁-水城 Pb-Zn-Ag 成矿带, 分为青山、横塘两个矿区, 为中型铅锌矿床。初步研究表明, 横塘矿区氧化矿带的矿石中钒异常富集, 但其赋存状态未知。为此, 本文利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、粉晶X射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等多种手段对该矿床的氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和辉绿岩的矿物组合以及化学组成进行了系统分析。结果表明, 氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和辉绿岩中钒含量分别为  $11.9 \times 10^{-6} \sim 5.963 \times 10^{-6}$ 、 $168 \times 10^{-6}$  和  $448 \times 10^{-6} \sim 701 \times 10^{-6}$ , 相对于平均地壳其富集系数分别为 20、1.2 和 4.1。氧化矿石和蚀变白云岩中的钒皆赋存在独立矿物 (钒铅锌矿 [PbZn(VO<sub>4</sub>)(OH)]) 中, 而且钒铅锌矿中 As 含量较高, As 以类质同象的形式替代 V 而进入钒铅锌矿中; 蚀变辉绿岩中未发现钒的独立矿物, 钒可能主要以类质同象的形式取代锐钛矿/金红石 (TiO<sub>2</sub>) 中的 Ti。此外, 矿石中的 V 与 Cu、Ni、Mo、Bi 四种元素的相关性表明它们可能是共同沉淀进入矿石, 有着相似的富集规律。氧化矿石的稀土和微量元素配分模式与蚀变白云岩比较接近, 指示二者经历了相似的热液过程。钒是主要来自白云岩的交代淋滤还是与辉绿岩有关的岩浆热液有待进一步研究。本次研究表明铅锌矿床中钒以独立矿物和类质同象的形式分别存在于氧化矿石/蚀变白云岩和辉绿岩中, 对铅锌矿石中钒的综合利用具有一定指示意义。

**关键词:** 青山铅锌矿床; 钒; 赋存状态; 钒铅锌矿; 锐钛矿

**中图分类号:** P611 **文献标志码:** A **doi:** 10.3724/j.1000-4734.2024.44.004

**第一作者:** 张鑫, 男, 2001年生, 硕士研究生, 地球化学专业. E-mail: zhangxin231@mails.ucas.ac.cn

## A Study on the Occurrence of Vanadium in the Qingshan Lead-Zinc Deposit, Guizhou Province

ZHANG Xin<sup>1,2</sup>, MENG Yumiao<sup>1\*</sup>, HUANG Xiaowen<sup>1</sup>, XIE Zhipeng<sup>3</sup>, MENG Songning<sup>1</sup>, LI Lun<sup>4</sup>, WANG Rong<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang Guizhou 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Faculty of Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan 650000, China; 4. Team 2, Non-Ferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Liupanshui Guizhou 553004, China)

**Abstract:** Vanadium (V) is a strategic critical metal. Its mineralization research has attracted much attention. The Qingshan lead-zinc deposit in Guizhou Province is located in the Weining-Shuicheng Pb-Zn-Ag metallogenic belt within the Sichuan-Yunnan-Guizhou metallogenic domain. There are the Qingshan and Hengtang ore districts in the deposit which is a medium-sized lead-zinc deposit. Previous preliminary studies showed that V is abnormally enriched in the ore of the oxidized ore zone in the Hengtang oreblock, but its occurrence state is unknown yet. In order to find out the occurrence

收稿日期: 2023-05-17

基金项目: 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合基础-ZK[2023]重点050); 中国科学院“科创计划”项目 (编号: 20224000250); 国家自然科学基金项目 (编号: 42073043); 矿床地球化学国家重点实验室开放基金 (编号: 202301); 国家自然科学基金贵州省后补助经费 (GZ2020SIG, GZ2021SIG); 中科院百人计划项目

\*通信作者, E-mail: mengyumiao@vip.gyg.ac.cn

state of V in lead-zinc oxide ores, altered dolomite and diabase, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), powder X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) were used to systematically analyze their mineral assemblages and chemical compositions. The results show that V contents of the oxidized lead-zinc ore, altered dolomite, and altered diabase range from  $11.9 \times 10^{-6}$  to  $5\,963 \times 10^{-6}$ ,  $168 \times 10^{-6}$  and from  $448 \times 10^{-6}$  to  $701 \times 10^{-6}$ , respectively, with respective enrichment coefficients of 20, 1.2 and 4.1 relative to average V content of the bulk crust. The V occurred as independent mineral of descloizite ( $[\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})]$ ) in the lead-zinc oxide ore and altered dolomite. Descloizite contains relatively high As content due to the substitution of V by As in form of isomorphism. No independent V mineral was found in altered diabase. V could mainly occur in the form of isomorphic substitution of Ti in anatase or rutile ( $\text{TiO}_2$ ) in altered diabase. In addition, the good correlations between V and Cu, Ni, Mo, Bi in ores indicate that these elements could be co-precipitated simultaneously to have formed the ore, with similar enrichment regularities. The distribution patterns of rare earth elements and trace elements of ores are respectively similar to those of the altered dolomite, indicating that they had been experienced similar hydrothermal process. Whether V was mainly sourced from the metasomatic leaching of dolomite or the magmatic-hydrothermal fluid related to diabase needs to be further studied. This study shows that V occurred in forms of independent mineral and isomorphism in oxidized ore / altered dolomite and diabase in the Qingshan deposit. It is of certain indicative significance for the comprehensive utilization of V in lead-zinc ores.

**Keywords:** Qingshan lead-zinc deposit; Vanadium; Occurrence state; Descloizite; Anatase

关键金属是近年来的研究热点, 指在新能源、新材料等领域具有不可或缺、不可替代的重大用途的金属<sup>[1]</sup>。研究发现Ga、Ge、In、Tl等关键金属元素广泛存在于铅锌矿床中<sup>[2]</sup>, 特别是在川滇黔铅锌矿床中, 例如, 滇东北的富乐矿床 (Ge 329 t; Ga 177 t)<sup>[3]</sup>、会泽矿床 (Ge 525 t)<sup>[4,5]</sup>和黔东南新发现的竹林沟矿床 (Ge 400 t)<sup>[6]</sup>等。上述关键金属在地壳中含量极低 ( $10^{-9} \sim 10^{-6}$ )<sup>[2]</sup>, 难以形成独立矿床, 多与其他矿床伴生。而铅锌矿床是以上这些关键金属元素的一个重要来源, 所以对铅锌矿床中关键金属的赋存状态、富集机制等的研究具有重要意义。

钒是世界上具有战略意义的稀有金属, 在钢铁、化工和核聚变反应堆领域都有重要用途<sup>[7-10]</sup>。中国的钒矿床主要有沉积型钒矿和岩浆型钒矿, 前者是指通过沉积成矿作用形成于陆内和大陆边缘的海相缺氧还原环境下的钒矿床<sup>[11,12]</sup>; 后者指与辉长岩类有关的钒钛磁铁矿矿床<sup>[13,14]</sup>。沉积型钒矿床的钒赋存形式主要有3种: 被有机物质吸附、以类质同象赋存于黏土矿物中和含钒的独立矿物<sup>[15-18]</sup>。在岩浆型钒矿床中, 钒主要是以类质同象的形式取代钛磁铁矿中的铁<sup>[19]</sup>。但是关于铅锌矿中钒的赋存状态和富集规律的研究亟待补充。

本次研究的青山铅锌矿床位于川滇黔成矿域上威宁-水城Pb-Zn-Ag成矿带, 矿床具有一定的规模 (储量>25万t), 矿石平均品位较高 ( $w(\text{Pb})$ 为9.91%,  $w(\text{Zn})$ 为30.21%), 为该区的重要矿床之一<sup>[20,21]</sup>。前人对青山-横塘矿区的矿床地质特征、物质来源等都进行过详细的研究, 积累了较多的研究成果。尽管如此, 矿床成因仍存在沉积<sup>[22]</sup>、沉积-改造<sup>[23]</sup>、密西西比河谷型 (MVT)<sup>[24-26]</sup>等多种争议。前人研究<sup>[27]</sup>以及矿山实际的生产过程中, 发现在横塘矿区氧化矿带的矿石和围岩中钒含量较高, 但矿山未对V进行综合利用。本文选取横塘矿区氧化铅锌矿石和围岩样品作为研究对象, 通过扫描电镜直接观察样品的表面形貌以获取岩石、矿石以及单矿物的精细微区结构, 并在电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 和粉晶X射线衍射 (XRD) 的基础上, 借助SEM获得富V矿物的类型、嵌布关系和V元素的富集程度, 查明V在不同类型样品中的富集规律和赋存状态。本次研究对铅锌矿床中钒的赋存状态有着重要意义, 而且能够帮助指导矿山对铅锌矿石的V进行综合利用。

## 1 地质背景

青山-横塘铅锌矿区位于川滇黔铅锌矿集区的黔西北地区, 隶属于威宁-水城Pb-Zn-Ag成矿带<sup>[21]</sup>。黔西北地区地层主要由古生代-中生代的沉积盖层组成, 沉积盖层不整合覆盖于基底之上,

未见基底地层出露。区域上的深大构造主要包括岷都-紫云深大断裂构造带、威宁-水城紧密褶皱构造带和银厂坡-云炉河断裂构造带，矿床位于威宁-水城紧密褶皱构造带上。成矿带内石炭系与二叠系地层分布广泛，晚二叠世峨眉山玄武岩分布较广，地层岩性以灰岩、白云岩为主<sup>[28]</sup>（图1）。沉积建造以海相碳酸盐岩沉积为主、海陆交互、陆相碎屑岩次之。研究区域内构造以强烈挤压变形的构造带为主，褶皱带密集发育，叠瓦状逆冲断层居多<sup>[20,21]</sup>（图1、2a）。

矿区出露的地层岩性以灰岩、白云岩、白云质灰岩为主，其地层由老到新分别为：下-中石炭统大浦组的白云岩和白云质灰岩（ $C_{1-2d}$ ）、上石炭统黄龙组的含燧石团块岩（ $C_{2h}$ ）与马平组的灰岩（ $C_{2m}$ ）、中二叠统梁山组的砂岩及页岩（ $P_{2l}$ ）与阳新组的灰岩（ $P_{2y}$ ），其次矿区内分布少量的二

