

文章编号: 1000-4734(2017)06-0600-10

# 黔西北杉树林铅锌矿床微量和稀土元素 地球化学特征及其地质意义

杨松平<sup>1</sup>, 包广萍<sup>2,3\*</sup>, 兰安平<sup>1</sup>, 卢贤达<sup>1</sup>, 徐磊<sup>1</sup>, 黄林<sup>1</sup>, 安琦<sup>1</sup>

(1. 贵州省地质矿产勘查开发局 一〇四地质大队, 贵州 都匀 558000; 2. 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650504;  
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:** 杉树林铅锌矿床是黔西北地区最具代表性的中型矿床, 相关地质地球化学研究程度较低, 成因认识有较大分歧。本文利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析该矿床主成矿阶段硫化物 (闪锌矿和方铅矿) 的微量和稀土元素组成, 以期从元素地球化学角度揭示该矿床的成因机制。结果表明, 硫化物中的 Cu、As、Cd、Sb、Tl 和 Bi 明显富集, 而其它微量元素则相对亏损或没有明显富集。这些元素的富集特征表明该矿床既有较高温元素组合, 亦有低温元素组合, 暗示杉树林矿床成矿作用的复杂性。此外, Cu 和 Cd 在闪锌矿中更为富集, 而 Sb、Tl 和 Bi 在方铅矿中更为富集, 可见这些微量元素与不同寄主矿物的亲缘性。此外, 杉树林铅锌矿床中闪锌矿的颜色较深, 以深棕色为主, 且闪锌矿和方铅矿中的 Ga/In 比及均值都明显大于 1, 而它们的 Zn/Cd 均值在 500 附近, 暗示该矿床形成温度较高 (>250 °C), 这与闪锌矿-方铅矿矿物对计算 S 同位素平衡温度 (135~292 °C) 较一致。硫化物总 REE 含量很低 ( $\Sigma\text{REE} < 1 \times 10^{-6}$ ), Eu 正异常显著 ( $\delta\text{Eu} = 1.6 \sim 2.5$ ), 但 Ce 负异常明显 ( $\delta\text{Ce} = 0.2 \sim 0.6$ ), 而方解石中总 REE 含量相对较高 ( $\Sigma\text{REE} = 12.71 \times 10^{-6}$ ), 但 Eu 呈负异常明显 ( $\delta\text{Eu} = 0.7$ ), 且 Ce 亦呈负异常显著 ( $\delta\text{Ce} = 0.25$ ), 推测杉树林矿床成矿流体的演化经历了从还原到氧化的变化过程, 其中的 REE 来源于多个潜在源区岩石。综合已有的地质、地球化学研究成果, 本文认为杉树林铅锌矿床是较高温度流体与较低温流体混合的产物, 成矿过程经历了还原向氧化环境转变的过程, 其属于后生热液矿床, 与低温盆地卤水成因的典型 MVT 矿床存在一定差异。

**关键词:** 微量元素; 稀土元素; 硫化物; 成矿环境; 矿床成因; 杉树林铅锌矿床

**中图分类号:** P571; P618

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.38.234

**作者简介:** 杨松平, 男, 1963 年生, 高级工程师, 从事矿产勘查与管理工作. E-mail: 714174306@qq.com

## Geochemical Characteristics of Trace Elements and Rare Earth Elements in Sulfides from the Shanshulin Pb-Zn Deposit, NW Guizhou, China and Their Geological Significances

YANG Song-ping<sup>1</sup>, BAO Guang-ping<sup>2,3\*</sup>, LAN An-ping<sup>1</sup>, LU Mao-da<sup>1</sup>, XU Lei<sup>1</sup>, HUANG Lin<sup>1</sup>, AN Qi<sup>1</sup>

(1. No. 104 Geological Team, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Duyun 558000, China; 2. School of Resource Environment and Earth Science, Yunnan University, Kunming 650504, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** The Shanshulin Pb-Zn deposit is a representative medium-sized deposit in NW Guizhou province. Due to the relatively low degree of relevant geological and geochemical researches on this deposit, there is still a wide divergence in understanding of its genesis. In this paper, inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was used to analyze concentrations of trace elements and rare earth elements in sulfides (sphalerite and galena) of the main ore-stage, in order

**收稿日期:** 2018-07-25

**基金项目:** 国家重点研发计划项目 (2017YFC0602502); 贵州省地矿局科研项目 (2017[4]; 2016[40]; 2016[09]); 贵州省地矿局科研专项 (黔地矿纪要 2015[14]); 云南大学引进人才科研启动项目 (YJRC4201804); 云南大学国家自然科学基金优秀青年培育项目 (2018YDJQ009)

\* 通讯作者, E-mail: baoguangping@ynu.edu.cn

to reveal the genetic mechanism of the deposit from the perspective of elemental geochemistry. The results show that Cu, As, Cd, Sb, Tl, and Bi of sulfides were significantly enriched, while other trace elements were relatively depleted or not obviously enriched. The enrichment of these elements implies that the deposit contains a combination of both medium temperature elements and low temperature elements, indicating the complexity of ore genesis of the Shanshulin deposit. In addition, Cu and Cd are much more concentrated in sphalerite, while Sb, Tl, and Bi are more abundant in galena, suggesting the affinity of these trace elements to relevant host minerals. Sphalerite of the deposit is mainly in color of dark brown. The sphalerite and galena have the Ga/In ratios and their mean values of over 1, and the Zn/Cd ratios of around 500, suggesting that the deposit was formed in medium temperature ( $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), which is similar to temperatures ( $135\text{--}292\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) calculated on the basis of the assumed S isotopic equilibrium between sphalerite and galena. The sulfides have very low total REE contents ( $\Sigma\text{REE}<1\times 10^{-6}$ ), with obvious positive Eu anomalies ( $\delta\text{Eu}=1.6\text{--}2.5$ ), but obvious negative Ce anomalies ( $\delta\text{Ce}=0.2\text{--}0.6$ ). The calcite has relatively high total REE contents ( $\Sigma\text{REE}=12.71\times 10^{-6}$ ), with obvious negative Eu anomalies ( $\delta\text{Eu}=0.7$ ) and Ce negative anomalies ( $\delta\text{Ce}=0.25$ ). Therefore, the authors have speculated that the ore-forming fluids of the Shanshulin Pb-Zn deposit were evolved from reduction to oxidation states. The REE of the Shanshulin Pb-Zn deposit could be originated from multiple potential source rocks. With the integration of previous geological and geochemical researches, it is believed that the Shanshulin Pb-Zn deposit could be produced by the mixing of higher temperature fluids with lower temperature fluids, with the ore-forming process experienced the transformation from reduced to oxidized environments. It belongs to the epigenetic hydrothermal deposit, and is certainly different to the typical brine originated MVT deposits in the low temperature basin.

