

DOI: 10.13745/j.esf.sf.2020.4.28

湖南栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿微量元素特征及成矿指示意义

郭 飞¹, 王智琳^{1,*}, 许德如^{2,3}, 于得水³, 董国军⁴, 宁钧陶⁴, 康 博⁴, 彭尔柯¹

1. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083
2. 东华理工大学 省部共建核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013
3. 中国科学院 广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东 广州 510640
4. 湖南省地质矿产勘查开发局 402 队, 湖南 长沙 410004

GUO Fei¹, WANG Zhilin^{1,*}, XU Deru^{2,3}, YU Deshui³, DONG Guojun⁴, NING Juntao⁴, KANG Bo⁴, PENG Erke¹

1. MOE Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China
2. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
3. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
4. 402 Geological Prospecting Party, Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development of Hunan Province, Changsha 410004, China

GUO Fei, WANG Zhilin, XU Deru, et al. Trace element characteristics of sphalerite in the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit in Hunan Province and the metallogenic implications. *Earth Science Frontiers*, 2020, 27(4): 066-081

Abstract: The northeastern Hunan Province, located in the central segment of the Jiangnan Orogen, holds one of significant Au-Sb-W-Cu polymetallic metallogenic belts in South China. In recent years the large Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit was discovered in this area. The deposit is spatially associated with the Late Jurassic-Early Cretaceous Mufushan granitoids, and orebodies are hosted within altered fracture zones. In this contribution, we analyzed the trace elemental composition of sphalerite using combined EPMA and LA-ICPMS methods. The results show that sphalerite in the Lishan deposit was enriched in Co and Ga, but depleted in Fe, Cd and Ge. Iron, Mn, Cd, Co and Ga elements occur as solid solution, while other elements, notably Cu, Pb, Ag and Sn are distributed as both solid solution and inclusions. Based on the correlation of different trace elements, we discovered some important coupled substitutions: $Zn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, $4Zn^{2+} \leftrightarrow 2Fe^{2+} + Ge^{4+} + \square$ (where \square denotes a vacancy), $3Zn^{2+} \leftrightarrow 2Cu^{+} + Ge^{4+}$, and $2Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^{+} + Sb^{3+}$. The Zn/Fe, Ga/Ge, Ge/In and Ga/In ratios, together with Fe geothermometer, indicated a low to medium mineralizing temperature (240–250 °C) and low sulfur fugacity ($\lg f(S_2)$ ranging from -13.3 to -9.6). The trace elemental components of sphalerite in the Lishan deposit revealed a significant distinction from the Jinding, SEDEX, VMS, MVT, and skarn deposits. The low Cd/Fe (0.03–0.14, av. 0.06) and Cd/Mn (1.54–6.30, av. 2.91) ratios, as well as low Ge values, suggested an association of the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit with magmatic hydrothermalism. Based on deposit geology and regional tectonic-magmatic evolution, we propose that the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit formed from a hydrothermal system related to the Yanshanian Mufushan pluton, in an extensional setting related to the roll back of the subducting Paleo-Pacific plate.

收稿日期: 2018-10-08; 修回日期: 2019-03-18

基金项目: 国家重点研发计划“深地资源勘查开采”重点专项(2016YFC0600401); 国家自然科学基金项目(41672077, 41302049); 中南大学研究生自主探索创新项目(2018zzts699)

作者简介: 郭 飞(1992—), 男, 硕士研究生, 地质工程专业, 主要从事铅锌矿床研究。E-mail: 776346929@qq.com

* 通信作者简介: 王智琳(1984—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事成因矿物学与矿床地球化学研究。E-mail: wangzhilin1025@163.com

<http://www.earthsciencefrontiers.net.cn> 地学前缘, 2020, 27(4)

The trace elemental compositions in this study can provide a reference for the determination of deposit genesis.

Keywords: sphalerite; trace element; Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit; Mufushan pluton; northeast of Hunan Province

摘要:位于江南造山带中段的湘东北地区是我国华南重要的金铅锌铜钴多金属矿产地之一,栗山铅锌铜多金属矿床是该区近年来找矿勘查新发现的一大型矿床。该矿床位于晚侏罗世—早白垩世幕阜山岩体南缘,矿体主要赋存于岩体及其与地层接触带的构造破碎带内,空间上与岩体关系密切,然而目前关于该矿床的研究十分薄弱。本文采用电子探针和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪开展了闪锌矿的原位微区微量元素分析。微量元素组成分析结果表明,闪锌矿以富集 Co、Ga 而贫 Fe、Cd、Ge 为特征,其中 Fe、Mn、Cd、Co、Ga 等元素以类质同象形式产出,而 Cu、Pb、Ag 和 Sn 等元素则仍以包裹体形式赋存于闪锌矿中。根据不同微量元素间的相关关系,认为闪锌矿中可能存在 $Zn^{2+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ 、 $4 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Fe^{2+} + Ge^{4+} + \square$ (其中 \square 表示空位)、 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Cu^{+} + Ge^{4+}$ 、 $2 Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^{+} + Sb^{3+}$ 等简单和复杂替代关系。闪锌矿的 Zn/Fe、Ga/Ge、Ge/In、Ga/In 比值和 Fe 温度计等指示闪锌矿形成于中低温(240~250 °C)、低硫逸度($\lg f(S_2) = -13.3 \sim -9.6$)环境。栗山矿区闪锌矿的微量元素组成特征有别于金顶砂岩型、SEDEX 型、VMS 型、MVT 型和夕卡岩型铅锌矿,结合低的 Cd/Fe(0.03~0.14, 平均 0.06)、Cd/Mn(1.54~6.30, 平均 2.91)比值和 Ge 含量,暗示该矿床成矿作用与岩浆活动有关。综合矿区地质特征和区域构造-岩浆演化,认为该矿床是在太平洋板块俯冲后引起的伸展构造背景下形成的与燕山期幕阜山岩体有关的中低温岩浆热液充填交代型矿床。该类型矿床闪锌矿具有鲜明的微量元素组成特征,可为判别具相似地质特征的矿床成因提供借鉴。

关键词: 闪锌矿; 微量元素; 栗山铅锌铜多金属矿床; 幕阜山岩体; 湘东北地区

中图分类号: P618.4; P578.23; P575; P611.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2321(2020)04-0066-16

0 引言

江南造山带是我国华南地区重要的金-银-铜-钨-铅锌多金属成矿带,其中段湘东北地区矿床(点)分布密集,类型多样,产出有如黄金洞、万古、大洞、雁林寺等金矿床,横洞、井冲等钴(铜)多金属矿床,桃林、栗山铅锌铜多金属矿床,七宝山铜多金属矿床,仁里—传梓源大型—超大型铌钽锂多金属矿床等。这些矿床被认为是层控型(沉积-改造型)、热液充填型、斑岩-夕卡岩-岩浆热液脉型、花岗质伟晶岩型等,成矿时代多为加里东期(423~397 Ma)或燕山期(150~125 Ma)^[1-5],其中,燕山期是湘东北金-铜-钨-铅锌-稀有金属大规模成矿时期。空间上,这些矿床往往分布于岩体的边缘或外围,与岩浆活动密不可分,前人研究也表明成矿作用过程中有不同程度岩浆热液流体的参与^[1-4],甚至有少量地幔流体^[6]。栗山铅锌铜多金属矿床(大型)是近年来找矿勘查工作的新发现,空间上位于幕阜山岩体的南缘,矿体主要产于岩体及外接触带中的构造破碎带内,然而目前对该矿床的研究十分薄弱,仅见绿泥石的矿物学特征及少量的硫同位素结果等相关报道^[7],而关于铅锌铜多金属物质来源、成矿物理化学条件及与燕山期构造-岩浆事件的关系还有待深入研究。

闪锌矿是铅锌矿床中最主要的金属矿物,可含有一定量的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Ge、As、Cd、In、Sn、Sb、W、Au、Hg、Tl、Bi、Pb 等微量元素,不同矿床甚至是单个矿床不同样品的闪锌矿中微量元素含量会在几个数量级范围变化,这种变化与结晶温度、金属来源、冷却历史和矿石中闪锌矿的含量(质量分数)以及矿物的共生组合有着密切关系^[8-15]。因此,闪锌矿中微量元素特征可用做如下几方面的示踪:(1)物理化学条件。例如,闪锌矿中 FeS 含量可反映流体的温度和氧逸度,高的温度、低的氧逸度有利于更多的 Fe 进入闪锌矿晶格^[16-18],因此高温闪锌矿相对富集 Fe、Mn、In、Co 等元素,而低温闪锌矿相对富集 Cd、Ga、Ge 等。(2)成矿金属来源。如根据闪锌矿高的 Ge(高达 $2\ 200 \times 10^{-6}$)和低的 Fe、Cu、Mn、Ag 含量认为巴西 Fagundes 碳酸盐岩容矿的 Zn(-Pb)矿床金属来源于下伏盆地^[19]。(3)成矿流体运移、富集和沉淀机制。例如结合闪锌矿的结构特征如韵律环带和交代结构,其微量元素的变化还可示踪溶解-再沉淀和交代等过程中元素的迁入迁出规律^[10];结合硫同位素等其他信息,还可示踪矿床沉淀机制,如 Fagundes 和 Ambrósia 矿床形成于热的含矿流体与还原、中温、高盐度流体的流体混合^[19]。基于上述示踪作用,闪锌矿的微量元素现已被广泛用来指示矿床的成因类型,结合其他信息,甚

至可被用作指示找矿勘查的地球化学手段^[10,20]。本文在系统的野外工作和室内岩(矿)相学观察基础上,详细开展了栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿的电子探针(EPMA)和激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)原位微量元素分析,以期深入揭示栗山铅锌铜多金属矿床的成矿条件、成矿机制及矿床成因。

1 区域地质概况

江南造山带又称江南古陆、江南古岛弧或江南隆起,位于扬子板块东南缘(图 1a),为华南一个重要的规模宏大的(NE-NEE-SSW 走向长达 1 500 km、宽可达 500 km)、跨省的金(多金属)成矿带^[2],主要由新元古代火成岩(约 960~750 Ma)和变沉积岩(约 860~760 Ma)组成^[21]。自晚中元古-新元古代因格林威尔或四堡造山导致华夏与扬子板块拼贴形成以来^[21-33],江南造山带遭受了与晚新元古代 Rodina 超大陆裂解、早古生代加里东或武夷-云开或广西造山、晚古生代-早中生代印支期

造山和晚中生代燕山期造山与伸展等有关的多期陆内构造-岩浆和变质事件改造^[34-46]。因此,江南古陆呈现出复杂多样的地壳物质组成和构造特征。

湘东北地区位于江南造山带中段,表现出典型的“盆-岭”构造格局,其中,“盆”从西往东依次为汨罗断陷盆地、长沙-平江盆地、醴陵-攸县断陷盆地,“隆”指的是幕阜山-望湘断隆带和浏阳-衡东断隆带。上述盆岭构造单元以三条醒目的 NEE 向深大断裂为界^[47],自西向东依次为新宁-灰汤断裂、长沙-平江断裂和醴陵-衡东断裂。此外,区内还发育有三条近东西向韧性剪切带,分别为九岭-清水韧性推覆剪切带、连云山-长沙韧性推覆剪切带和醴陵-攸县韧性推覆剪切带(图 1b)。湘东北地区出露的地层主要为新元古界冷家溪群,次为新元古界板溪群、泥盆系和白垩系地层,以及第四系盖层,其中以新元古界冷家溪群地层分布最为广泛,其岩性为一套具复理石建造的深海-半深海相浅变质砂岩、粉砂岩、板岩夹火山岩、火山碎屑岩,与上覆的板溪群地层呈角度不整合接触^[48]。湘东北地区岩浆岩发育,占区内总面积的 13%,时代上从新元古代到燕山晚期均有岩浆活动,