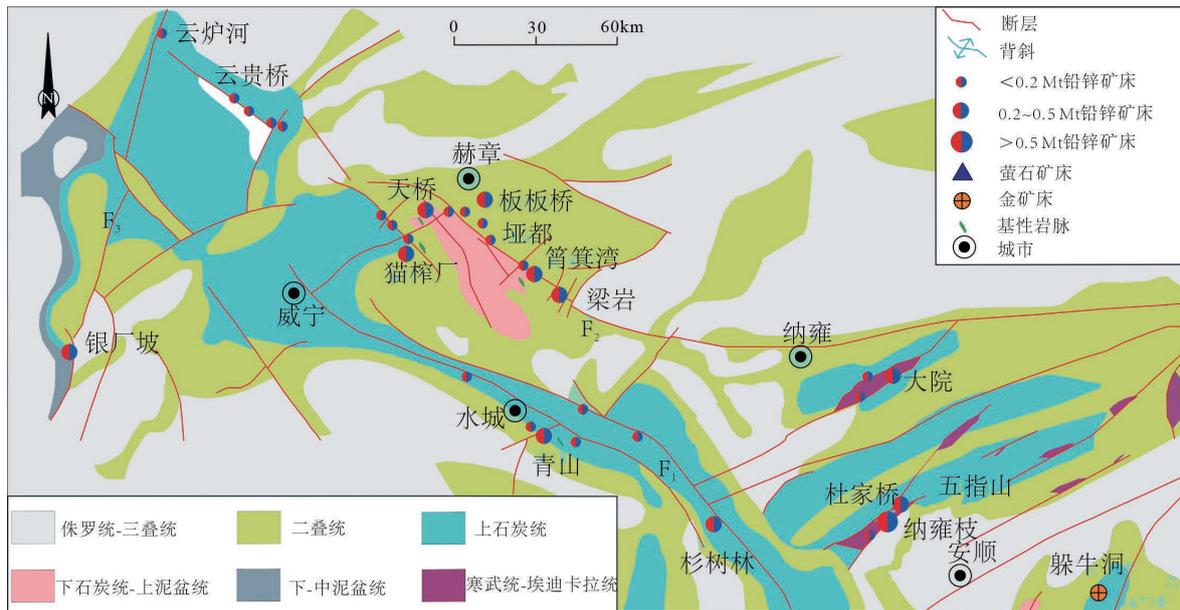
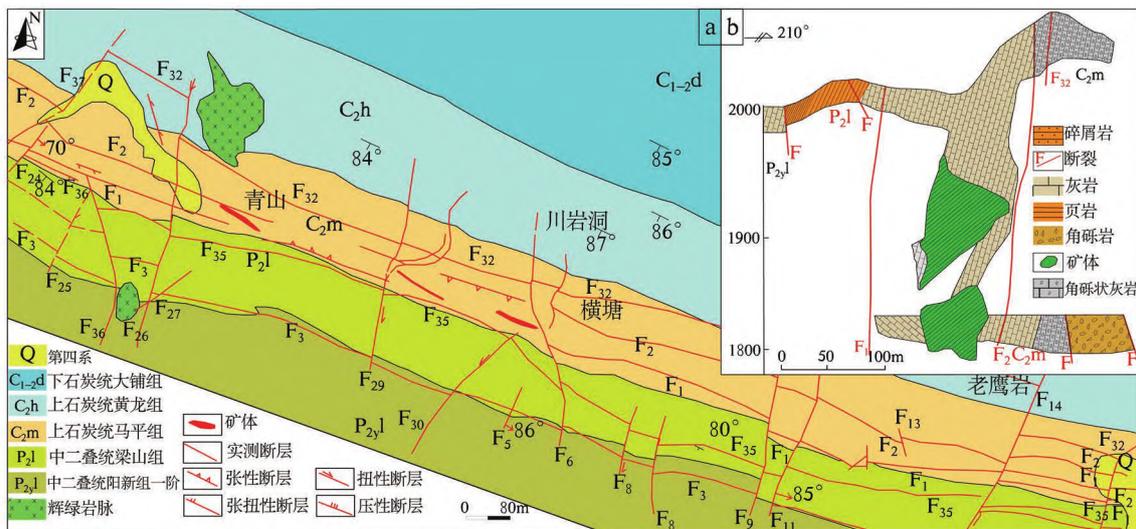


图1 黔西北区域地质图（据文献[28]修改）

Fig. 1. Regional geological map of the northwestern Guizhou (Modified from the literature[28])



a. 青山铅锌矿床地质图；b. 青山铅锌矿床主矿体剖面图

图2 青山铅锌矿床地质简图（据文献[30]修改）

Fig. 2. Simplified geological map of the Qingshan lead-zinc deposit (Modified from the literature [30])

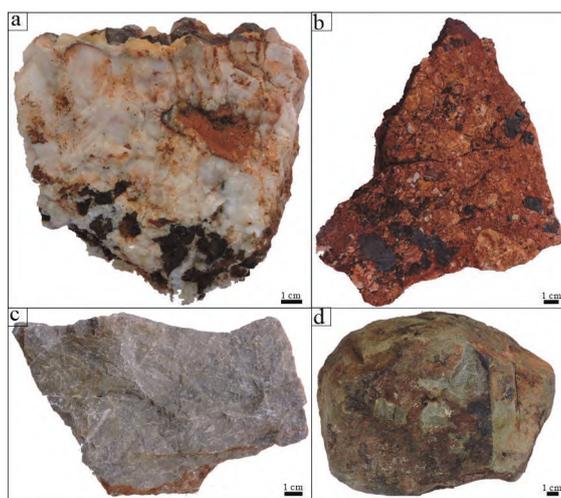
叠系峨眉山玄武岩以及辉绿岩侵入体<sup>[21,29]</sup> (图2a, b)。矿区分为青山和横塘两个矿段, 青山主矿体、横塘大岩洞矿体均赋存于马平组 ( $C_2m$ ) 灰岩及其与梁山组 ( $P_2l$ ) 砂页岩的接触部位。构造以紧密褶皱和逆冲断层为主, 褶皱主要有威水和水杉背斜, 断层以走向北西-南东的F1、F2、F3为主, 走向南北的次级断裂次之。青山铅锌矿床位于威水背斜南西翼, 铅锌矿化通常发育在构造相切的部位, 形成富矿体<sup>[21,30,31]</sup> (图2a)。

铅锌矿体主要呈脉状产出, 产状较陡, 常形成特富铅锌矿体, 具有延深远、品位高和厚度大等特点, 青山矿区主矿体主要受到矿区内F<sub>1</sub>、F<sub>2</sub>两个主断裂控制<sup>[21,30]</sup> (图2b)。矿石类型主要为含黄铁矿的硫化铅锌矿, 同时在下横塘矿段发现了一条明显的氧化矿带, 该矿带主要为氧化矿石, 氧化矿带主要分布在块状硫化物带的外围。矿化在空间上具有分带性, 由浅至深为: 褐铁矿化 (铁帽) → 黄铁矿化、重晶石化 → 铅锌矿化。赋矿围岩主要是碳酸盐岩, 发育有铁锰碳酸盐化、黄铁矿化、重晶石化、硅化等围岩蚀变<sup>[21,32,33]</sup>。

## 2 样品采集及分析方法

### 2.1 样品采集和初步鉴定

样品采自黔西北青山铅锌矿床下横塘矿段的氧化矿带, 该矿带主要为氧化矿石, 被白云岩所胶结, 蚀变白云岩是主体围岩, 辉绿岩少见, 呈岩脉产出, 发生了明显的蚀变。本次共采集12个样品, 其中8个氧化铅锌矿石样品采自下横塘1845、1886和1912三个坑道上, 3个蚀变辉绿岩样品和1个蚀变白云岩样品采自矿体附近的围岩中, 氧化矿石呈红色、紫红色和土黄色等颜色, 以角砾状和块状为主, 多与方解石伴生 (图3a, b), 蚀变辉绿岩同样呈现多种颜色, 蚀变特征明显 (图3a, c), 白云岩中含有较多的方解石组分 (图3d)。

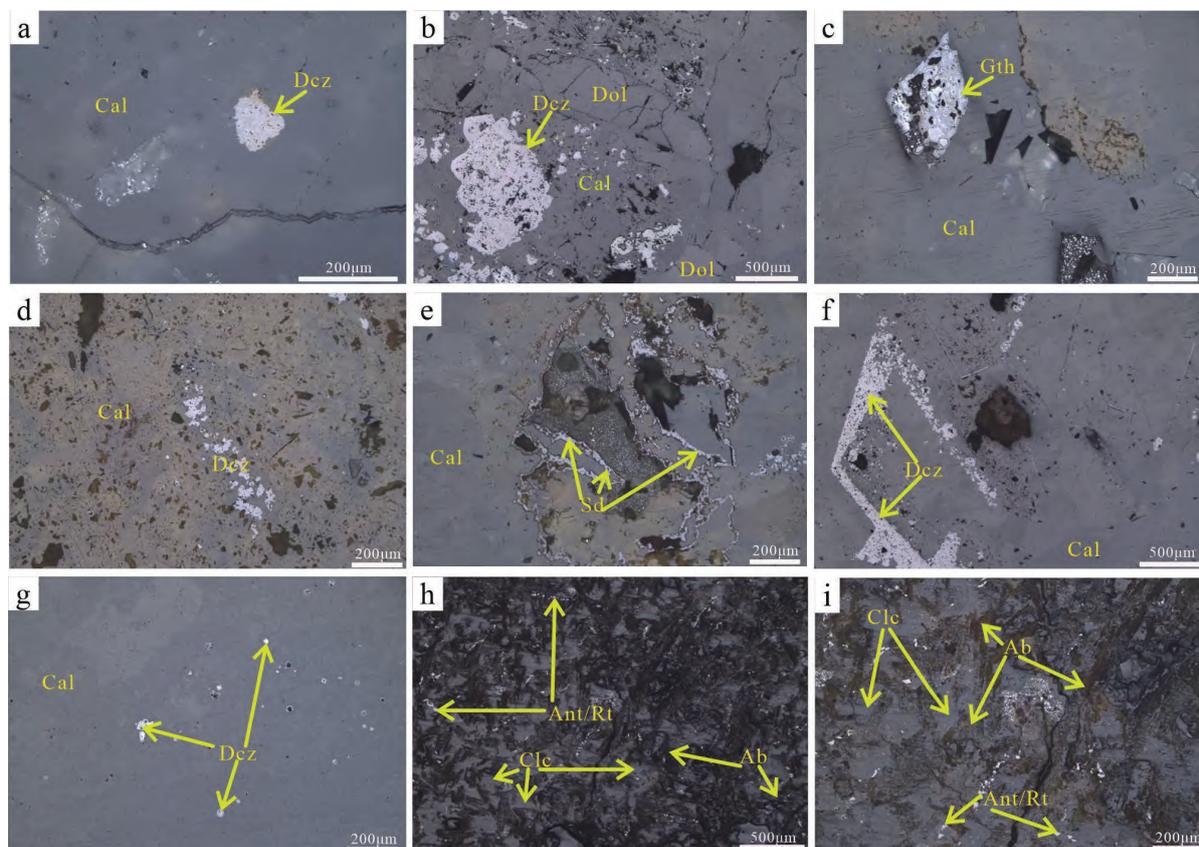


a. QS2101, 角砾状氧化矿石, 主体为白色方解石, 角砾为黑色氧化矿; b. QS2112, 土黄色氧化矿石含大量方解石角砾;  
c. QS2106, 白云岩; d. QS2107, 发生蚀变的辉绿岩, 质量明显变轻

