

滇西北卓玛铅锌矿床成矿闪锌矿原位微量元素及硫化物原位硫同位素特征与地质意义

王乾鑫^{1,2}, 冷成彪^{1,2}, 李凯旋^{1,2}, 王大钊^{1,2}, 张兴春³

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013; 2. 东华理工大学 地球科学学院, 江西 南昌 330013; 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 550018)

摘要: 滇西北卓玛铅锌矿床位于甘孜-理塘结合带西侧的中甸地区, 矿体产于卓玛中酸性复式斑(玢)岩中, 以往的研究仅针对复式岩体中与石英二长斑岩相关的矿体开展工作, 但对于石英闪长玢岩中的矿体研究较少。本次在详细的矿相学观察的基础上, 对闪锌矿开展了激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)原位微量元素分析, 结合黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿的原位S同位素分析, 以期对矿床成因类型和成矿温度加以限定。研究发现, 卓玛矿床闪锌矿以相对富集Fe、Mn和亏损Cd、Ga、Ge、In、Sn等元素为特征, 其中Fe、Mn、Cd以固溶体的形式进入到闪锌矿中, 部分Cu、Pb以矿物显微包体的形式存在, In与Cd结合形成微矿物的形式存在; 本矿床硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 组成介于 -1.83‰ ~ $+2.30\text{‰}$ 之间, 闪锌矿Zn/Cd值在200~322之间, 表明成矿物质来源与岩浆关系密切; 硫同位素平衡温度计的计算结果为 $271\sim 517^\circ\text{C}$, 闪锌矿微量元素的GGIMFs温度计、FAS温度计和FA6温度计的计算结果分别在 $257\pm 17\sim 366\pm 31^\circ\text{C}$ 、 $234\sim 296^\circ\text{C}$ 和 $245\sim 311^\circ\text{C}$ 之间。结合闪锌矿微量元素比值特征, 认为卓玛矿床铅锌成矿物质沉淀于中温环境。在闪锌矿微量元素三角图和t-SNE图中, 大部分测点落入与岩浆热液有关类型矿床的区域内, 认为卓玛矿床产于复式斑岩顶部的铅锌矿体类型为浅成热液脉型。本研究为认识中甸地区的铅锌矿成因和勘查方向提供了地质地球化学依据。

关键词: 卓玛铅锌矿床; 闪锌矿; LA-ICP-MS; 微量元素; 成矿温度

中图分类号: P578.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)06-1361-19

Characteristics and geological significance of in-situ trace elements of sphalerite and in-situ sulfur isotope of the sulfides in the Zhuoma Pb-Zn deposit in Northwest Yunnan

WANG Qian-xin^{1,2}, LENG Cheng-biao^{1,2}, LI Kai-xuan^{1,2}, WANG Da-zhao^{1,2} and ZHANG Xing-chun³

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 2. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550018, China)

Abstract: Zhuoma Pb-Zn deposit is located at the Zhongdian area on the western side of the Ganzi-Litang conjunction zone in northwest Yunnan. The ore is hosted in Zhuoma medium-acidic complex porphyry (porphyrite). Previous studies only focused on the ore bodies related to quartz-monzonite porphyry within the complex rock mass, but there is relatively little research on the ore bodies in quartz-diorite porphyrite. Based on mineralogical observations, in-situ trace elements analysis of sphalerite by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS) was carried out. Combined with in-situ sulfur isotope analysis of pyrite, pyrrhotite, and sphalerite,

收稿日期: 2024-04-15; 接受日期: 2024-09-20; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 第二次青藏高原综合科学考察研究(2021QZKK0301)

作者简介: 王乾鑫(2000-), 男, 硕士研究生, 地质学专业, E-mail: 2022110043@ecut.edu.cn; 通讯作者: 冷成彪(1982-), 男, 教授, 从事矿床地球化学方面的科研与教学工作, E-mail: lcb8207@163.com。

it aims to determine the genetic type and ore-forming temperature of the deposit. The study found that sphalerite in the Zhuoma deposit is characterized relatively enriched Fe, Mn and depleted Cd, Ga, Ge, In and Sn. Among them, Fe, Mn, and Cd enter sphalerite in the form of solid solutions. Copper and Pb exist in the form of microscopic mineral inclusions, and indium exists in the form of micro-minerals combined with cadmium. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides in this deposit ranges between -1.83‰ and $+2.30\text{‰}$. The Zn/Cd ratio of sphalerite ranges from 200 to 322, indicating a close relationship between the source of ore-forming materials and magmatism. The calculation results of the sulfur isotope equilibrium thermometer are from 271°C to 517°C . The calculation results of the GGIMF is thermometer, the FAS thermometer and the FA6 thermometer for trace elements of sphalerite are $257\pm 17\sim 366\pm 31^{\circ}\text{C}$, $234\sim 296^{\circ}\text{C}$ and $245\sim 311^{\circ}\text{C}$ respectively. Combined with the characteristics of trace elements ratios of sphalerite, it is considered that the precipitation of Pb-Zn ore-forming materials in the Zhuoma deposit occurs in a mesothermal environment. In the sphalerite trace elements ternary diagrams and t -SNE plot, most of the measured points fall within the area of the deposit type related to magmatic hydrothermal fluids. It is considered that the lead-zinc ore body produced on the top of the complex porphyry in the Zhoma deposit is a shallow-seated hydrothermal vein type. This study provides a geological and geochemical basis for understanding the genesis of lead-zinc ores and the exploration direction in the Zhongdian area.

Key words: Zhuoma Pb-Zn deposit; sphalerite; LA-ICP-MS; trace elements; ore-forming temperature

Fund support: The Second Tibetan Plateau Scientific Expedition and Research Program (2021QZKK0301)

滇西北卓玛矿床是位于滇西北中甸地区的一个中型铅锌多金属矿床。前人利用物探、化探、遥感等手段,初步圈定了卓玛矿床的异常范围,认为该矿床自上而下具有不同的矿化特征,其顶部为热液脉型的Cu-Pb-Zn-Ag矿床,地下深部为斑岩型Cu(Mo)矿床(李冰等, 2012; 伍建兢等, 2015)。金灿海等(2013)通过方铅矿的硫、铅同位素对成矿物质来源进行研究发现,方铅矿中的硫同位素值在幔源硫范围内,而铅同位素为以幔源铅为主的壳幔混合源;刘学龙等(2016)使用LA-ICP-MS对成矿岩体石英二长斑岩的锆石进行了U-Pb定年,获得岩体的侵位年龄为 $218.88\pm 0.63\text{ Ma}$ ($\text{MWSD}=0.99$);在成矿流体方面,江海洋等(2018)在张兴春等(2004)和李剑锋等(2015)的研究基础之上,针对不同成矿阶段岩(矿)石中的流体包裹体开展了显微测温、激光拉曼分析等方面的研究发现,卓玛矿床的成矿流体为中温、低盐度的热液。

以往的研究主要围绕产于顶部的热液脉型铅锌矿床及其成矿岩体展开,但对于深部的铜(钼)矿体、产于石英闪长玢岩中的矿体及石英闪长玢岩与碳酸盐岩、钙质板岩接触带中的矿体缺乏研究。此外,前人对该矿床的研究在其他方面亦存在许多不足之处,如只对矿石中的方铅矿开展了硫-铅同位素的示踪研究,针对矿石中其他矿石矿物的研究尚处空白;

前人虽进行了包裹体测温和基础地质研究,但对于该矿床的成矿温度和矿床成因类型仍有待完善。

闪锌矿作为铅锌矿床中主要的金属硫化物,对矿床的成因类型具有指示意义(宋学信, 1982; 童潜明, 1985; Zhang, 1987; 韩照信, 1994; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012; 冷成彪等, 2017; Hu *et al.*, 2021; Zhou *et al.*, 2022; Zhang *et al.*, 2024),且闪锌矿也常作为地质温度计使用,可进一步限定矿床的成矿温度(卢焕章, 1975; 童潜明, 1986; Möller, 1987; 王光辉等, 2016; Frenzel *et al.*, 2016; 张天栋等, 2021; Zhang *et al.*, 2022)。其次,闪锌矿也是Cd、Ga、Ge、In、Tl等关键金属元素主要的寄主矿物(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011),对其开展研究可以指导区内铅锌矿床的勘查,并有利于对其中伴生关键金属进行潜力评价。

本研究对产于卓玛铅锌矿床石英闪长玢岩外围接触带中的铅锌矿石开展了详细的矿相学观察,对闪锌矿进行了激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)微量元素测试,期望通过闪锌矿的微量元素特征确定矿床成因类型,限定成矿温度,厘定关键金属的富集程度;并对黄铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿进行了激光剥蚀(多接收器)电感耦合等离子体质谱LA-(MC)-ICP-MS硫同位素测试,以进一步对成矿物质来源、成矿温度加以限制。

1 区域地质背景

卓玛铅锌矿床位于中甸岛弧成矿带,亚杂-普朗多金属成矿带东侧(图1)。区内发育了一套巨厚层的碎屑岩-碳酸盐岩-火山岩建造。出露的地层以三叠系为主,由老到新依次为尼汝组(T_n)灰、深灰色薄

层-厚层状微粒大理岩、白云质大理岩;曲嘎寺(T_3q)组变质砾岩、深灰色灰岩、板岩、变质砂岩,夹玄武岩、火山碎屑岩;图姆沟组(T_3t)灰、深灰色板岩、含粉砂质绢云板岩、变质砂岩、安山岩、流纹岩,夹火山碎屑岩、硅质岩;喇嘛垭组(T_3lm)灰色薄层-中厚层状变质细粒长石石英杂砂岩、深灰色粉砂质板岩。