**Keywords:** trace elements; rare earth elements; sulfide minerals; ore-forming environment; ore genesis; the Shanshulin Pb-Zn deposit

位于川滇黔铅锌成矿域东部的杉树林铅锌矿床, 是黔西北铅锌成矿区内最具代表性的中型矿床, 其探明资源量超过  $4.0\times 10^8\text{ kg}^{[1]}$ , 是贵州西部目前报道的除纳雍枝 (超过  $1.35\times 10^9\text{ kg}^{[2]}$ ) 之外的规模最大的铅锌矿床, 但该矿床的研究程度并不高, 特别是矿床成因方面尚存有较大争议<sup>[1,3-5]</sup>。陈士杰等<sup>[3]</sup>通过分析生物地层对杉树林铅锌矿床的控矿意义, 认为该矿床与岩性和沉积相的关系密切, 是较典型的层控矿床; 而郑传仑<sup>[4]</sup>同样通过对赋矿围岩的沉积特征及其与成矿的关系的研究, 认为该矿床的矿质是多来源的, 其属于沉积-强烈改造型层控矿床。近年来, 虽对杉树林矿床的研究不断<sup>[5-6]</sup>, 但只有 Zhou 等<sup>[1]</sup>进行了较为系统的矿床地质和同位素地球化学 (C-O-S-Zn-Pb-Sr) 研究, 认为该矿床属于后生热液成因, 但与典型 MVT 铅锌矿床不同, 属于独特的 SYG 型<sup>[7-8]</sup>。

微量和稀土元素已被广泛用于研究矿床形成环境和揭示成矿物质来源, 是有效的地球化学示踪手段之一<sup>[9-12]</sup>。目前对杉树林铅锌矿床微量和稀土元素地球化学的研究还十分有限, 仅有少量分散元素地球化学的研究报道<sup>[5-6]</sup>。本文通过对杉树林铅锌矿床主要成矿阶段的闪锌矿和方铅矿进行的 ICP-MS 溶液法微量和稀土元素分析, 试图揭示该矿床硫化物中微量和稀土元素的富集规律, 及其对成矿环境和成矿物质来源的指示信息, 结合以往研究资料, 进而探讨该矿床的成因机制。

## 1 区域地质背景和矿床地质特征

### 1.1 区域地质概况

黔西北铅锌成矿区是川滇黔接壤铅锌矿集区的重要组成部分之一<sup>[1]</sup>, 位于扬子陆块的西南缘, 毗邻右江盆地的西北侧。相比滇东北和川西南铅锌成矿区, 黔西北地区元古代基底岩石未见出露, 出露的岩石主要为晚震旦世至白垩纪的沉积岩和峨眉山玄武岩, 其中上震旦统至三叠系属于海相沉积, 侏罗系及其以新地层为陆相沉积。该区碳酸盐岩的分布最为广泛, 是区内热液矿床 (如菱铁矿、铅锌矿床等) 的赋矿围岩。研究区内的构造十分发育, 主要包括 NW 和 NE 向构造系统, 由一系列的断层和褶皱组成。除晚二叠世的峨眉山玄武岩广泛分布外, 还伴有基性-超基性岩脉发育, 详细的区域地质背景请参阅相关文献<sup>[1-8,13-14]</sup>。

## 1.2 矿床地质特征

杉树林围岩黔西北铅锌成矿区中部, 毗邻青山和纳雍枝铅锌矿床<sup>[1]</sup>。矿区出露的地层由新至老主要包括中三叠统关岭组、下三叠统永宁镇组和飞仙关组, 上二叠统龙潭组和峨眉山玄武岩组、中二叠统茅口组和栖霞组及下二叠统梁山组, 石炭系上统马平组和黄龙组及下统摆佐组和大埔组(图 1)。这些地层主要由碳酸盐岩和碎屑岩及玄武岩组成, 其中石炭系碳酸盐岩是杉树林矿床的赋矿围岩。

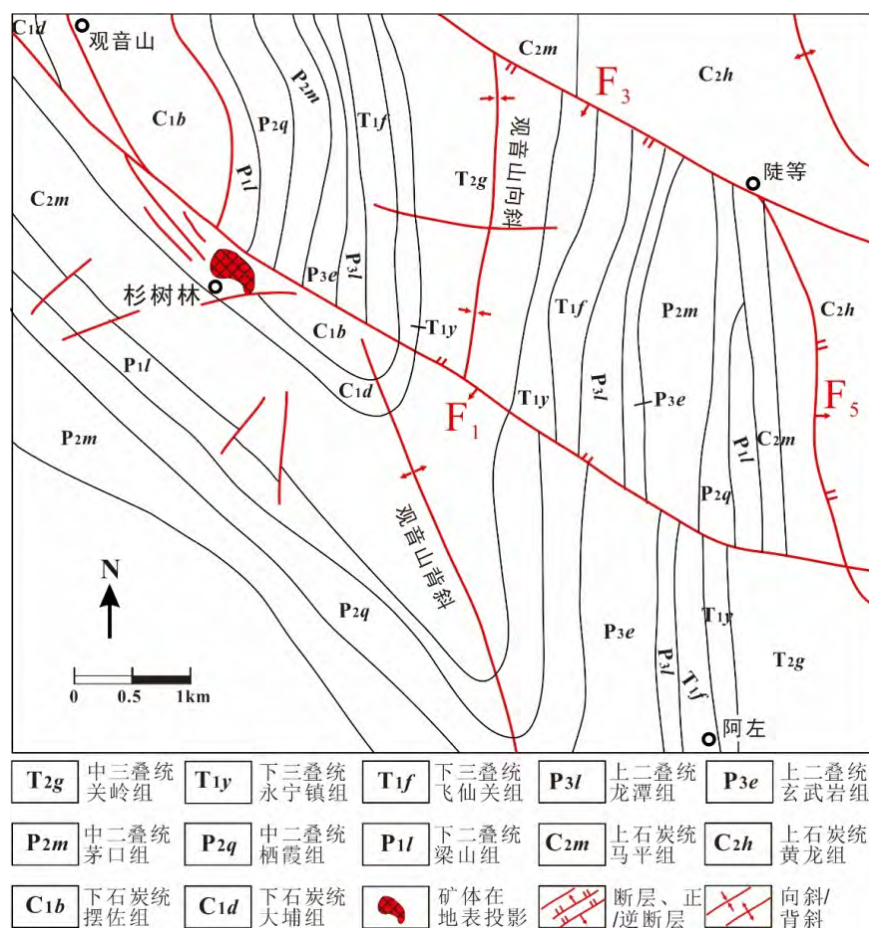


图 1 杉树林铅锌矿床地质略图(据文献[4]修改)

Fig. 1. Geological sketch map for the Shanshulin Pb-Zn deposit.