图3 青山铅锌矿床采集的氧化矿石和围岩手标本

Fig. 3. Hand specimens of oxidized ores and wallrocks collected from the Qingshan lead-zinc deposit

对样品进行初步显微镜下观察, 显示氧化矿石中的主要脉石矿物为白云石和方解石, 钒铅锌矿呈浸染状或交代残余状被方解石包围或充填, 还可见少量的菱铁矿 (图4a~f), 蚀变辉绿岩中见大量黏土矿物、长石和锐钛矿/金红石, 与其蚀变特征吻合 (图4h, i), 蚀变白云岩中主要有白云石和方解石两种矿物, 可见微量的钒铅锌矿 (图4g)。再按照不同实验要求将样品进行处理, 包括200目



Dez-钒铅锌矿; Cal-方解石; Dol-白云石; Gth-针铁矿; Sd-菱铁矿; Ant/Rt-锐钛矿/金红石; Cle-斜绿泥石; Ab-钠长石; a. 氧化矿石中的钒铅锌矿浸染在方解石中; b. 氧化矿石中钒铅锌矿与白云石和方解石共生; c. 氧化矿石中共生的针铁矿和方解石; d. 氧化矿石中被方解石包围的交代残余状钒铅锌矿; e. 氧化矿石中呈带状展布的菱铁矿分布在方解石周围; f. 氧化矿石中后期蚀变后的钒铅锌矿内部被方解石充填, 原生矿物的形态基本可见; g. 蚀变白云岩中的钒铅锌矿稀疏浸染状分布在方解石中; h. 蚀变辉绿岩中的锐钛矿/金红石、斜绿泥石和钠长石呈杂乱分布; i. 蚀变辉绿岩中微细粒的锐钛矿/金红石和被钠长石包围的斜绿泥石

图4 青山铅锌矿床氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和辉绿岩的矿物学组合特征(反射光图像)

Fig. 4. Mineral assemblages of lead-zinc oxide ores, altered dolostone and diabase in the Qingshan lead-zinc deposit (Reflection light images)

的样品粉末和12个探针片的磨制, 以完成一系列实验分析。

## 2.2 分析方法

### 2.2.1 电感耦合等离子体质谱分析

全岩微量元素(包括稀土)含量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室完成。采用电感耦合等离子体质谱(德国耶拿)进行测定, 仪器型号为Plasma Quant MS Elite型, 仪器灵敏度高, 采用全数字检测器和双分子涡轮泵设计, 线性范围更宽, 污染减少。微量元素的具体分析方法见参考文献<sup>[34,35]</sup>, 其分析步骤为: 称取50 mg待测样品置于Teflon溶样罐中, 加入1 mL HF和HNO<sub>3</sub>溶液, 加盖密封, 并置于不锈钢外套中, 放入烘箱, 185 °C恒温加热24 h, 取出样品并冷却, 之后在电热板上进行低温蒸干后继续加入1 mL HNO<sub>3</sub>溶液再蒸干一次。最后加入2 mL HNO<sub>3</sub>、1 mL 500 ng/ml Rh内标溶液以及3 mL H<sub>2</sub>O, 再加盖密封, 在140 °C烘箱中加热5 h进行残渣溶解; 取出冷却后的0.4 mL溶液置于15 mL的离心管中, 稀释至8~10 mL, 进行ICP-MS元素含量测定。大部分元素的测试结果相对误差 $\leq \pm 10\%$ , 此项分析获得了氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和辉绿岩的微量元素组成特征。

### 2.2.2 粉晶X射线衍射分析

粉晶X射线衍射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室完成, 仪器型号为荷兰帕纳科锐影 (Empyream), 仪器参数: 金属陶瓷X射线管 (Cu靶) 的最大功率为2.2 kW, 测角仪可控最小步进为0.0001°, 可以停止在任何规定角度, 全能矩阵探测器分辨率为0.028°。磨制的粉末样品质量不少于200 mg, 可过200目筛, 粒度75 μm左右, 满足XRD的实验要求。将样品粉末进行XRD分析, 得到氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和辉绿岩的矿物组成特征。

### 2.2.3 扫描电镜分析

扫描电镜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室完成, 显微镜型号为JSM-7800F型热场发射扫描电子显微镜, 加速电压为10~15 kV, 电子束流为10 nA, 束斑直径1 μm。能谱采集时间为20 s。取干燥样品切片, 未做任何处理, 以避免人为影响质地和结构, 用真空碳喷雾器在光薄片表面涂上一层碳膜, 将制备好的样品放入仪器中观察。样品为平整、光滑的探针片, 满足扫描电镜的实验需求。扫描电镜分析主要是为了获得背散射电子 (BSE) 图像<sup>[36,37]</sup>, 并根据BSE图像和能谱数据确认氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和辉绿岩的矿物组成和分布特征等。能谱半定量数据为自带软件计算的eZAF智能定量结果。

## 3 青山铅锌矿床氧化矿石和围岩的化学组成特征

### 3.1 氧化矿石、蚀变白云岩和辉绿岩元素组成特征

#### 3.1.1 微量元素组成特征

氧化铅锌矿石、蚀变辉绿岩和蚀变白云岩样品微量元素结果 (表1) 显示, 矿石中V、Cu、As、Mo、Cd、Sb等元素相对平均大陆地壳较为富集, 富集系数分别为: 20、5.4、335、14、301和421; Sc、Ti、Mn、Ga、Rb、Nb、Ag、Cs、Ba、Hf、Tl、Th等元素相对平均大陆地壳较为亏损, 其余元素相对平均大陆地壳组成变化不明显。V元素变化范围为 $11.9 \times 10^{-6} \sim 5\,963 \times 10^{-6}$ , 均值为 $2\,713 \times 10^{-6}$ ; 其他富集元素Cu、As、Mo、Cd和Sb, 它们在铅锌矿石中的含量分别为 $2.3 \times 10^{-6} \sim 344 \times 10^{-6}$  (均值 $147 \times 10^{-6}$ )、 $9.0 \times 10^{-6} \sim 1\,704 \times 10^{-6}$  (均值 $838 \times 10^{-6}$ )、 $0.47 \times 10^{-6} \sim 28 \times 10^{-6}$  (均值 $12 \times 10^{-6}$ )、 $2.2 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6}$  (均值 $24 \times 10^{-6}$ )、 $0.40 \times 10^{-6} \sim 460 \times 10^{-6}$  (均值 $84 \times 10^{-6}$ ) (图5)。与前

表1 青山铅锌矿床不同类型样品微量元素组成 ( $\times 10^{-6}$ )

Table 1. Trace element compositions of different types of samples from the Qingshan lead-zinc deposit ( $\times 10^{-6}$ )

样品	Li	Be	P	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Zr
QS2101	-	0.04	153	0.4	349	18	5.4	23	2.8	41	2.3	0.1	0.21	31	0.22	213	6.8
QS2102	-	0.08	153	0.39	390	12	6.3	115	2.5	36	3.5	0.19	0.56	9	0.19	108	2.8
QS2103	0.15	0.24	186	0.54	157	5 963	11	251	2.5	74	344	0.8	2	1 509	0.22	62	3.7
QS2105	0.07	0.25	243	1.7	365	541	14	161	3.5	47	38	1.5	2.1	131	0.18	95	5.1
QS2109	0.37	0.69	221	0.82	334	1 611	34	51	3.1	50	79	3.3	4.3	660	0.31	239	22
QS2110	-	0.04	166	0.61	149	4 745	6.5	36	2.8	76	192	0.22	0.27	1 534	0.1	177	19
QS2111	0.06	0.18	171	0.43	94	3 361	12	37	2.9	55	170	0.5	0.76	1 122	2.2	237	7.9
QS2112	-	1.5	232	0.48	153	5 455	36	90	3.1	85	344	10	22	1 704	0.25	186	11
QS2104	33	2.2	2 896	24	36 346	701	68	1 498	33	58	448	35	16	11	16	130	43
QS2107	44	2.1	2 206	32	31 290	557	57	2 523	29	52	435	31	20	3.3	23	161	47
QS2108	61	1.4	1 005	23	18 767	448	282	1 130	38	100	227	26	22	2.9	13	19	68
QS2106	0.18	0.1	157	0.52	136	168	11	59	3.6	42	10	0.24	0.41	44	0.14	112	4.3

样品	Nb	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	Hf	Ta	W	Tl	Bi	Th	U
QS2101	1.6	0.47	0.01	23	0	0.59	0.4	0.01	2.7	0.04	0.14	0.15	0.01	0.02	0.06	0.05
QS2102	1.1	0.56	0.01	2.2	0.01	1.1	23	0.01	3	0.03	0.11	0.42	0.03	0.01	0.06	0.18
QS2103	7.6	13	0.02	19	0.01	0.74	27	0.02	31	0.08	0.08	0.81	0.06	0.06	0.1	1
QS2105	8.9	2.6	0.02	19	0.04	8.4	45	0.02	5.5	0.23	0.15	0.58	0.08	0.02	0.42	0.43
QS2109	6.7	10	0.01	29	0.04	1.7	100	0.1	3.6	0.12	0.11	0.69	0.04	0.03	0.13	1.2
QS2110	5.5	21	0.01	40	0.01	0.47	1.7	0.01	2.4	0.05	0.05	0.21	0.54	0.05	0.03	0.13
QS2111	5.3	16	0.01	33	0.01	1	15	0.2	2	0.04	0.07	0.24	0.06	0.05	0.08	0.29
QS2112	7	28	0.01	29	0.04	1.3	460	0.02	2.1	0.04	0.03	2	0.05	0.06	0.04	12
QS2104	590	2.3	0.09	0.4	0.16	3.3	0.43	1.8	254	12	4.3	0.6	0.09	0.03	9	2.4
QS2107	526	2.1	0.06	0.3	0.13	3	1.2	2.8	377	11	3.9	0.49	0.11	0.02	8.1	2.1
QS2108	198	1.3	0.03	0.4	0.1	1.9	0.31	13	429	5.4	1.6	0.39	0.13	0.01	2.9	0.74
QS2106	2.2	1.2	0.02	3.6	0.01	1.1	4	0.02	3.9	0.06	0.21	0.58	0.01	0.01	0.05	0.31

