

# 闽中丁家山铅锌多金属矿区闪锌矿中 Fe、Cd、Mn 元素赋存特征及其地质意义

石得凤<sup>1</sup>, 陈新跃<sup>1</sup>, 刘建平<sup>2</sup>, 黄敏<sup>1,3</sup>

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 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, 湖南 长沙 410083; 3. 湖南科技大学 页岩气资源利用湖南省重点实验室, 湖南 湘潭 411201)

**摘要:** 闪锌矿内 Fe、Cd、Mn 等元素含量不但影响闪锌矿的晶胞参数, 而且蕴藏着丰富的矿床成因信息。闽中梅仙矿田丁家山铅锌矿区存在磁铁矿型和磁黄铁矿型两类矿石。本文通过 X 射线原位衍射和电子探针分析分别对两类矿石中闪锌矿的晶胞参数和 Zn、Fe、Cd、Mn 元素含量进行了测试, 结果表明, 闪锌矿晶胞参数具有磁黄铁矿型矿石 > 磁铁矿型矿石 > 理论值的特征, 引起晶胞参数差异的主要原因是闪锌矿内 Fe、Mn 元素的含量。此外, 两类矿石闪锌矿内 Fe 元素含量差距悬殊, Zn、Fe、Cd 元素之间的替代关系和替代强度差异明显, 结合研究区地质特征, 认为这两类矿石可能是两次不同成矿作用的产物。

**关键词:** 闪锌矿; 微量元素; 类质同像替换; 成矿作用; 丁家山铅锌多金属矿; 闽中地区

中图分类号: P578.2<sup>+</sup>3; P611

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2019)02-0230-11

## Modes of occurrence of Fe, Cd, Mn in sphalerite from the Dingjiashan lead-zinc ore district in central Fujian Province and their geological significance

SHI De-feng<sup>1</sup>, CEHN Xin-yue<sup>1</sup>, LIU Jian-ping<sup>2</sup> and HUANG Min<sup>1,3</sup>

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring of Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China; 3. Hunan Provincial Key Laboratory of Shale Gas Resource Exploitation, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** The values of Fe, Cd, Mn and other trace elements in sphalerite not only influence its cell parameters but also contain rich information concerning the genesis of the ore. There are two types of ore in the Dingjiashan Pb-Zn ore district of the Meixian orefield in central Fujian Province: the magnetite-type and the pyrrhotite-type. In this paper, the cell parameters and values of Zn, Fe, Cd and Mn of sphalerite in two types of ore were tested by X-ray in situ and electron microprobe analysis. In terms of the cell parameters of sphalerite, the characteristics of pyrrhotite-type > magnetite-type > the theoretical value are mainly caused by different values of Fe and Mn in sphalerite. In addition, the gap of Fe average values in sphalerite in two types of ore is much larger, and the substitutional relation and intensity between Zn, Fe and Cd of sphalerite in two types of ore are completely different. Combined with the geological characteristics of the study area, the authors consider that these two types of ore may be products of two kinds of mineralization.

**Key words:** sphalerite; trace elements; isomorphic substitution; mineralization; Dingjiashan Pb-Zn polymetallic

收稿日期: 2018-05-15; 接受日期: 2018-12-13; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 湖南省自然科学基金青年项目(2017JJ3071); 国家自然科学基金面上项目(41372209)

作者简介: 石得凤(1981-), 女, 汉族, 博士, 主要从事矿床地球化学研究, E-mail: 34068027@qq.com。

deposit; central Fujian Province

**Fund support:** Hunan Natural Science Foundation(2017JJ3071); National Natural Science Foundation of China (41372209)

闽中地区发育一条华夏古陆上的近南北向多金属成矿带,是武夷山成矿带的重要组成部分。该区经历了华夏古陆形成以来多阶段地质事件的改造,形成了众多多金属矿产集中区,其中尤溪梅仙矿田就集中了丁家山、关兜、岩兜、谢坑等多个铅锌多金属矿床。这些矿区的地层、构造、岩浆岩及矿化特征非常相似,矿体特征、成矿元素及矿物组合比较复杂,矿床成因仍有争议,目前主要有海底喷流-沉积变质叠加改造型(叶水泉等, 1999; 张达等, 2009)和接触交代型2种观点(张术根等, 2012; 石得凤, 2012)。丁家山铅锌多金属矿床是该区铅锌矿床的典型代表之一,在该矿床中主要存在磁铁矿型和磁黄铁矿型两类铅锌矿石,其结构构造和矿物组成完全不同,闪锌矿的内部特征也具有明显差异。

闪锌矿是多金属硫化物矿床中最常见的金属矿物之一,其内常含有一定量的 Fe、Cd、Mn 等多种微量元素,其含量受结晶温度、成矿压力等因素的制约(刘英俊等, 1984; 涂光炽等, 2004),也影响着闪锌矿的晶体特征(叶大年等, 1984)。研究闪锌矿晶体特征、微量元素赋存状态、含量变化等地球化学特征对于研究成矿条件、示踪成矿过程和准确厘定矿床成因有重要的理论和实践意义(Cook *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2010; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012; Lockington *et al.*, 2014; 雷浩等, 2014; 裴秋明等, 2015; 李珍立等, 2016; 张政等, 2016)。

本文拟以闽中地区梅仙矿田丁家山铅锌多金属矿床中磁铁矿型和磁黄铁矿型矿石内的闪锌矿作为研究对象,通过 X 射线原位分析确定闪锌矿的晶胞参数,通过电子探针分析查明闪锌矿内 Fe、Cd、Mn 元素的含量特征及替换关系,进而挖掘梅仙矿田成矿条件信息,为成矿作用研究提供依据。

## 1 地质背景

福建梅仙地区位于华南褶皱系武夷-云开褶皱带东北段、华夏陆块闽中裂谷的东部边界政和-大埔断裂带(NE 向)内。区内主要分布新元古代马面山群龙北溪组、东岩组、大岭组和上侏罗统长林组地层,马面山群内岩性包括绿帘片岩、绿帘(钠长)阳起

片岩、绿泥片岩、云母石英片岩、大理岩及少量石英岩和角闪岩等;上侏罗统长林组内岩性包括泥质粉砂岩、厚层砂-砾岩及中厚层凝灰质细砂岩、蚀变砂岩、安山岩、安山玄武岩、玄武岩等。