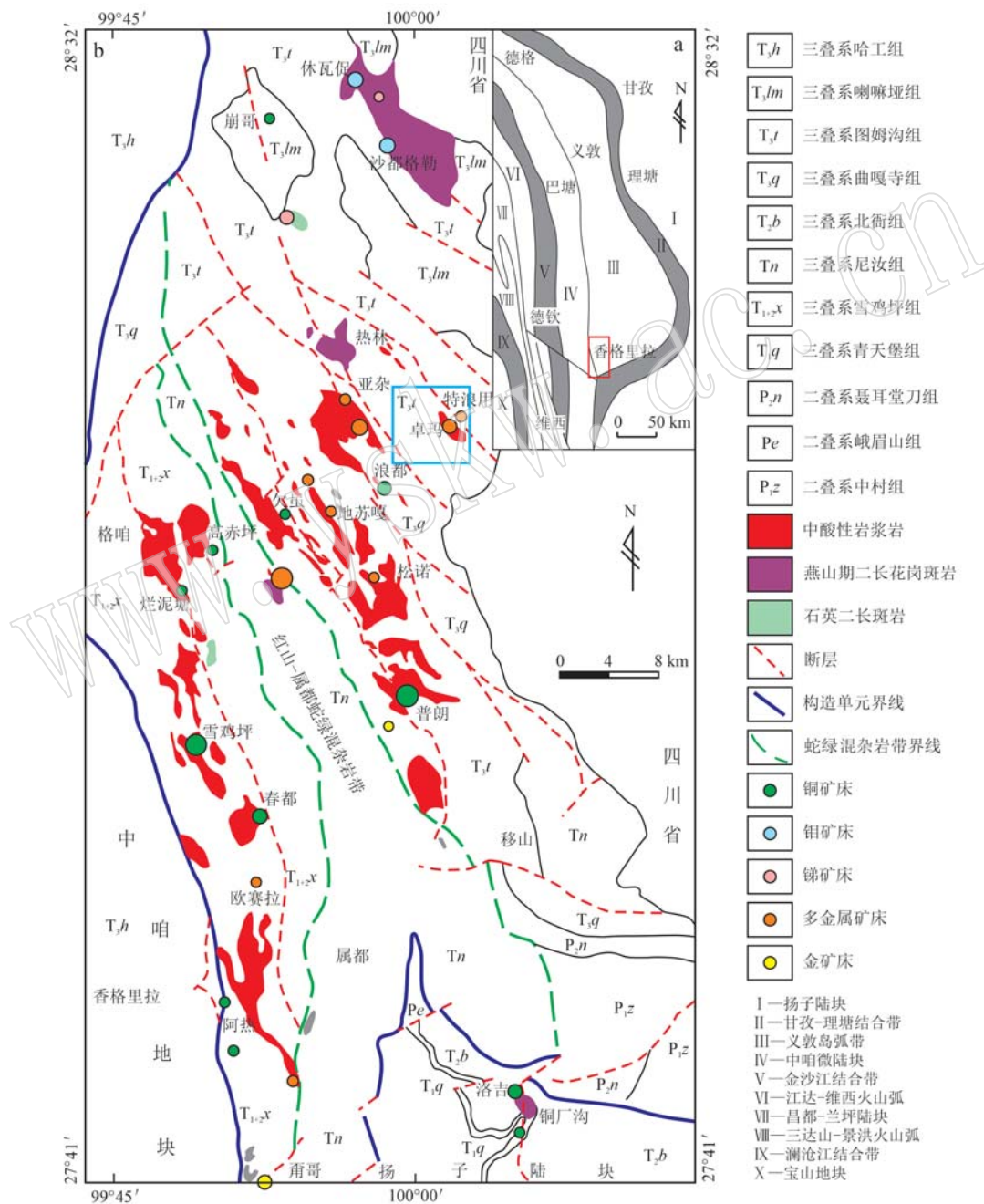


图1 中甸岛弧大地构造位置(a)和中甸地区地质简图(b)(据江海洋等, 2018)

Fig. 1 Geotectonic position of the Zhongdian island arc (a) and geological sketch map of the Zhongdian area (b) (modified after Jiang Haiyang *et al.*, 2018)

中甸地区先后经历了洋壳俯冲(235~210 Ma)、陆陆碰撞(88~80 Ma)及陆内汇聚(80~28 Ma)三期构造-岩浆-成矿作用(杨岳清等, 2002; 侯增谦等, 2004; 李文昌, 2007; 边鹏, 2018)。区内依次形成了三组主要断裂,分别为早期近 SN 向断裂、中期 NW 向断裂以及晚期 NE 向构造,前两者分别控制了印支期侵入岩体的展布、晚白垩世花岗质岩浆的侵入,后者表现为喜山期右行或左行走滑断裂(李文昌, 2007; 边鹏, 2018)。

印支期侵入岩以中酸性斑(玢)岩为主,岩性为石英闪长玢岩、石英二长斑岩、花岗闪长斑岩,并形成了斑岩-矽卡岩型铜多金属矿床,包括雪鸡坪、普朗、卓玛等矿床(冷成彪等, 2007; 金灿海等, 2013); 燕山期发育酸性斑岩,岩性为二长花岗斑岩、花岗闪长斑岩,该时期以形成斑岩-矽卡岩-热液型 Cu-Mo-W 多金属矿床为特征,代表矿床为红山、铜厂沟、休瓦促等(李文昌等, 2013; 王春, 2014; 冷成彪, 2017); 喜山期发育中酸性、碱性花岗质侵入岩,形成了斑岩型铜金矿床,如陆家村铜(金)矿床(黄琴辉, 2010)。

2 矿床地质背景

2.1 矿区地质特征

卓玛铅锌矿区出露地层主要为上三叠统图姆沟

组二段(T_3t^2),岩性为灰色板岩、粉砂绢云板岩、大理岩、变质砂岩、安山岩、英安岩及流纹岩夹火山碎屑岩。矿区侵入岩为印支期的卓玛复式中酸性斑(玢)岩体,由石英闪长玢岩及石英二长斑岩组成(图 2a),石英二长斑岩锆石 U-Pb 年龄为 218.88 ± 0.63 Ma,呈岩瘤状侵入至石英闪长玢岩中(刘学龙等, 2016)。矿区地层总体呈向北东倾斜的单斜构造,倾角 $30^\circ \sim 80^\circ$,局部倾向 NW,次级褶皱及裂隙发育。矿区地层与岩体均经历了低级区域变质,石英闪长玢岩体内部及外围碎屑岩中岩石片理发育,石英二长斑岩体裂隙发育,呈 NW 走向(张兴春等, 2004; 李冰等, 2012; 刘学龙, 2013; 伍建兢等, 2015)。

矿区矿化分带为浅表部的脉状铜铅锌银多金属矿体和地下深部的斑岩型“面状”铜钼矿化体(图 2b)。已发现的两条主要 Cu-Pb-Zn-Ag 矿体产于复式斑岩体顶部,分别为 KT1 和 KT2,走向近平行,受石英二长斑岩体内大量的裂隙控制(图 2)。主矿体 KT1 呈脉状产于石英二长斑岩中,走向北西,倾向 54° ,倾角 77° ,地表矿体长 696.6 m,平均厚度 5.50 m, Cu、Pb、Zn、Ag 的平均品位分别为 0.52%、3.21%、1.29%、43.92 g/t。KT2 位于 KT1 北东,矿体走向北西,倾向 55° ,倾角 77° ,地表矿体长 436.4 m,平均厚度 6.36 m, Cu、Pb、Zn 的平均品位分别为 0.25%、2.56%、2.7%(伍建兢等, 2015)。此外,在石

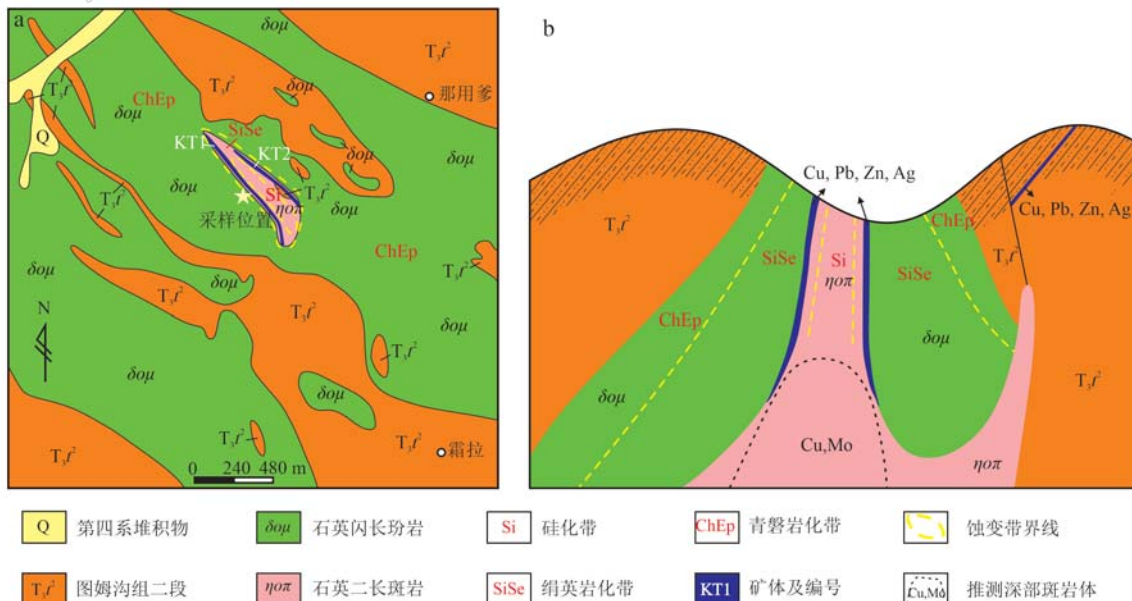


图 2 卓玛矿区地质简图(a)和卓玛矿床成矿模式图(b)(据李冰等, 2012)

Fig. 2 Geologic sketch map of the Zhuoma mine area (a) and metallogenetic model of Zhuoma deposit (b) (modified after Li Bing et al., 2012)

英闪长玢岩及其与碳酸盐岩、钙质板岩的接触带中也发育矿化,多平行于片理或切穿片理。卓玛复式中酸性斑(玢)岩体具有“面状”斑岩蚀变特征,以石英二长斑岩为中心向外依次划分为强硅化带(Si)→绢英岩化带(SiSe)→青磐岩化带(ChEp)。其中,强硅化带(Si)位于石英二长斑岩的核部,无明显的矿化特征;绢英岩化带(SiSe)位于石英二长斑岩的边部,与硅化带间无明显界限,主要由绢云母和石英组成,同时还有大量金属硫化物细网脉穿插;青磐岩化带(ChEp)位于石英二长斑岩外围的石英闪长玢岩中,由绿泥石、钠黝帘石、绢云母、黄铁矿等矿物组成。靠近岩体的碎屑岩角岩化和矽卡岩化发育(李冰等, 2012; 伍建兢等, 2015)。

2.2 矿石特征

本次研究采集的样品主要为产于地表石英闪长玢岩中的铅锌矿石,部分样品具一定片理化构造。矿床的矿石矿物组合较为简单,其中金属矿物为黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等(图3)。闪锌矿有深色和浅色两种,深色闪锌矿(Sph I)以深褐色内反射色为特征(图3l),表面均匀(图3e);浅色闪锌矿(Sph II)以浅黄色内反射色为特征(图3j、3k),内部有大量黄铜矿固溶体(图3g、3h)。脉石矿物有石英、绢云母、白云母和白云石等(图3)。矿石构造主要有脉状(图3a、3b)和浸染状-块状(图3c)两种,其中脉状矿石的矿石矿物约占10%~20%,浸染状-块状矿石的矿石矿物约占30%。主要结构包括自形-半自形粒状结构(图3e、3f、3g)、交代溶蚀结构(图3d、3e、3f、3g、3i)、交代残余结构(图3d)、他形填隙结构(图3f)和压碎结构(图3e、3f、3i)。