注：“-”代表低于检测下限；样品编号“QS2101”中QS代表青山铅锌矿床，21代表2021年采集样品，01代表采样顺序。QS2101至QS2103、QS2105、QS2109至QS2112为氧化铅锌矿石；QS2104、QS2107和QS2108为蚀变辉绿岩；QS2106为蚀变白云岩。之后列表中样品编号意义与此处相同。

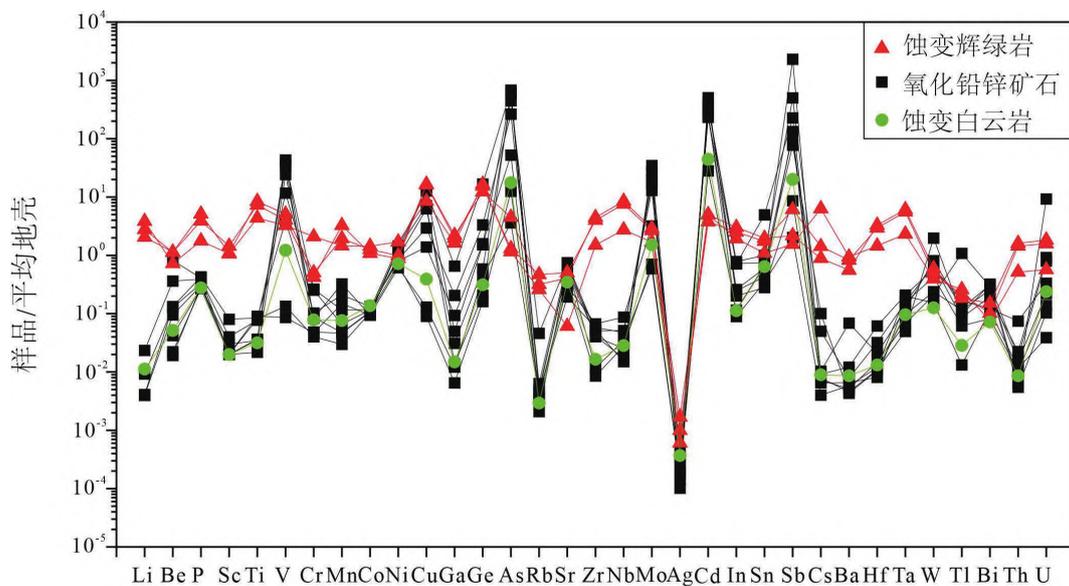


图5 青山铅锌矿床不同类型样品的微量元素蛛网图（平均地壳数据据文献[38]）

Fig. 5. Trace element spider diagrams for different types of samples from the Qingshan lead-zinc deposit (bulk crust data are from [38])

人在该区域矿床（青山、横塘和杉树林）的原生矿石进行的分析对比发现，大部分元素含量接近，Cu、As、Mo有一定富集趋势，V未见分析<sup>[32]</sup>。

蚀变辉绿岩样品中相对平均地壳富集的元素为：P、Ti、V、Mn、Cu、Ge、As、Nb、Mo、Cd和Sb等元素，其富集系数分别为：2.0、6.7、4.1、2.2、14、15、2.3、55、2.4、4.6、3.3，除主量元素P、Ti、Mn外，其余元素富集特征不明显；Bi、Tl、W、Ag、Rb等元素亏损特征较明显。P、Ti、V、Mn、Cu、Ge、As、Nb、Mo、Cd和Sb等元素的含量分别为 $1\ 005\times 10^{-6}\sim 2\ 896\times 10^{-6}$ （均值 $2\ 034\times 10^{-6}$ ）、 $18\ 767\times 10^{-6}\sim 36\ 346\times 10^{-6}$ （均值 $28\ 801\times 10^{-6}$ ）、 $448\times 10^{-6}\sim 701\times 10^{-6}$ （均值 $569\times 10^{-6}$ ）、 $1\ 130\times 10^{-6}\sim 2\ 523\times 10^{-6}$ （均值 $1\ 717\times 10^{-6}$ ）、 $227\times 10^{-6}\sim 448\times 10^{-6}$ （均值 $370\times 10^{-6}$ ）、 $16\times 10^{-6}\sim 22\times 10^{-6}$ （均值 $19\times 10^{-6}$ ）、 $2.9\times 10^{-6}\sim 11\times 10^{-6}$ （均值 $5.8\times 10^{-6}$ ）、 $1.3\times 10^{-6}\sim 2.3\times 10^{-6}$ （均值 $1.9\times 10^{-6}$ ）、

$198 \times 10^{-6} \sim 590 \times 10^{-6}$  (均值  $438 \times 10^{-6}$ )、 $0.30 \times 10^{-6} \sim 0.40 \times 10^{-6}$  (均值  $0.37 \times 10^{-6}$ )、 $0.31 \times 10^{-6} \sim 1.2 \times 10^{-6}$  (均值  $0.66 \times 10^{-6}$ ); 蚀变白云岩样品中相对平均地壳富集的元素为V、As、Mo、Cd和Sb元素, 富集系数分别为: 1.2、18、1.5、44、20, 其余元素相对亏损, 与氧化铅锌矿石相似(图5), 与前人对青山铅锌矿床的灰岩样品的分析对比发现, 元素含量(Cu、Cr、Co、As、Sb、Mo、Ba、Cd)基本吻合, V未见分析<sup>[32]</sup>。

### 3.1.2 稀土元素组成特征

青山铅锌矿床不同类型样品稀土元素分析结果(表2)显示, 氧化铅锌矿石( $\Sigma\text{REE}$ 均值为  $8.6 \times 10^{-6}$ ,  $n=8$ )和蚀变白云岩( $\Sigma\text{REE}$ 为  $7.1 \times 10^{-6}$ ,  $n=1$ )样品的稀土总量较低, 蚀变辉绿岩( $\Sigma\text{REE}$ 均值为  $288 \times 10^{-6}$ ,  $n=3$ )的稀土总量较高。氧化铅锌矿石样品的LREE、HREE、LREE/HREE以及 $\text{La}_N/\text{Yb}_N$ 变化范围分别为  $1.9 \sim 13 \times 10^{-6}$ 、 $0.73 \sim 6.0 \times 10^{-6}$ 、 $1.8 \sim 7.4$ 、 $3.2 \sim 8.4$ ; 蚀变白云岩的LREE、HREE、LREE/HREE以及 $\text{La}_N/\text{Yb}_N$ 分别为  $5.9 \times 10^{-6}$ 、 $1.1 \times 10^{-6}$ 、4.9、10; 蚀变辉绿岩的LREE、HREE、LREE/HREE以及 $\text{La}_N/\text{Yb}_N$ 变化范围分别为  $188 \times 10^{-6} \sim 327 \times 10^{-6}$ 、 $33 \times 10^{-6} \sim 39 \times 10^{-6}$ 、 $4.8 \sim$

表2 青山铅锌矿床不同类型样品稀土元素数据 ( $\times 10^{-6}$ )

Table 2. Contents of rare earth elements in different types of samples from the Qingshan lead-zinc deposit ( $\times 10^{-6}$ )											
样品	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er
QS2101	0.92	0.33	0.16	0.67	0.15	0.04	0.24	0.04	0.31	0.08	0.25
QS2102	0.71	0.48	0.12	0.49	0.1	0.03	0.14	0.02	0.18	0.05	0.15
QS2103	0.96	1.1	0.28	1.3	0.33	0.09	0.44	0.07	0.53	0.11	0.32
QS2105	1.5	1.1	0.3	1.3	0.29	0.07	0.33	0.06	0.39	0.09	0.28
QS2109	5.1	1.8	0.95	4.2	0.92	0.24	1.3	0.21	1.5	0.35	1.1
QS2110	4	0.76	0.81	3.8	0.99	0.26	1.4	0.24	1.7	0.39	1.1
QS2111	1.4	0.92	0.26	1.2	0.28	0.07	0.4	0.07	0.49	0.12	0.35
QS2112	2.7	0.63	0.49	2.1	0.51	0.13	0.67	0.11	0.76	0.18	0.51
QS2104	48	112	13	54	12	3.7	11	1.6	9	1.7	4.6
QS2107	76	146	17	71	14	3.7	12	1.7	9	1.6	4.5
QS2108	47	53	13	57	14	3.9	14	2	11	2	5.1
QS2106	2.7	1.4	0.3	1.2	0.23	0.07	0.31	0.05	0.32	0.07	0.22
样品	Tm	Yb	Lu	Y	$\Sigma\text{REE}$	LREE	HREE	L/HREE	$\text{La}_N/\text{Yb}_N$	$\delta\text{Eu}$	$\delta\text{Ce}$
QS2101	0.03	0.2	0.03	6.8	3.5	2.3	1.2	1.9	3.2	0.67	0.21
QS2102	0.02	0.14	0.02	2.8	2.7	1.9	0.73	2.6	3.5	0.68	0.4
QS2103	0.04	0.21	0.03	3.7	5.8	4	1.8	2.3	3.3	0.73	0.52
QS2105	0.04	0.24	0.04	5.1	6	4.6	1.5	3.1	4.5	0.72	0.4
QS2109	0.14	0.87	0.13	22	19	13	5.5	2.4	4.2	0.68	0.2
QS2110	0.14	0.81	0.12	19	17	11	6	1.8	3.5	0.66	0.1
QS2111	0.05	0.27	0.04	7.9	5.9	4.1	1.8	2.3	3.7	0.65	0.38
QS2112	0.07	0.4	0.06	11	9.4	6.6	2.8	2.4	5	0.68	0.13
QS2104	0.61	4	0.57	43	275	242	33	7.4	8.5	0.99	1.1
QS2107	0.58	3.7	0.53	47	361	327	34	10	15	0.87	0.99
QS2108	0.6	3.6	0.5	68	227	188	39	4.8	9.3	0.83	0.54
QS2106	0.03	0.18	0.03	4.3	7.1	5.9	1.2	4.9	10	0.8	0.38