梅仙地区基本构造轮廓为一复背斜,轴向 65°,向两端倾伏。背斜轴部由龙北溪组构成,两翼由大岭组构成。该背斜可进一步划分为岩兜-丁家山和下湖-三港头-根竹园两个次级背斜。梅仙地区丁家山、经通大队、关兜、岩兜等铅锌矿床均沿 NE 方向分布在两个次级背斜轴部(图 1)。区内主要有 NE 向和 NWW 向两组控岩控矿断裂,多期活动特征明显,多属压扭性断裂。

梅仙地区燕山期酸性岩浆侵入活动强烈,以呈 NE 向的岩兜-关兜铅锌硫化物矿化带为界,SE 和 NW 两侧均有岩体分布。其中东侧侵入岩沿 NE 向断裂侵入,呈岩脉及岩墙产出;西侧侵入岩规模较大,多个岩株体呈 NE 向串珠状侵入于上侏罗统长林组内,侵入体边界上矿化与蚀变发育。

丁家山铅锌多金属矿床是梅仙矿田铅锌多金属矿床的典型代表,该矿区内的矿体主要分布在新元古代马面山群石榴子石-透辉石-绿帘石系列变质岩内,上侏罗统长林组及二者的角度不整合面上也有矿体分布。矿区内铅锌矿体呈 NE、NW 方向展布,与主要构造走向一致。

根据矿石组构和矿物组合可将丁家山矿区铅锌矿石分为磁铁矿型和磁黄铁矿型两类,其中磁铁矿型矿石主要具块状和次块状构造,普遍含有磁铁矿、闪锌矿、黄铁矿、少量方铅矿和黄铜矿等矿物,其中磁铁矿和闪锌矿含量普遍高于其他矿物。此类矿石中有两类闪锌矿,第 1 类闪锌矿多呈半自形-它形集合体,粒径多在几十~几百  $\mu\text{m}$  之间,富含黄铜矿包体(图 2a、2b);第 2 类闪锌矿多呈自形-半自形独立晶体,粒径普遍小于 100  $\mu\text{m}$ ,局部呈细脉状穿插交代,不含或仅含少量乳滴状黄铜矿包体(图 2c、2d)。磁黄铁矿型矿石主要具条带状和块状构造,矿物组合比较简单,主要为闪锌矿、磁黄铁矿和少量黄铜矿。此类矿石内也有两类闪锌矿,第 1 类闪锌矿富含黄铜矿包体,且包体形态多样,乳滴状、叶片状或格状均可见(图 2e);第 2 类闪锌矿富含磁黄铁矿包体,

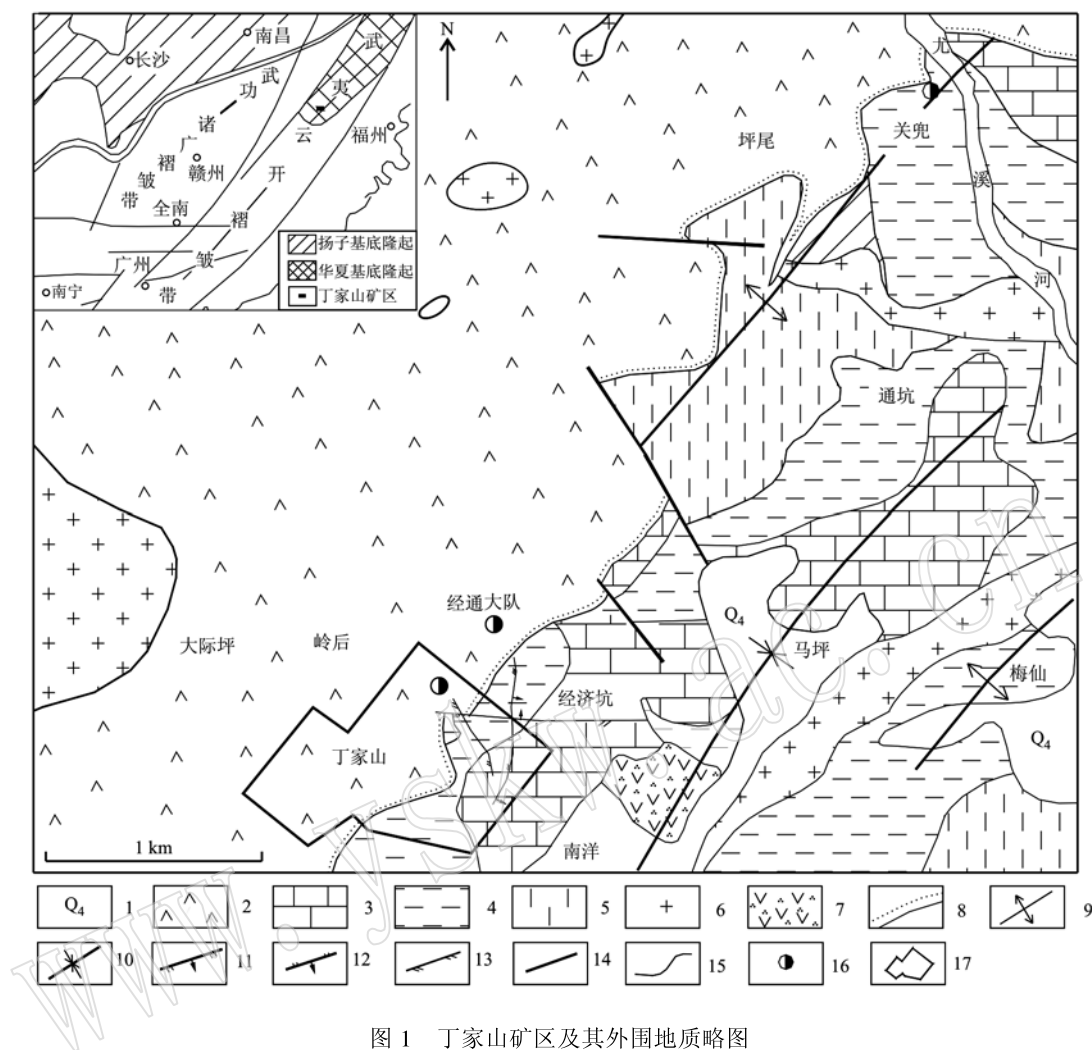


图1 丁家山矿区及其外围地质略图

Fig. 1 Geological sketch map of the Dingjiashan ore district and its periphery

1—第四系; 2—上侏罗统长林组; 3—中新元古界马面山岩群大岭组; 4—中新元古界马面山岩群龙北溪组上段; 5—中新元古界马面山岩群龙北溪组中段; 6—花岗岩; 7—石英斑岩; 8—角度不整合界线; 9—背斜; 10—向斜; 11—正断层; 12—逆断层; 13—压扭性断层; 14—性质不明断层; 15—地质界线; 16—铅锌矿点; 17—丁家山矿区范围