本研究在前人研究基础之上,根据矿石矿物的共生组合和穿插关系,结合手标本和镜下观察结果,将卓玛铅锌矿床成矿期次划分为3个成矿阶段(表1): I 黄铁矿-黄铜矿-石英阶段; II 黄铁矿-黄铜矿-方铅矿-闪锌矿-石英阶段; III 碳酸盐-石英阶段。

I 阶段形成的矿物为石英、黄铁矿及少量黄铜矿,呈脉状产出,且被II阶段的黄铁矿-黄铜矿-方铅矿-闪锌矿-石英脉体所切穿(图3a、3b)。

II 阶段形成大量硫化物,是主要的成矿阶段,可进一步划分为早、晚两期。早期阶段形成的金属矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿、方铅矿及深色闪锌矿(Sph I),半自形粒状黄铁矿和他形黄铜矿

被磁黄铁矿交代(图3d),方铅矿和深色闪锌矿(Sph I)将浑圆状黄铁矿和磁黄铁矿包围,其中方铅矿略早于闪锌矿形成(图3e)。晚期阶段形成的金属矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、浅色闪锌矿(Sph II)和少量方铅矿,他形黄铜矿充填于自形黄铁矿颗粒之间(图3f),浅色闪锌矿(Sph II)交代自形黄铁矿颗粒形成港湾状结构(图3g),黄铜矿与浅色闪锌矿(Sph II)之间形成共结边结构(图3h),方铅矿多被浅色闪锌矿交代形成残余结构(图3g、3i),石英、白云母、绢云母和白云石等脉石矿物主要围绕金属硫化物边缘生长(图3g、3h、3i)。

III 阶段不发育硫化物,形成大量的碳酸盐矿物及少量石英,多呈脉状穿插于矿石中,碳酸盐矿物以白云石为主,为成矿期后热液产物。

3 测试及分析方法

闪锌矿原位微量元素分析、硫化物(黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿)原位硫同位素分析在南京聚谱检测科技有限公司完成。闪锌矿微量元素分析的193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统型号为Analyte Excite,四极杆型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)型号为Agilent 7700x。剥蚀光束聚焦于闪锌矿表面,能量密度为3.0 J/cm²,束斑直径为40 μm,频率为5 Hz,共剥蚀40 s,通过氦气将剥蚀气溶胶送入ICP-MS完成测试。测试外标选取美国地质调查局硫化物压饼MASS-1和玄武质熔融玻璃GSE-1G。原始数据经ICPMSDataCal软件离线处理(Liu *et al.*, 2008),采用Zn含量(EPMA测量数据)作为内标元素进行校正。

原位硫同位素的193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统型号为Analyte Excite,多接收器型号电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)型号为Nu Plasma II。剥蚀光束聚焦于硫化物表面,能量密度为2.5 J/cm²。收集30 s气体本底,随后分别对黄铁矿、磁黄铁矿采用33 μm圆形束斑,闪锌矿采用40 μm方形束斑,并均以5 Hz频率剥蚀35 s,气溶胶由氦气送出剥蚀池,与氦气混合后进入MC-ICP-MS中,单次积分时间为0.3 s。以文山黄铁矿($\delta^{34}\text{S} = +1.1\text{‰}$ V-CDT)为外标,每4次测试重复外标。测试过程中的数据质量控制选取中国地质科学院国家地质实验测试中心GBW 07267黄铁矿压饼($\delta^{34}\text{S} = +3.6\text{‰}$)、GBW07268黄铜矿压饼($\delta^{34}\text{S} = -0.1\text{‰}$)、美国国家

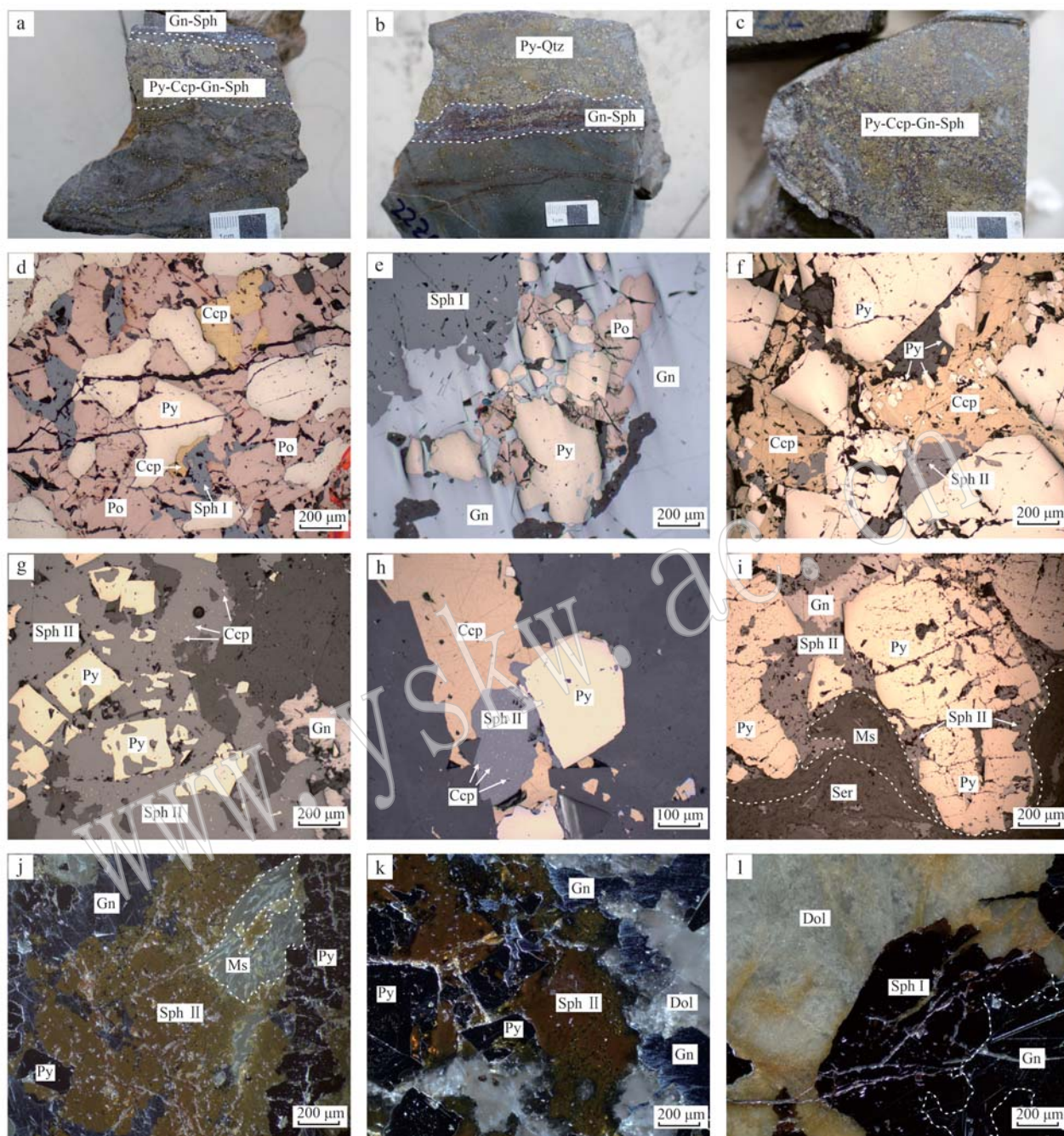


图 3 卓玛铅锌矿床手标本及镜下照片(反射光)

Fig. 3 Hand specimens and photomicrographs of Zhuoma Pb-Zn deposit (reflected light)

a—Py-Ccp-Gn-Sph 脉体与 Gn-Sph 脉; b—Gn-Sph 脉体将 Py-Qtz 脉体切穿; c—Py-Ccp-Gn-Sph 浸染状矿体; d—晚期的磁黄铁矿将早期形成的黄铁矿和黄铜矿切穿; e—半自形黄铁矿、他形磁黄铁矿被晚期的方铅矿、闪锌矿包围,闪锌矿交代方铅矿形成港湾状结构; f—黄铜矿与闪锌矿填充于粗粒半自形黄铁矿颗粒之间; g—自形黄铁矿与晚期他形闪锌矿构成交代残余结构,闪锌矿中含黄铜矿固溶体; h—黄铜矿与浅色闪锌矿形成共结边结构; i—闪锌矿、方铅矿沿粗粒半自形碎裂状黄铁矿颗粒间隙及边缘生长; j—浅黄色闪锌矿(Sph II)与白云母伴生; k—浅黄色内反射色闪锌矿(Sph II); l—深褐色内反射色闪锌矿(Sph I)与白云石伴生; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Ccp—黄铜矿; Sph—闪锌矿; Gn—方铅矿; Qtz—石英; Ms—白云母; Ser—绢云母; Dol—白云石

a—Py-Ccp-Gn-Sph veins and Gn-Sph veins; b—Gn-Sph veins are interspersed with Py-Qtz veins; c—Py-Ccp-Gn-Sph impregnated ore bodies; d—late-stage pyrrhotite cuts through early-formed pyrite and chalcopyrite; e—subhedral pyrite and anhedral pyrrhotite are surrounded by late-stage galena and sphalerite, with sphalerite replacing galena forming bay-like structures; f—chalcopyrite and sphalerite fill the interstices between coarse-grained subhedral pyrite grains; g—euhedral pyrite and late-stage anhedral sphalerite form replacement residual structures, with sphalerite containing chalcopyrite solid solution; h—chalcopyrite and light-yellow sphalerite form intergrowth structures; i—sphalerite and galena grow along the interstices and edges of coarse-grained subhedral fractured pyrite grains; j—light yellowish internal reflection sphalerite (Sph II) associated with muscovite; k—sphalerite with light yellowish internal reflection (Sph II); l—sphalerite with deep brown internal reflection (Sph I) associated with dolomite; Py—pyrite; Po—pyrrhotite; Ccp—chalcopyrite; Sph—sphalerite; Gn—galena; Qtz—quartz; Ms—muscovite; Ser—sericite; Dol—dolomite

表1 卓玛铅锌矿床矿物生成顺序表
Table 1 The paragenesis of mineral assemblages in Zhuoma Pb-Zn deposit

阶段	黄铁矿-黄铜矿-石英 阶段(I)	黄铁矿-黄铜矿-方铅矿-闪锌矿-石英 阶段(II)		碳酸盐-石英 阶段(III)
矿物	I	II-1	II-2	III
黄铁矿	●	●	●	
黄铜矿	●	●	●	
磁黄铁矿		●		
方铅矿		●	●	
闪锌矿		●	●	
石英	●	●	●	●
白云母			●	
绢云母			●	
白云石				●