注: QS为青山铅锌矿床缩写, 2101-2112代表21年采样磨片及其编号。QS2101至QS2103、QS2105、QS2109至QS2112为氧化铅锌矿石; QS2104、QS2107和QS2108为蚀变辉绿岩; QS2106为蚀变白云岩。之后列表中样品编号意义与此处相同。

9.7、8.5~15, 由此可看出三类样品的轻重稀土的分馏程度各不相同, 且蚀变辉绿岩样品轻重稀土分馏程度最高, 氧化铅锌矿石最低, 均表现为轻稀土富集的右倾特征(图6)。氧化铅锌矿石、蚀变白云岩和蚀变辉绿岩样品的 $\delta\text{Eu}$ 变化范围分别为0.65~0.73、0.80和0.83~0.99, 普遍表现为Eu的负异常, 其中, 氧化铅锌矿石负异常最明显, 蚀变辉绿岩样品最弱; 三种样品的 $\delta\text{Ce}$ 变化范围分别为0.10~0.52、0.38和0.54~1.1, 除了一个蚀变辉绿岩样品有略微的Ce正异常, 其余普遍表现为Ce负异常, 氧化铅锌矿石和蚀变白云岩样品Ce负异常明显, 蚀变辉绿岩Ce负异常中等。稀土元素的球粒陨石标准化配分曲线为平缓右倾型(图6)。

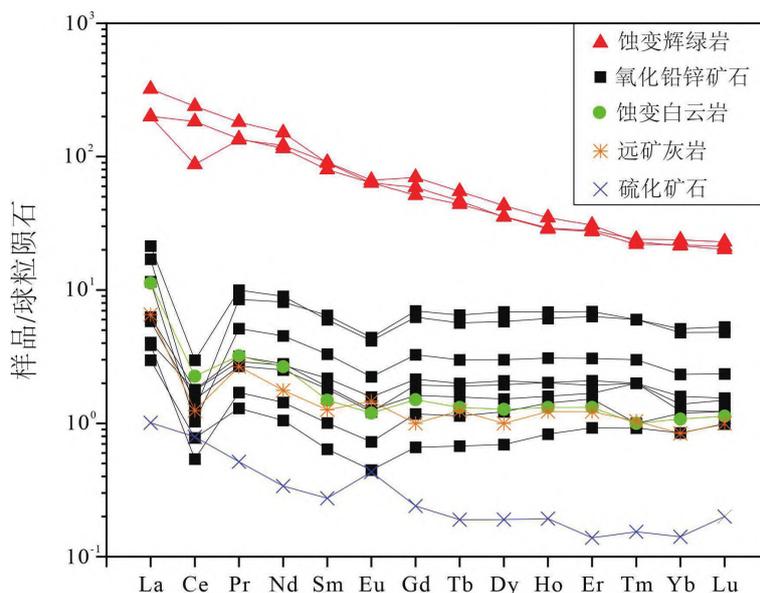


图6 青山铅锌矿床不同类型样品的稀土元素球粒陨石标准化配分图(球粒陨石值据文献[39], 硫化矿石和远矿灰岩数据据文献[32])

Fig. 6. Chondrite-normalized REE patterns for different types of samples from the Qingshan lead-zinc deposit(chondrite values are from [39], sulfide ore and distal limestone data are from [32])

### 3.2 氧化矿石、蚀变白云岩和辉绿岩矿物组成特征

XRD分析结果表明, 在氧化铅锌矿石中, 含有的矿物主要为方解石(15.4%~99.2%)、白云石(1.8%~83.2%)、钒铅锌矿(0.8%~1.6%)以及少量石英和蛭石(0.9%), 其中V的独立矿物-钒铅锌矿主要出现在QS2103、QS2110、QS2111以及QS2112中, 另外QS2101、QS2102、QS2105、QS2109未检测出钒铅锌矿和其他含钒矿物。蚀变辉绿岩样品中含有的矿物比较多, 主要有钠长石(35.0%~84.1%)、斜绿泥石(15.9%~48.6%)、锐钛矿(5%~5.3%)、磁铁矿(2.6%)、高岭石(4.5%)、石英(3.8%~11.1%), 其余还有少量伊利石、蒙脱石等, 未检测出含钒矿物。蚀变白云岩主要由方解石、白云石、蒙脱石、黑云母等矿物组成, 未查出含钒矿物(表3)。

### 3.3 氧化矿石、蚀变白云岩和辉绿岩矿物形貌观察及成分分析

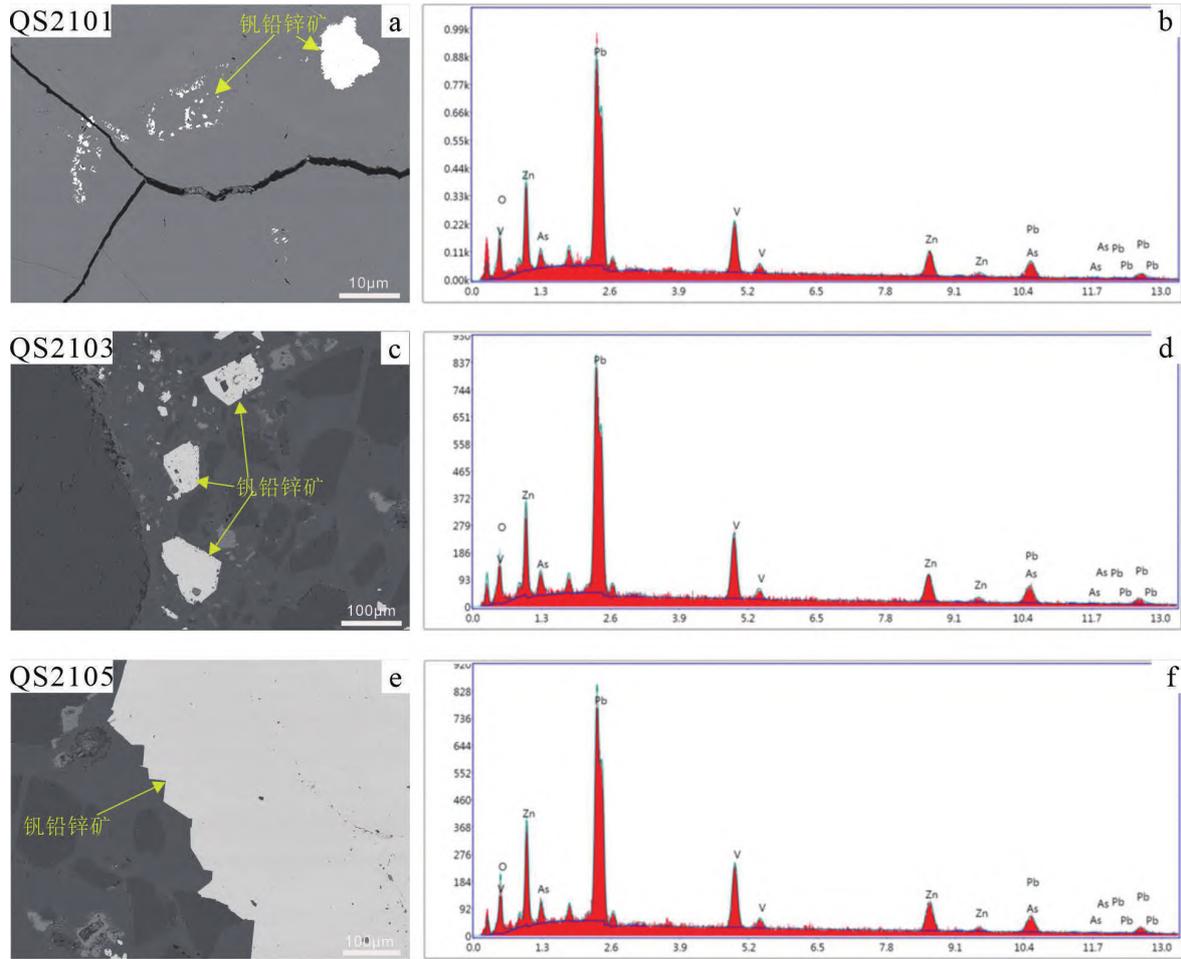
对6个氧化铅锌矿石样品进行了SEM分析, BSE图像表明, 钒铅锌矿的多数颗粒较大(100~800  $\mu\text{m}$ ), 局部也有细粒分布(5~100  $\mu\text{m}$ ), 颗粒呈不规则状, 往往单独出现或呈交代残余状, 被方解石或白云石包围(图4、7、8)。能谱分析显示, 钒铅锌矿主要由铅(Pb)、锌(Zn)、氧(O)、钒(V)和砷(As)组成。依据半定量结果, 钒铅锌矿组成元素Pb、Zn、O、

表 3 青山铅锌矿床不同类型样品的矿物组成

Table 3. Mineral compositions of different types of samples from the Qingshan lead-zinc deposit

样品编号	样品类型	样品中含有的矿物
QS2101	氧化铅锌矿石	方解石、石英
QS2102	氧化铅锌矿石	方解石 (47.2%)、白云石 (52.8%)
QS2103	氧化铅锌矿石	方解石 (15.4%)、白云石 (83.2%)、钒铅锌矿 (1.4%)
QS2105	氧化铅锌矿石	方解石 (98.2)、白云石 (1.8%)
QS2109	氧化铅锌矿石	方解石
QS2110	氧化铅锌矿石	方解石 (99.2%)、钒铅锌矿 (0.8%)
QS2111	氧化铅锌矿石	方解石 (98.7%)、钒铅锌矿 (1.3%)
QS2112	氧化铅锌矿石	方解石 (91.3%)、钒铅锌矿 (1.6%)、白云石 (6.2%)、蛭石 (0.9%)
QS2104	蚀变辉绿岩	钠长石 (84.1%)、锐钛矿 (5.0%)、磁铁矿 (2.6%)、高岭石 (4.5%)、石英 (3.8%)
QS2107	蚀变辉绿岩	斜绿泥石 (15.9%)、钠长石 (79.5%)、磁铁矿 (2.6%)、石英 (1.0%)、钛铁矿、伊利石、堇青石
QS2108	蚀变辉绿岩	斜绿泥石 (48.6%)、钠长石 (35.0%)、石英 (11.1%)、锐钛矿 (5.3%)、堇青石、蒙脱石、氧化钙锶
QS2106	白云岩	方解石、白云石、蒙脱石、黑云母