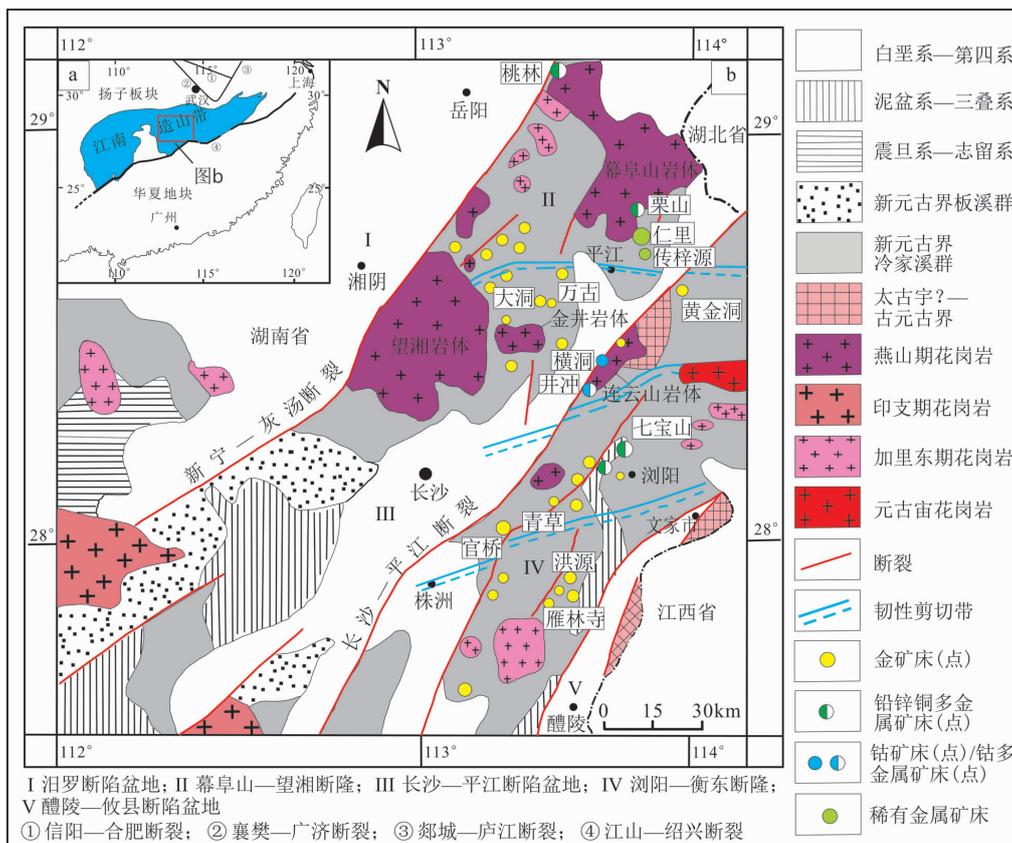


图 1 湘东北地区区域地质与矿产分布简图 (据文献[2])

Fig.1 Regional geological map covering the main mineral resources in northeastern Hunan Province. Adapted from [2].

期次较多,岩性主要为中酸性-酸性花岗岩类,次为基性、中酸性-酸性脉岩。其中,晚侏罗世-早白垩世中酸性-酸性岩浆活动最为强烈,形成了包括蕉溪岭岩体(162 Ma)、金井岩体(约 160~145 Ma)、望湘岩体(约 160~140 Ma)、连云山岩体(约 155~142 Ma)和大云山-幕阜山岩体(约 154~127 Ma)等在内的花岗质岩石^[1,49-53]。这些岩体多呈岩基和大岩株产出,受区域性构造控制明显,总体呈 NE 方向展布,岩石类型以二长花岗岩为主,还有少量花岗闪长岩、斜长花岗岩和花岗斑岩等。燕山期岩浆岩被认为主要来源于新元古代冷家溪群或古-中元古代基底的部分熔融,与古太平洋板块的俯冲后撤有关^[51-53]。燕山期强烈的构造-岩浆活动导致区内金、铜、钴、铅锌多金属大规模成矿^[47]。

2 矿区地质概况

栗山铅锌铜多金属矿床位于湖南省平江县三墩

乡,构造上位于幕阜山-望湘断隆带的北部、幕阜山岩体南缘(图 1b),受天宝山-石浆断裂和天府山-幕阜山断裂的控制。矿区出露的地层主要为新元古界冷家溪群和第四系(图 2a),冷家溪群地层岩性为云母片岩,主要出露在矿区南部梅树湾、小洞、下棚等地,局部呈残留顶盖或捕虏体分布于岩体中。矿区内的构造主要为断裂,褶皱不发育。断裂按走向分为五组,包括近 SN 向、NW 向、NNW 向、NE 向和 NNE 向,其中 SN 向、NNW 向、NNE 向的断裂规模较大,延伸长几百米到两千余米不等,宽度 < 1~6.5 m。断裂带在构造特征上表现出压扭性向张扭性、张性的过渡,硅化强烈,由热液石英岩及硅化构造角砾岩构成,为区内含矿构造,控制了矿脉的分布。区内分布的岩浆岩为幕阜山岩体,出露面积较大,岩性包括(似斑状)黑云母二长花岗岩、花岗闪长岩(151~149 Ma)和中细粒二云母花岗岩(132~127 Ma)^[51]。另外,矿区南部分布有少量的花岗伟晶岩(图 2a)。其中,中细粒二云母花岗岩在空间上

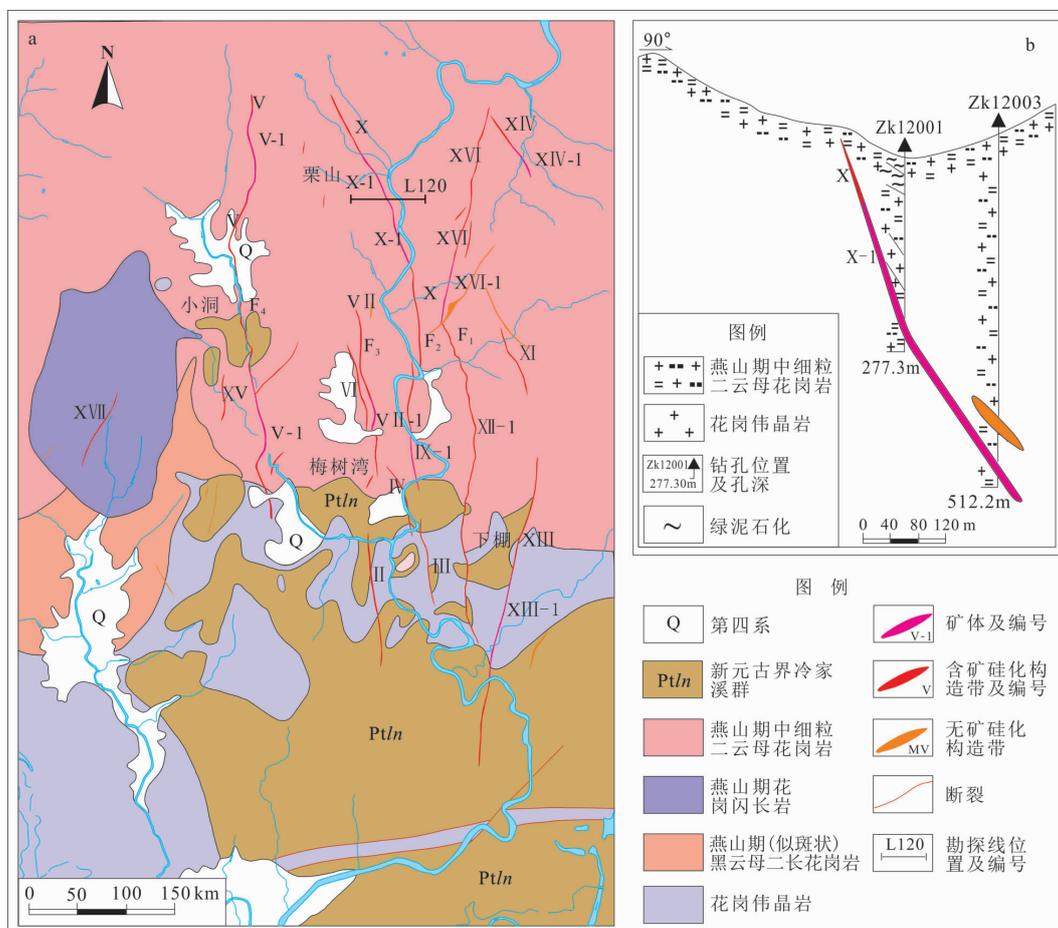


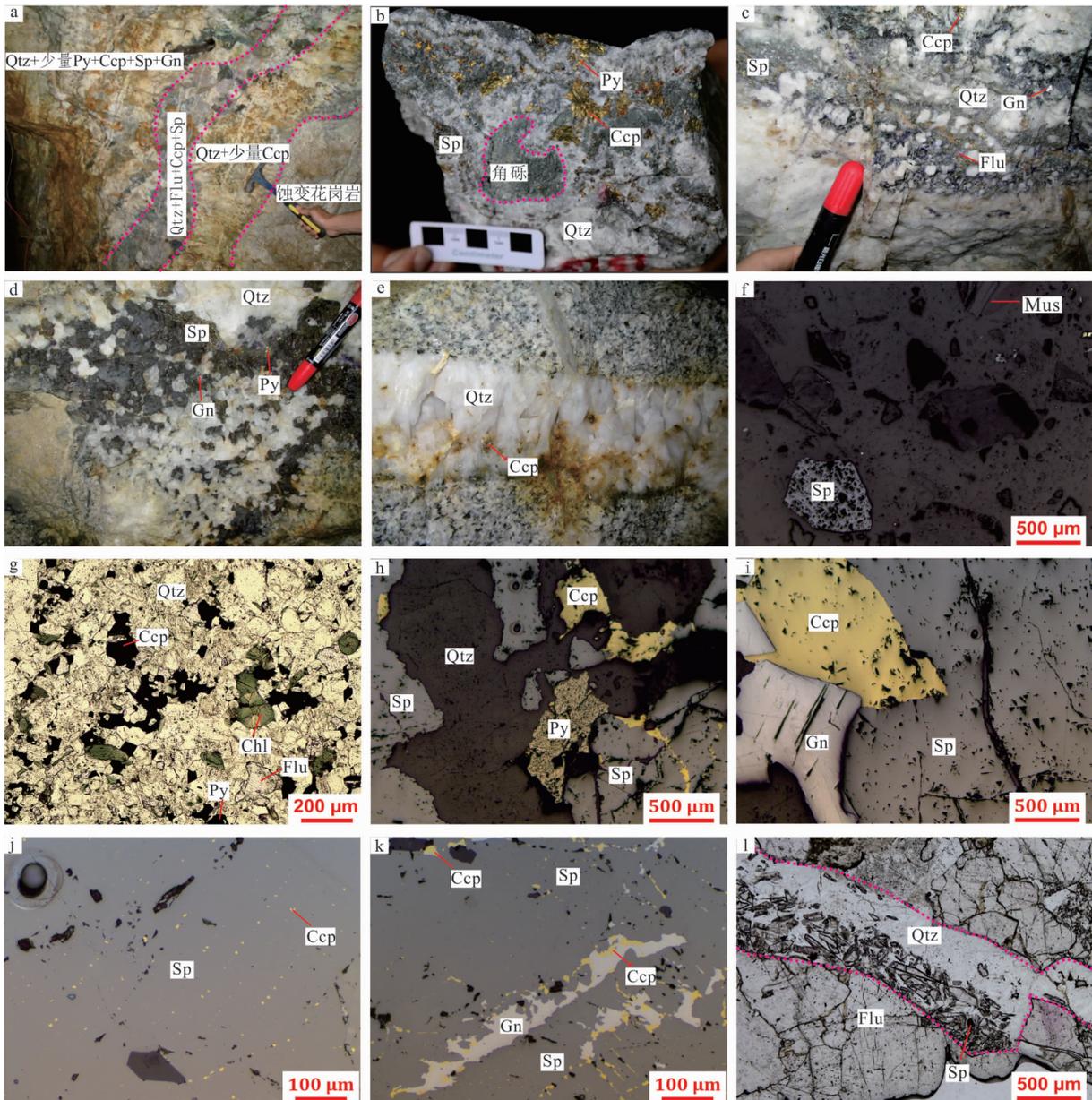
图 2 栗山铅锌铜多金属矿床矿区地质简图(a)和矿区 L120 勘探线剖面图(b)