标准技术研究院 NIST NBS 123 闪锌矿碎颗粒 ($\delta^{34}\text{S}=+17.2\text{‰}$), 长期的外部重现性约为 $\pm 0.5\%$ (1倍SD)。

4 结果

4.1 闪锌矿微量元素组成

对不同类型闪锌矿共计完成44个测点分析(表2,图4),其中深色闪锌矿(Sph I)29个测点的结果表明,Cd含量相对集中,为 $1.913\times 10^{-6}\sim 2.935\times 10^{-6}$ (均值 2.139×10^{-6});Fe含量较高,含量为 $4.36\%\sim 7.32\%$ (均值 6.34%),未达到铁闪锌矿的标准;Mn含量较高、变化范围大,在 $45.0\times 10^{-6}\sim 1.497\times 10^{-6}$ (均值 457×10^{-6})之间;Cu、Pb含量变化较大,其中Cu为 $9.72\times 10^{-6}\sim 8.575\times 10^{-6}$ (均值 727×10^{-6}),Pb为 $0.26\times 10^{-6}\sim 13.735\times 10^{-6}$ (均值 1.489×10^{-6}),Cu、Pb测试结果中的极大值可能由闪锌矿中的黄铜矿、方铅矿显微包体所影响;Ga、In、Ag、Sb含量较低,Ga为 $0.22\times 10^{-6}\sim 3.20\times 10^{-6}$ (均值 0.87×10^{-6}),In为 $0.78\times 10^{-6}\sim 4.89\times 10^{-6}$ (均值 2.62×10^{-6}),Ag为 $0.12\times 10^{-6}\sim 62.9\times 10^{-6}$ (均值 8.96×10^{-6}),Sb为 $0.12\times 10^{-6}\sim 73.2\times 10^{-6}$ (均值 11.7×10^{-6});Co、Ni、Ge含量极低,且Ni、Ge多低于检出限,其中Co $<0.28\times 10^{-6}$,

Ni $<0.07\times 10^{-6}$,Ge $<0.42\times 10^{-6}$ 。

浅色闪锌矿(Sph II)15个测点的结果表明,Cd为 $1.935\times 10^{-6}\sim 2.794\times 10^{-6}$ (均值 2.245×10^{-6});Fe含量较低,为 $0.36\%\sim 3.55\%$ (均值 2.35%),明显低于深色闪锌矿(Sph I);Mn为 $19.9\times 10^{-6}\sim 216\times 10^{-6}$ (均值 87.0×10^{-6});Cu含量相对深色闪锌矿更多,为 $11.6\times 10^{-6}\sim 27.594\times 10^{-6}$ (均值 3.770×10^{-6});Pb为 $0.35\times 10^{-6}\sim 644\times 10^{-6}$ (均值 77.9×10^{-6});In总体含量不高,但变化范围较大,为 $0.35\times 10^{-6}\sim 23.8\times 10^{-6}$ (均值 6.37×10^{-6});Ga、Ag、Sb含量低,其中Ga为 $0.32\times 10^{-6}\sim 1.08\times 10^{-6}$ (均值 0.70×10^{-6}),Ag为 $0.23\times 10^{-6}\sim 11.4\times 10^{-6}$ (均值 4.58×10^{-6}),Sb为 $0.24\times 10^{-6}\sim 33.5\times 10^{-6}$ (均值 9.75×10^{-6});Co、Ni、Ge含量极低,其中Co $<0.03\times 10^{-6}$,Ni $<0.12\times 10^{-6}$,Ge $<0.51\times 10^{-6}$ 。

4.2 硫同位素组成

对矿床中硫化物开展了LA-MC-ICP-MS原位硫同位素分析,共计29个测点(表3),其中磁黄铁矿7个、黄铁矿15个、闪锌矿7个。这些硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $-1.83\text{‰}\sim +2.30\text{‰}$ 。其中,磁黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-1.83\text{‰}\sim +0.60\text{‰}$ (均值 -0.42‰),黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-1.79\text{‰}\sim +2.30\text{‰}$ (均值 $+0.99\text{‰}$),闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-0.85\text{‰}\sim +1.44\text{‰}$ (均值 $+0.83\text{‰}$)。

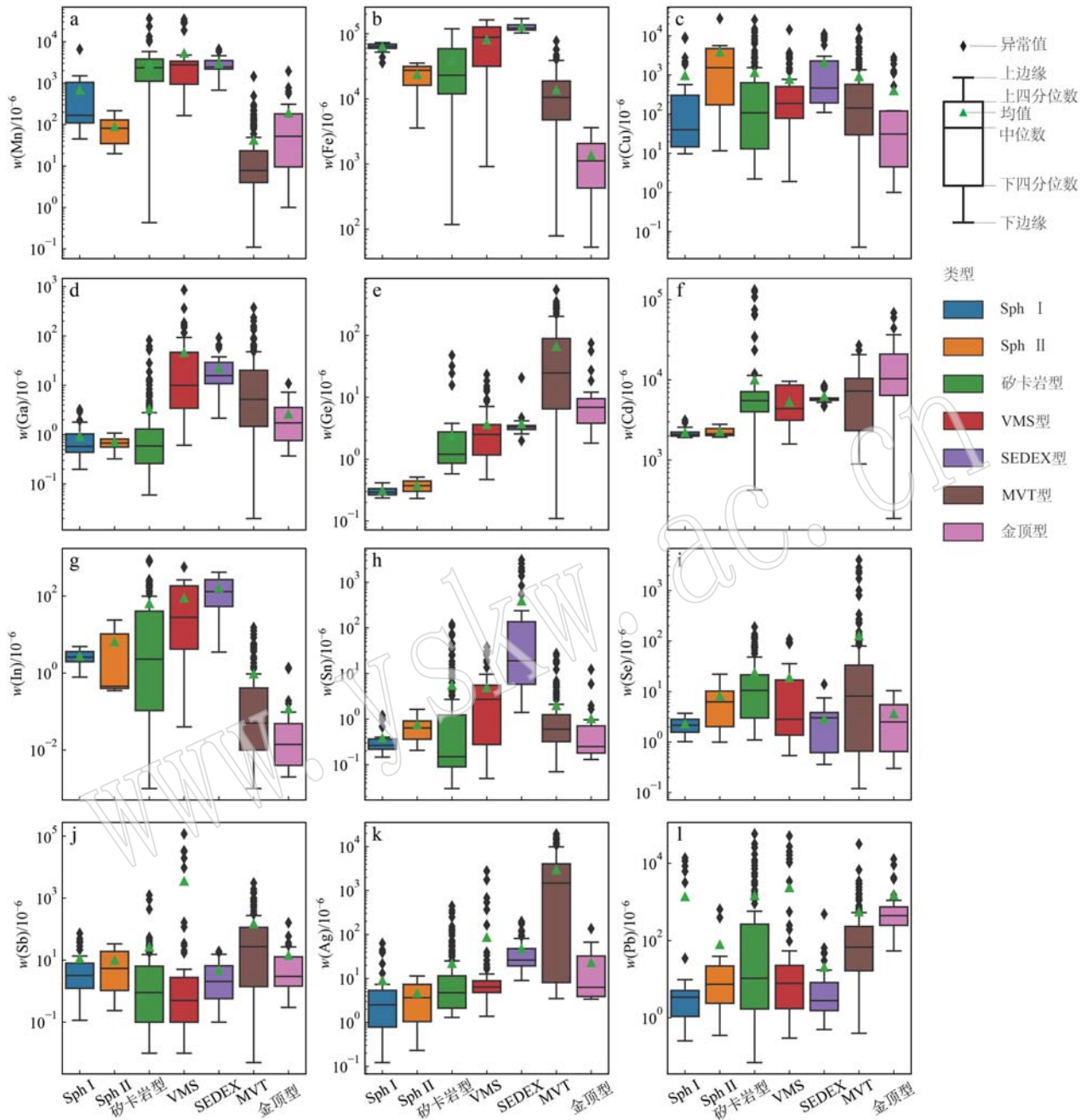


图 4 卓玛矿床与不同类型铅锌矿床闪锌矿微量元素箱型图

Fig. 4 Box plot of trace elements of sphalerite in Zhuoma Pb-Zn deposit and other type Pb-Zn deposits

矽卡岩型、VMS 型、SEDEX 型、MVT 型和金顶型铅锌矿床闪锌矿数据引自 Cook *et al.*, 2009 和 Ye *et al.*, 2011; Sph I—深色闪锌矿;

Sph II—浅色闪锌矿; VMS—火山成因块状硫化物矿床; SEDEX—海底热液喷流沉积矿床; MVT—密西西比河谷型矿床

sphalerite data of skarn deposit, VMS deposit, SEDEX deposit, MVT deposit and Jinding deposit are from Cook *et al.*, 2009 and Ye *et al.*, 2011;

Sph I—sphalerite with deep brown internal reflection; Sph II—sphalerite with light yellowish internal reflection; VMS—volcanic-hosted massive sulfide deposit; SEDEX—sedimentary exhalative deposit; MVT—the Mississippi valley-type deposit

表 2 卓玛铅锌矿床闪锌矿微量元素分析结果

 $w_B/10^{-6}$

Table 2 Analysis results of trace elements from sphalerites in Zhuoma Pb-Zn deposit