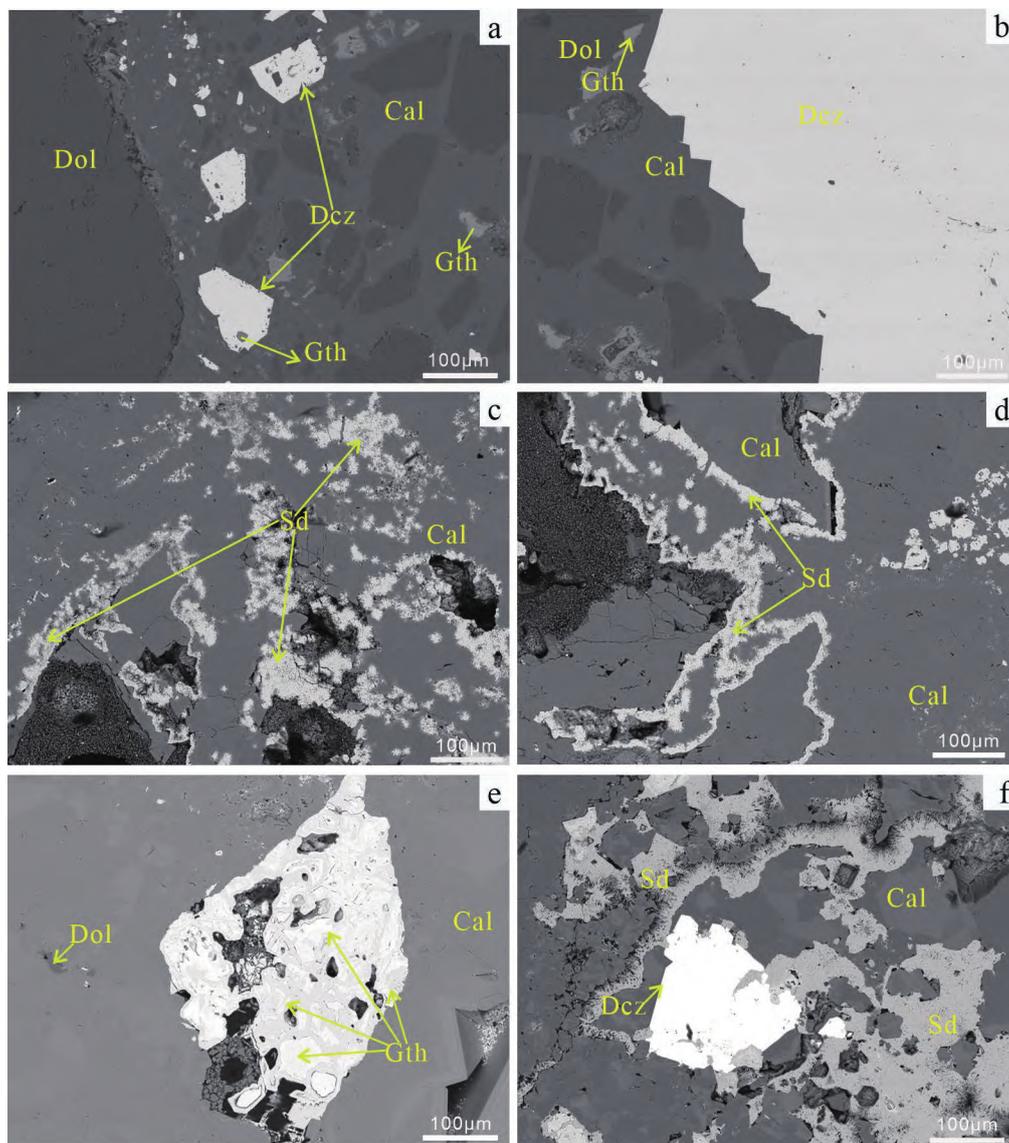
注：矿物含量半定量结果由自带软件分析完成。



a, c, e. 氧化矿石中钒铅锌矿背散射图像；b, d, f. 氧化矿石中钒铅锌矿能谱图。能谱图横坐标代表能量 (keV)，纵坐标代表计数 (cps)

图7 氧化铅锌矿石中钒铅锌矿的背散射图像及能谱图

Fig. 7. BSE images and energy spectra of desclozite grains in the lead-zinc oxide ores



Dcz-钒铅锌矿; Cal-方解石; Dol-白云石; Gth-针铁矿; Sd-菱铁矿;

a. 氧化铅锌矿石中共生的钒铅锌矿、方解石、针铁矿和白云石, 微粒状的针铁矿镶嵌于自形粒状的钒铅锌矿中; b. 氧化铅锌矿石中自形完整的钒铅锌矿以及与其共生的方解石、粒状针铁矿和白云石; c. 氧化铅锌矿石中放射状的菱铁矿呈浸染状分布于方解石中; d. 氧化铅锌矿石中菱铁矿沿方解石颗粒外边呈带状展布, 菱铁矿外缘呈放射状; e. 氧化铅锌矿石中共生的方解石、针铁矿和白云石, 针铁矿的BSE图像的灰度特征可能反映了其组分上存在差异; f. 氧化铅锌矿石中自形粒状的钒铅锌矿、方解石和交代残余的菱铁矿共生分布

图8 氧化铅锌矿石中的钒铅锌矿及共生矿物背散射图像

Fig. 8. BSE images of descloizite grains and associated minerals in the lead-zinc oxide ores

V、As的含量变化范围分别为48%~61%、14%~22%、7.0%~14%、11%~17%、低于检测限至8.6%，均值分别为51% ( $n=23$ )、20% ( $n=23$ )、10% ( $n=23$ )、14% ( $n=23$ )、4.5% ( $n=21$ ) (表4和图7)。

除上述五种主要组成元素之外, 在部分钒铅锌矿中还发现了Fe、Si、Ca三种元素, 推测是受周围矿物影响导致的结果。矿石中还存在的其他矿物有方解石、白云石、针铁矿、菱铁矿等(图8), 但这些矿物能谱峰中都未显示钒的信号峰。

对蚀变白云岩样品SEM分析显示, 样品中含有的矿物主要是白云石和方解石, 副矿物有针铁矿、菱铁矿、钒铅锌矿。赋钒矿物仅有钒铅锌矿, 其颗粒细小(20~120  $\mu\text{m}$ ), 呈星点分布(图4g)。蚀变白云岩样品的矿物组成和其中钒铅锌矿的元素含量与氧化铅锌矿石类似(表4)。

表4 氧化铅锌矿石与蚀变白云岩中钒铅锌矿的能谱半定量数据 (%)

Table 4. The EDS semi-quantitative data of descloizite grains in lead-zinc oxide ore and altered dolomite (%)

样品编号	Pb	Zn	O	V	As	Fe	Si	Ca	V+As
QS2101/2/1	53	20	9.4	13	5.2	-	-	-	18
QS2103/1/1	52	20	7.9	15	5.7	-	-	-	20
QS2103/1/2	50	21	10	14	5.3	-	-	-	19
QS2103/2/1	49	19	11	12	7.4	-	-	1.4	19
QS2103/2/2	61	14	7.0	14	4.6	-	-	-	18
QS2103/3/1	49	20	12	14	3.5	1.7	-	-	18
QS2103/3/2	52	20	11	16	1.5	-	-	-	17
QS2105/1/3	51	22	9.7	15	3.2	-	-	-	18
QS2105/2/1	52	21	9.2	17	1.1	-	-	-	18
QS2105/2/2	51	19	10	17	-	3.1	0.46	-	17
QS2109/2/1	51	19	11	17	-	2.9	-	-	17
QS2109/2/2	51	20	9.0	11	8.2	-	-	-	19
QS2109/3/2	51	21	9.5	12	5.9	-	-	-	18
QS2110/1/1	49	21	10	13	6.3	-	-	-	19
QS2110/3/1	52	18	10	16	1.7	1.4	-	-	18
QS2110/3/2	49	21	11	13	6.1	-	-	-	19
QS2110/3/3	49	20	11	14	5.0	-	-	1.6	19
QS2111/1/1	51	17	11	15	3.2	2.7	-	-	18
QS2111/1/2	52	16	14	16	2.5	-	-	-	18
QS2111/2/1	50	21	10	13	5.0	-	-	-	18
QS2111/2/2	48	20	11	12	8.6	-	-	1.3	20
QS2111/3/1	50	19	11	12	7.8	1.4	-	-	19
QS2111/3/2	50	21	9.7	13	6.8	-	-	-	19
QS2106	51	20	9.0	16	4.1	-	-	-	20

注: QS为青山铅锌矿床缩写, 2101-2111代表21年采样磨片及其编号, /\*/\*代表能谱分析区域以及点号, 例如, QS2101/2/1代表编号为QS2101的激光片中事先选定的第二个区域内能谱测定的第一个点。QS2106为蚀变白云岩样品, 其余均为氧化铅锌矿石样品。

蚀变辉绿岩中的主要组成矿物是钠长石 ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )、锐钛矿/金红石 ( $\text{TiO}_2$ )、斜绿泥石 [ $(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ]、其它黏土矿物和少量的重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ )，在这些矿物中都未见钒信号峰，说明钒在这些矿物中含量较低或不存在 (图9)。

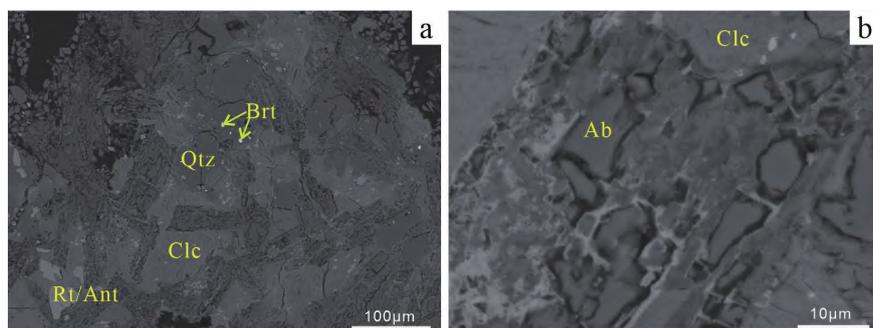
## 4 钒的赋存状态和物质来源研究

### 4.1 钒的赋存状态

#### 4.1.1 氧化铅锌矿石和蚀变白云岩中钒的赋存状态

对氧化矿石的所有样品进行了XRD和ICP-MS分析以及其中6个样品的SEM分析，在氧化铅锌矿石中的赋钒矿物目前仅发现了钒铅锌矿，且钒铅锌矿在进行SEM分析的6个样品中皆有存在，上述XRD分析仅在四个样品中发现钒铅锌矿，可能是由于钒铅锌矿在另外的样品中含量不高，低于仪器检测下限，与ICP-MS分析得出的四个V含量最高的样品也恰好对应，说明钒在矿石中是以钒铅锌矿的形式存在。