1—Quaternary; 2—Upper Jurassic Changlin Formation; 3—Daling Formation of Mesozoic-Neoproterozoic Mamianshan Group; 4—upper Longbeixi Formation of Mesozoic-Neoproterozoic Mamianshan Group; 5—middle Longbeixi Formation of Mesozoic-Neoproterozoic Mamianshan Group; 6—granite; 7—quartz porphyry; 8—angular unconformity; 9—anticline; 10—syncline; 11—normal fault; 12—reverse fault; 13—torsional fault; 14—unidentified fault; 15—geological boundary; 16—lead-zinc ore; 17—Dingjiashan ore district

并有大量磁黄铁矿沿闪锌矿粒间及解理分布(图2f)。

## 2 样品采集与分析

本次研究的样品采自丁家山矿区90 m、70 m、30 m 3个中段的坑道及采场(图3), 样品编号反映采样位置, C指采场, PD指平硐, CM指穿脉。将矿石样品磨制成光片后, 在光学显微镜下进行详细的矿相学观察, 然后分别对磁黄铁矿型矿石和磁铁矿型矿石中的闪锌矿进行X射线原位衍射和电子探针成分

分析。两类分析均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进行, 其中X射线原位衍射在Rigaku Rapid IIR微区衍射仪(日本电子)上进行, 电压40 kV, 电流250 mA, X射线准直管直径为0.1 mm, 测试时间为15 min, 由铜靶产生X射线, 扫描步长为1°/s。电子探针型号为EPMA-1720型(日本岛津公司), 加速电压20 kV, 电流15 nA, 束斑直径为1 μm, 仪器检测限为0.01%~0.05%。测试元素包括S、Zn、Fe、Mn、Cd、Cu, 采用ZAF校正法。





表 1 丁家山矿区闪锌矿面网间距及晶胞参数

Table 1 Interplanar spacing and cell parameters of sphalerite from the Dingjiashan Pb-Zn ore district

序号	样品编号	主要晶面面网间距/Å			晶胞参数 $a_0/\text{Å}$		矿石类型
		111	220	311	实测值	计算值	
1	30C1-2	3.127 2	1.912 5	1.629 8	5.405 6	5.409 3	磁铁矿型矿石
2	30C1-11	3.139 2	1.915 6	1.632 6	5.411 1	5.409 3	
3	70C4-16	3.128 9	1.915 7	1.631 4	5.410 8	5.409 3	
4	90CM3-3	3.122 2	1.912 6	1.629 1	5.405 7	5.409 3	
	平均值	3.130 1	1.914 1	1.630 7	5.408 3	5.409 3	
5	90PD15-8	3.129 9	1.916 0	1.635 3	5.414 8	5.409 4	磁黄铁矿型矿石
6	70C4-4	3.140 2	1.916 5	1.635 7	5.416 9	5.409 4	
7	70C4-14	3.129 5	1.913 2	1.633 3	5.414 9	5.409 4	
	平均值	3.133 2	1.915 2	1.634 8	5.415 5	5.409 4	

表 2 丁家山矿区闪锌矿成分及相关比值

$w_B/\%$

Table 2 Composition and related ratio of sphalerite from the Dingjiashan Pb-Zn ore district

矿石类型	样品编号	S	Zn	Fe	Mn	Cd	Cu	Total	Zn/Cd	备注
磁铁矿型矿石	30C1-2	33.367	65.196	0.724	0.199	0.694	0.054	100.235	93.942	富含黄铜矿包体
		33.815	65.405	0.797	0.221	0.622	0.234	101.093	105.153	
		33.503	65.874	0.868	0.234	0.594	0.280	101.353	110.899	
		32.793	64.426	0.821	0.200	0.674	0.245	99.159	95.588	
		33.015	64.262	0.714	0.127	0.537	0.204	98.859	119.669	
		32.915	64.241	0.785	0.223	0.582	0.197	98.942	110.380	
		32.869	64.581	0.677	0.102	0.691	0.152	99.072	93.460	
		32.826	64.482	0.790	0.167	0.506	0.244	99.016	127.435	
		33.081	64.478	0.837	0.257	0.620	0.398	99.670	103.997	
		33.054	64.789	0.808	0.233	0.584	0.138	99.607	110.940	
		33.606	64.264	0.774	0.211	0.573	0.317	99.744	112.154	
		32.997	64.702	0.764	0.218	0.615	0.143	99.439	105.207	
		32.619	64.636	0.737	0.226	0.604	0.029	98.852	107.013	
		33.066	65.652	0.811	0.225	0.510	0.124	100.387	128.729	
		33.133	64.591	0.934	0.193	0.613	0.215	99.678	105.369	
		32.793	63.864	1.090	0.239	0.588	0.664	99.237	108.612	
	90CM3-3a	32.553	63.918	2.562	0.297	0.333	0.230	99.892	191.946	
		32.806	64.294	2.315	0.271	0.473	0.345	100.503	135.928	
		33.038	63.591	2.244	0.266	0.437	0.212	99.788	145.517	
		32.720	64.740	2.302	0.242	0.339	0.286	100.629	190.974	
		33.229	63.693	2.313	0.298	0.439	0.281	100.252	145.087	
		32.866	64.572	2.248	0.258	0.385	0.256	100.585	167.720	
		33.284	63.886	2.685	0.266	0.387	0.482	100.990	165.080	
		32.721	63.111	2.202	0.287	0.413	0.183	98.917	152.811	
		33.104	63.985	2.493	0.316	0.430	0.271	100.598	148.802	
		33.013	64.571	2.118	0.251	0.480	0.171	100.603	134.523	
		32.503	63.867	2.117	0.286	0.461	0.106	99.341	138.540	
		33.269	64.229	1.980	0.258	0.466	0.145	100.348	137.831	
		33.004	64.316	2.018	0.265	0.439	0.160	100.201	146.506	