样品号	Mn	Fe/%	Co	Ni	Cu	Zn/%	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Pb
深色 (Sph I)																
22zm01-1-c1-sp1	88.5	6.64	0.02	—	2 025	58.8	0.45	—	1.12	3.59	44.7	2 935	3.35	1.04	49.3	11 438
22zm01-1-c1-sp2	115	5.97	—	—	43.7	59.9	0.41	—	1.21	3.55	39.8	2 356	3.71	0.67	36.5	13 735
22zm01-1-c2-sp1	67.6	6.19	0.01	—	2 208	60.8	0.24	—	—	3.51	62.9	2 518	3.70	1.20	73.2	3 179
22zm01-1-c2-sp2	66.5	6.35	0.01	—	2 047	59.6	0.22	0.35	1.53	—	38.7	2 569	3.55	0.96	40.6	8 532
22zm04a-c2-sp1	1 497	7.03	—	—	12.6	57.8	1.30	—	0.89	1.53	0.29	1 991	4.09	—	0.12	0.50
22zm04a-c2-sp2	1 412	6.93	—	0.04	11.7	57.9	1.15	—	—	—	0.24	1 972	4.12	0.22	—	0.39
22zm04a-c1-sp1	1 020	6.09	—	—	176	58.4	0.46	—	0.84	—	4.29	1 941	2.80	0.31	6.03	3.69
22zm04b-c1-sp1	981	6.88	—	—	52.5	60.0	0.47	—	1.08	1.83	4.15	2 169	4.89	0.35	4.13	3.28
22zm04b-c1-sp2	1 262	7.32	0.07	—	14.8	58.8	0.70	0.42	1.18	2.80	0.81	2 010	4.75	0.18	0.52	0.66
22zm04b-c2-sp1	1 105	6.96	0.28	—	35.7	56.9	0.53	—	1.22	—	1.25	1 913	3.78	—	0.61	0.92
22zm04b-c2-sp2	1 094	6.89	0.25	—	10.8	56.9	0.58	—	—	2.05	0.12	1 991	3.61	0.18	0.12	0.26
22zm04b-c3-sp1	1 027	6.36	0.06	0.07	16.8	57.8	0.31	0.24	—	2.15	2.82	2 033	3.12	0.26	2.04	3.24
22zm04b-c3-sp2	1 165	6.87	0.07	—	16.7	58.0	0.59	—	0.95	1.10	1.17	2 073	3.20	0.18	0.92	1.46
22zm05-c4-sp1	93.3	6.61	0.04	—	214	59.0	0.55	—	1.37	1.33	4.73	2 310	1.96	—	3.21	3.61
22zm05-c4-sp2	206	6.14	—	—	9.72	57.5	0.47	—	1.03	1.57	0.70	2 075	1.97	0.38	0.72	0.60
22zm05-c2-sp1	156	5.96	0.06	—	121	56.7	0.69	0.29	0.76	1.22	7.36	1 961	2.34	0.20	8.23	3.78
22zm05-c2-sp2	178	6.10	0.05	—	18.2	56.2	0.58	0.26	—	1.02	3.54	1 956	2.32	0.23	3.21	3.62
22zm05-c3-sp1	115	5.65	—	—	17.5	55.1	0.62	—	0.80	1.13	2.72	1 961	2.39	—	2.58	3.38
22zm05-c1-sp1	116	5.89	0.02	—	91.7	57.5	0.59	—	0.77	—	4.82	1 995	2.35	0.23	6.01	2.44
22zm05-c1-sp2	90.9	5.72	—	—	13.3	57.2	0.52	—	0.77	—	2.16	2 075	2.31	0.15	2.43	2.22
22zm07a-c3-sp1	143	6.63	—	0.03	92.0	57.8	1.79	—	1.32	2.36	2.32	2 092	0.78	0.29	7.17	5.39
22zm07a-c3-sp2	183	6.93	0.02	—	13.9	55.9	3.20	—	0.91	2.82	0.63	2 143	0.84	0.22	1.14	1.13
22zm07a-c2-sp1	242	7.22	0.02	—	19.2	56.2	3.20	—	—	1.94	1.81	2 210	0.86	0.30	5.70	3.49
22zm07a-c1-sp1	92.8	6.08	0.02	0.02	1817	57.7	0.99	—	0.94	2.95	7.04	2 126	0.96	0.25	21.5	34.7
22zm07a-c1-sp2	148	6.96	—	—	71.2	57.8	2.88	—	0.92	1.71	0.58	2 198	0.94	0.25	1.54	0.97
22zm10-2-c1-sp1	319	6.40	—	—	12.4	58.1	0.24	—	—	3.71	0.56	2 056	2.12	0.40	3.15	4.83
22zm10-2-c1-sp2	140	5.35	—	—	566	59.8	0.22	—	—	2.67	1.69	2 119	2.11	0.32	5.66	5.02
22zm10-2-c2-sp1	75.7	5.24	0.13	0.04	2 765	61.3	1.00	0.27	1.46	—	4.72	2 297	1.57	0.21	13.6	9.75
22zm10-2-c2-sp2	45.0	4.36	—	—	8 575	59.7	0.36	—	—	3.49	13.1	1 975	1.47	0.32	28.0	6 196
浅色 (Sph II)																
22zm03a-c1-sp1	159	3.52	0.03	0.12	4 528	62.8	0.55	—	1.29	10.2	2.10	2 149	7.44	—	2.87	23.5
22zm03a-c1-sp2	216	3.55	0.02	0.05	284	62.2	0.50	—	0.83	7.16	0.53	2 099	6.67	—	0.75	1.62
22zm03a-c2-sp1	153	3.52	—	—	5 577	63.6	0.53	—	1.74	6.64	5.68	2 763	23.8	0.55	7.89	39.2
22zm03a-c2-sp2	135	3.27	—	—	1 873	64.0	0.32	0.51	—	6.24	2.13	2 619	21.6	0.35	0.50	3.15
22zm06-3A-c3-sp1	117	2.84	0.02	—	14.7	63.7	1.08	—	0.93	1.85	1.35	1 978	0.39	0.37	2.94	5.40
22zm06-3A-c3-sp2	51.9	2.46	0.03	0.06	4 936	63.5	0.78	—	67.9	—	11.4	2 015	0.45	1.59	33.5	394
22zm06-3A-c3-sp3	31.3	1.48	—	—	1 532	61.1	0.85	—	1.07	2.22	5.38	1 935	0.36	0.73	13.7	7.43
22zm06-3A-c2-sp1	36.7	1.56	0.02	—	5 602	65.2	0.72	—	1.33	2.16	11.0	2 062	0.43	1.64	21.0	20.6
22zm06-3A-c2-sp2	81.4	2.10	0.02	—	1 287	64.7	0.74	—	1.68	2.02	9.03	2 132	0.45	0.82	21.9	644
22zm06-3A-c1-sp1	35.9	1.68	—	—	2151	63.9	0.57	—	—	1.00	11.0	1 982	0.36	1.17	20.9	14.3
22zm06-3A-c1-sp2	86.8	2.75	—	—	11.6	62.7	0.92	—	1.38	1.84	0.23	2 037	0.35	0.21	0.34	0.71
22zm06-3A-c1-sp3	123	3.04	0.01	—	18.6	64.8	1.00	—	1.08	—	3.67	2 125	0.41	0.38	8.00	9.51
22zm08-c1-sp1	24.8	2.77	—	—	27 594	65.4	0.68	—	1.66	22.1	4.03	2 794	12.1	0.74	1.96	3.67
22zm08-c1-sp2	19.9	0.39	0.01	—	1 074	64.6	0.63	0.23	1.32	20.8	0.74	2 655	11.0	0.31	0.24	0.60
22zm08-c1-sp3	33.6	0.36	—	—	61.0	63.3	0.64	—	—	20.8	0.41	2 325	9.74	—	—	0.35

注: “—”代表低于检出限。

表 3 卓玛铅锌矿床硫化物硫同位素 ($\delta^{34}\text{S}$) 分析结果 ‰

Table 3 Analysis results of sulfur-isotope ($\delta^{34}\text{S}$) from sulfides in Zhuoma Pb-Zn deposit

样品	编号	Py	Po	Sph
22ZM01-3	C1-PY1	-1.32		
	C2-PY1	-1.79		
	C2-PY2	+1.29		
	C1-PO1		-1.83	
	C1-PO2		-1.11	
	C2-PO1		+0.60	
	C2-PO2		+0.52	
	C1-SPH1			-0.85
22ZM02-2A	C1-PY1	+1.14		
	C1-PY2	+1.34		
	C2-PY1	+1.35		
	C2-PY2	+1.05		
	C1-PO1		-0.73	
	C2-PO1		-0.14	
	C2-PO2		-0.27	
	C1-SPH1			+1.20
22ZM03B	C1-PY1	-0.05		
	C1-PY2	+1.08		
	C2-PY1	+2.30		
	C2-PY2	+1.84		
	C1-SPH1			+0.38
22ZM07B	C2-PY1	+1.84		
	C2-PY2	+1.87		
	C3-PY1	+0.90		
	C3-PY2	+1.97		
	C2-SPH1			+1.36
	C2-SPH2			+1.44
	C3-SPH1			+1.32
	C3-SPH2			+0.98

5 讨论

5.1 闪锌矿微量元素赋存形式

通过 LA-ICP-MS 时间分辨率剖面图, 可以获取闪锌矿中微量元素的含量及赋存状态。当元素趋势为平缓的直线, 表示微量元素可能以类质同象替代或均匀分布的微粒包体的形式赋存于矿物中; 而当元素趋势为起伏波动较大的不规则曲线时, 说明矿物可能以微细矿物包体的形式进入到矿物中 (Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 冷成彪等, 2017)。在本研究的闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图 (图 5) 中, Fe、Cd、Mn 等元素表现为较平缓的直线, 证明这些元素可能主要以类质同象替代的方式存在; 而 Cu、Pb 元素的信号随剥蚀时间的增加, 出现了尖峰状信号 (图 5), 表明 Cu、Pb 两种元素可能分别以黄铜矿、方铅矿微矿包体的形式存在, 这与镜下观察结果中浅色闪锌矿 (Sph II) 内部出现大量的黄铜矿固溶体以及方铅矿包体的现象一致 (图 3)。

图 6a 显示了 Zn 与 Fe 之间具有良好的负相关关系, 进一步证实 Fe 主要以类质同象的方式替代 Zn (刘英俊, 1984; Möller, 1987; 宋谢炎等, 1999; Cook *et al.*, 2009; 刘铁庚等, 2010)。图 6e 显示两种类型的闪锌矿中的 Mn 与 Fe 均具有一定的正相关性, 刘铁庚等 (2010) 认为闪锌矿中 Cd、Mn 并非通过直接替换 Zn 的方式赋存于闪锌矿中, 而是类质同象