矿区构造发育, 主要有 3 个主断层和观音山背斜及向斜构造等(图 1)。其中 NW 向威宁—水城构造带(F<sub>1</sub>)由多个高角度逆冲断层组成, 倾角为 50°~80°, 控制杉树林矿体的产出。NW 向 F<sub>3</sub> 和 NNW 向 F<sub>5</sub> 为正断层。观音山背斜和向斜分布在 F<sub>1</sub> 断层两侧。

目前, 该矿床已探明 22 个矿体, 按产状可分为层状、似层状和陡倾斜脉状。矿体与围岩界线相对清楚(图 2a), 除 5<sup>#</sup>矿体在地表出露外, 其余均为隐伏矿, 其中 4<sup>#</sup>矿体规模最大, 矿体长 460 m, 最大延深 145 m, 厚 0.19~17.79 m, 平均品位 Pb 3.64%, Zn 14.98%, 占矿床总储量的 85%。其它矿体规模较小, 长 80~150 m, 厚 2~3 m。这些矿体在空间上大致呈右行雁形排列, 由 NW 向 SE 侧伏, 矿体产状与断裂产状基本一致, 倾角 55°~75°。此外, 矿体产出位置溶蚀现象普遍, 膏盐空洞发育。

矿石类型以硫化矿为主, 浅表见少量氧化矿和混合矿。矿石矿物成分简单, 主要由闪锌矿和方铅矿组成, 黄铁矿次之, 含少量的白铁矿。脉石矿物有方解石、石英、白云石及少量重晶石。矿物组合以闪锌矿+方铅矿为主, 闪锌矿颜色较深, 多为自形-半自形粒状, 少量呈他形粒状, 粒度约 0.5~2 mm(图 2e,f)。方铅矿常呈脉状或团块状分布于闪锌矿之中, 呈自形半自形粒状, 粒度多为 0.2~1 mm(图

2a—d)。黄铁矿常呈立方体状, 与闪锌矿共生或被方解石/白云石充填包裹。脉石矿物(碳酸盐矿物、重晶石等)呈脉状充填(图 2b, e-f)或团块共生(图 2a)。

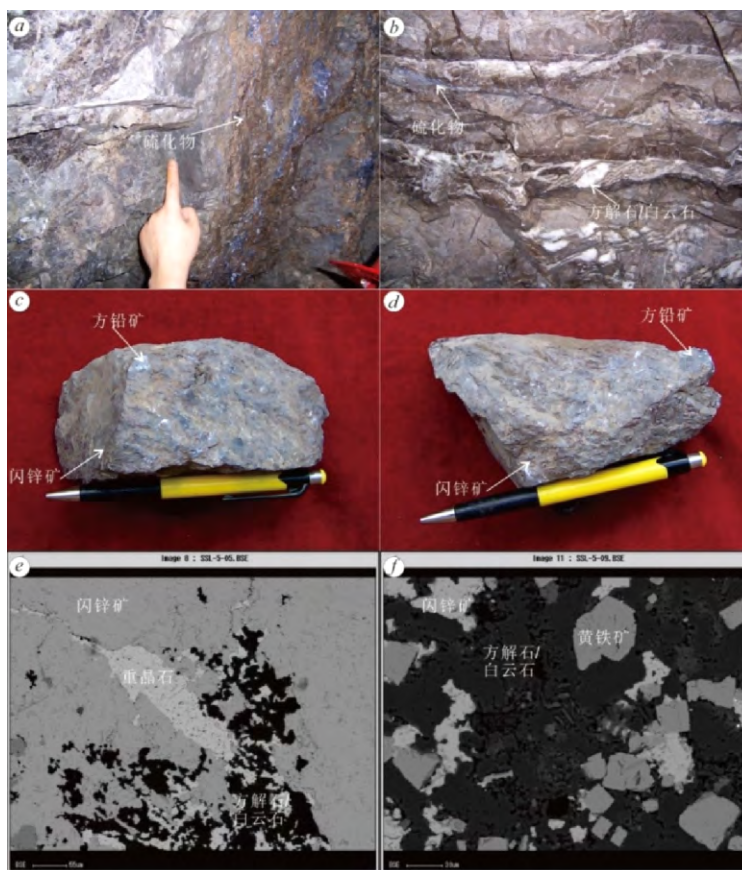


图2 杉树林铅锌矿床矿石典型宏观和微观照片

Fig. 2. Typical macro and micro photographs for ores from the Shanshulin Pb-Zn deposit.

矿石构造以块状构造为主, 其次为浸染状、细脉状、条带状和层纹状构造(图 2a—d); 结构主要有自形-半自形结构、它形粒状结构, 交代、充填结构、压碎结构和草莓状结构等(图 2e, f)。矿带内围岩蚀变主要有黄铁矿化、褐铁矿化、铁锰碳酸盐化、重晶石化、硅化。黄铁矿化、铁锰碳酸盐化、重晶石化与铅锌矿化关系密切。

## 2 样品来源和分析方法

本次工作所选样品采自杉树林铅锌矿床主要矿体。将样品粉碎到 40~80 目, 在双目镜下挑选纯净的闪锌矿、方铅矿和方解石单矿物, 并将挑纯的单矿物样品用玛瑙研钵研磨至 200 目。微量元素和稀土元素采用 ICP-MS 方法, 硫化物微量和稀土测试在北京核工业地质研究院的 ICP-MS 上进行, 方解石稀土元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室的 ICP-MS 上进行, 该仪器对微量元素检测下限为  $n \times 10^{-13} \sim n \times 10^{-12}$ , 微量元素的分析相对误差优于 10%, 稀土元素分析的相对误差优于 5%, 具体分析方法见 Qi 等<sup>[15]</sup>。

## 3 分析结果

### 3.1 微量元素

硫化物微量元素分析结果列于表 1, 相对地壳丰度的富集程度如图 3 所示。由表 1 可见如下含量特征。

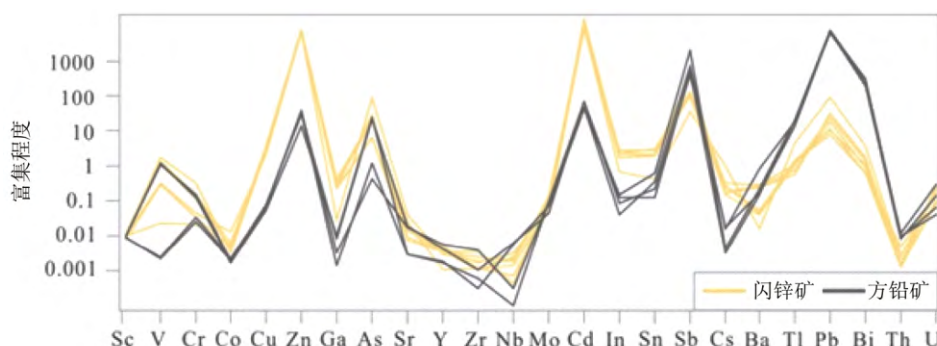


图 3 杉树林矿床硫化物中微量元素的富集特征（比较地壳丰度<sup>[16]</sup>）

Fig. 3. The enrichment characteristics of trace elements in sulfides from the Shanshulin Pb-Zn deposit relative to Clarke values.