续表 2  
Continued Table 2

矿石类型	样品编号	S	Zn	Fe	Mn	Cd	Cu	Total	Zn/Cd	备注
磁黄铁矿型矿石	30C1-11	32.836	64.055	1.616	0.385	0.411	—	99.303	155.852	
		32.997	63.333	1.840	0.340	0.390	0.081	98.981	162.392	
		33.022	64.448	1.875	0.365	0.400	0.127	100.237	161.120	
		33.105	64.801	1.862	0.359	0.383	0.058	100.568	169.193	
		32.726	64.594	1.800	0.394	0.385	0.089	99.988	167.777	
		32.913	64.610	1.804	0.341	0.449	0.007	100.124	143.898	
		33.155	64.101	1.770	0.373	0.410	0.114	99.922	156.344	
		33.534	63.746	1.926	0.419	0.365	0.019	100.009	174.647	
		32.792	64.997	1.856	0.376	0.309	—	100.332	210.346	
	70C4-16	33.584	64.140	2.404	0.383	0.372	—	100.884	172.419	仅含极少量黄铜矿包体
		33.444	64.242	2.016	0.311	0.448	0.010	100.471	143.397	
		33.529	64.757	1.846	0.265	0.335	0.004	100.734	193.305	
	90CM3-3b	33.267	63.638	1.735	0.150	0.486	—	99.277	130.942	
		32.870	63.508	1.779	0.209	0.436	—	98.802	145.661	
		32.692	63.843	1.842	0.197	0.453	—	99.027	140.934	
		32.492	63.619	1.939	0.210	0.431	—	98.691	147.608	
		33.233	63.421	3.091	0.204	0.505	0.038	100.491	125.586	
		33.365	64.141	2.454	0.287	0.450	0.017	100.714	142.536	
		33.027	63.552	1.950	0.252	0.507	—	99.287	125.349	
		33.444	64.913	2.187	0.203	0.452	0.026	101.225	143.613	
		33.319	63.570	2.298	0.235	0.475	0.030	99.927	133.832	
	平均	33.058	64.285	1.688	0.262	0.479	0.176	99.920	139.731	
	90PD15-8	34.015	55.345	9.581	0.569	0.429	0.080	100.020	129.009	
		33.795	56.997	8.667	0.429	0.402	0.183	100.473	141.784	
		34.064	57.197	8.507	0.471	0.422	0.108	100.769	135.538	含大量黄铜矿和磁黄铁矿包体
	70C4-14	34.220	56.118	9.130	0.699	0.449	0.048	100.664	124.984	
		33.841	54.651	9.971	0.925	0.454	0.064	99.905	120.377	
		33.533	54.608	10.215	0.834	0.436	0.056	99.682	125.248	
		33.836	55.202	9.788	0.811	0.418	0.077	100.132	132.062	
	70C4-4	33.574	56.352	9.034	1.054	0.412	—	100.426	136.777	含大量磁黄铁矿包体
		33.842	56.035	9.566	1.154	0.409	0.033	101.038	137.005	
		34.192	55.251	9.988	1.194	0.396	0.003	101.024	139.523	
		34.094	55.811	9.439	1.132	0.371	0.062	100.909	150.434	
		34.247	55.730	9.072	1.020	0.413	0.027	100.510	134.940	
	平均	33.938	55.775	9.413	0.858	0.418	0.067	100.463	133.973	

9.413%；Cd 元素含量在 0.371% ~ 0.454% 之间，平均值为 0.418%；Mn 元素含量在 0.429% ~ 1.194% 之间，平均值为 0.858%。Cu 元素含量在 0.183% ~

低于检测限之间，平均值为 0.067%。由此可见，两类矿石闪锌矿中 Cd 元素含量比较稳定，而 Zn、Fe、Mn、Cu 元素含量变化较大，其中磁铁矿型矿石贫

Fe、Mn,略富Cu,而磁黄铁矿型矿石富Fe、Mn,略贫Cu。

磁铁矿型矿石中两类闪锌矿内,Zn、Fe、Cd、Mn元素含量并无明显差距,仅Cu元素含量差距较大,其中富含黄铜矿包体的第1类闪锌矿内Cu元素含量(平均0.233%)明显高于仅含极少量黄铜矿包体的第2类闪锌矿(平均0.048%)。磁黄铁矿型矿石中,除第1类闪锌矿内的Mn元素含量(平均0.677%)略小于第2类闪锌矿(平均0.677%)外,其他元素含量并无明显区别。

本文仅对Zn、Fe、Cd、Mn元素的赋存特征进行研究,Cu元素特征及其与其他元素之间的关系将另文讨论。

## 4 讨论

### 4.1 微量元素对闪锌矿晶胞参数的影响

闪锌矿属等轴晶系,晶胞参数理论值为 $a_0 = 5.4093 \text{ \AA}$ ,晶胞参数值与其晶格内Fe、Cd、Mn等元素的含量有关(叶大年等,1984)。实验发现,闪锌矿固溶体中CdS增加1%(摩尔分数,下同)时,其晶胞参数的变化等于3.6% MnS或11.5% FeS引起的变化(叶大年等,1984),这说明Cd元素含量对闪锌矿晶胞参数的影响明显大于Fe、Mn元素的含量(Pring *et al.*, 2008)。Fe、Cd、Mn这3类元素对闪锌矿晶胞参数的影响可用公式 $a_0 = 5.4093 + 0.000456X + 0.00424Y + 0.002022Z$ 进行计算,X、Y、Z分别为FeS、CdS、MnS的摩尔分数(叶大年等,1984)。用该公式计算出丁家山矿区两类矿石内闪锌矿 $a_0$ 平均值分别为 $5.4093 \text{ \AA}$ 和 $5.4094 \text{ \AA}$ ,而X射线原位测试得出两类矿石闪锌矿晶胞参数平均值分别为 $5.4083 \text{ \AA}$ 和 $5.4155 \text{ \AA}$ 。不论是X射线原位测试还是根据成分计算,都证实磁黄铁矿型矿石内的闪锌矿晶胞参数大于磁铁矿型矿石内的闪锌矿晶胞参数。