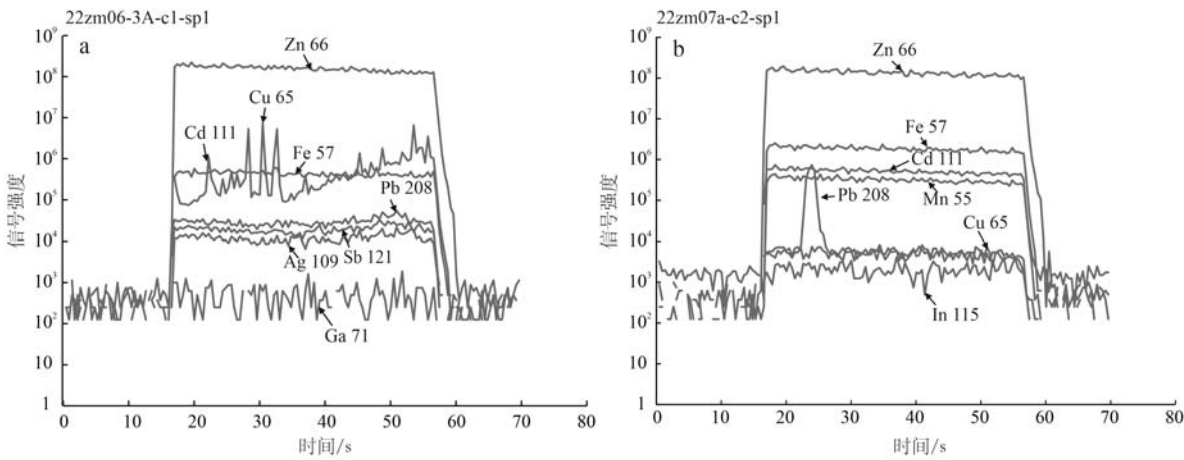


图 5 闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率深度剖面图

Fig. 5 Time-resolved depth profiles for sphalerite analysed by LA-ICP-MS

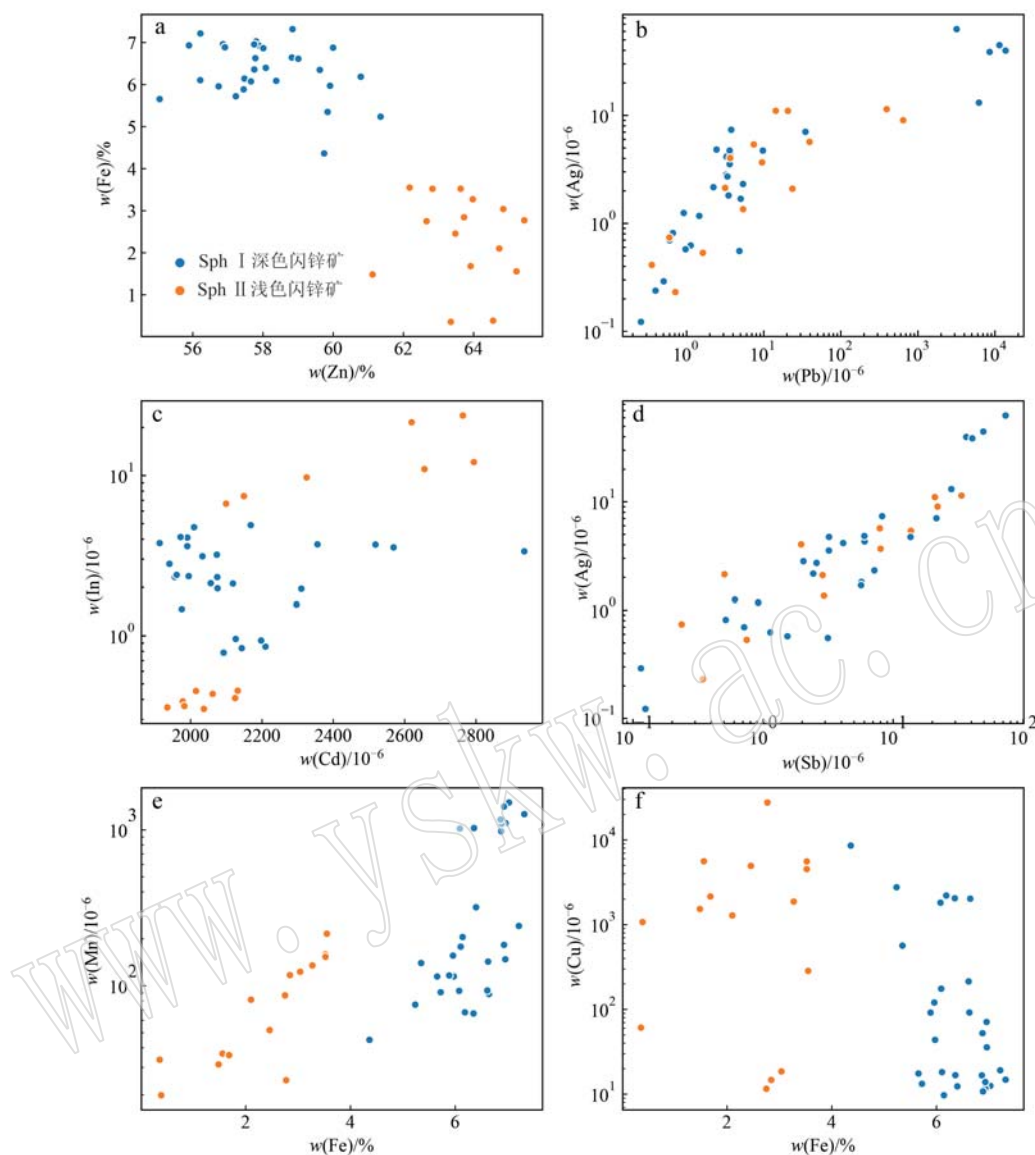


图6 卓玛矿床闪锌矿的Fe-Zn(a)、Ag-Pb(b)、In-Cd(c)、Ag-Sb(d)、Mn-Fe(e)、Cu-Fe(f)协变图

Fig. 6 Binary plots of Fe vs. Zn (a), Ag vs. Pb (b), In vs. Cd (c), Ag vs. Sb (d), Mn vs. Fe (e) and Cu vs. Fe (f) for sphalerites from Zhuoma deposit

替换Fe的方式存在。图6b、6d中,Ag与Pb、Sb表现出良好的正相关关系,Ag、Sb可能主要以耦合取代Pb的方式随方铅微矿包体进入到闪锌矿中($\text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+} = 2\text{Pb}^{2+}$; 冷成彪等, 2017)。图6f中显示Cu与Fe具一定负相关性,表明多数的Cu以黄铜矿包体的形式存在,其次可能以固溶体的形式存在。

此外,本矿床闪锌矿中铟元素的赋存机制与多数矿床中In与其他元素(Cu、Sn、Ag等)的耦合取代机制不同(张乾等, 2003; 李晓峰等, 2019; 翟明国等, 2019; 马晓花等, 2023)。在LA-ICP-MS时间分辨率剖面图中,In的曲线呈现出一定的波动性(图

5b),而在二元协变图中,In与Cd具有一定的正相关性(图6c),表明卓玛矿床闪锌矿中的In可能主要通过Cd相结合形成独立的矿物包体的形式存在(温汉捷等, 2019; 李凯旋等, 2021)。

卓玛铅锌矿床的闪锌矿相比MVT型、金顶型铅锌矿床的闪锌矿具有相对较高的In含量,但远没有达到超常富集的程度(图4g)。通常情况下In在热液作用中的地球化学行为具有区域性特征,其富集受源区的金属含量和岩浆演化过程的控制,且流体中的Sn含量对In的富集有着很重要的作用(刘英俊, 1984; 张乾等, 2003; 温汉捷等, 2019)。但在

本矿床中, Sn 的含量较低(图 4h), 且 In 的含量主要受 Cd 的含量所主导。浅色闪锌矿(Sph II)中的 In 更为离散, 而深色闪锌矿(Sph I)的 In 则较为集中(图 6c), 因此认为深色闪锌矿(Sph I)更有 In 的利用价值。

5.2 成矿物质来源

大量研究表明, 利用硫同位素可对成矿物质来源进行示踪(Rye and Ohmoto, 1974; 陕亮等, 2009; 张亦弛等, 2023)。根据卓玛铅锌矿床的原位硫同位素分析结果发现, 不同的金属硫化物间的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略有差异, 但都处于 $-1.83\text{‰} \sim +2.30\text{‰}$ 之间, 这与人对方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 测试结果 $-2.90\text{‰} \sim -0.01\text{‰}$ 结果相近(金灿海等, 2013)。此外, 卓玛铅锌矿床的硫化物硫同位素组成和中甸地区其他几个与印支期岩体相关的矿床中主要金属硫化物的硫同位素组成较为相似, 如春都斑岩铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-6.54\text{‰} \sim -0.14\text{‰}$, 平均 -2.41‰ (坚润堂等, 2016); 雪鸡坪斑岩铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-3.1\text{‰} \sim +0.7\text{‰}$, 平均 -1.1‰ (冷成彪等, 2007); 普朗斑岩铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-2.2\text{‰} \sim +3.8\text{‰}$, 平均 $+1.5\text{‰}$ (王守旭等, 2007), 均处于幔源硫($\delta^{34}\text{S} =$

$\pm 3.00\text{‰}$) 的范围(图 7a), 暗示硫主要来自于岩浆。

铅锌矿床中 Cd 的性质与 Zn 有很多相似之处, 因此二者也具有类似的地球化学行为, 在地质过程中不会发生明显分异。由于 Cd 的丰度远小于 Zn, 且 Cd^{2+} ($\text{\AA} = 0.97$) 的离子半径大于 Zn^{2+} ($\text{\AA} = 0.74$), 使得 Cd 主要以类质同象的方式进入到闪锌矿中(刘英俊, 1984)。闪锌矿的 Zn/Cd 值基本上继承了流体中的 Zn/Cd 值, 利用闪锌矿中的 Zn/Cd 值与 Cd 的含量变化范围, 可以对成矿物质来源进行示踪(刘英俊, 1984; 王光辉等, 2016)。

当铅锌矿床含有中等的 Zn/Cd 值(200 左右)和 Cd 含量($2\,000 \times 10^{-6} \sim 3\,000 \times 10^{-6}$)时, 成矿物质来源可能与岩浆岩有关; 而 MVT 型铅锌矿床的 Zn/Cd 值较低(< 100), 且有着极高的 Cd 含量($10\,000 \times 10^{-6}$); 低温热液型铅锌矿床的 Zn/Cd 值变化较大, 且 Cd 含量较低, 成矿物质来源较为复杂(王光辉等, 2016)。卓玛矿床的 Zn/Cd 值为 $200 \sim 322$ (均值 279), 且 Cd 的含量范围较为集中, 为 $1\,913 \times 10^{-6} \sim 2\,935 \times 10^{-6}$ (均值 $2\,175 \times 10^{-6}$), 证明成矿物质可能是岩浆来源(图 7b)。

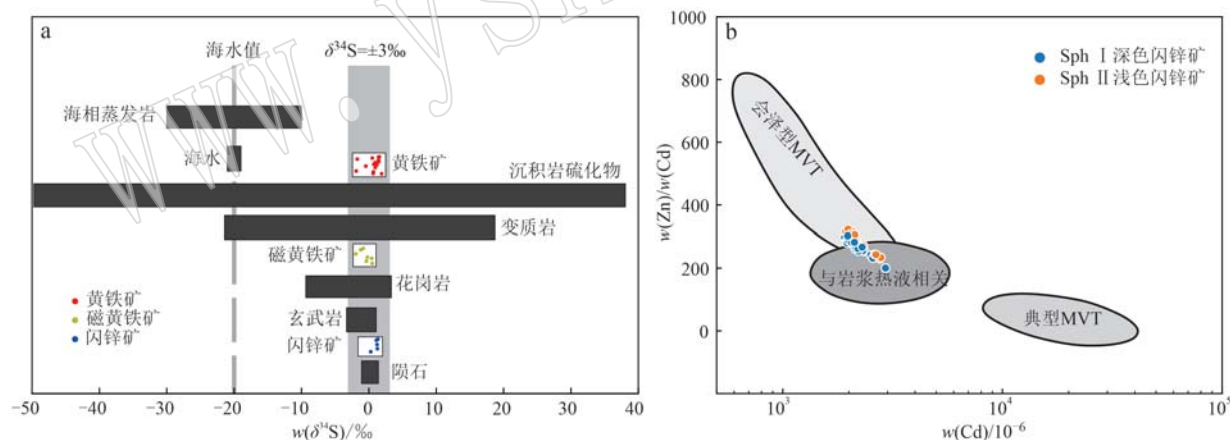


图 7 自然界主要硫同位素分布图(a, 据张宏飞等, 2012)和闪锌矿 Zn/Cd-Cd 图解(b, 据王光辉等, 2016)