Fig.2 Simplified geological map of the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit in northeastern Hunan Province (a) and simplified exploration section showing the occurrence of orebodies (b)

与成矿关系最为密切。

区内共发现铜铅锌矿脉带 11 条,矿体呈脉状赋存于硅化构造破碎带内,其形态、产状和规模严格受断裂带控制(图 2b),与围岩边界清晰(图 3a)。矿体根据产状可分为三组,倾向分别为 NEE 向、SE 向和 NWW 向,倾角大约 53°~89°。矿石类型相对简单,包括黄铜矿矿石、含铜铅锌矿矿石和铅锌矿矿石

(图 3b-d)。矿石矿物主要有闪锌矿、方铅矿和黄铜矿,其次为黄铁矿;脉石矿物主要有石英、萤石和绿泥石,其次为绢云母和方解石。此外,在矿石中常见褐铁矿、孔雀石和铜蓝等次生矿物。常见的矿石结构有交代残留结构、自形一半自形粒状结构、镶嵌结构和压碎结构等(图 3c-l),矿石构造有块状、浸染状、角砾状、条带状、网脉状和脉状构造等。围岩蚀



a—从矿体边部至中心依次为蚀变花岗岩(阶段 I)→强硅化带(灰色细粒 Qtz+少量 Ccp,阶段 II)→Qtz+Flu+Ccp+Sp(阶段 III)→Qtz+少量 Ccp+Py+Sp+Gn(阶段 IV); b—第 II 阶段角砾岩型矿石,角砾发生强绿泥石化和硅化; c—第 III 阶段角砾岩型矿石,角砾呈棱角状,为第 I 阶段的硅化石英; d—第 III 阶段闪锌矿、方铅矿和黄铁矿充填在自形石英晶体间; e—第 IV 阶段含黄铜矿的石英脉,具梳状构造; f—角砾岩型矿石中角砾成分复杂,见石英、长石、云母等矿物角砾,反射光; g—黄铜矿呈浸染状与绿泥石、萤石、石英等共生,单偏光; h—黄铁矿、黄铜矿与闪锌矿密切共生,反射光; i—方铅矿、闪锌矿与黄铜矿共生,反射光; j—闪锌矿中的黄铜矿“病毒”结构,反射光; k—黄铜矿、方铅矿交代闪锌矿,反射光; l—第 IV 阶段石英脉中常见第 III 阶段的闪锌矿和萤石角砾,单偏光。Qtz—石英; Mus—白云母; Chl—绿泥石; Kfs—钾长石; Flu—萤石; Ccp—黄铜矿; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿。

图 3 栗山铅锌铜多金属矿床矿石及其显微镜下特征

Fig.3 Photos (a-c) and photomicrographs (f-l) of ores in the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit showing field and metallogenic characteristics

变主要有硅化、绿泥石化、萤石化和绢云母化等,其中硅化、绿泥石化、萤石化最为常见。

根据矿物的共生组合和脉体的穿插关系,可将栗山铅锌铜多金属矿床的成矿过程划分为热液成矿期和表生氧化期,其中热液成矿期又可以依次划分为四个成矿阶段。阶段 I 导致围岩的强烈硅化、绿泥石化,主要形成粗粒石英、绿泥石和萤石,本阶段发生微弱的矿化,仅出现少量黄铁矿和黄铜矿(图 3);阶段 II 主要形成石英、绿泥石、萤石和黄铜矿,以及少量黄铁矿,该阶段矿化较为明显,主要形成角砾岩型矿石(图 3b);阶段 III 是本矿区的重要成矿阶段,矿石矿物主要有闪锌矿、方铅矿、黄铜矿和黄铁矿,脉石矿物主要为石英、萤石和绿泥石,闪锌矿呈黄褐色-黄色,自形-它形粒状,颗粒大小不等,具压碎结构,该阶段形成了条带状、脉状、块状、浸染状矿石及少量的角砾岩型矿石(图 3c-d,i-k);阶段 IV 主要以石英+少量黄铜矿+黄铁矿+闪锌矿+方铅矿细脉或网脉为主,明显切穿早期形成的矿石(图 3e,l)。

3 分析方法

在详细的岩(矿)学观察基础上,利用电子探针对待闪锌矿进行结构观察和元素测定,测试在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室完成,分析仪器为装有四通道波谱仪和能谱仪的 SHIMADZU EPMA-1720 电子探针。实验条件为:加速电压 15 kV,束流 20 nA,束斑直径 5 μm 。EPMA 测试元素包括 Zn、S、Mn、Fe、Cd 和 Cu 等,采用的标样为 ZnS (Zn 和 S)、MnS (Mn)、FeS₂ (Fe)、CdS (Cd) 和 Cu (CuFeS₂)。所有数据均采用原子序数吸收荧光法(ZAF)进行校正。

在电子探针分析基础上,对待闪锌矿进行了 LA-ICPMS 原位微区微量元素分析,测试分析在南京聚谱检测科技有限公司完成。193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统由 Teledyne Cetac Technologies 制造,型号为 Analyte Excite;四极杆型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)型号为 Agilent 7700x。准分子激光发生器产生的深紫外光束经匀化光路聚焦于硫化物表面,能量密度为 3.5 J/cm²,束斑直径为 25~40 μm ,频率为 6 Hz,共剥蚀 40 s,剥蚀气溶胶由氦气送入 ICP-MS 完成测试。测试元素包括⁵⁵Mn、⁵⁷Fe、⁵⁹Co、⁶⁰Ni、⁶⁵Cu、⁶⁶Zn、⁶⁹Ga、⁷²Ge、⁷⁵As、⁷⁷Se、¹⁰⁷Ag、¹¹¹Cd、¹¹⁸Sn、¹²¹Sb 和 ¹²⁵Te。微量元素的标定

采用美国地质调查局硫化物压饼 MASS-1 和玄武质熔融玻璃 GSE-1G,数据处理采用软件 ICPMS-DataCal 完成,具体实验方法和过程见文献[54]。

4 分析结果

栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿以黄色-黄褐色为主,电子探针分析了阶段 III 的 5 个闪锌矿样品,共计 22 个测点。分析结果(表 1)表明,栗山矿区闪锌矿中主要元素为 Zn(64.36%~66.51%,平均 65.33%)、S(32.87%~33.50%,平均 33.12%) 和 Fe(0.72%~2.20%,平均 1.43%),而 Mn、Cd、Cu 含量(质量分数)较低,分别为 0.02%~0.06%、0.06%~0.14%、0.02%~0.22%。其中,Fe、Fe+Cd+Mn 与 Zn 均表现出明显的负相关关系(图 4),表明 Fe、Cd、Mn 主要以类质同象的方式替代闪锌矿晶格中的 Zn。

表 1 栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿的电子探针化学成分分析

Table 1 Chemical compositions of sphalerite sampled at different locations in the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit by EPMS analysis

分析点号	$w_B/\%$						
	S	Mn	Cd	Fe	Cu	Zn	Total
ls-10-01	32.93	—	0.08	2.07	0.11	64.44	99.64
ls-10-02	33.15	—	0.07	1.66	0.06	65.13	100.07
ls-10-03	33.25	—	0.06	1.45	0.06	65.02	99.86
ls-10-04	33.09	0.03	0.07	1.63	0.05	65.05	99.93
ls-13-01	33.03	—	0.07	1.76	—	65.05	99.93
ls-13-02	33.12	0.02	0.08	1.77	0.22	65.20	100.41
ls-13-03	33.06	0.06	0.07	1.53	0.06	65.87	100.65
ls-13-04	33.19	—	0.08	2.00	0.11	64.36	99.77
ls-13-05	33.44	—	0.07	2.20	0.06	64.73	100.55
ls-13-06	33.12	—	0.06	1.83	0.06	64.87	99.98
ls-01-01	32.88	—	0.08	1.69	0.08	65.17	99.92
ls-01-02	33.05	0.04	0.10	0.73	0.09	65.98	99.98
ls-01-03	33.08	0.03	0.14	0.97	0.14	66.03	100.41
ls-01-04	33.32	0.06	0.12	1.16	0.13	65.25	100.03
ls-01-05	33.16	0.04	0.08	0.96	0.07	65.83	100.14
ls-01-06	33.00	0.03	0.06	1.23	0.10	65.37	99.80
ls-06-01	33.04	—	—	1.36	0.07	64.66	99.23
ls-06-02	33.14	—	—	0.90	0.04	66.51	100.66
ls-06-03	32.93	—	—	0.79	—	65.93	99.71
ls-06-04	32.87	0.02	—	0.72	0.02	66.33	99.99
ls-02-01	33.50	0.04	0.09	1.48	0.06	65.13	100.30
ls-02-02	33.10	0.03	0.08	1.40	0.07	65.06	99.74

注:“—”表示低于检测限。

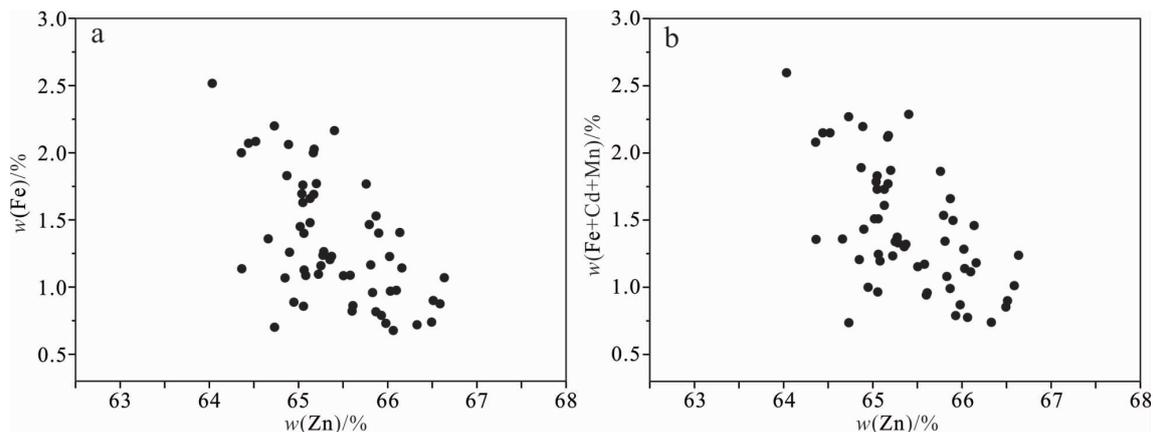


图4 栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿 Zn-Fe 和 Zn-Fe+Cd+Mn 图解
(部分数据据文献[7])

Fig.4 Plot of Zn vs. Fe (a) and Zn vs. Fe+Cd+Mn (b) for sphalerite from the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit. Some data adapted from [7].