表 1 杉树林铅锌矿床硫化物微量元素分析结果 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 1. Analytical results of trace elements in sulfides from the Shanshulin Pb-Zn deposit

样品	SSL1	SSL6	SSL11	SSL12	SSL13	SSL14	SSL17	SSL17	SSL6	SSL10	SSL12
	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	方铅矿	方铅矿	方铅矿	方铅矿
Sc	0.292	0.202	0.292	0.27	0.224	0.304	0.247	0.247	0.268	0.264	0.267
V	68.9	63.9	5.06	377	286	288	234	252	0.514	0.468	279
Cr	7.76	5.84	3.75	57.6	26.3	26	20.9	27.6	6.16	4.45	23
Co	0.353	0.125	0.139	0.091	0.117	0.173	0.132	0.055	0.057	0.054	0.044
Cu	161	186	205	198	179	223	276	5.51	5.12	4.68	4.03
Zn	585648	577364	601834	543878	591040	623431	646639	2254	2681	3222	1061
Ga	0.498	3.78	4.04	4.62	4.64	7.39	5.43	0.138	0.023	0.056	0.161
As	94.1	6.35	6.36	28.1	23.3	21.3	17.6	21.4	1.15	0.407	24.1
Sr	10.3	3.69	1.79	2.22	3.51	5.14	6.36	4.58	0.699	4.24	0.732
Y	0.055	0.094	0.068	0.073	0.066	0.069	0.019	0.08	0.03	0.102	0.034
Zr	0.175	0.105	0.33	0.156	0.101	0.223	0.104	0.093	0.054	0.375	0.027
Nb	0.018	0.007	0.004	0.033	0.024	0.021	0.014	0.064	0.001	0.003	0.057
Mo	0.128	0.053	0.149	0.068	0.085	0.115	0.067	0.042	0.094	0.095	0.071
Cd	920	814	879	1077	1183	1050	1565	6.64	6.64	4.47	4.24
In	0.032	0.115	0.084	0.089	0.082	0.138	0.111	0.004	0.006	0.002	0.007
Sn	0.993	7.21	5.23	4.85	5.09	6.95	4.96	0.517	0.301	0.818	1.49
Sb	7.21	24.3	19.2	22.7	23.7	27.8	67.9	79.8	104	152	420
Cs	1.01	0.304	0.144	0.247	0.257	0.165	0.177	0.016	0.003	0.015	0.004
Ba	3.65	71.7	9.45	12.4	10.3	56.8	63	40.4	37.2	196	53.3
Tl	1.6	0.368	0.393	0.482	0.524	0.199	0.265	4.9	7.33	6.5	7.56
Pb	7504	921	2023	643	812	2488	1481	554344	612011	538046	571399
Bi	0.213	0.035	0.085	0.035	0.062	0.101	0.053	11.5	17.4	15.1	18.5
Th	0.009	0.004	0.008	0.015	0.004	0.005	0.004	0.026	0.031	0.039	0.032
U	0.149	0.187	0.216	0.128	0.089	0.245	0.078	0.124	0.055	0.267	0.034
Se	0.967	0.953	1.02	1.07	1.11	1.09	1.14	0.028	0.021	0.022	0.024
Re	0.03	0.004	0.004	0.011	0.013	0.011	0.016	0.008	0.008	0.035	0.027
Fe	21456	12512	19608	18498	20833	13662	10248	3966	1674	1477	676
Ga/In	16	33	48	52	57	54	49	35	4	28	23
Zn/Cd	637	709	685	505	500	594	413	339	404	721	250

1) 闪锌矿:  $w(\text{Sc})$ 为  $0.202 \times 10^{-6} \sim 0.304 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{V})$ 为  $5.06 \times 10^{-6} \sim 377 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cr})$ 为  $3.75 \times 10^{-6} \sim 57.6 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Co})$ 为  $0.091 \times 10^{-6} \sim 0.353 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cu})$ 为  $161 \times 10^{-6} \sim 276 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Ga})$ 为  $0.498 \times 10^{-6} \sim 7.39 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{As})$ 为  $6.35 \times 10^{-6} \sim 94.4 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Sr})$ 为  $1.79 \times 10^{-6} \sim 10.3 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Y})$ 为  $0.019 \times 10^{-6} \sim 0.094 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Zr})$ 为  $0.101 \times 10^{-6} \sim 0.330 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Nb})$ 为  $0.004 \times 10^{-6} \sim 0.033 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Mo})$ 为  $0.053 \times 10^{-6} \sim 0.149 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cd})$ 为  $814 \times 10^{-6} \sim 1565 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{In})$ 为  $0.032 \times 10^{-6} \sim 0.138 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Sn})$ 为  $0.993 \times 10^{-6} \sim 7.21 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Sb})$ 为

$7.21 \times 10^{-6} \sim 67.9 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cs})$ 为  $0.144 \times 10^{-6} \sim 1.01 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Ba})$ 为  $3.65 \times 10^{-6} \sim 71.7 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Tl})$ 为  $0.199 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Pb})$ 为  $643 \times 10^{-6} \sim 7504 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Bi})$ 为  $0.035 \times 10^{-6} \sim 0.213 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Th})$ 为  $0.004 \times 10^{-6} \sim 0.015 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{U})$ 为  $0.078 \times 10^{-6} \sim 0.245 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Se})$ 为  $0.953 \times 10^{-6} \sim 1.14 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Re})$ 为  $0.004 \times 10^{-6} \sim 0.03 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Fe})$ 为  $10248 \times 10^{-6} \sim 21456 \times 10^{-6}$ 。可见闪锌矿中 V、Cr、Cu、As、Cd、Sb、Pb 和 Fe 的含量相对其它微量元素含量较高。