虽然实验表明Cd对闪锌矿晶胞参数影响明显大于Fe和Mn,但丁家山矿区两类矿石内的闪锌矿Cd元素含量相对集中(平均值分别为0.452%和0.418%),差距不大;而Fe、Mn元素含量则有较大差异。由此推测,磁黄铁矿型矿石内的闪锌矿晶胞参数明显大于磁铁矿型矿石内的闪锌矿,其主要原因是磁黄铁矿型矿石内闪锌矿中Fe、Mn元素的含量相对较高。

### 4.2 微量元素对成矿物理化学条件的指示意义

一般都认为闪锌矿内Cd元素类质同像替换Zn元素,而刘铁庚等(2010a, 2010b)则提出Cd主要替换的是Fe元素。图4为丁家山矿区Zn、Fe、Cd、Mn元素含量双变量图解,其中1区为磁铁矿型矿石,2区为磁黄铁矿型矿石,笔者用IBM SPSS Statistics软件对元素间的相关系数进行了计算。计算结果中,\*\*表示显著相关。在磁铁矿型矿石闪锌矿内,Fe和Zn之间、Mn和Zn之间、Fe和Cd之间具有显著的负相关关系(图4a~4c中1区),相关系数分别为 $R_{\text{Fe-Zn}} = -0.555^{**}$ 、 $R_{\text{Mn-Zn}} = -0.362^{**}$ 和 $R_{\text{Fe-Cd}} = -0.700^{**}$ 。Fe和Mn之间、Cd和Mn之间呈显著的正相关关系(图4d~4e中1区),相关系数分别为 $R_{\text{Fe-Mn}} = 0.883^{**}$ 和 $R_{\text{Cd-Mn}} = 0.990^{**}$ ,而Cd和Zn之间的相关系数仅为 $R_{\text{Cd-Zn}} = -0.313$ ,相关性不明显(图4f中1区)。在磁黄铁矿型矿石内,Fe和Zn之间、Mn和Zn之间、Mn和Fe之间、Cd和Mn之间的替代关系与磁铁矿型矿石相同,相关系数分别为 $R_{\text{Fe-Zn}} = -0.945^{**}$ 、 $R_{\text{Mn-Zn}} = -0.752^{**}$ 、 $R_{\text{Fe-Mn}} = 0.673^{**}$ 和 $R_{\text{Cd-Mn}} = 0.816^{**}$ (图4a、4b、4d、4e中2区),而Cd和Fe之间、Cd和Zn之间的相关系数分别为 $R_{\text{Fe-Cd}} = 0.181$ 和 $R_{\text{Cd-Zn}} = 0.194$ (图4c、4f中2区),相关性不明显。由此可见,Fe和Mn对Zn元素的替代已是公认的事实,而Cd、Fe、Zn之间的替代关系在两类矿石中却有不同的表现,Cd替换Fe的能力明显强于替换Zn的能力,这种替换关系在磁铁矿型矿石中的闪锌矿内表现得尤为显著。

电负性和极化性能相近、化学键性质相同的元素之间可以发生类质同像替换(韩吟文等,2003),Fe、Cd、Mn、Zn几类元素符合该条件,因而可以进行相互类质同像替换。闪锌矿中Fe和Zn间的类质同像替换已被人们广泛认同,而Fe、Cd元素在电负性、晶格能、电离势等方面比Fe与Zn更加接近(表3),所以,Cd更易类质同像替换Fe。刘铁庚等(2010a)对国内外多个矿床闪锌矿内Fe、Cd、Zn含量进行统计后指出,近77%的矿床内闪锌矿中Cd、Fe的含量呈反比,只有少数矿床Cd、Zn含量呈反比,说明Cd对Fe的替换能力明显强于对Zn的替换能力。

李徽(1986)通过统计分析后指出,闪锌矿内Fe、Cd元素间的替换并非简单的线性关系,而具有U字形变化特征,即当 $\text{Fe} \leq 6\%$ 时,Fe、Cd元素含量呈反消长;当 $6\% \leq \text{Fe} \leq 11\%$ 时,二者呈正消长;当 $\text{Fe} \geq 11\%$ 时,二者又呈反消长。丁家山矿区闪锌矿

表 3  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  的主要地球化学参数

Table 3 The main geochemical parameters of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$

元素	刘英俊等(1984)						刘铁庚等(2010a)
	电负性	原子半径/nm	离子半径/nm	共价半径/nm	电离势/eV	离子电位	晶格能 U
$\text{Zn}^{2+}$	1.6	1.333	0.740	1.250	9.391	2.700	-857.9
$\text{Fe}^{2+}$	1.7	1.241	0.740	1.170	7.870	2.700	-837.4
$\text{Cd}^{2+}$	1.7	1.490	0.970	1.480	8.991	2.060	-827.2