LA-ICP-MS 分析了阶段Ⅲ的 8 个闪锌矿样品, 共计 69 个测点。分析结果(表 2)表明, 栗山矿区闪锌矿中微量元素主要为 Fe、Cd、Mn、Co、Ga、Cu、Ge、Ag、Sn、Se、In 等元素, 其他元素的富集程度不明显。总体上栗山矿区闪锌矿微量元素组成具有以下特征:

(1) Fe 的含量(质量分数)最高, 变化范围为 0.41%~2.40%, 平均值为 1.17%, 远小于铁闪锌矿中 Fe 的含量, 后者一般 >10%。与其他类型铅锌

矿床相对比(图 5), 栗山闪锌矿中 Fe 的含量明显低于夕卡岩型(如云南核桃坪、鲁子园和河南中鱼库)、SEDEX 型(如广东大宝山和云南白牛厂)和 VMS 型铅锌矿床(如云南澜沧老厂), 而与 MVT 型铅锌矿床接近(如四川大梁子、贵州牛角塘和云南会泽与猛兴), 但略高于金顶砂岩型铅锌矿床^[11,15]。Fe 与 Mn、Cd、Co、Ga、Ge、Ag+Sb 等均呈不同程度的正相关关系(图 6a-f)。

表 2 栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿的 LA-ICPMS 微量元素分析

Table 2 LA-ICP-MS analyses of sphalerite from the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit

分析点号	$w_B/10^{-6}$														
	Fe	Mn	Pb	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
LS-11-01	9 241	304	0.24	144	0.10	14.6	8.20	0.95	0.65	2.12	1.57	689	0.02	4.70	—
LS-11-02	10 047	3 559	1.04	167	0.20	21.5	11.8	1.21	0.63	3.53	1.39	878	0.03	2.97	—
LS-11-03	9 717	350	—	176	0.23	81.5	82.1	2.46	0.59	1.97	1.24	757	0.01	3.08	—
LS-11-04	9 271	331	—	147	0.12	9.04	8.32	0.97	0.54	2.87	1.05	784	—	0.48	—
LS-11-05	8 580	307	1.90	156	0.17	11.2	7.37	0.92	0.87	3.34	1.58	730	—	3.43	—
LS-11-06	9 185	323	0.09	153	0.16	7.56	6.41	0.83	0.74	4.15	1.20	786	—	0.85	—
LS-11-07	9 158	327	0.10	125	0.17	7.61	4.70	0.73	0.40	3.04	1.31	583	—	2.26	—
LS-09-01	8 309	299	8.99	156	—	594	29.4	1.08	0.58	7.67	4.31	652	0.02	2.42	—
LS-09-02	9 237	306	29.2	108	—	1 140	5.57	0.74	0.39	3.09	8.84	583	—	0.68	0.16
LS-09-03	9 369	305	55.4	110	—	2 977	21.9	0.92	0.54	4.92	15.1	685	0.02	2.82	0.29
LS-09-04	9 261	308	29.4	132	—	858	11.3	0.97	0.71	8.40	7.81	650	—	1.20	0.39
LS-09-05	7 985	191	13.3	1 234	—	1 433	29.1	1.03	0.39	3.50	4.97	619	0.13	4.70	0.25
LS-09-06	6 919	180	23.2	130	0.02	696	14.7	0.83	0.59	6.32	7.42	632	0.03	1.20	0.89
LS-09-07	7 647	184	9.93	116	—	433	5.25	0.78	0.64	3.84	3.13	590	—	0.87	0.38
LS-13-01	4 143	59.3	0.20	35.8	—	27.9	4.18	0.75	0.77	3.81	14.3	373	2.25	0.79	—
LS-13-02	5 864	78.5	4.01	43.2	—	192	20.8	0.91	0.39	2.93	7.24	462	0.84	1.54	0.13
LS-13-03	13 563	228	0.21	107	—	235	141	1.07	0.62	2.42	12.5	449	0.01	0.55	0.04
LS-13-04	7 644	134	2.57	85.5	—	55.9	47.8	3.09	0.68	2.09	2.64	452	0.02	0.54	0.10
LS-13-05	14 316	273	0.75	66.1	—	180	92.5	1.55	0.28	2.27	3.02	420	0.02	0.83	—
LS-13-06	16 518	285	0.14	46.3	0.01	181	120	1.92	0.41	3.09	2.15	476	0.03	0.43	—

(续表 2)

分析点号	$\omega_B/10^{-6}$														
	Fe	Mn	Pb	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb
LS-13-07	14 699	231	207	233	4.94	3 774	40.1	1.23	32.5	3.72	29.0	536	6.01	42.3	13.8
LS-13-08	6 677	107	2.82	94.0	—	33.4	23.4	0.90	0.72	4.95	5.90	426	0.20	1.20	—
LS-13-09	13 160	207	0.79	125	—	194	169	3.75	0.76	4.91	5.41	471	1.67	14.9	0.71
LS-01-01	16 643	384	1.78	110	—	370	104	1.84	0.33	2.73	4.99	683	—	0.32	—
LS-01-02	7 296	285	1.74	113	—	25.9	18.7	1.19	0.63	7.96	1.79	1 023	0.33	6.20	—
LS-01-03	13 303	322	0.25	124	0.05	62.1	64.5	1.45	0.62	2.20	1.56	729	—	0.49	—
LSs-01-04	9 922	332	0.31	135	—	36.2	18.3	0.87	0.35	5.99	2.18	768	0.05	3.12	—
LS-01-05	10 552	273	3.61	116	—	1 660	12.3	1.27	0.53	3.18	4.08	508	0.05	3.87	—
LS-02-01	12 056	308	2.32	178	—	27.3	19.7	0.96	0.50	5.66	2.32	834	0.12	1.45	—
LS-02-02	12 015	284	0.84	180	0.10	25.4	24.6	0.61	0.51	5.35	1.94	722	0.09	1.19	—
LS-02-03	10 955	260	2.22	196	—	50.2	45.9	1.34	0.28	2.52	2.64	506	0.45	6.09	—
LS-02-04	11 685	286	1.61	166	—	119	25.0	0.74	0.53	4.95	2.18	746	0.13	1.55	—
LS-02-05	12 683	323	0.55	170	0.07	28.9	22.7	0.96	0.30	6.81	3.58	8 351	0.27	1.33	—
LS-02-06	10 971	269	6.94	186	—	38.4	29.3	1.04	0.68	3.58	5.18	494	0.60	6.39	—
LS-02-07	13 196	326	0.31	177	—	186	29.2	0.62	0.40	7.61	2.03	1 079	0.18	1.99	—
LS-02-08	13 419	303	0.64	222	—	76.9	64.3	1.09	0.57	3.30	2.09	676	0.51	8.76	—
LS-02-09	11 760	282	1.21	160	—	25.7	23.6	0.75	0.45	4.18	1.80	554	0.05	0.46	—
LS-10-01	10 378	127	0.52	83.1	—	26.4	21.4	0.86	0.38	3.85	2.73	595	0.39	0.66	0.92
LS-10-02	13 308	153	3.31	96.4	—	37.3	19.2	0.86	0.25	3.40	5.01	613	0.02	0.43	—
LS-10-03	13 159	153	0.52	108	—	175	179	1.72	0.41	3.99	1.42	509	5.36	2.27	0.58
LS-10-04	13 126	157	0.37	113	—	117	95.0	5.11	0.48	4.45	6.71	538	18.9	2.87	—
LS-10-05	13 554	163	2.70	104	—	77.6	68.8	1.38	0.64	1.63	7.06	453	2.79	1.70	2.37
LS-10-06	8 152	98.2	0.13	75.2	—	18.3	7.40	1.48	0.63	1.80	4.41	475	—	0.41	—
LS-10-07	12 168	137	1.81	86.2	—	61.9	59.7	0.90	0.55	2.91	4.50	549	0.96	0.45	—
LS-10-09	9 883	137	1.28	72.6	—	41.7	20.2	0.89	0.75	3.18	7.56	486	0.05	0.66	0.12
LS-10-10	12 472	141	0.81	99.8	—	157	147	1.35	0.75	4.43	4.03	486	0.58	0.81	0.97
LS-06-01	10 423	151	3.07	33.6	—	153	155	2.47	0.81	2.90	2.86	353	—	0.51	0.29
LS-06-02	6 144	92.3	—	39.4	—	9.98	5.20	1.33	0.63	2.14	1.53	373	0.59	2.66	—
LS-06-03	16 698	305	0.07	129	—	55.6	57.5	1.04	0.40	3.95	1.42	598	—	0.29	—
LS-06-04	7 308	108	—	27.3	—	45.8	36.5	5.20	0.44	2.33	1.23	390	0.03	0.41	—
LS-06-05	7 393	106	0.37	27.7	—	43.0	33.9	5.57	0.37	3.95	1.29	383	0.02	0.56	—
LS-08-01	16 263	286	2.02	153	0.12	78.6	74.8	1.34	0.74	2.33	1.78	562	0.03	0.48	0.05
LS-08-02	13 100	205	1.27	91.4	—	180.4	186	3.14	1.08	1.68	2.30	500	2.73	0.85	1.24
LS-08-03	7 593	100	4.64	57.4	—	42.3	42.4	1.18	0.60	1.58	2.98	471	0.10	0.58	0.62
LS-08-04	8 239	110	2.68	65.3	—	30.0	25.5	2.44	0.60	3.98	1.87	444	0.04	0.67	0.06
LS-08-05	13 634	186	1.16	189	—	110	68.4	1.21	0.64	3.33	2.00	496	—	0.49	—
LS-08-06	12 181	185	2.97	174	—	68.9	69.9	1.21	0.52	1.77	1.62	474	1.85	0.67	—
LS-08-07	15 304	225	1.79	187	—	56.8	53.6	1.23	0.72	2.57	1.96	653	0.06	0.94	—
LS-08-08	13 847	195	2.97	188	—	222	78.9	1.09	0.71	0.30	2.87	482	0.02	0.61	—
LS-08-09	23 975	352	0.34	191	0.13	246	5.44	1.04	0.04	26.2	1.43	778	19.7	1.27	—
LS-08-10	19 950	337	4.41	173	0.11	233	133	3.06	0.33	10.5	3.00	600	10.7	13.1	—
LS-08-11	20 721	319	1.44	184	0.13	210	170	3.63	0.67	8.44	2.12	640	16.5	21.7	0.04
LS-08-12	14 035	216	4.01	195	—	381	23.0	0.89	0.67	3.27	2.25	587	—	0.42	0.10
LS-08-13	14 701	213	0.66	194	—	171	161	1.86	0.58	3.76	1.85	550	0.44	1.07	—
LS-08-14	13 074	183	—	130	—	7.72	6.21	0.64	0.43	3.34	1.27	552	0.06	0.64	—
LS-08-16	7 516	106	—	60.5	—	19.4	16.9	1.17	0.04	2.83	1.15	473	0.68	1.61	—
LS-08-17	19 958	303	0.42	174	—	142	19.3	0.98	0.47	17.3	1.42	611	43.2	6.26	—
LS-08-18	19 302	285	0.25	174	0.12	37.7	36.4	1.06	0.65	18.1	1.18	585	0.07	0.81	—
LS-08-19	16 010	323	6.27	140	—	132	52.7	1.19	0.44	3.42	3.11	610	0.06	1.00	—