2) 方铅矿:  $w(\text{Sc})$ 为  $0.247 \times 10^{-6} \sim 0.268 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{V})$ 为  $0.468 \times 10^{-6} \sim 279 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cr})$ 为  $4.45 \times 10^{-6} \sim 27.6 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Co})$ 为  $0.044 \times 10^{-6} \sim 0.057 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cu})$ 为  $4.03 \times 10^{-6} \sim 5.51 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Zn})$ 为  $1061 \times 10^{-6} \sim 3222 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Ga})$ 为  $0.023 \times 10^{-6} \sim 0.161 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{As})$ 为  $0.407 \times 10^{-6} \sim 24.1 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Sr})$ 为  $0.699 \times 10^{-6} \sim 4.58 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Y})$ 为  $0.03 \times 10^{-6} \sim 0.102 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Zr})$ 为  $0.027 \times 10^{-6} \sim 0.375 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Nb})$ 为  $0.001 \times 10^{-6} \sim 0.064 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Mo})$ 为  $0.042 \times 10^{-6} \sim 0.095 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cd})$ 为  $4.24 \times 10^{-6} \sim 6.64 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{In})$ 为  $0.002 \times 10^{-6} \sim 0.007 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Sn})$ 为  $0.301 \times 10^{-6} \sim 1.49 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Sb})$ 为  $79.8 \times 10^{-6} \sim 420 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Cs})$ 为  $0.003 \times 10^{-6} \sim 0.016 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Ba})$ 为  $37.2 \times 10^{-6} \sim 196 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Tl})$ 为  $4.9 \times 10^{-6} \sim 7.56 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Pb})$ 为  $538046 \times 10^{-6} \sim 612011 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Bi})$ 为  $11.5 \times 10^{-6} \sim 18.5 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Th})$ 为  $0.026 \times 10^{-6} \sim 0.039 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{U})$ 为  $0.034 \times 10^{-6} \sim 0.267 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Se})$ 为  $0.021 \times 10^{-6} \sim 0.028 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Re})$ 为  $0.008 \times 10^{-6} \sim 0.035 \times 10^{-6}$ ,  $w(\text{Fe})$ 为  $676 \times 10^{-6} \sim 3966 \times 10^{-6}$ 。可见方铅矿中 V、Cr、Zn、As、Cd、Sb、Ba、Tl 和 Fe 的含量相对其它微量元素含量较高。

在相对地壳丰度<sup>[16]</sup>的富集图上(图3), 闪锌矿和方铅矿中 Cu、As、Cd、Sb、Tl 和 Bi 相对富集, 其它微量元素均相对亏损或没有明显富集。此外, Cu 和 Cd 在闪锌矿中比方铅矿中富集, 而 Sb、Tl 和 Bi 则相反, 更富集在方铅矿中。在相关关系图解中也可以看到闪锌矿中 Cu 和 Cd 与 Zn 呈正相关关系(图4)。

### 3.2 稀土元素

稀土元素分析结果列于表2。

表2 杉树林铅锌矿床硫化物和方解石稀土元素分析结果 ( $w_B/10^{-6}$ )

Table 2. Analytical results of rare earth elements in sulfides and calcite samples from the Shanshulin Pb-Zn deposit

样 品	SSL1	SSL6	SSL11	SSL12	SSL13	SSL14	SSL17	SSL17	SSL6	SSL10	SSL12	SSL6
	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	闪锌矿	方铅矿	方铅矿	方铅矿	方铅矿	方解石
La	0.041	0.045	0.078	0.052	0.070	0.293	0.245	0.271	0.118	0.267	0.359	2.230
Ce	0.048	0.014	0.017	0.011	0.039	0.062	0.074	0.042	0.026	0.037	0.039	1.450
Pr	0.010	0.005	0.008	0.004	0.007	0.029	0.018	0.013	0.003	0.013	0.003	0.872
Nd	0.055	0.085	0.074	0.160	0.127	0.205	0.098	0.074	0.019	0.049	0.041	4.25
Sm	0.022	0.051	0.014	0.055	0.052	0.052	0.059	0.065	0.057	0.059	0.050	0.870
Eu	0.010	0.022	0.008	0.021	0.019	0.008	0.014	0.027	0.018	0.025	0.019	0.219
Gd	0.013	0.024	0.017	0.021	0.013	0.004	0.005	0.030	0.013	0.016	0.013	0.935
Tb	0.002	0.002	0.005	0.003	0.002	0.004	0.002	0.003	0.003	0.006	0.003	0.138
Dy	0.018	0.014	0.010	0.021	0.019	0.019	0.008	0.005	0.011	0.004	0.008	0.784
Ho	0.002	0.004	0.003	0.004	0.002	0.008	0.002	0.003	0.001	0.003	0.003	0.179
Er	0.004	0.011	0.003	0.006	0.002	0.013	0.003	0.003	0.006	0.004	0.004	0.434
Tm	0.002	0.003	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002	0.047
Yb	0.007	0.003	0.004	0.005	0.006	0.005	0.004	0.019	0.010	0.019	0.006	0.272
Lu	0.001	0.002	0.002	0.004	0.001	0.002	0.002	0.001	0.003	0.005	0.010	0.034
ΣREE	0.24	0.29	0.25	0.37	0.36	0.71	0.54	0.56	0.29	0.51	0.56	12.7
ΣLREE	0.19	0.22	0.20	0.30	0.31	0.65	0.51	0.49	0.24	0.45	0.51	9.89
ΣHREE	0.05	0.06	0.05	0.07	0.05	0.06	0.03	0.07	0.05	0.06	0.05	2.82
ΣLREE/ΣHREE	3.8	3.5	4.3	4.7	6.7	11.4	18.8	7.3	4.8	7.5	10.4	3.5
(La/Yb) <sub>N</sub>	3.9	10.1	13.1	7.0	7.9	39.5	41.3	9.6	8.0	9.5	40.3	5.5
(La/Sm) <sub>N</sub>	1.2	0.6	3.5	0.6	0.8	3.5	2.6	2.6	1.3	2.8	4.5	1.6
(Gd/Yb) <sub>N</sub>	1.5	6.5	3.4	3.4	1.7	0.6	1.0	1.3	1.0	0.7	1.7	2.8
δEu	1.81	1.92	1.59	1.89	2.23	1.70	2.49	1.87	2.02	2.49	2.28	0.74
δCe	0.57	0.22	0.16	0.18	0.42	0.16	0.27	0.17	0.33	0.15	0.29	0.25