氧化铅锌矿石中的钒铅锌矿各元素均值中与标准钒铅锌矿 [ $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ ] ( $\text{Pb}=51\%$ 、



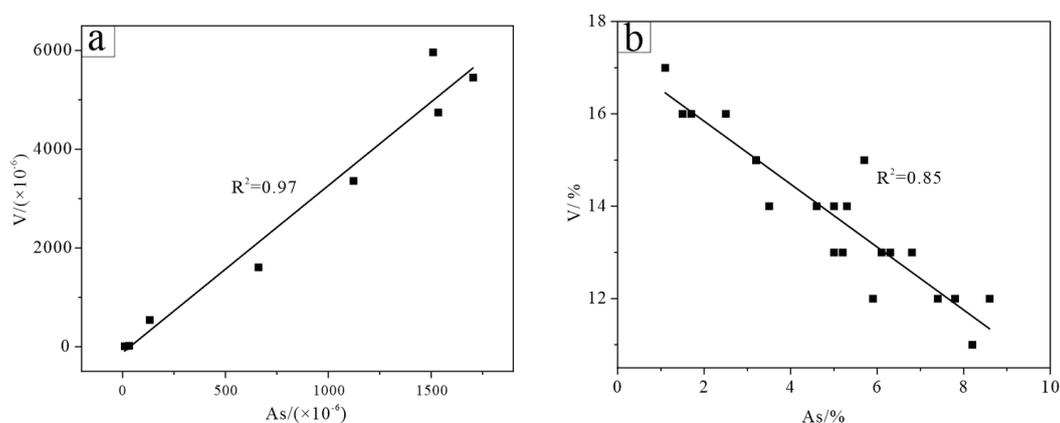
Qtz-石英; Rt/Ant-金红石/锐钛矿; Clc-斜绿泥石; Ab-钠长石; Brt-重晶石;

a. 蚀变辉绿岩中他形粒状的石英、半自形粒状金红石、微粒重晶石和斜绿泥石共生; b. 蚀变辉绿岩中共生的钠长石和斜绿泥石

图9 蚀变辉绿岩矿物组成背散射图像

Fig. 9. BSE images showing minerals of altered diabase

Zn=16%、O=20%、V=13%) 相比较而言, Pb含量基本一致, Zn含量略高, O含量明显低于标准值, V含量也相对接近, 但是As是标准样品中没有的, 在本次样品中最高达8.6%, 对V和As总量进行计算, 其变化范围为17%~20%, 均值为19%, 总量相对稳定(表4)。通过对V和As的含量进行相关性分析, 在全岩的ICP-MS数据下二者呈显著的正相关关系( $R^2=0.97$ , 图10a), 说明V主要与富As矿物有关, 与电镜下观察到钒主要以富砷钒铅锌矿形式存在一致。能谱数据表明钒铅锌矿中V和As的含量呈明显负相关关系( $R^2=0.85$ , 图10b), 说明V和As可能为类质同象关系。前人针对钒铅锌矿的研究表明As和P以类质同象的形式取代钒铅锌矿中的V位点 $[\text{PbZn}(\text{V}, \text{As}, \text{P})\text{O}_4(\text{OH})]$ <sup>[27,40]</sup>, 但是本次样品中的P与V元素的相关性较差, 而且微量元素分析和能谱数据显示矿石中P含量较低, 并且钒铅锌矿中不含P, 本文推测仅有As与V发生了类质同象替换。其余矿物在能谱下都未见V的信号峰, 说明其中不含V或者V含量过低, 低于能谱的检测下限。综上, 钒在氧化铅锌矿石中以独立矿物-钒铅锌矿的形式存在, 钒铅锌矿的As主要通过替代V进入该矿物中。



a. 氧化矿石中V与As含量相关性散点图( ICP-MS); b. 氧化矿石中钒铅锌矿的V与As含量相关性散点图(能谱半定量数据)

图10 氧化矿石及钒铅锌矿化学组成相关性散点图

Fig. 10. Scattered diagram for correlations of chemical compositions of oxide ore and descloizite

蚀变白云岩样品与氧化铅锌矿石组成矿物基本一致, 且赋钒矿物也仅发现了钒铅锌矿, 但仅见少量细小颗粒(图4g), 导致含量过低, 在XRD下未检测到。扫描电镜数据说明蚀变白云岩样品中V的赋存状态和氧化矿石样品一样, 也是以钒铅锌矿的形式存在, 并与As呈类质同象的关系, 推测二者中的钒铅锌矿具有相似的成因。

#### 4.1.2 蚀变辉绿岩中钒的赋存状态

扫描电镜分析表明蚀变辉绿岩含有大量的钠长石、斜绿泥石、石英、其他黏土矿物以及少量锐钛矿/金红石 ( $\text{TiO}_2$ ), 与XRD检测到的矿物组成和ICP-MS分析得到的元素组成特征结果基本吻合, 但是这些矿物中都未见V谱峰, 说明这些矿物中V含量均低于能谱检测限。蚀变辉绿岩中未发现钒的独立矿物。前人的研究发现, V往往和Al、Ti、Fe等元素有良好的正相关性<sup>[41]</sup>, 且V以 $\text{V}^{5+}$ 的形式类质同象替换金红石或者锐钛矿八面体中的 $\text{Ti}^{4+}$ 离子<sup>[42-44]</sup>。本文蚀变辉绿岩样品中V和Ti也呈良好的正相关关系, 且XRD分析表明蚀变辉绿岩中含有大量的锐钛矿/金红石 (表3), 说明蚀变辉绿岩中的V可能以类质同象的形式替代Ti赋存在锐钛矿/金红石中。

#### 4.2 对成矿物质来源指示

矿石和岩石的微量和稀土元素特征可以反映成矿物质来源和物理化学条件等信息<sup>[45]</sup>。前人的研究发现, 青山矿床中原生硫化物矿石和远矿围岩的 $\Sigma\text{REE}$ 相差一个数量级, 但具有相似的稀土配分模式, 指示矿石的沉淀可能与流体交代白云岩有关, 与前人对青山矿床同位素分析得到碳酸盐岩为矿床贡献了成矿物质的结论一致<sup>[32,46]</sup>。本次研究获得的氧化矿带中的矿石与蚀变白云岩的 $\Sigma\text{REE}$ 、稀土配分模式与微量元素蛛网图接近 (图5、6), 说明二者应该后期经历了相似的热液过程。同时, 研究显示远矿围岩和硫化矿石的整体配分模式与氧化矿石和蚀变白云岩接近, 含量相差最大的是Eu元素 (图6),  $\delta\text{Eu}$ 从原生的正异常转变为蚀变后的负异常, 表明确实经历氧化过程<sup>[45]</sup>, 但是蚀变前后的整体配分模式变化不大, 说明前后物质来源基本一致, 而且在氧化铅锌矿石和蚀变白云岩中均发现钒铅锌矿, 钒铅锌矿的形成与白云岩的热液交代密切相关。此外, 研究发现矿石中的V除了与As关系密切, 与微量元素Ni、Cu、Mo、Bi相关性显著 (图11),  $R^2$ 分别为0.89、0.94、0.72和

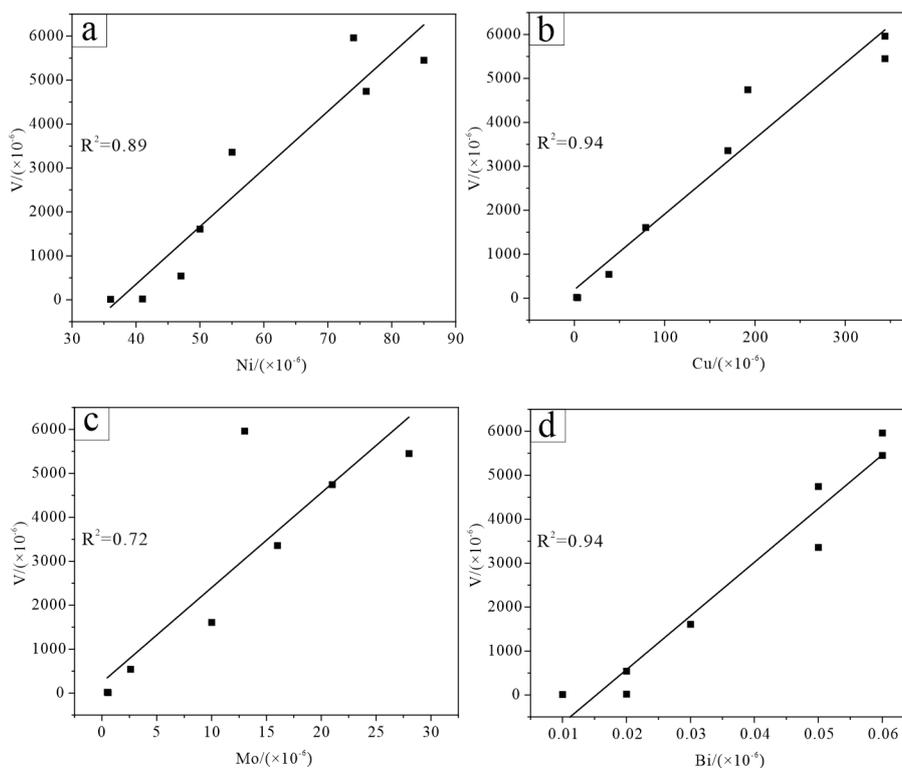


图11 氧化矿石样品V与Ni (a)、Cu (b)、Mo (c) 及Bi (d) 相关关系图

Fig. 11. Binary plots showing the correlations of V with Ni(a), Cu(b), Mo(c), and Bi(d) in oxide ore samples

0.94, 说明这四种元素与V可能共同进入到矿石之中, 推测Ni、Cu、Mo和Bi元素与V的富集规律类似, 为未来研究青山矿床中V的来源提供可能的方向<sup>[2,47]</sup>。