注：“—”表示低于检测限。

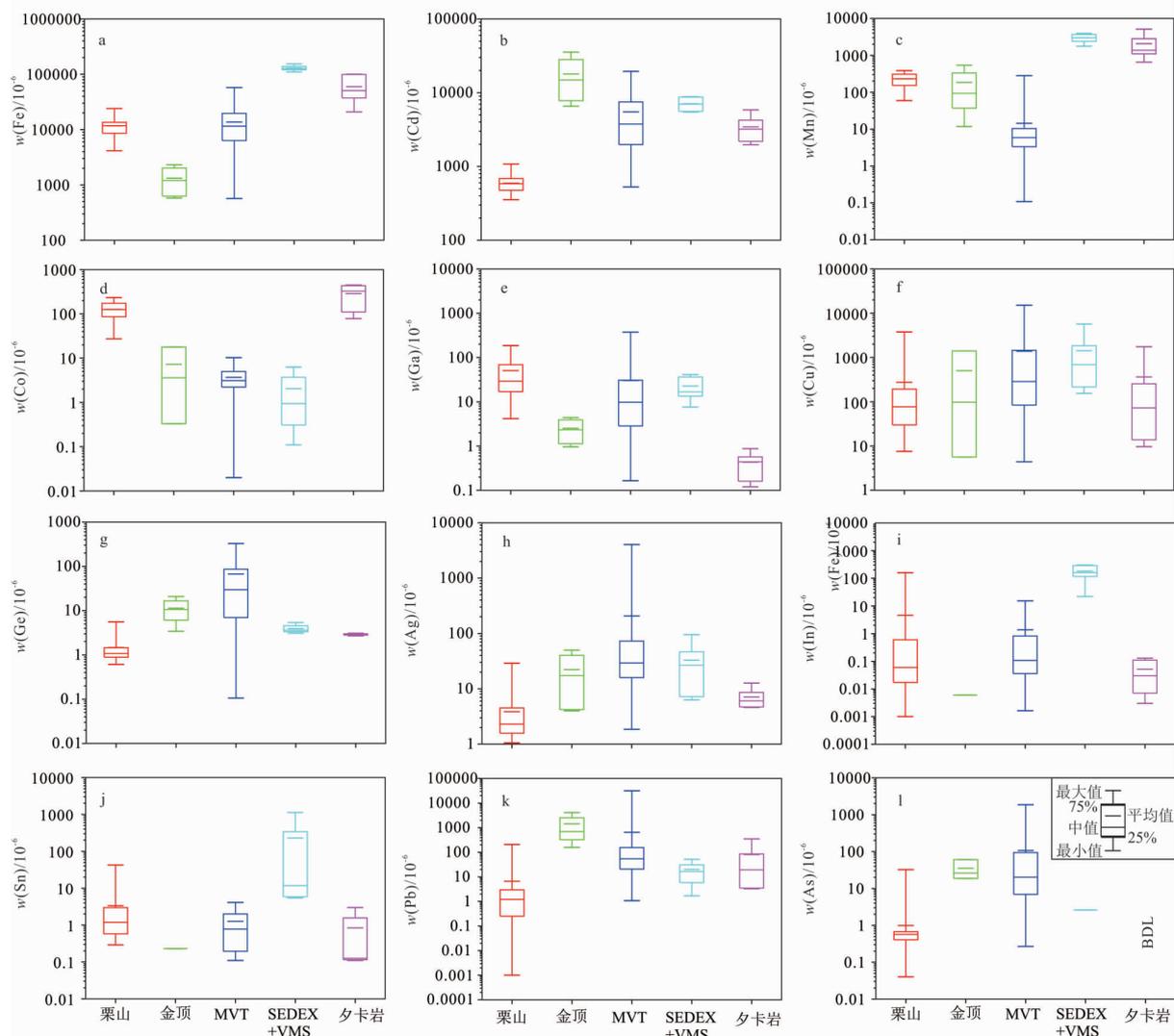


图5 栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿微量元素含量与其他类型矿床对比图

(MVT、SEDEX、VMS、金顶砂岩型和夕卡岩型等矿床类型数据文献[11, 15])

Fig.5 Comparisons of trace elemental compositions of sphalerite from the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit and from other types of deposits. Data of MVT, SEDEX, VMS, Jinding and skarn deposits from [11, 15].

(2) Cd、Mn、Co 和 Ga 等元素的含量相对较高。其中,除去一个极大值 $8\ 351 \times 10^{-6}$, Cd 变化范围为 $(353 \sim 1\ 079) \times 10^{-6}$, 平均值为 586×10^{-6} , 明显低于 MVT 型、夕卡岩型、SEDEX 型、VMS 型和金顶砂岩型铅锌矿床。除去一个极大值 $3\ 559 \times 10^{-6}$, Mn 含量为 $(59.3 \sim 384) \times 10^{-6}$, 平均值为 231×10^{-6} , 明显低于夕卡岩型、SEDEX 型和 VMS 型铅锌矿床, 明显高于 MVT 型铅锌矿床, 但与金顶砂岩型铅锌矿床接近。除去一个极大值 $1\ 234 \times 10^{-6}$, Co 含量为 $(27.3 \sim 233) \times 10^{-6}$, 平均值为 128×10^{-6} , 明显高于 SEDEX 型、MVT 型、VMS 型和金顶砂岩型铅锌矿床, 但略低于夕卡岩型铅锌矿床, 且 Co 与 Ni 呈微弱的正相关关系(图 6g)。Ga 含量为

$(4.18 \sim 186) \times 10^{-6}$, 平均值为 52.3×10^{-6} , 其含量明显高于夕卡岩型和金顶砂岩型铅锌矿床, 与 MVT 型、SEDEX 型和 VMS 型铅锌矿床接近。此外, Ga 与 In 呈弱的正相关关系, 而与 Ge 呈较好的正相关关系(图 6h)。

(3) Cu、Ag、Pb 和 Sn 等元素含量变化范围较大。其中, Cu 的含量为 $(7.56 \sim 3\ 774) \times 10^{-6}$, 平均值为 321×10^{-6} , 与 Ge、Sb 均呈一定的正相关关系(图 6i,j)。Ag 含量为 $(1.1 \sim 29.0) \times 10^{-6}$, 平均值为 3.90×10^{-6} , 与 Sb 呈良好的相关关系(图 6k)。Pb 含量为 $(0.07 \sim 207) \times 10^{-6}$, 平均值为 7.43×10^{-6} , 与 Sb 呈良好的正相关关系。Sn 含量为 $(0.29 \sim 42.3) \times 10^{-6}$, 平均值为 2.98×10^{-6} , 与 In 呈明显的正相关关系(图 6l)。

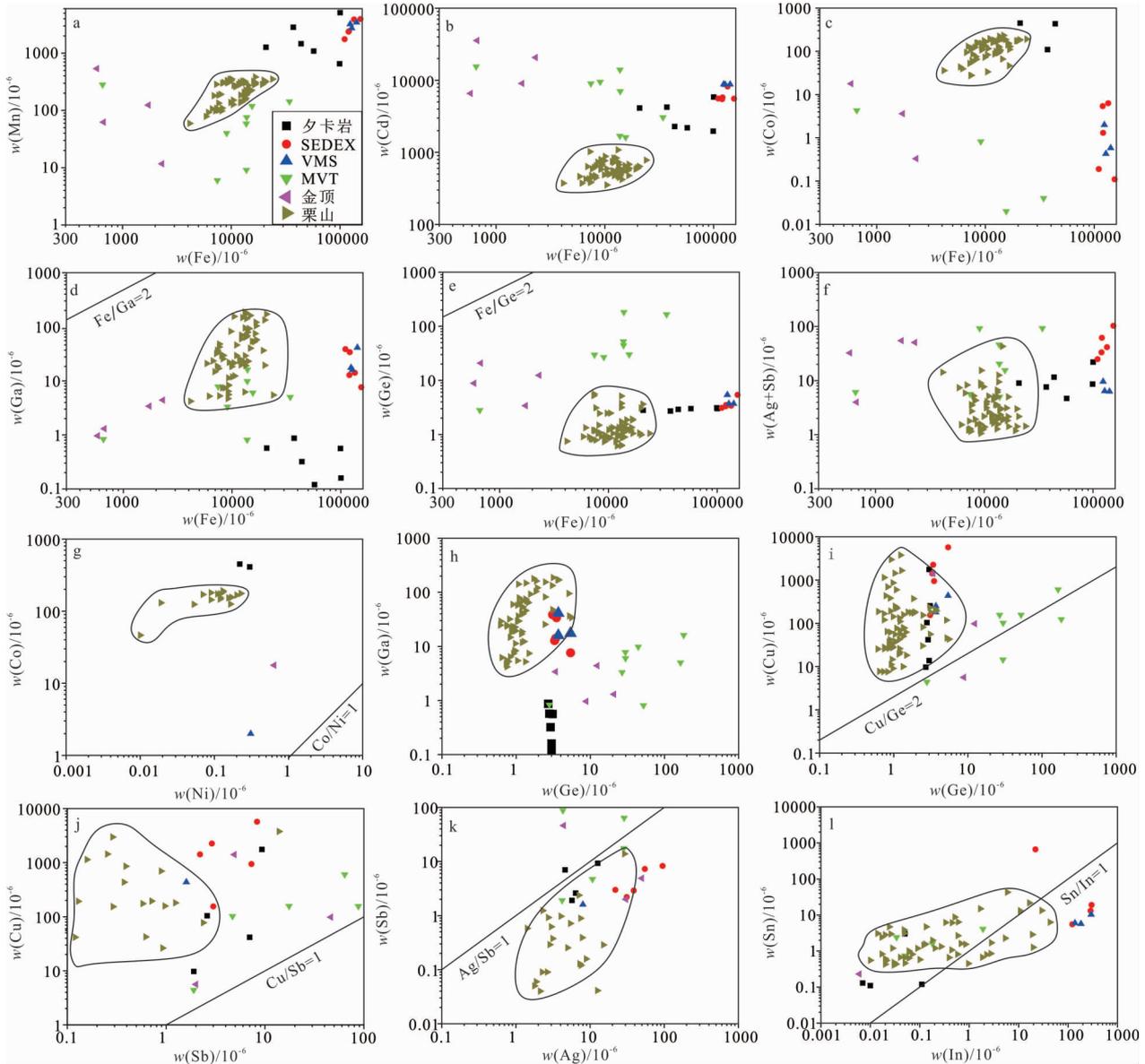


图 6 栗山铅锌铜多金属矿床及其他类型铅锌矿床中闪锌矿的微量元素相关性图解
(夕卡岩型、MVT 型、SEDEX 型、VMS 型和金顶砂岩型矿床数据据文献[11, 15])

Fig.6 Correlation of trace elements in sphalerite from the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit and other types of Pb-Zn deposits. Data of MVT, SEDEX, VMS, Jinding and skarn deposits from [11, 15].