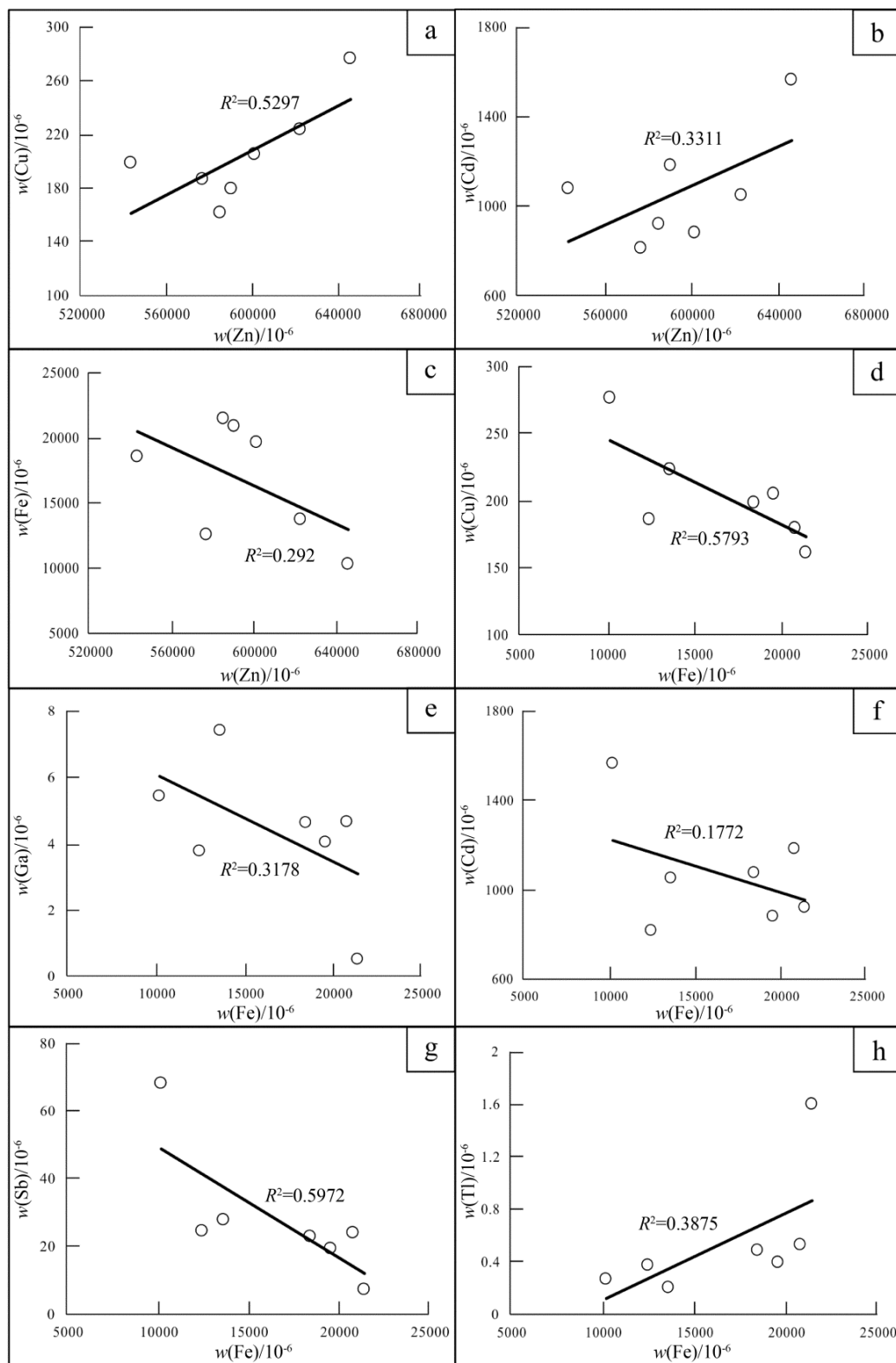


图4 闪锌矿中各元素的相关关系

Fig. 4. Binary plots for various elements in sphalerite.

本矿床硫化物的  $\Sigma\text{REE}$  很低, 其变化范围为  $0.25 \times 10^{-6} \sim 0.71 \times 10^{-6}$ , 均值为  $0.42 \times 10^{-6}$ , 而方解石的  $\Sigma\text{REE}$  相对硫化物较高, 为  $12.7 \times 10^{-6}$ 。此外, 硫化物的  $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$  比值变化范围较大 (3.5~18.8),  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  比值为 3.9~41.3, 表明轻、重稀土分异明显, 而  $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$  比值和  $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$  比值变化范围较小,

暗示轻和重稀土内部分异不显著。硫化物  $\delta\text{Eu}$  值为 1.59~2.49, 具有显著正异常特征, 而  $\delta\text{Ce}$  值为 0.17~0.57, 具有显著的负异常特征。方解石的轻、重稀土及其内部分异均不明显, 具有明显的负 Eu 异常 ( $\delta\text{Eu} = 0.74$ ) 和负 Ce 异常 ( $\delta\text{Ce} = 0.25$ )。可见, 硫化物与方解石间的稀土元素特征存在较大差异, 这在球粒陨石<sup>[17]</sup>标准化配分模式图 (图 5) 上也清晰可见。

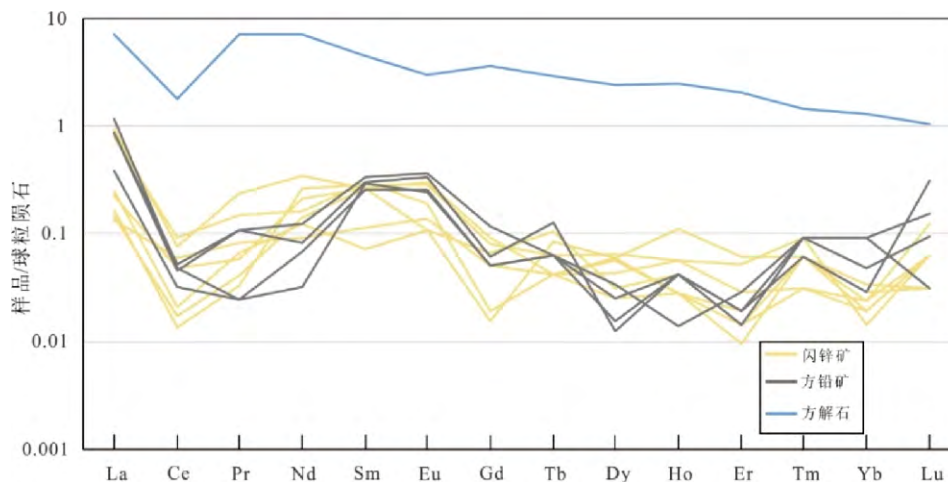


图 5 杉树林铅锌矿床硫化物和方解石 REE 配分模式 (球粒陨石据文献<sup>[17]</sup>)

Fig. 5. REE distribution patterns for sulfides and calcite from the Shanshulin Pb-Zn deposit.