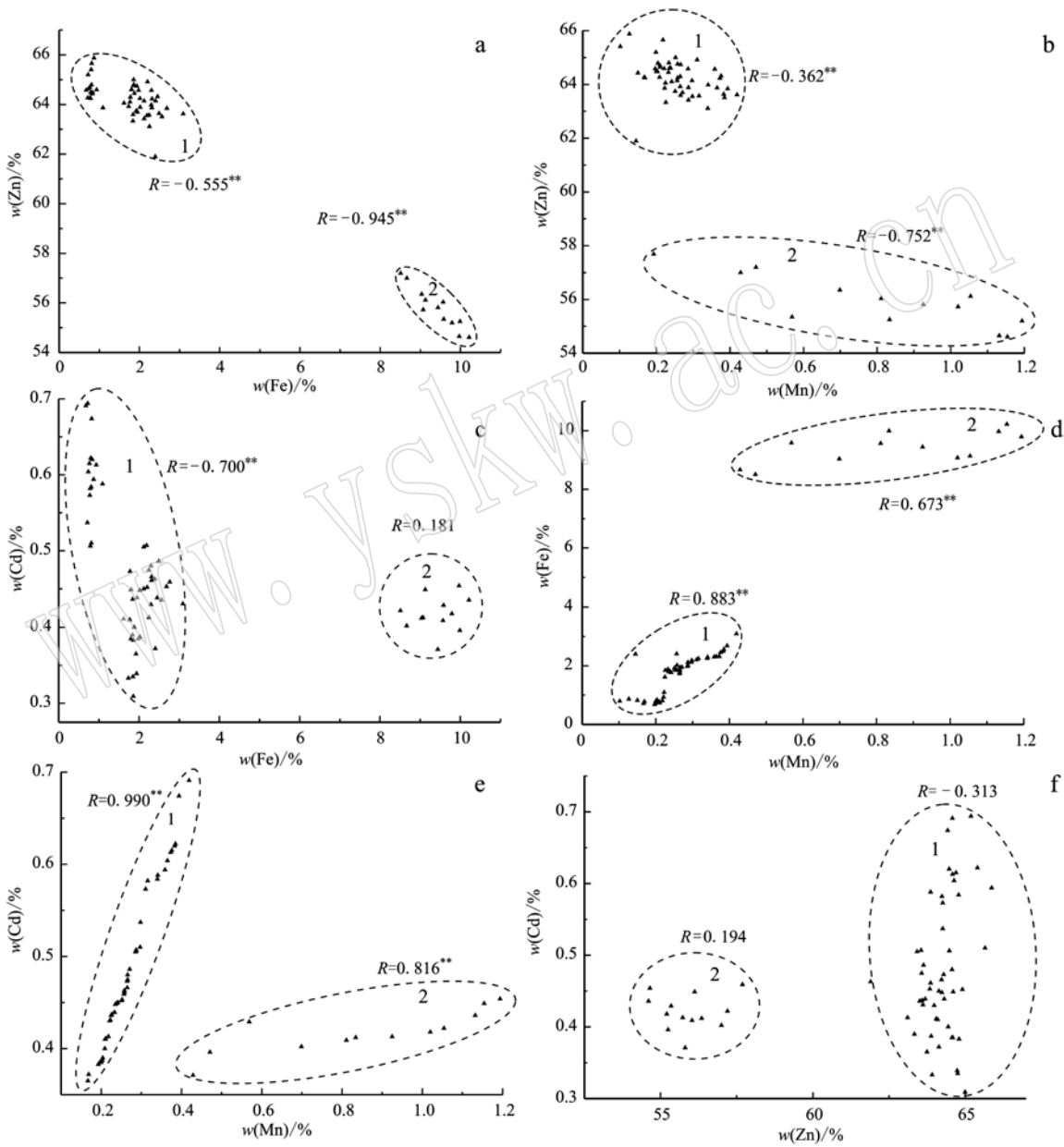


图 4 丁家山闪锌矿双变量图解

Fig. 4 Content scatter diagram of the Dingjiashan ore district

1—磁铁矿型矿石; 2—磁黄铁矿型矿石

1—magnetite-type ore; 2—pyrrhotite-type ore

中 Cd、Fe 元素间的替代关系仅存在于 Fe 含量相对较低的磁铁矿型矿石闪锌矿内 (Fe 含量在 0.714% ~ 2.763% 之间), 在 Fe 含量相对较高的磁黄铁矿型矿石闪锌矿内 (Fe 含量在 8.507% ~ 10.215% 之间), 这种替代关系并不明显。

温度是影响类质同像替换的主要外因, 高温条件下类质同像替换更容易发生, 低温条件下类质同像替换的范围将受到限制。其中闪锌矿内 Fe 元素的含量与成矿温度间的正相关性最为显著, 即随着矿化阶段的演化和系统温度降低, 闪锌矿内 Fe 含量将逐渐降低 (刘铁庚等, 2010a; 张茂富等, 2016)。就丁家山矿区闪锌矿内类质同像替换的强度而言, 磁铁矿型矿石闪锌矿中的 Fe、Cd、Mn 元素含量之和明显低于磁黄铁矿型矿石中的闪锌矿, 表明磁铁矿型矿石闪锌矿类质同像替代较弱, 而磁黄铁矿型矿石闪锌矿类质同像替换较强, 这说明磁铁矿型矿石闪锌矿的结晶温度略低于磁黄铁矿型矿石闪锌矿的结晶温度。此外, 闪锌矿中微量元素含量的规律性变化也是成矿温度的客观反映, 如 Zn/Cd 值可作为成矿温度指示剂, Zn/Cd > 500 指示高温成矿环境, Zn/Cd = 100 ~ 500 指示中温成矿环境, 而 Zn/Cd < 100 指示低温成矿环境 (刘英俊等, 1984)。丁家山矿区磁铁矿型矿石闪锌矿 Zn/Cd 值在 93.460 ~ 210.346 之间, 指示中-低温成矿环境; 磁黄铁矿型矿石中的闪锌矿 Zn/Cd 值在 120.377 ~ 150.434 之间, 指示中温成矿环境。由此更进一步说明, 丁家山矿区磁铁矿型矿石成矿温度可能略低于磁黄铁矿型矿石的成矿温度。

Fe 在高温、低氧逸度条件下一般以  $\text{Fe}^{2+}$  形式出现 (张正阶等, 1997), 而  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径相同 (0.740 nm), 因此,  $\text{Fe}^{2+}$  在四次配位的闪锌矿中交代  $\text{Zn}^{2+}$  的能力强于其他元素。随着温度降低, 四次配位的  $\text{Fe}^{2+}$  在四面体中逐渐开始不稳定, 六次配位的 FeS 出溶, 并向八面体转移, 即由  $\text{Fe}^{2+}$  向  $\text{Fe}^{3+}$  转移, 从而逃离闪锌矿晶格 (张正阶等, 1997)。此时, 与  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  地球化学性质相似的  $\text{Cd}^{2+}$  就趁虚而入, 进入闪锌矿晶格并占据本该由  $\text{Fe}^{2+}$  占据的位置, 从而形成 Cd 与 Fe 元素之间的负相关关系。因此, Cd 常富集于结晶温度较低的闪锌矿中 (王静纯等, 2011)。虽然  $\text{Cd}^{2+}$  既可以替换  $\text{Zn}^{2+}$ , 也可替换  $\text{Fe}^{2+}$ , 但是相比而言,  $\text{Cd}^{2+}$  的电负性、晶格能、电离势等更接近  $\text{Fe}^{2+}$ , 所以相比于  $\text{Zn}^{2+}$  而言,  $\text{Cd}^{2+}$  更容易替换  $\text{Fe}^{2+}$ , 从而在结晶温度相对较低的磁铁矿型矿