(4) Ge、In 和 Se 的含量相对较低。其中, Ge 含量为 $(0.61 \sim 5.57) \times 10^{-6}$, 平均值为 1.49×10^{-6} , Ge 含量明显低于 MVT 型和金顶砂岩型铅锌矿床, 与夕卡岩型、VMS 型和 SEDEX 型铅锌矿床接近。In 含量为 $(0.01 \sim 43.2) \times 10^{-6}$, 平均值为 2.55×10^{-6} , 明显低于 SEDEX 型和 VMS 型, 与 MVT 型、夕卡岩型和金顶砂岩型铅锌矿床接近。Se 含量为 $(0.30 \sim 26.2) \times 10^{-6}$, 平均值为 4.56×10^{-6} 。此外, Ni、Sb、Te 和 Bi 等元素含量大部分低于 0.1×10^{-6} , Au、Tl 和 Nb 等元素含量低于检测限。

由上述可知, 栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿以富

集 Co、Ga 而贫 Fe、Cd、Ge 为特征。其中 Fe、Mn、Cd、Co 和 Ga 等元素含量相对稳定, 而 Cu、Pb、Ag 和 Sn 等元素含量变化范围较大。在 LA-ICP-MS 激光剥蚀信号强度谱图中, Fe、Mn、Cd、Co 和 Ga 等元素呈现平缓直线, 与 Zn、S 的信号分配形式一致(图 7a), 表明这些元素以类质同象形式赋存于闪锌矿中。Cu、Pb、Ag 和 Sn 等元素的信号图则变化幅度较大(图 7b), 结合它们较大的含量变化范围, 说明这些元素除以类质同象方式外, 还以包裹体形式赋存于闪锌矿中(如黄铜矿、方铅矿和自然银等), 这与显微观察中闪锌矿存在黄铜矿固溶体或“病毒”结构的现象一致。

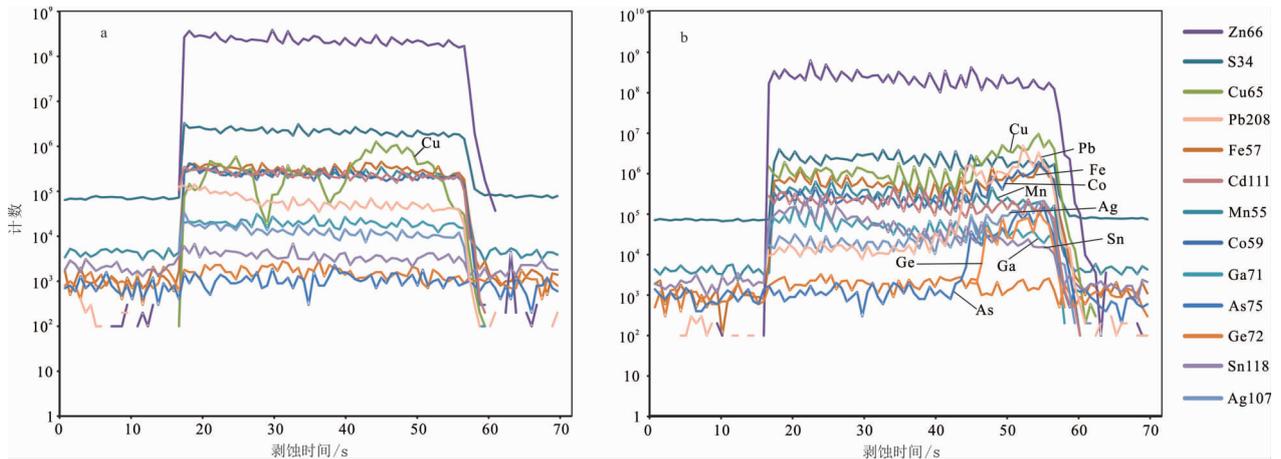


图7 闪锌矿激光剥蚀信号强度谱图

Fig.7 Time-resolved LA-ICP-MS depth profiles of sphalerite

5 讨论

5.1 微量元素替代机制

已有研究表明闪锌矿中的 Zn^{2+} 容易被 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sn^{2+} 等二价阳离子替代^[10,12-14,55-57]。然而,除了上述简单替换外,闪锌矿中往往还存在一些复杂的替换,如 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Cu^{+} + Ge^{4+}$ 、 $4 Zn^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Sn^{4+} + (Cu, Ag)^{+} + \square$ 等(\square 表示空位)^[12-14]。闪锌矿中不同元素的相关关系,不仅可以确定元素的置换关系,还可用于判断成矿过程和矿床成因类型^[10-13]。

栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿中 Fe 的富集程度远大于其他微量元素,因此,Fe 与其他微量元素之间的相关性,可用来证明 Fe 的存在是否有助于闪锌矿中其他微量元素对 Zn 的替代。Fe 与 Mn、Cd、Co 明显的正相关关系(图 6a-c)以及 Fe 与 Ga、Ge 之间的正相关关系(图 6d-f)表明闪锌矿中除了 Fe^{2+} 对 Zn^{2+} 的替代外, Zn^{2+} 被 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 和 $Ge^{2+/4+}$ 取代的机制同样发挥了重要作用。

Ge 通常存在 Ge^{2+} 、 Ge^{4+} 两种氧化态,其中 Ge^{4+} 是最常见的氧化态。栗山矿区中 Ge 与 Fe 明显的正相关关系(图 6f),斜率接近 2,推测可能存在着 $4 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Fe^{2+} + Ge^{4+} + \square$ 的置换关系^[14]。Ga 通常有 Ga^{2+} 、 Ga^{3+} 两种离子,其中 Ga^{3+} 是普遍存在的。Ga 与 Fe 呈斜率接近 2 的正相关关系(图 6d),表明可能存在 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Fe^{2+} + Ga^{2+}$ 的替代关系。此外,Cu 与 Ge 也呈现出斜率接近 2 的正相关关系(图 6i),表明可能存在类似的替代关系,即 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Cu^{+} + Ge^{4+}$,这与圣萨尔维脉型 Zn-Ge-Ag 多金

属矿床中闪锌矿 Cu 与 Ge 的置换现象一致^[57]。另外,Ge 与 Ag 良好的正相关关系可能揭示了 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow 2 Ag^{+} + Ge^{4+}$ 的替代关系,然而 Ga 与 Ag 的相关关系却不明显,尽管 Ga 与 Ge 的地球化学性质相似,且在栗山铅锌铜多金属矿床中 Ga 与 Ge 表现出一定的正相关关系(图 6h)。

Co 和 Ni 具有相似的地球化学性质,Co 和 Ni 弱的正相关关系(斜率接近 1,图 6g)表明存在着 $Zn^{2+} \leftrightarrow Co^{2+}$ 或 Ni^{2+} 的替代,这种简单替换在闪锌矿中较为普遍,并不依赖于如 $Fe^{2+} \leftrightarrow Co^{2+}$ 或 $Fe^{2+} \leftrightarrow Ni^{2+}$ 的置换关系^[57]。此外,由于 In 在大多数矿物中以 In^{3+} 形式存在,因此 In 和 Sn 明显的正相关关系(斜率接近 1,图 6l)暗示了 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Sn^{3+} + \square$ 的替代机制。然而,如果闪锌矿晶格中存在 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} ,也可能存在 $3 Zn^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Sn^{2+} + (Cu, Ag)^{+}$ 或 $4 Zn^{2+} \leftrightarrow In^{3+} + Sn^{4+} + (Cu, Ag)^{+} + \square$ 的替代。Ag 与 Sb 呈明显的正相关关系(图 6k),斜率接近 1,表明 $2 Zn^{2+} \leftrightarrow Ag^{+} + Sb^{3+}$ 是一种可能存在的替代机制,因为矿相学观察未发现存在含 Ag、Sb 的包裹体。此外,Cu 与 Sb 呈斜率接近 1 的正相关关系(图 6j),表明可能存在 $2 Zn^{2+} \leftrightarrow Cu^{+} + Sb^{3+}$ 的置换关系。

5.2 成矿物理化学条件

前人研究结果表明,闪锌矿中微量元素含量及其比值与成矿温度之间有密切关系。由于 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 In^{3+} 和 Zn^{2+} 的离子半径非常接近,在温度较高的条件下,易发生 Fe、Mn、In 对 Zn 的置换,而 Se、Te 和 S 的地球化学特征相似,易类质同象代替闪锌矿中的 S。因此,高温条件下形成的闪锌矿通常富集 Fe、Mn、In、Te、Se 等元素,往往形成颜色较

深的铁闪锌矿。相反地,在成矿温度较低条件下,闪锌矿则相对富集 Cd、Ga、Ge 等元素,颜色较浅^[8,11]。上述微量元素赋存形式揭示了栗山矿区不仅存在简单的元素晶格替代,还存在复杂的成对替代关系,暗示了成矿温度不可能为高温^[8]。与其他类型矿床相比(图 5),栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿具有高的 Ga,中等到低的 Fe、Mn、In 的特征,Zn/Fe 的主要变化范围为 27~156(平均 63),Ge/In 和 Ga/In 比值为 1~249(平均 27)和 25~14 730(平均 954),这些均表明栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿可能形成于中低温的环境^[58-59]。

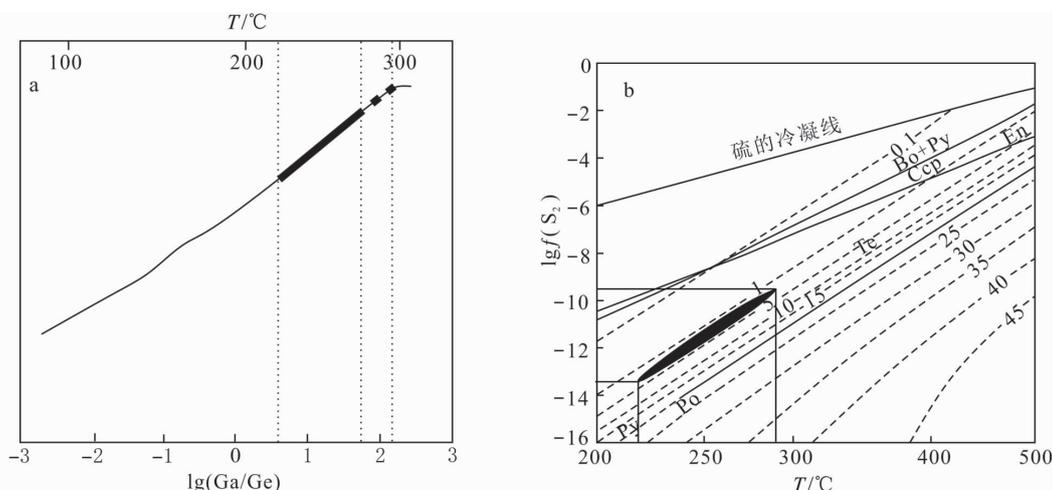
已有实验研究表明闪锌矿中的 FeS 含量能反映流体的温度、 $f(O_2)$ 、 $f(S_2)$,具有高的 FeS 含量的闪锌矿往往形成于高温、低 $f(O_2)$ 与 $f(S_2)$ 的流体中^[16-18]。由于栗山矿区具有丰富的含铁矿物(黄铜矿和黄铁矿),暗示 Fe 是成矿流体的主要成分。因此,温度、 $f(O_2)$ 和 $f(S_2)$ 可能是影响闪锌矿中不同元素置换的关键因素^[16]。根据闪锌矿的经验温度计公式 $Fe/Zn(\text{闪锌矿})=0.0013t-0.2953$ ^[17],计算出闪锌矿沉淀的流体最低温度为 235~253 °C(平均 244 °C)。此外,闪锌矿中 Ga/Ge 比值与成矿温度也存在一定的对应关系^[60-61],根据 $\lg(Ga/Ge)-T$ 图解(图 8a),可得出栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿对应温度主要为 222~278 °C,平均值为 250 °C,这与上述根据闪锌矿的铁温度计和以往开展的绿泥石温度计(212~280 °C,平均 240 °C)^[7]得出的成矿