## 4 讨论

### 4.1 微量元素富集规律及其指示信息

闪锌矿是许多微量元素的载体矿物<sup>[18]</sup>, 这些元素 (如 Fe 等) 与 Zn 具有相似的元素地球化学参数 (原子半径、离子半径等) 和地球化学性质, 常以类质同象的方式存在于闪锌矿晶格中<sup>[18-19]</sup>。本次研究显示, Fe、Cu、As、Cd、Sb、Tl 和 Bi 等在闪锌矿和方铅矿中均有不同程度富集 (图 3), 但闪锌矿相对方铅矿更富集 Cu 和 Cd, 而方铅矿相对闪锌矿则更富集 Sb、Tl 和 Bi, 这与以往得到的认识是一致的<sup>[10-12]</sup>。

闪锌矿中微量元素与 Zn、Fe 等高含量元素间的相关性, 是判断这些微量元素进入闪锌矿晶格方式的重要依据之一<sup>[10,18-20]</sup>。闪锌矿中 Cu、Cd 和 Zn 具有一定程度的正相关性 (图 4a,b), 表明它们的含量受 Zn 含量的控制。因此, Cu 和 Cd 可能不是直接替代 Zn<sup>[20]</sup>而进入闪锌矿晶格的。另外, Fe 与 Zn 呈较为明显的负相关关系 (图 4c), 表明 Fe 是直接替代 Zn 进入闪锌矿的晶格, 而 Fe 与 Cu、Ga、Cd 和 Sb 呈明显的负相关关系 (图 d-g), 则暗示这些微量元素很可能是通过替代 Fe 进入闪锌矿晶格的, 这与以往研究认为闪锌矿中 Cd 是替代其中的 Fe 而不是 Zn 的认识是一致的<sup>[20]</sup>。此外, 可见闪锌矿中 Fe 和 Tl 含量呈正相关关系 (图 4h), 由于 Tl 主要赋存于方铅矿中 (表 1)。因此, 闪锌矿中 Fe 和 Tl 的正相关趋势说明其中 Tl 的含量是受 Fe 含量的控制。本次分析的方铅矿样品较少, 其中的微量元素相关性不明显 (图略), 在此不再赘述。

方解石与硫化物的 REE 配分模式均属于轻稀土富集型, 且具有较相似的配分模式, 表明它们具有一致的 REE 来源, 但方解石与硫化物具有明显不同的 Eu 异常特征, 可能表明: 1) 成矿晚期的成矿条件 (环境) 发生了改变, 即从还原转为氧化环境; 或 2) 硫化物沉淀消耗了大量的 Eu, 导致流体呈现负 Eu 异常, 所以随后沉淀的方解石具有负 Eu 异常。根据矿物共生关系 (图 2a-d), 杉树林铅锌矿床主矿体硫化物矿石中脉石矿物很少, 且脉石矿物 (如方解石/白云石和重晶石等) 常呈脉状充填方式存在, 这表明大部分脉石矿物是在硫化物形成之后才沉淀充填的。因此, 尽管硫化物中的  $\Sigma\text{REE}$  很低 ( $<1 \times 10^{-6}$ ), 但不能排除硫化物 (超过  $4.0 \times 10^8$  kg 金属量) 消耗大量 Eu 导致方解石负 Eu 异常特征的可能性。另外, 在矿物组合上 (图 2e), 出现重晶石, 暗示成矿晚期的流体环境确实发生了从还原到氧



化的改变。而 Ce 在硫化物和方解石中均呈负异常特征, 则表明成矿流体具有负 Ce 异常特征, 进一步暗示水/岩相互作用是在还原条件下进行的<sup>[21-22]</sup>。综上, 尽管不能排除正 Eu 异常的硫化物沉淀导致方解石 Eu 负异常, 但硫化物与方解石间的  $\Sigma\text{REE}$  存在 2 个数量级上的差别 (表 2), 加之重晶石的出现, 因此, 本文更倾向认为成矿环境从还原变为氧化是导致硫化物和方解石中出现相反 Eu 异常特征的主要原因。

前人研究认为杉树林铅锌矿床成矿物质来源于赋矿围岩本身<sup>[3]</sup>, 也有研究者认为其成矿物质部分来自赋矿围岩, 部分来自下伏地层岩石<sup>[4]</sup>, 更有研究提出该矿床的成矿物质具有多来源特征, 即赋矿围岩、基底岩石和峨眉山玄武岩均有贡献<sup>[1]</sup>。通过与区域潜在岩石的 REE 特征<sup>[23-24]</sup>对比 (图 6), 不难发现, 杉树林铅锌矿床硫化物和方解石的 REE 配分模式与各类潜在岩石均具有相似性和不同之处。因此, 本文认为杉树林铅锌矿床中 REE 多具有多来源特征。笔者之前通过系统的矿床地质和同位素地球化学研究, 也表明杉树林铅锌矿床是多来源流体和物质混合作用的产物<sup>[1]</sup>。鉴于杉树林矿床成矿特征独特 (逆冲褶皱构造体系控矿、矿体与围岩界限较清晰、碳酸盐化蚀变分带强、矿物组成简单、矿化品位高、成矿温度较高、矿质多来源性等), 其与典型 MVT 矿床不同, 而与其会泽<sup>[24]</sup>、天桥<sup>[7]</sup>等相似, 本文支持其属于独特的新类型<sup>[8]</sup>, 但需要更深入的研究。