石闪锌矿内出现了 Cd 强烈替代 Fe 而微弱替代 Zn 的情况。

#### 4.3 微量元素对成矿作用的指示意义

刘铁庚等 (2012) 曾对会泽、老厂、姚林、大梁子、天宝山等 7 个铅锌矿区不同矿化阶段的闪锌矿内 Fe 含量变化进行了统计, 统计结果表明, 随着矿化阶段年轻化, 成矿环境压力减小, 温度降低, 闪锌矿内 Fe 含量也逐渐减小, 但是减小幅度非常有限, 其中乐梅锰锌矿早、晚阶段闪锌矿内 Fe 含量平均值减小幅度最大, 含量差别也仅为 1.39%。此外, 叶霖等 (2012) 的研究结果表明, 不同类型铅锌矿床中闪锌矿 Fe、Cd、Mn 元素含量有明显差异, 其中, 喷流沉积型和岩浆热液型矿床内的闪锌矿富 Fe、Mn, 贫 Cd (喷流沉积型如云南澜沧老厂和广东大宝山, 岩浆热液型如云南白牛厂), MVT 型矿床内的闪锌矿富 Cd, 贫 Fe、Mn (如贵州牛角塘、云南会泽), 远源矽卡岩型矿床内的闪锌矿则富 Mn 而贫 Fe、Cd (如云南核桃坪)。徐卓彬等 (2017) 对内蒙古黄岗梁铁锡矿床浸染状闪锌矿和纹层状闪锌矿内微量元素进行研究后认为, 虽然两类闪锌矿内各类微量元素含量均有差异, 但二者各类微量元素间的相关性一致, 表明二者具有同源性。丁家山矿区两类矿石的结构构造和矿物成分完全不同, 而且两类矿石闪锌矿内 Fe 元素含量平均值相差高达 7.725%, Zn、Fe、Mn、Cd 几类元素之间的相关性存在显著差异, 这说明两类矿石可能并非形成于同一成矿期的不同成矿阶段, 二者极有可能是不同成矿作用的产物。结合丁家山矿区的地质特征及已有的研究成果来看, 矿区所处区域经历了加里东期区域变质和燕山期接触交代变质作用 (张术根等, 2012), 后期晚白垩世热液活动又使之前已有的矿化局部加强 (吴淦国等, 2004), 多次地质作用影响共同形成了丁家山矿区复杂的矿体特征和矿石类型。

## 5 结论

(1) 丁家山铅锌矿区有磁铁矿型和磁黄铁矿型两类矿石, 其中磁黄铁矿型矿石内的闪锌矿晶胞参数略大于磁铁矿型矿石内的闪锌矿, 并均大于理论值。

(2) 两类矿石闪锌矿内 Cd 元素含量无明显差异, 磁黄铁矿型矿石闪锌矿富 Fe、Mn, 磁铁矿型矿石闪锌矿则相反。Fe、Mn 元素含量是引起闪锌矿晶胞



参数差异的主要原因。

(3) 两类矿石闪锌矿内 Zn、Fe、Cd 间的替代关系和替代强度完全不同, 其中磁铁矿型矿石闪锌矿内 Cd 主要替代 Fe, 并非传统认为的 Cd 替代 Zn。

(4) 两类矿石中的闪锌矿内 Fe 元素含量差异远高于前人统计出的同一成矿期不同成矿阶段闪锌矿内 Fe 元素的变化幅度, 两类矿石闪锌矿内 Zn、Fe、Cd、Mn 元素间的相关性也不尽相同, 暗示两类矿石不具同源性, 它们可能是不同成矿作用的产物。

## References

- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, *et al.* 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4 761 ~ 4 791.
- Han Yinwen and Ma Zhendong. 2003. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1 ~ 370(in Chinese).
- Lei Hao, Wang Zhilin, Liu Anhuai, *et al.* 2014. A typomorphic study of sphalerite from the Hutouya Pb-Zn deposit in Qinghai province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(5): 924 ~ 936(in Chinese with English abstract).
- Li Hui. 1986. Characteristics and geological significance of impurity elements in sphalerite[J]. *Geology and Exploration*, (10): 42 ~ 46(in Chinese).
- Li Zhenli, Ye Lin, Huang Zhilong, *et al.* 2016. Primary research on trace elements in sphalerite from Tianqiao Pb-Zn Deposit, north-western Guizhou Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 36(2): 183 ~ 188(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2010a. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(2): 179 ~ 184(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2010b. The variation of Fe and Cd correlativity in sphalerite with the variation of the mineral color [J]. *Geology in China*, 37(5): 1 457 ~ 1 468(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2012. The correlativity of mineralization stages and Cd, Fe contents in the sphalerite[J]. *Bulletin of mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 31(1): 78 ~ 81(in Chinese with English abstract).
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, *et al.* 1984. *Element Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1 ~ 548(in Chinese).
- Pei Qiuming, Zhang Shouting, Cao Wenhua, *et al.* 2015. Trace element geochemistry Luotuoshan sulfur-zinc polymetallic deposit in Luanchuan, western Henan, and its geological implications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(5): 741 ~ 754(in Chinese with English abstract).
- Lockington J A, Cook N J and Ciobanu C L. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits[J]. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 873 ~ 890.
- Pring A, Tarantino S C, Tenailleau C, *et al.* 2008. The crystal chemistry of Fe-bearing sphalerites: An infrared spectroscopic study[J]. *Am. Mineral.*, 93(4): 591 ~ 597.
- Shen Qihan. 2009. The recommendation of a systematic list of mineral abbreviations[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(5): 495 ~ 500(in Chinese with English abstract).
- Shi Defeng. 2012. Study on Metallogenesis, Metallgenic Mechanism and Regularities of Dingjiashan Pb-Zn Ore District[D]. Changsha: Central South University, 1 ~ 131(in Chinese with English abstract).
- Tu Guangchi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, *et al.* 2004. *Geochemistry and Mineralization Mechanism of Dispersed Elements*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1 ~ 424(in Chinese).
- Wang C M, Deng J, Zhang S T, *et al.* 2010. Sediment-hosted Pb-Zn deposits in Southwest Sanjiang Tethys and Kangdian area on the western margin of Yangtze Craton[J]. *Acta Geologica Sinica*, 84(6): 1 428 ~ 1 438.
- Wang Jingchun and Yu Daliang. 2011. The distribution characteristics and geological significance of Cadmium and Iron in sphalerite-A case study of the Pb-Zn deposit in Xitieshan, Qinghai[J]. *Mineral Exploration*, 2(6): 720 ~ 728(in Chinese with English abstract).
- Wu Ganguo, Zhang Da, Peng Runmin, *et al.* 2004. Study on the evolution regularity of mineralization ages in southeastern China[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 237 ~ 247(in Chinese with English abstract).
- Xu Zhuobin, Shao Yongjun, Yang Zi'an, *et al.* 2017. LA-ICP-MS analysis of trace elements in sphalerite from the Huanggangliang Fe-Sn deposit, Inner Mongolia, and its implications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(3): 360 ~ 370(in Chinese with English abstract).
- Ye Danian and Jin Chengwei. 1984. *X-ray Powder Method and Its Application in Petrology*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1 ~ 381(in Chinese).
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, *et al.* 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188 ~ 217.
- Ye Lin, Gao Wei, Yang Yulong, *et al.* 2012. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1 362 ~ 1 372(in Chinese with English abstract).
- Ye Shuiquan, Ni Daping and Wu Zhiqiang. 1999. Meixian-type massive sulfide deposits in Fujian province[J]. *Volcanology & Mineral Re-*