温度接近。此外,根据与含铁硫化物共生的闪锌矿中 FeS 摩尔分数与硫逸度、温度的关系图(图 8b),结合栗山闪锌矿中 FeS 摩尔分数为 1.21%~4.49%,可知闪锌矿形成的硫逸度为 $10^{-13.3} \sim 10^{-9.6}$ 。综上所述,栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿中形成于中低温、低氧逸度条件。

5.3 矿床成因

微量元素组成特征不仅能揭示元素在成矿过程中的地球化学行为,还因为不同成因类型矿床由于成矿物理化学条件、成矿物质来源、流体运移和沉淀机制等方面的差异通常赋予矿物不同的微量元素组成,因此矿物微量元素组成可以用来判别矿床的成因类型^[10-11]。例如 SEDEX 型铅锌矿床通常以富集 Fe、Mn、In 而贫 Cd、Ge、Ga 为特征(如云南白牛厂和广东大宝山),夕卡岩型铅锌矿床则以富集 Mn、Co 而贫 In、Sn、Fe 为特征(如云南核桃坪和罗马尼亚 Baita Bihor),VMS 型铅锌矿床往往以富集 Fe、Mn、In、Sn、Co 而贫 Cd、Ge、Ga 为特征(如云南澜沧老厂和加拿大 Eskay Creek),MVT 型铅锌矿床则以富集 Cd、Ge、Ga 而贫 Fe、Mn、In、Sn、Co 为特征(如四川大梁子、贵州牛角塘和墨西哥 Tres Marias),金顶砂岩型铅锌矿床与 MVT 型铅锌矿床类似,但更为富集 Ti^[10-15,58]。

栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿的 Fe 含量明显低于夕卡岩型、SEDEX 型和 VMS 型铅锌矿床,略高于金顶砂岩型铅锌矿床,而与 MVT 型铅锌矿床



Po—磁黄铁矿;Py—黄铁矿;Ccp—黄铜矿;Bo—斑铜矿;En—硫砷铜矿;Te—砷黝铜矿。

图 8 栗山闪锌矿的 $\lg(Ga/Ge)-T$ 图解(a)和共生硫化物形成温度与硫逸度关系图(b)

(图 a 底图据文献^[58];图 b 底图据文献^[62])

Fig.8 (a) $\lg(Ga/Ge)-T$ diagram showing the relationship between mineralization temperature and Ga/Ge ratio for sphalerite from the Lishan Pb-Zn-Cu polymetallic deposit (adapted from ^[58]).

(b) Deposition conditions of sulfide paragenesis in terms of temperature and sulfur fugacity (adapted from ^[62]).

接近;与 Fe 含量不同的是, Mn 含量明显高于 MVT 型和金顶矿床; Cd 含量明显低于 MVT 型、夕卡岩型、SEDEX 型、VMS 型矿床和金顶砂岩型铅锌矿床; Co 含量明显高于 SEDEX 型、MVT 型、VMS 型和金顶砂岩型铅锌矿床,但低于夕卡岩型铅锌矿床; Ga 含量明显高于夕卡岩型矿床和金顶砂岩型铅锌矿床,与 MVT 型、SEDEX 型和 VMS 型铅锌矿床接近; Ge 含量明显低于 MVT 型和金顶砂岩型铅锌矿床,与夕卡岩型、VMS 型和 SEDEX 型铅锌矿床接近; In 含量明显低于 SEDEX 型和 VMS 型铅锌矿床,与 MVT 型、夕卡岩型和金顶砂岩型铅锌矿床接近。总体而言, 栗山铅锌铜多金属矿床以富集 Co、Ga 而贫 Fe、Cd、Ge 为特征, 其微量元素组成特征(图 5)以及 Fe-Mn、Fe-Cd、Fe-Ga、Ga-In 等关系图(图 6)均明显不同于 SEDEX 型、VMS 型铅锌矿床, 仅局部与 MVT 型、夕卡岩型铅锌矿床特征相似。在 Ag-Ga+Ge-In+Se+Te 三角图解(图 9)中, 栗山铅锌铜多金属矿床闪锌矿投影范围明显不同于 VMS 型、SEDEX 型, 但其两个端分别靠近 MVT、夕卡岩型铅锌矿床。

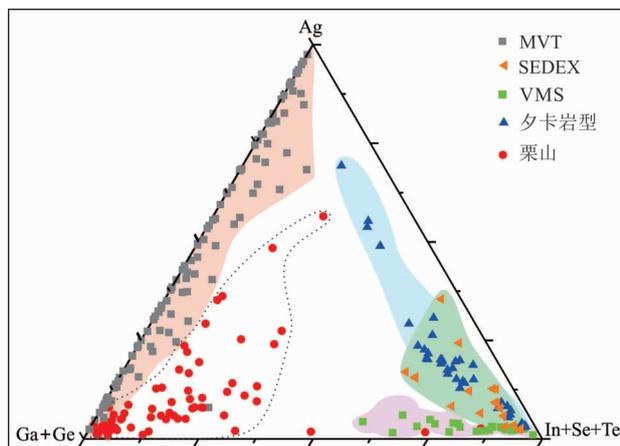


图 9 闪锌矿 Ga+Ge-In+Se+Te-Ag 三角图解
(底图据文献[59], MVT、SEDEX、VMS、
夕卡岩型等类型矿床数据据文献[11, 15])

Fig.9 Ga+Ge-In+Se+Te-Ag triangular diagram for sphalerite (adapted from [59]). Data of MVT, SEDEX, VMS and skarn deposits from [11, 15].

闪锌矿中 Cd/Fe、Cd/Mn 值能较好地判断成矿过程中是否有岩浆活动的参与, 与岩浆活动有关的闪锌矿往往具有较低的 Cd/Fe (<0.1)、Cd/Mn (<5) 比值, 而沉积型或层控型矿床的 Cd/Fe、Cd/Mn 值分别大于 0.1 和 5^[63]。栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿 Cd/Fe 和 Cd/Mn 值分别为 0.03~0.14 (平均 0.06)、1.54~6.30 (平均 2.91), 表现了与岩浆

活动有关的特征。此外, 闪锌矿中 Ge 含量对成矿具有指示意义, 与岩浆热液作用有关的矿床中闪锌矿的 Ge 含量通常 < 3×10^{-6} , 如内蒙古黄岗梁夕卡岩矿床中浸染状和层状闪锌矿中 Ge 的含量分别为 $(0.17 \sim 0.51) \times 10^{-6}$ 和 $(0.26 \sim 0.46) \times 10^{-6}$ ^[64], 低于栗山矿区闪锌矿中 Ge 含量 ($(0.61 \sim 5.57) \times 10^{-6}$, 平均 1.49×10^{-6}), 这可能与栗山矿区闪锌矿的成矿温度略低有关。

栗山矿区矿体主要赋存在幕阜山岩体中细粒二云母花岗岩中, 次为花岗闪长岩, 这两种岩性中 Pb 的含量分别为 $(11 \sim 69) \times 10^{-6}$ (平均 35×10^{-6}) 和 $(27 \sim 29) \times 10^{-6}$ (平均 28×10^{-6})^[49], 明显高于地壳丰度 (17×10^{-6})^[65], 暗示幕阜山岩体可能为成矿提供了物质来源。栗山矿区方铅矿、闪锌矿的硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-4.7\% \sim 1.5\%$, 变化较小且接近零值, 明显不同于新元古代冷家溪群地层, 后者的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-12.9\% \sim -6.26\%$, 这种截然不同的硫同位素值支持成矿流体主要来源于岩浆热液^[7]。综上所述, 栗山矿床闪锌矿具有鲜明的不同于 VMS、SEDEX、MVT、夕卡岩型等矿床类型的微量元素组成特征, 指示了该矿床的成因为与岩浆热液有关的中低温矿床。栗山矿区矿脉以石英+萤石脉的形式产于幕阜山岩体内外的硅化构造破碎带中, 矿脉表现出明显的梳状构造、棱角状角砾等指示张性构造的特征(图 3c-f), 与围岩界线清晰, 表明矿体形成至少略晚于围岩中细粒二云母花岗岩 (132~127 Ma)。大云山-幕阜山地区的侵位-折返事件研究表明该区经历了两个阶段的构造演化: 约 150 Ma 的 D₁ 挤压剪切变形; 约 135~95 Ma 的 D_{2a} 伸展剪切变形和约 90~50 Ma 的 D_{2b} 抬升折返阶段^[52]。因此, 结合区域构造演化, 栗山铅锌铜多金属矿床可能是在太平洋板块俯冲后撤所引起的伸展构造背景下形成的中低温岩浆热液充填交代型矿床。

6 结论

(1) 栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿以富集 Co、Ga 而贫 Fe、Cd、Ge 为特征, 其中 Fe、Mn、Cd、Co 和 Ga 等元素以类质同象形式存在, 而 Cu、Pb、Ag 和 Sn 则以类质同象和包裹体形式赋存。微量元素在闪锌矿中除存在简单的置换关系外, 还存在 $4\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} + \square$ (其中 \square 表示空位)、 $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Cu}^{+} + \text{Ge}^{4+}$ 和 $2\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ag}^{+} + \text{Sb}^{3+}$ 等复

杂替代。

(2)根据微量元素组成特征,提出栗山矿区闪锌矿形成于中低温(240~250 °C)、低氧逸度($\lg f(S_2) = -13.3 \sim -9.6$)条件,成矿作用过程与岩浆热液活动有关,该矿床可归为伸展构造背景下形成的中低温岩浆热液充填交代型矿床。

(3)栗山铅锌铜多金属矿床中闪锌矿的微量元素组成特征不同于SEDEX、VMS、MVT、夕卡岩型等类型的铅锌矿床,通过矿床中闪锌矿微量元素组成对比可判断具相似地质特征的矿床成因。

实验工作得到南京聚谱检测科技有限公司李亮的大力支持和帮助,两位审稿人对本文提出了建设性修改意见,在此一并感谢!