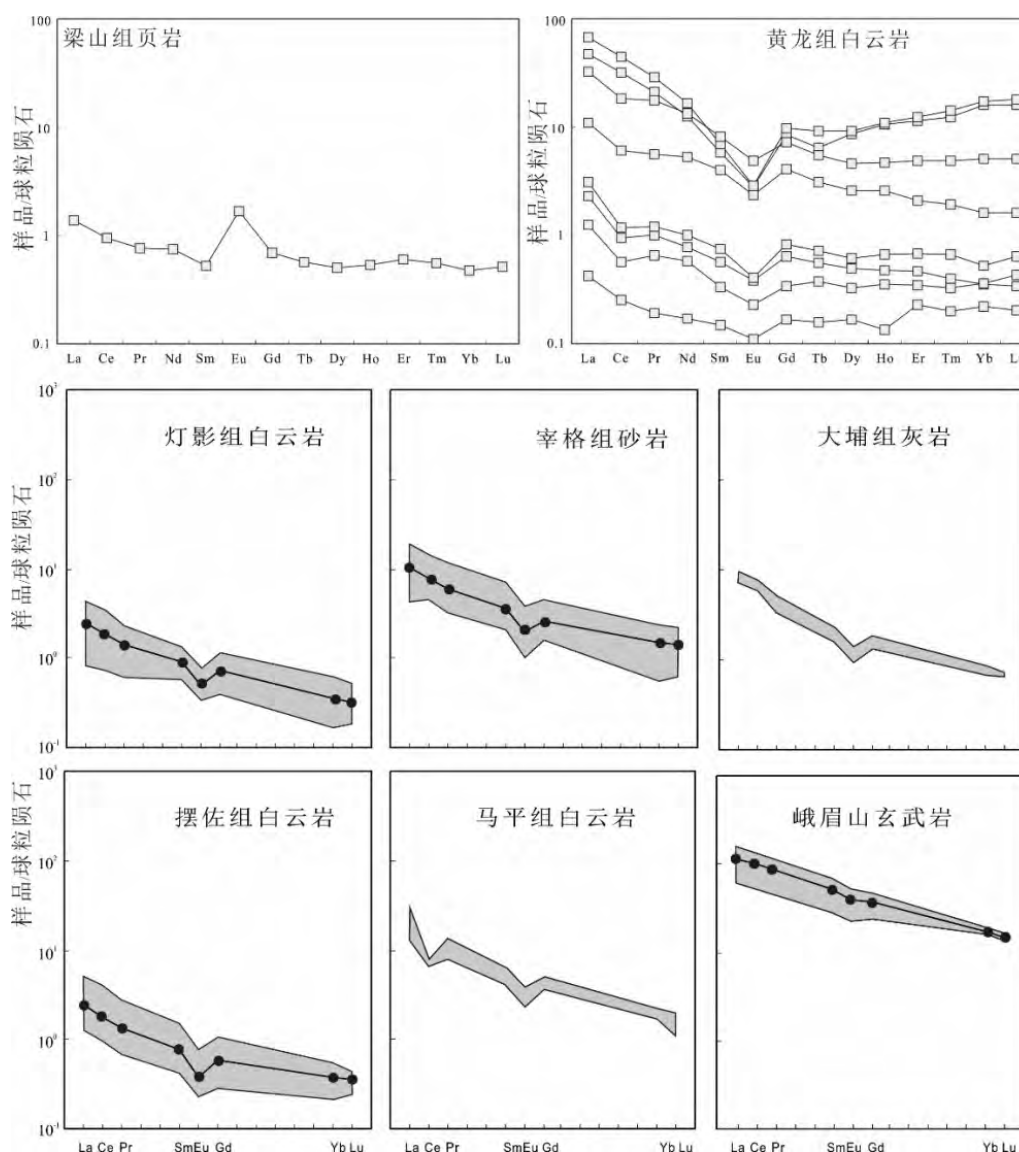


图 6 研究区各类潜在源区岩石的 REE 配分模式图 (据文献[23-24])

Fig. 6. REE distribution patterns for various potential source rocks from the study region.

## 5 结论

1) 杉树林铅锌矿床硫化物中 Fe、Cu、As、Cd、Sb、Tl 和 Bi 明显富集, 具有中-低温成矿元素组合特征, 其 Ga/In 和 Zn/Cd 比值等也表明该矿床的形成温度较高 (>250 °C)。

2) 硫化物与方解石的 REE 特征不同, 前者具有正 Eu 异常, 而后者具有负 Eu 异常, 表明成矿过程的环境从还原变为氧化, 与成矿晚期出现重晶石吻合。

3) REE 示踪结果显示, 杉树林铅锌矿床的成矿物质具有多来源特征, 矿床形成是流体混合的产物。杉树林铅锌矿床独特的成矿特征, 暗示其成矿作用的特殊性, 该矿床成因类型的归属还有待深入研究。

**致谢:** 野外工作得到贵州有色局同仁的帮助, 实验工作得到北京核工业地质研究院和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技术人员的支持, 成文过程与金中国研究员、叶霖研究员和黄智龙研究员进行了有益的讨论, 一并表示感谢!

## 参考文献:

- [1] Zhou JX, Huang ZL, Lv ZC, et al. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China [J]. *Ore Geology Reviews*, 2014, 63: 209-225.
- [2] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3441-3455.
- [3] 陈士杰, 蔡继锋, 王志经, 等. 生物地层相对杉树林铅锌矿床的控矿意义[J]. 地质与勘探, 1984, (11): 16-19+24.
- [4] 郑传仑. 贵州杉树林铅锌矿床碳酸盐岩浊流沉积与成矿的关系[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1992, 12(4): 323-334.
- [5] 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 等. 扬子地块西南缘铅锌矿床 Cd、Ge 与 Ga 富集规律初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(2): 105-108.
- [6] 张羽旭, 朱传威, 付绍洪, 等. 川滇黔地区铅锌矿床中锗的富集规律研究[J]. 矿物学报, 2012, 32(1): 60-64.
- [7] Zhou J, Huang Z, Zhou M, 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.
- [8] Zhou JX, Xiang ZZ, Zhou MF, 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.
- [9] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S、Pb 同位素和 REE 制约[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 513-524.
- [10] Zhou J, Huang Z, Zhou G, et al. Trace elements and rare earth elements of sulfide minerals in the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2011, 85(1): 189-199.
- [11] 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.
- [12] 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 等. 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, 2016, 32(11): 3377-3393.
- [13] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 1-105.
- [14] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 93-101.
- [15] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Talanta*, 2000, 51(3): 507-513.
- [16] Taylor S R, McLennan S M. The geochemical evolution of the continental crust [J]. *Reviews of Geophysics*, 1995, 33(2): 241-265.
- [17] Boynton WV. *Cosmochemistry of the rare earth elements meteorite studies*. In: Henderson P. (ed) *Rare Earth Element Geochemistry* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1984, 63-114.
- [18] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 360-420.
- [19] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学性质及成矿机制[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 1-407.
- [20] 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn[J]. 矿物学报, 2010, 30(2): 179-184.
- [21] Ma Y, Liu C. Trace element geochemistry during weathering as exemplified by the weathered crust of granite, Longnan, Jiangxi [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 1999, 44: 2260-2263.
- [22] Chen Y, Fu S. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments: Theoretical study and evidence from the southern margin of the northern China craton [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 1991, 36 (13): 1100-1104.
- [23] Li B, Zhou JX, Huang ZL, et al. Geological, rare earth elemental and isotopic constraints on the origin of the Banbanqiao Zn-Pb deposit, southwest China [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 111: 100-112.
- [26] Huang Z, Li X, Zhou M, et al. REE and C-O Isotopic Geochemistry of Calcites from the World-class Huize Pb-Zn Deposits, Yunnan, China: Implications for the Ore Genesis [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2010, 84(3): 597-613.