- sources, 20(3): 172 ~ 180 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Da, Wu Ganguo, Di Yongjun, *et al.* 2009. Geochemistry and paleo-tectonic environment of Fengyan Pb-Zn ore deposit in Meixian, central Fujian province[J]. *Journal of Geomechanics*, 15(1): 20 ~ 35 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Maofu, Zhou Zonggui, Xiong Suofei, *et al.* 2016. A typomorphic study of sphalerite from the Huize lead-zinc deposit, Yunnan province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 111 ~ 123 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Shugen, Shi Defeng and Han Shili. 2012. Recovery of Mamianshan formation metamorphic rocks and its associations with Pb-Zn mineralization in Meixian, Youxi, Fujian Province[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 43(8): 3 104 ~ 3 113 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zheng, Tang Juxing, Lin Bin, *et al.* 2016. Geochemical characteristics of trace elements of sphalerite in the Zhaxikang Deposit, Southern Tibet, and their geological significances[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(6): 1 203 ~ 1 216, 1289 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhengjie, Lin Jinhui, Song Xieyan, *et al.* 1997. New cognition of the existing form of impurity Fe in sphalerite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 17(1): 1 ~ 10 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 韩吟文, 马振东. 2003. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 370.
- 雷 浩, 王智琳, 鲁安怀, 等. 2014. 青海虎头崖铅锌矿床闪锌矿化学成分特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 33(5): 924 ~ 936.
- 李 徽. 1986. 闪锌矿中杂质元素的特征及地质意义[J]. *地质与勘探*, (10): 42 ~ 46.
- 李珍立, 叶 霖, 黄智龙, 等. 2016. 贵州天桥铅锌矿床闪锌矿微量元素组成初探[J]. *矿物学报*, 36(2): 183 ~ 188.
- 刘铁庚, 叶 霖, 周家喜等. 2010a. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同像置换 Fe 而不是 Zn[J]. *矿物学报*, 30(2): 179 ~ 184.
- 刘铁庚, 叶 霖, 周家喜等. 2010b. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化[J]. *中国地质*, 37(5): 1 457 ~ 1 468.
- 刘铁庚, 叶 霖, 周家喜, 等. 2012. 闪锌矿 Cd、Fe 含量与矿化阶段的关系[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 31(1): 78 ~ 81.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1 ~ 548.
- 裴秋明, 张寿庭, 曹文华, 等. 2015. 豫西栾川县骆驼山硫锌多金属矿床闪锌矿微量元素地球化学特征及其地质意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 34(5): 741 ~ 754.
- 沈其韩. 2009. 推荐一个系统的矿物缩写表[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(5): 495 ~ 500.
- 石得凤. 2012. 福建尤溪丁家山铅锌矿床成因、成矿机理及成矿规律研究[D]. 长沙: 中南大学, 1 ~ 131.
- 涂光灿, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 424.
- 王静纯, 余大良. 2011. 闪锌矿中镉、铁的分布特征及其地质意义——以青海锡铁山铅锌矿床为例[J]. *矿产勘查*, 2(6): 720 ~ 728.
- 吴淦国, 张 达, 彭润民, 等. 2004. 东南沿海成矿带矿床形成的时间演化规律研究[J]. *地学前缘*, 11(1): 237 ~ 247.
- 徐卓彬, 邵拥军, 杨自安, 等. 2017. 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*, 36(6): 360 ~ 370.
- 叶大年, 金成伟. 1984. X 射线粉末法及其在岩石学中的应用[M]. 北京: 地质出版社, 1 ~ 381.
- 叶 霖, 高 伟, 杨玉龙, 等. 2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. *岩石学报*, 28(5): 1 362 ~ 1 372.
- 叶水泉, 倪大平, 吴志强. 1999. 福建省梅仙式块状硫化物矿床[J]. *火山地质与矿产*, 20(3): 172 ~ 180.
- 张 达, 吴淦国, 狄永军, 等. 2009. 闽中梅仙峰岩铅锌矿床地球化学特征及其古构造环境[J]. *地质力学学报*, 15(1): 20 ~ 35.
- 张茂富, 周宗桂, 熊索菲, 等. 2016. 云南会泽铅锌矿床闪锌矿化学成分特征及其指示意义[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(1): 111 ~ 123.
- 张术根, 石得凤, 韩世礼. 2012. 福建尤溪梅仙地区马面山群变质岩原岩恢复及与铅锌成矿关系研究[J]. *中南大学学报*, 43(8): 3 104 ~ 3 113.
- 张 政, 唐菊兴, 林 彬, 等. 2016. 藏南扎西康矿床闪锌矿微量元素地球化学特征及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 35(6): 1 203 ~ 1 216, 1 289.
- 张正阶, 林金辉, 宋谢炎, 等. 1997. 闪锌矿中杂质 Fe 存在形式的新认识[J]. *矿物学报*, 17(1): 1 ~ 10.