参考文献

- [1] DENG T, XU D R, CHI G X, et al. Geology, geochronology, geochemistry and ore genesis of the Wangu gold deposit in northeastern Hunan Province, Jiangnan Orogen, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 619-637.
- [2] XU D R, DENG T, CHI G X, et al. Gold mineralization in the Jiangnan Orogenic Belt of South China: geological, geochemical and geochronological characteristics, ore deposit-type and geodynamic setting[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 565-618.
- [3] WANG Z L, XU D R, CHI G X, et al. Mineralogical and isotopic geochemical constraints on the genesis of the Jingchong Co-Cu polymetallic ore deposit in northeastern Hunan Province of South China[J]. Ore Geology Reviews, 2017, 88: 638-654.
- [4] ZOU S H, ZOU F H, NING J T, et al. A stand-alone Co mineral deposit in northeastern Hunan Province, South China: its timing, origin of ore fluids and metal Co, and geodynamic setting[J]. Ore Geology Reviews, 2018, 92: 42-60.
- [5] 胡俊良, 徐德明, 张鲲, 等. 湖南七宝山铜多金属矿床石英斑岩时代与成因: 锆石 U-Pb 定年及 Hf 同位素与稀土元素证据[J]. 大地构造与成矿学, 2016, 40(6): 1185-1199.
- [6] MAO J W, KERRICH R, LI H Y, et al. High $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios in the Wangu deposit, Hunan Province, China: implications for mantle fluids along the Tanlu deep zone[J]. Geochemical Journal, 2002, 36: 197-208.
- [7] 郭飞, 王智琳, 许德如, 等. 湘东北地区栗山铅锌铜多金属矿床的成因探讨: 来自矿床地质、矿物学和硫同位素的证据[J]. 南京大学学报(自然科学), 2018, 54(2): 366-385.
- [8] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [9] 涂光帜, 高瑞敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1-153.
- [10] COOK N J, CIOBANU C L, PRING A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73: 4761-4791.
- [11] YE L, COOK N J, CIOBANU C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: a LA-ICPMS study[J]. Ore Geology Reviews, 2011, 39(4): 188-217.
- [12] BELISSONT R, BOIRON M C, LUAIS B, et al. LA-ICPMS analysis of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): insights into incorporation mechanisms and ore deposition process[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 126: 518-540.
- [13] FRENZEL M, HRISCH T, GUTZMER J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type-A meta-analysis[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 76: 52-78.
- [14] GEORGE L L, COOK N J, CIOBANU C L. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 77: 97-116.
- [15] YUAN B, ZHANG C Q, YU H J, et al. Element enrichment characteristics: insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 186: 187-201.
- [16] SACK R O. Thermochemistry of sulfide mineral solutions[J]. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Eos Transactions American Geophysical Union, 2006, 61: 265-364.
- [17] KEITH M, HAASE K M, SCHWARZSCHAMPERA U, et al. Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents[J]. Geology, 2014, 42(8): 699-702.
- [18] ZHANG B S, LI Z Q, HOU Z Q, et al. Mineralogy and chemistry of sulfides from the Longqi and Duanqiao hydrothermal fields in the Southwest Indian Ridge[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2018, 92(5): 1798-1822.
- [19] MONTEIRO L V S, BETTENCOURT J S, JULIANI C, et al. Geology, petrography, and mineral chemistry of the Vazante non-sulfide and Ambrósia and Fagundes sulfide-rich carbonate-hosted Zn-(Pb) deposits, Minas Gerais, Brazil [J]. Ore Geology Reviews, 2006, 28: 201-234.
- [20] 冷成彪, 齐有强. 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICPMS 微量元素地球化学对江西冷水坑银铅锌矿田的成因制约[J]. 地质学报, 2017, 91(10): 2256-2272.
- [21] WANG X L, ZHOU J C, QIU J S, et al. Geochemistry of the Meso- to Neoproterozoic basic-acid rocks from Hunan Province, South China: implications for the evolution of the western Jiangnan orogen[J]. Precambrian Research, 2004,

- 135(1/2): 79-103.
- [22] GUO L Z, SHI Y S, MA R S, et al. Plate movement and crustal evolution of the Jiangnan Proterozoic mobile belt, SE China[J]. Earth Science of Journal of Geological Society of Japan, 1985, 2: 156-166.
- [23] CHEN J F, FOLAND K A, XING F M, et al. Magmatism along the southeast margin of the Yangtze block: Precambrian collision of the Yangtze and Cathaysia blocks of China [J]. Geology, 1991, 19: 815-818.
- [24] LI Z X, LI X H, ZHOU H W, et al. Grenvillian continental collision in south China: new SHRIMP U-Pb zircon results and implications for the configuration of Rodinia[J]. Geology, 2002, 30: 163-166.
- [25] ZHOU M F, YAN D, 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: 51-67.
- [26] LI X H, LI W X, LI Z X, et al. Amalgamation between the Yangtze and Cathaysia Blocks in South China: constraints from SHRIMP U-Pb zircon ages, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Shuangxiwu volcanic rocks[J]. Precambrian Research, 2009, 174: 117-128.
- [27] ZHOU J C, WANG X L, QIU J S. Geochronology of Neoproterozoic mafic rocks and sandstones from northeastern Guizhou, South China: coeval arc magmatism and sedimentation[J]. Precambrian Research, 2009, 170: 27-42.
- [28] ZHAO G, CAWOOD P A. Precambrian geology of China [J]. Precambrian Research, 2012, 222: 13-54.
- [29] YAO J L, SHU L S, SANTOSH M, et al. Geochronology and Hf isotope of detrital zircons from Precambrian sequences in the eastern Jiangnan Orogen: constraining the assembly of Yangtze and Cathaysia Blocks in South China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2013, 74: 225-243.
- [30] ZHANG S B, ZHENG Y F. Formation and evolution of Precambrian continental lithosphere in South China [J]. Gondwana Research, 2013, 23: 1241-1260.
- [31] ZHAO G C. Jiangnan Orogen in South China: developing from divergent double subduction[J]. Gondwana Research, 2015, 27: 1173-1180.
- [32] ZHANG C L, ZOU H B, ZHU Q B, et al. Late Mesoproterozoic to early Neoproterozoic ridge subduction along southern margin of the Jiangnan Orogen: new evidence from the Northeastern Jiangxi Ophiolite (NJO), South China[J]. Precambrian Research, 2015, 268: 1-15.
- [33] LI L M, LIN S F, XING G F, et al. Ca. 830 Ma back-arc type volcanic rocks in the eastern part of the Jiangnan orogen: implications for the Neoproterozoic tectonic evolution of South China Block [J]. Precambrian Research, 2016, 275: 209-224.
- [34] LI Z X, LI X H, KINNY P D, et al. The breakup of Rodinia: did it start with a mantle plume beneath South China? [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1999, 173: 171-181.
- [35] LI Z X, BOGDANOVA S V, COLLINS A S, et al. Assembly, configuration, and break-up history of Rodinia: a synthesis[J]. Precambrian Research, 2008, 160: 179-210.
- [36] YAN D P, ZHOU M F, SONG H L, et al. Origin and tectonic significance of a Mesozoic multi-layer over-thrust system within the Yangtze Block (South China)[J]. Tectonophysics, 2003, 361: 239-254.
- [37] SHU L S, DENG P, WANG B, et al. Lithology, kinematics and geochronology related to late Mesozoic basin-mountain evolution in the Nanxiong-Zhuguang area, South China[J]. Science in China (Earth Sciences), 2004, 47(8): 673-688.
- [38] SHU L S, WANG B, CAWOOD P A, et al. Early Paleozoic and early Mesozoic intraplate tectonic and magmatic events in the Cathaysia Block, South China[J]. Tectonics, 2015, 34: 1600-1621.
- [39] ZHOU X, SUN T, SHEN W, et al. Petrogenesis of Mesozoic granitoids and volcanic rocks in South China: a response to tectonic evolution[J]. Episodes, 2006, 29: 26-33.
- [40] LI Z X, LI X H. Formation of the 1300-km-wide intra-continental orogen and post-orogenic magmatic province in Mesozoic South China: a flat-slab subduction model[J]. Geology, 2007, 35(2): 179-182.
- [41] ZHENG Y F, ZHANG S B, ZHAO Z F, et al. Contrasting zircon Hf and O isotopes in the two episodes of Neoproterozoic granitoids in South China: implications for growth and reworking of continental crust[J]. Lithos, 2007, 96: 127-150.
- [42] FAURE M, SHU L S, WANG B, et al. Intracontinental subduction: a possible mechanism for the Early Palaeozoic orogen of SE China[J]. Terre Nova, 2009, 21: 360-368.
- [43] WANG Y J, FAN W M, ZHANG G W, et al. Phanerozoic tectonics of the South China Block: key observations and controversies[J]. Gondwana Research, 2013, 23(4): 1273-1305.
- [44] XU Y J, CAWOOD P A, DU Y S, et al. Early Paleozoic orogenesis along Gondwana's northern margin constrained by provenance data from South China [J]. Tectonophysics, 2014, 636: 40-51.
- [45] LI J H, DONG S W, ZHANG Y Q, et al. New insights into Phanerozoic tectonics of south China: Part 1, polyphase deformation in the Jiuling and Lianyunshan domains of the central Jiangnan Orogen [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2016, 121: 3408-3480.
- [46] ZHAO G C, WANG Y J, HUANG B C, et al. Geological reconstructions of the East Asian blocks: from the breakup of Rodinia to the assembly of Pangea[J]. Earth-Science Reviews, 2018, 186: 262-286.
- [47] 许德如, 邹凤辉, 宁钧陶, 等. 湘东北地区地质构造演化与成

- 矿响应探讨[J]. 岩石学报, 2017, 33(3): 695-715.
- [48] XU D R, GU X X, LI P C, et al. Mesoproterozoic-Neoproterozoic transition: geochemistry, provenance and tectonic setting of clastic sedimentary rocks on the SE margin of the Yangtze Block, South China[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2007, 29(5): 637-650.
- [49] WANG L X, MA C Q, ZHANG C, et al. Genesis of leucogranite by prolonged fractional crystallization: a study of the Mufushan complex, South China case[J]. Lithos, 2014, 147-163.
- [50] LI X, HUANG C, WANG C, et al. Genesis of the Huangshaping W-Mo-Cu-Pb-Zn polymetallic deposit in Southeastern Hunan Province, China: constraints from fluid inclusions, trace elements, and isotopes[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 79: 1-25.
- [51] JI W, LIN W, FAURE M, et al. Origin of the Late Jurassic to Early Cretaceous peraluminous granitoids in the northeastern Hunan Province (Middle Yangtze region), South China: geodynamic implications for the Paleo-Pacific subduction[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 141: 174-193.
- [52] JI W, FAURE M, LIN W, et al. Multiple emplacement and exhumation history of the late Mesozoic Dayunshan-Mufushan batholith in Southeast China and its tectonic significance: 1. Structural analysis and geochronological constraints[J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018, 123(1): 689-710.
- [53] 许德如, 邓腾, 董国军, 等. 湘东北连云山二云母二长花岗岩的年代学和地球化学特征: 对岩浆成因和成矿地球动力学背景的启示[J]. 地学前缘, 2017, 24(2): 104-122.
- [54] GAO J F, JACKSON S E, DUBE B, et al. Genesis of the Canadian Malartic, Côté Gold, and Musselwhite gold deposits: insights from LA-ICP-MS element mapping of pyrite [M]// DUBE B, MERCIER-LANGEVIN P. Targeted geoscience initiative 4: contributions to the understanding of Precambrian lode gold deposits and implications for exploration. Ottawa: Geological Survey of Canada, 2015: 157-175.
- [55] DI BENEDETTO R D, BERNARDINI G P, COSTA-GLIELLA P, et al. Compositional zoning in sphalerite crystals[J]. American Mineralogist, 2005, 90: 1384-1392.
- [56] COOK N J, ETSCHMAN B, CIOBANU C L, et al. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite[J]. Minerals, 2015, 5: 117-132.
- [57] BELISSONT R, MUHOZ M, BOIRON M C, et al. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 177: 298-314.
- [58] 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 等. 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, 2012, 28(5): 62-72.
- [59] 朱赖民, 袁海华, 栾世伟. 金阳底苏会东大梁铅锌矿床内闪锌矿微量元素标型特征及其研究意义[J]. 四川地质学报, 1995, 15(1): 49-55.
- [60] MÖLLER P. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures[J]. Chemical Geology, 1987, 61(1/2/3/4): 153-159.
- [61] MLADENOVA V, VALCHEV S. Ga/Ge ratio in sphalerite from the carbonate-hosted Sedmochislenitsi Deposit as a temperature indication of initial fluids[J]. Spis Bulgarian Geological Society, 1998, 59(2/3): 49-54.
- [62] WARMADA I W, LEHMANN B. Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold-silver deposit, West Java, Indonesia[J]. The Canadian Mineralogist, 2003, 41(4): 185-200.
- [63] 赵劲松, 邱学林, 赵斌, 等. 大冶-武山矿化夕卡岩的稀土元素地球化学研究[J]. 地球化学, 2007, 36(4): 400-412.
- [64] 徐卓彬, 邵拥军, 杨自安, 等. 内蒙古黄岗梁铁锡矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素组成及其指示意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2017, 36(3): 360-370.
- [65] 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: 313-345.