Fig. 7 Distribution of main sulfur isotopes in nature (a, after Zhang Hongfei *et al.*, 2012) and diagram of Zn/Cd ratios vs. Cd concentration for sphalerite (b, after Wang Guanghui *et al.*, 2016)

5.3 成矿温度

根据矿相学观察, 选取黄铁矿-闪锌矿共生矿物对的 $\delta^{34}\text{S}$ 值进行硫同位素温度计算, 采用 Rye and Ohmoto(1974) 提出的公式进行计算: $1\,000 \ln \alpha = A \times 10^6/t^2 + B \times 10^3/t + C$ 。其中 α 为黄铁矿与闪锌矿的硫同位素分馏系数, A 值为 0.3, t 为温度($^{\circ}\text{C}$), 计算结果为 $271 \sim 517^{\circ}\text{C}$, 表明黄铁矿与闪锌矿形成环境为中高温环境。

闪锌矿是一种常用的地质温度计, 传统的闪锌矿地质温度计通过测定闪锌矿中的 FeS 含量来获取其形成温度, 但该方法存在着一定的适用范围(Scott and Barnes, 1971; 卢焕章, 1975; 刘英俊, 1984)。近年来, 越来越多的学者将多元统计分析方法应用于闪锌矿微量元素分析, 其中一些学者提出了对应的闪锌矿微量元素地质温度计(Frenzel *et al.*, 2016; Benites *et al.*, 2021; Zhang *et al.*, 2022)。为限定卓

玛矿床中闪锌矿的形成温度,本文分别采用了 Frenzel 等(2016)的 GGIMFis 温度计和 Zhang 等(2022)提出的 FAS、FA6 两种地质温度计对闪锌矿形成温度进行计算。

Frenzel 等(2016)的 GGIMFis 温度计的计算公式如下:

$$PC1^* = \ln(C_{Ga}^{0.22} \cdot C_{Ge}^{0.22} / C_{Fe}^{0.37} \cdot C_{Mn}^{0.20} \cdot C_{In}^{1.0})$$

$$t(^{\circ}C) = -(54.4 \pm 7.3) \cdot PC1^* + (208 \pm 10)$$

计算结果显示,深色闪锌矿(Sph I)的温度介于 $307 \pm 23^{\circ}C \sim 366 \pm 31^{\circ}C$ 之间,浅色闪锌矿(Sph II)的温度介于 $257 \pm 17^{\circ}C \sim 325 \pm 26^{\circ}C$ 之间。

FAS、FA6 温度计的计算公式分别为 $t_{FAS}(^{\circ}C) = (32.22 \pm 1.88) \times FAS + (245.49 \pm 3.79)$, $t_{FA6}(^{\circ}C) = (44.38 \pm 3.45) \times FA6 + (238.81 \pm 4.84)$ 。其中 FAS 和 FA6 为温度计相关的系数矩阵计算结果。使用 Zhang 等(2022)的 Excel 表格对卓玛矿床闪锌矿微量元素进行计算(使用检出限值替代低于检出限的值),其中深色闪锌矿(Sph I)温度计算结果: $t_{FAS}(^{\circ}C)$ 、 $t_{FA6}(^{\circ}C)$ 分别为 $245 \sim 296^{\circ}C$ (均值 $266^{\circ}C$)、 $263 \sim 311^{\circ}C$ (均值 $286^{\circ}C$); 浅色闪锌矿(Sph II)温度计算结果: $t_{FAS}(^{\circ}C)$ 、 $t_{FA6}(^{\circ}C)$ 分别为 $234 \sim 281^{\circ}C$ (均值 $260^{\circ}C$)、 $245 \sim 293^{\circ}C$ (均值 $266^{\circ}C$)。

上述温度计测试结果显示,深色闪锌矿(Sph I)相较浅色闪锌矿(Sph II)具有更高的形成温度,均介于 $200 \sim 400^{\circ}C$ 之间,处于中温范畴,该结果与前人对卓玛矿床铅锌成矿阶段的石英流体包裹体温度测试结果($197 \sim 330^{\circ}C$)较为吻合(江海洋等, 2018)。

大量研究表明,闪锌矿中一些元素的地球化学行为受到温度控制(主要以 Mn、Fe、Co、Cu、Ga、Ge、Ag、Cd、In 为主),一般高温条件下形成的闪锌矿多呈黑褐色,以富集 Fe、Mn、Co、In 等元素为特征,低温条件下形成的闪锌矿则多呈淡黄色-黄色,以富集 Cd、Ga、Ge 等元素为特征(刘英俊, 1984; Cook *et al.*, 2009; 刘铁庚等, 2010; Ye *et al.*, 2011),因此闪锌矿微量元素的含量及不同元素间的比值也可以反映成矿温度。中温环境下形成的闪锌矿 Zn/Fe 值介于 $10 \sim 100$ 之间, Zn/Cd 值在 $100 \sim 500$ 之间, Cd/Fe 值在 $0.02 \sim 1$ 之间, Ga/In 值介于 $0.01 \sim 5.0$ 之间(刘英俊, 1984; 周卫宁等, 1989; 韩照信, 1994; 周家喜等, 2009; 康凯等, 2020; 张天栋等, 2021; 马晓花等, 2023)。

对比卓玛铅锌矿床中闪锌矿微量元素比值,深

色闪锌矿(Sph I)的 Zn/Fe 值为 $7.79 \sim 13.7$ (均值 9.30), Zn/Cd 值为 $200 \sim 302$ (均值 274), Cd/Fe 值为 $0.027 \sim 0.045$ (均值 0.034), Ga/In 值为 $0.06 \sim 3.81$ (均值 0.65); 浅色闪锌矿(Sph II)的 Zn/Fe 值为 $17.5 \sim 177$ (均值 45.7), Zn/Cd 值为 $230 \sim 322$ (均值 288), Cd/Fe 值为 $0.059 \sim 0.686$ (均值 0.166), Ga/In 值为 $0.02 \sim 2.77$ (均值 1.15)。除个别浅色闪锌矿中的测点的 Zn/Fe 值大于 100 外,其余测点的 Zn/Fe 值均低于 100 , 属于中温范畴,此外深色闪锌矿(Sph I)的元素比值相较浅色闪锌矿(Sph II)的比值具有更高温的特征。

综上所述,卓玛铅锌矿床闪锌矿形成温度为中温环境,且深色闪锌矿(Sph I)相较浅色闪锌矿(Sph II)具有更高的形成温度。

5.4 矿床成因类型

闪锌矿作为铅锌矿中主要矿物之一,其形成过程受成矿时的物理化学环境所控制,不同类型铅锌矿床中闪锌矿具有不同的微量元素含量。因此,闪锌矿中的微量元素组成对矿床的类型具有一定的指示意义(韩照信, 1994; 朱赖民等, 1995; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 胡鹏等, 2014; Frenzel *et al.*, 2016; 冷成彪等, 2017; Yuan *et al.*, 2018; 康凯等, 2020; Zhou *et al.*, 2022; Li *et al.*, 2023; 曾庆文等, 2023; Zhang *et al.*, 2024)。如岩浆热液矿床以富集 Fe、Mn、In、Sn、Co 亏损 Cd、Ga、Ge 为特征; VMS 矿床则富集 Fe、Mn、In, 贫 Cd、Ga、Ge; 矽卡岩型矿床则富集 Mn、Co 而相对亏损 Fe、Sn、In; MVT 型矿床则相对更富集 Cd、Ga、Ge, 亏损 Fe、Mn、In、Sn、Co (Ye *et al.*, 2011; 陈钧渝等, 2023)。

卓玛铅锌矿床的闪锌矿相对富集 Fe、Mn, 亏损 Cd、Ga、Ge、In、Sn 等元素(图 4)。其 Fe、Mn、In 明显高于 MVT 型及金顶型铅锌矿床, Fe 与 In 则与矽卡岩型铅锌矿床相近(图 4a、4b、4g); 而 Ge、Cd 则远低于矽卡岩型、MVT 型及金顶型铅锌矿床, Ga 和 Sn 则与矽卡岩型铅锌矿床较为相似(图 4d、4e、4f)。从闪锌矿微量元素的 Ag-(Ga+Ge)-(Se+In)三元关系图解(图 8a)中可以发现,卓玛矿床闪锌矿的测点与矽卡岩型、VMS 型矿床所在区域较为接近,而远离 MVT 型铅锌矿床所在区域。在 In-(Ga+Ge)-(Se+Te)三元关系图解(图 8b)中,大部分的点都落入了 I 区域中,表明卓玛铅锌矿床闪锌矿主要与岩浆热液有关。