蚀变辉绿岩的稀土和微量元素含量整体都高于氧化铅锌矿石与蚀变白云岩, 并且稀土元素配分曲线图和微量元素蛛网图与二者存在较大差异(图5、6), 且辉绿岩中钒的赋存状态与矿石和白云岩明显不同, 说明辉绿岩可能与钒铅锌矿的形成无直接关系, 即钒铅锌矿并不是流体交代辉绿岩的结果。同时, 前人测定的川滇黔区域铅锌矿的成矿年龄数据( $\sim 200$  Ma)<sup>[28,48-52]</sup>和黔西北区域的辉绿岩( $\sim 145$  Ma)年代学数据<sup>[52]</sup>说明辉绿岩并未直接参与硫化物成矿作用, 是否提供了氧化铅锌矿石中的钒有待进一步论证。

## 5 结论

通过ICP-MS、XRD和SEM分析查证青山铅锌矿床横塘矿区氧化矿带中的矿石矿物为富砷的钒铅锌矿, 其围岩-蚀变白云岩和辉绿岩中也含有较高含量的钒。青山铅锌矿床的氧化铅锌矿石和蚀变白云岩样品中的V以独立矿物-富砷钒铅锌矿的形式存在, As以类质同象的形式替代V进入钒铅锌矿中; 蚀变辉绿岩中的V以类质同象的形式取代锐钛矿/金红石中的Ti。氧化矿石与蚀变白云岩可能后期经历了相似的热液流体过程。

研究明确了关键金属V在铅锌矿床中的赋存状态, 为青山铅锌矿床中钒的综合利用提供了有力的依据。铅锌矿床中的V可能是除沉积型和岩浆型钒矿后的潜在V资源。但是本文富V矿石的成因尚未解决, 包括V的来源及迁移富集条件等, 亟待进一步解决。

### 参考文献:

- [1] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106–111.
- [2] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 471–480.
- [3] Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China[J]. Mineralium Deposita, 2017, 52(5): 675–686.
- [4] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, et al. Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb(Ag) District, Yunnan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31(1): 360–383.
- [5] 江小均, 王忠强, 李超, 等. 滇东北会泽超大型铅锌矿Re-Os同位素特征及喜山期成矿作用动力学背景探讨[J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 448–461.
- [6] Luo K, Cugerone A, Zhou M F, et al. Germanium enrichment in sphalerite with acicular and euhedral textures: an example from the Zhulingou carbonate-hosted Zn (-Ge) deposit, South China[J]. Mineralium Deposita, 2022, 57(8): 1343–1365.
- [7] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189–1209.
- [8] 刘世友. 钒的应用与展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2000, (2): 58–61.
- [9] 齐小鸣. 钒消费前景看好-国内外钒的资源、生产和市场预测[J]. 世界有色金属, 2008, (5): 38–41.
- [10] 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源:现状与问题[J]. 中国科学基金, 2019, 33(2): 106–111.
- [11] 付雪瑞, 徐林刚, 丁建华, 等. 中国沉积型钒矿成矿规律与找矿方向[J]. 矿床地质, 2021, 40(6): 1160–1181.
- [12] 鲍正襄, 万榕江, 包觉敏. 上扬子台区下寒武统黑色岩系中的钒矿床[J]. 云南地质, 2002, 21(2): 175–182.
- [13] 谢承祥, 张晓华, 王少波, 等. 承德市超贫(钒钛)磁铁矿特征[J]. 矿床地质, 2006, 25(S1): 487–490.
- [14] 刘明培. 浅析攀枝花钒钛磁铁矿的分布规律[J]. 矿业工程, 2009, 7(5): 9–11.
- [15] 陈建华, 彭家强, 温官国. 贵州松桃下寒武统九门冲组钒矿的赋存状态初步研究[J]. 贵州地质, 2007, 24(3): 185–187, 243.
- [16] 卢家烂, 庄汉平, 傅家谟, 等. 湖北兴山白果园黑色页岩型银钒矿床中银钒赋存状态研究[J]. 地球化学, 1999, 28(3): 222–230.
- [17] 张卫敏, 胡近平. 陕西山阳中村钒矿地质特征及富集规律[J]. 西北地质, 2007, 40(2): 95–102.
- [18] 边颖, 张一敏, 包申旭, 等. 石煤中钒的赋存状态分析方法及其化学解释[J]. 矿冶工程, 2013, 33(6): 62–67.
- [19] 张建廷, 陈碧. 攀西钒钛磁铁矿主要元素赋存状态及回收利用[J]. 矿产保护与利用, 2008, (5): 38–41.
- [20] 温雪芹. 贵州省威水断裂带青山铅锌矿找矿潜力分析[J]. 世界有色金属, 2020, (14): 57–58.
- [21] 金中国, 戴塔根, 张应文. 贵州水城铅锌-矿带成矿条件及控矿因素与成因[J]. 矿产与地质, 2005, 19(5): 491–494.
- [22] 张位及. 试论滇东北铅锌矿床的沉积成因和成矿规律[J]. 地质与勘探, 1984, (7): 11–16.
- [23] 陈士杰. 黔西滇东北铅锌矿成因探讨[J]. 贵州地质, 1986, 3(3): 211–222.
- [24] 周朝宪. 滇东北麒麟厂铅锌矿床成矿金属来源、成矿流体特征和成矿机理研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(1): 36–38.

- [25] 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 等. 川、滇、黔交界地区密西西比河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(2): 127–132.
- [26] 张长青, 毛景文, 吴锁平, 等. 川滇黔地区MVT铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 2005, 24(3): 336–348.
- [27] 顾尚义, 万国江, 毛健全, 等. 富钒钒铅矿在贵州横塘的发现与研究[J]. 矿物学报, 2002, 22(1): 15–18.
- [28] Zhou J X, Wang X C, Wilde S A, et al. New insights into the metallogeny of MVT Zn-Pb deposits: A case study from the Nayongzhi in South China, using field data, fluid compositions, and in situ S-Pb isotopes[J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(1): 91–108.
- [29] 宋丹辉, 韩润生, 王峰, 等. 黔西北青山铅锌矿床构造控矿机理及其对深部找矿的启示[J]. 中国地质, 2021: 1–29.
- [30] 宋丹辉, 韩润生, 王明志, 等. 黔西北青山铅锌矿床主要控矿断裂构造岩-岩相分带模式[J]. 地质力学学报, 2020, 26(3): 376–390.
- [31] 陈大, 曾德红. 青山-横塘矿区铅锌矿床控矿断裂特征及找矿评价[J]. 贵州地质, 2000, 17(1): 46–51.
- [32] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素, 成矿规律与找矿预测研究[D]. 中南大学, 2006: 1–138.
- [33] 孟松宁, 孟郁苗, 黄小文, 等. 黔西北青山铅锌矿床矿物学特征及其指示意义[J]. 矿物学报, 2023, 43: 1–17.
- [34] Liang Q, Grégoire D C. Determination of trace elements in twenty six chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2000, 24(1): 51–63.
- [35] 肖细炼, 夏金龙, 李小丹, 等. 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法测定湖南香花岭矿区锡铅锌矿床中的锡铅锌[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 1–10.
- [36] 杜谷, 王坤阳, 冉敬, 等. 红外光谱/扫描电镜等现代大型仪器岩石矿物鉴定技术及其应用[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 625–633.
- [37] 杨瑞林, 白燕. 应用能谱-扫描电镜和X射线衍射技术研究原煤伴生矿物中稀土和放射性元素赋存形式[J]. 岩矿测试, 2019, 38(4): 382–393.
- [38] Rudnick R L, Gao S. *Composition of the continental crust*[M]. Oxford: Pergamon, 2003: 1–64.
- [39] Sun S S, McDonough W F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes[J]. *Geological Society, London, Special Publications*, 1989, 42(1): 313–345.
- [40] Van Der Westhuizen W A S A, de Bruijn H S A S, Tordiffe E A W S, et al. The descloizite-mottramite series of vanadates from the Otavi Mountain Land, South West Africa: an X-ray study[J]. *Mineralogical Magazine*, 1986, 50(1): 137–140.
- [41] Van der Westhuizen W A, Tordiffe E A W, De Bruijn H, et al. The composition of descloizite-mottramite in relation to the trace-element distribution of Pb, Zn, Cu and V in the Otavi Mountain Land, South West Africa/Namibia[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1989, 34(1): 21–29.
- [42] Depero L E. Coordination geometry and catalytic activity of vanadium on TiO<sub>2</sub> surfaces[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, 103(2): 528–532.
- [43] Depero L E, Bonzi P, Musci M, et al. Microstructural study of vanadium—titanium oxide powders obtained by laser-induced synthesis[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 111(2): 247–252.
- [44] 李宁, 鲁安怀, 秦善, 等. 孕育光催化活性的天然含钒金红石矿物学特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 332–338.
- [45] 徐阳东, 余杰, 郑禄林, 等. 贵州丹寨老东寨铅锌矿床稀土元素和硫同位素地球化学特征[J]. 地球化学, 2022, 51(1): 123–132.
- [46] Zhou J X, Gao J G, Chen D, et al. Ore genesis of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China: geologic and isotopic (C-H-O-S-Pb) evidence[J]. *International Geology Review*, 2013, 55(10): 1300–1310.
- [47] 司荣军, 顾雪祥, 肖淳, 等. 云南省富乐铅锌矿床闪锌矿中微量元素地球化学特征——兼论深色闪锌矿富集Cd的原因[J]. 矿物岩石, 2011, 31(3): 34–40.
- [48] 蔺志永, 王登红, 张长青. 四川宁南跑马铅锌矿床的成矿时代及其地质意义[J]. 中国地质, 2010, 37(2): 488–494.
- [49] 王健, 张均, 张晓军, 等. 四川天宝山矿床闪锌矿Rb-Sr年代学、稳定同位素及地质意义[J]. 地球科学, 2019, 44(9): 3026–3041.
- [50] Yang Q, Liu W H, Zhang J, et al. Formation of Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou triangle linked to the Youjiang foreland basin: Evidence from Rb-Sr age and in situ sulfur isotope analysis of the Maoping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan Province, southeast China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 107: 780–800.
- [51] 廖开立, 吕昶良, 马文富. 贵州杉树林铅锌矿床中闪锌矿Rb-Sr定年及其意义[J]. 矿产与地质, 2020, 34(2): 273–277.
- [52] 张馨玉. 黔西北凉水沟铅锌矿床辉绿岩年代学及地球化学研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.