Li 等(2023)利用随机森林算法对全球范围内

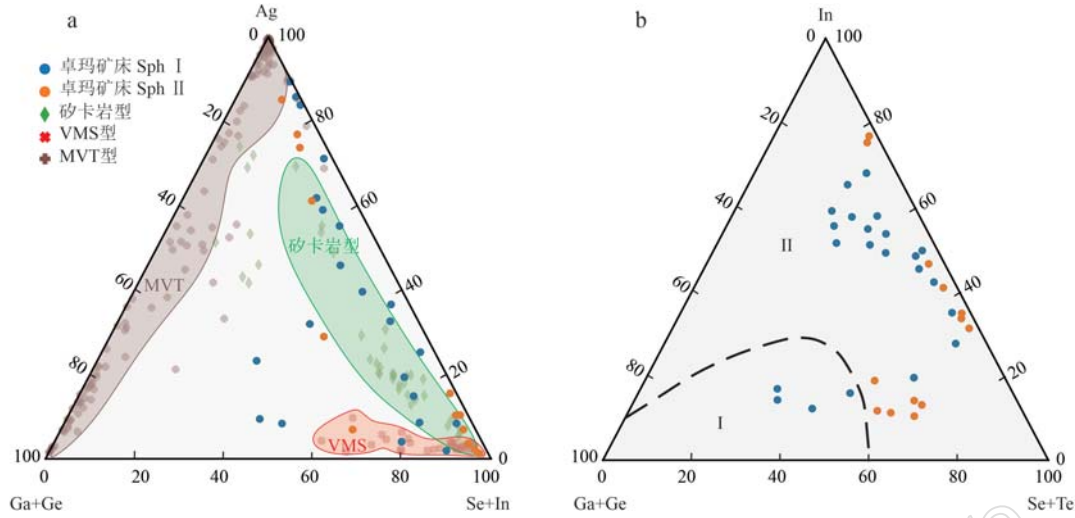


图 8 闪锌矿 $\text{Ag}-(\text{Ga}+\text{Ge})-(\text{Se}+\text{In})$ 关系图 (a) 和 $\text{In}-(\text{Ga}+\text{Ge})-(\text{Se}+\text{Te})$ 关系图 (b) [底图据朱赖民等 (1995); MVT、VMS、矽卡岩型矿床数据引自 Ye *et al.* (2011) 和 Yuan *et al.* (2018); 缩写符号同图 4]
Fig. 8 Ternary diagrams of $\text{Ag}-(\text{Ga}+\text{Ge})-(\text{Se}+\text{In})$ (a) and $\text{In}-(\text{Ga}+\text{Ge})-(\text{Se}+\text{Te})$ (b) for sphalerite (after Zhu Laimin *et al.*, 1995; data of MVT deposit, VMS deposit and skarn deposit are from Ye *et al.*, 2011 and Yuan *et al.*, 2018; abbreviations are the same as in Fig. 4)
I — magmatic hydrothermal-type, volcanic-type and porphyry-type deposits; II — stratabound-type deposit

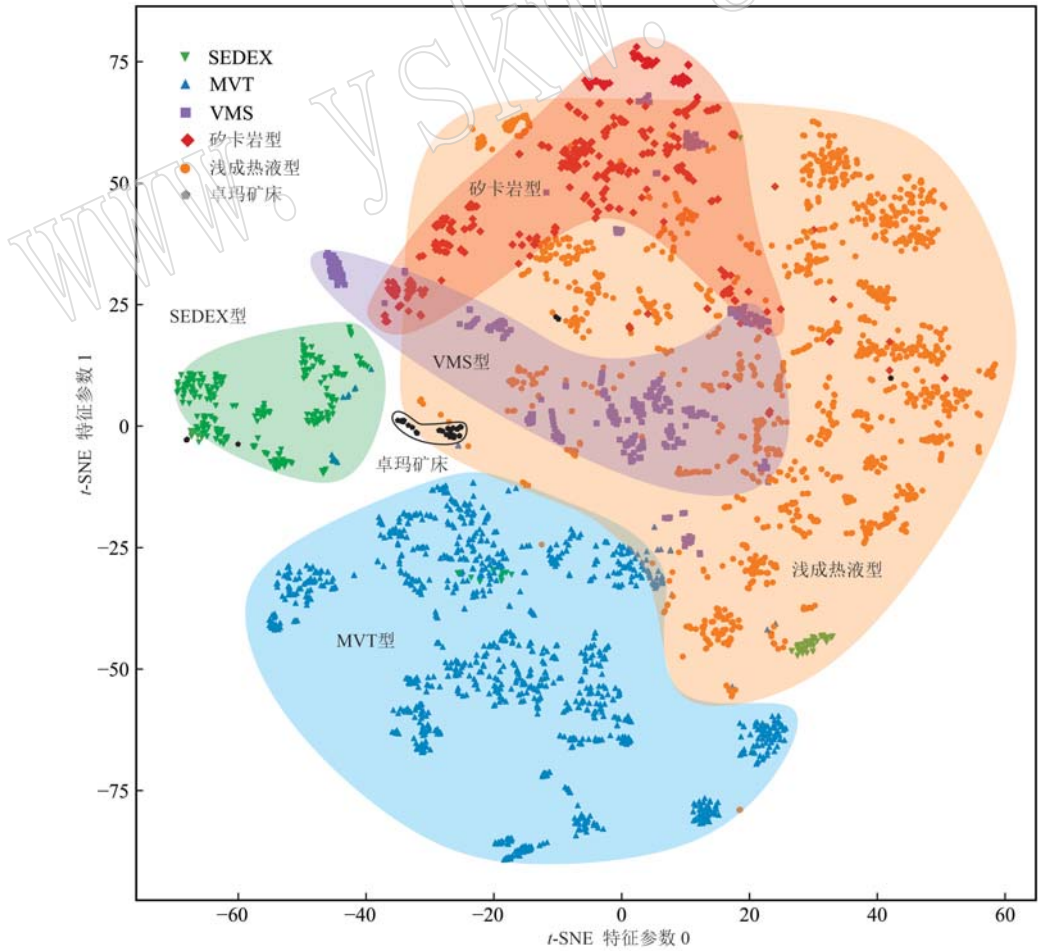


图 9 闪锌矿 t -SNE 图解 (据 Li *et al.*, 2023; 缩写符号同图 4)
Fig. 9 t -SNE plot for sphalerite (after Li *et al.*, 2023; abbreviations are the same as in Fig. 4)

95个不同铅锌矿床中的闪锌矿原位微量元素数据进行分析发现,Mn、Co、Ge对铅锌矿床类型的划分具有显著影响,其次为In、Ga、Sn、Cd和Fe等元素。同时,他们使用 t -分布随机近邻嵌入算法(t -SNE)对上述95个数据集进行了可视化,发现该方法能较好的区分矽卡岩型、SEDEX型、MVT型和浅成热液型矿床。本文利用Li等(2023)文中所提供的TsneSTED程序对卓玛铅锌矿床的数据进行投图,结果显示卓玛矿床的大部分测点落在浅成热液型矿床区域(图9)。江海洋等(2018)利用等容线相交法估算了卓玛矿床黄铁矿-黄铜矿-石英阶段的石英流体包裹体压力值,介于16.7~30.0 MPa之间,并根据静岩压力(27.0 MPa/km)换算得对应深度为0.62~1.1 km,结合卓玛铅锌矿体主要呈脉状产于复式斑岩顶部的地质特征,认为卓玛铅锌矿床为浅成热液脉型矿床。

6 结论

(1) 卓玛铅锌矿床闪锌矿的Fe、Mn含量较高,Cd、Ga、Ge、In、Sn等元素含量较低,Cu、Pb含量变化范围较大,其中Fe、Mn、Cd主要以类质同象替代的方式进入到闪锌矿中,而Cu、Pb可能以显微矿物包体的形式存在,In主要受Cd的控制。

(2) 卓玛矿床中2种闪锌矿的Fe含量具有明显差异,硫同位素温度计和闪锌矿微量元素地质温度计揭示了两种闪锌矿均沉淀于中温阶段,且深色闪锌矿(Sph I)较浅色闪锌矿(Sph II)具有更高的形成温度。

(3) 卓玛矿床的金属硫化物硫同位素、闪锌矿微量元素组成特征及矿床地质特征表明,矿床的成矿物质主要来自岩浆,且卓玛矿床复式斑岩顶部的铅锌矿体属于浅成热液脉成因。

References

- Benites D, Torró L, Vallance J, *et al.* 2021. Distribution of indium, germanium, gallium and other minor and trace elements in polymetallic ores from a porphyry system: The Morococha district, Peru[J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104236.
- Bian Peng. 2018. The Metallogenic and Metallogenetic Regularity of the Yidun island Arcbelt[D]. Dissertation. Sichuan: Chengdu University of Technology, 1~69 (in Chinese with English abstract).
- Chen Junyu, Shen Hongjie and Yan Weiyu. 2023. LA-ICP-MS trace element geochemistry of sphalerite: Metallogenetic constraints on the Langyaquan Pb-Zn deposit in the middle Tianshan Metallogenic belt[J]. *Mineral Exploration*, 14(3): 377~391 (in Chinese with English abstract).
- 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.
- Frenzel M, Hirsch T and Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis[J]. *Ore Geology Reviews*, 76: 52~78.
- Han Zhaoxin. 1994. The typomorphic characteristic of the sphalerite in the Qinling devonian system lead-zinc metallogenic belt[J]. *Journal of Xi'an Engineering University*, 16(1): 12~17 (in Chinese with English abstract).
- Hou Zengqian, Yang Yueqing, Qu Xiaoming, *et al.* 2004. Tectonic evolution and mineralization systems of the Yidun arc orogen in Sanjiang region, China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 109~120 (in Chinese with English abstract).
- Hu Peng, Wu Yue, Zhang Changqing, *et al.* 2014. Trace and minor elements in sphalerite from the Mayuan lead-zinc deposit, northern margin of the Yangtze plate: Implications from LA-ICP-MS analysis[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(4): 461~468 (in Chinese with English abstract).
- Hu Y, Wei C, Ye L, *et al.* 2021. LA-ICP-MS sphalerite and galena trace element chemistry and mineralization-style fingerprinting for carbonate-hosted Pb-Zn deposits: Perspective from early devonian Huodehong deposit in Yunnan, south China[J]. *Ore Geology Reviews*, 136: 104253.
- Huang Qinhui. 2010. The metallogenetic characteristics and ore prospecting marks of Lujiacun Ag-Au multimetallic deposit, Xianggelila[J]. *Yunnan Geology*, 29(4): 499~502 (in Chinese with English abstract).
- Jian Runtang, Zou Guofu, Zhao Xiangdong, *et al.* 2016. Sulfur and lead isotope composition of the Diqing Chundu porphyry copper deposit in Yunnan-implications for the source of metals[J]. *Science Technology and Engineering*, 16(23): 1 671~1 815 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Haiyang, Ma Xueli, Gao Mingbo, *et al.* 2018. Characteristics of Fluid inclusions of Zhuoma Cu-Pb-Zn deposit, northwestern Yunnan [J]. *Global Geology*, 37(4): 1 058~1 067 (in Chinese with English abstract).

- Jin Canhai, Fan Wenyu, Zhang Hai, *et al.* 2013. Geochemical characteristics and genesis of the Zhuoma lead-zinc deposit in Yunnan Province [J]. *Geology in China*, 40(6): 1 902~1 911 (in Chinese with English abstract).
- Kang Kai, Du Zezhong, Yu Xiaofei, *et al.* 2020. LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite in Huaniushan Pb-Zn deposit in Gansu Province and its geological significance[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 50(5): 1 418~1 432 (in Chinese with English abstract).
- Leng Chengbiao. 2017. Genesis of Hongshan Cu polymetallic large deposit in the Zhongdian area, NW Yunnan: Constraints from LA ICP MS trace elements of pyrite and pyrrhotite[J]. *Earth Science Frontiers*, 24(6): 162~175 (in Chinese with English abstract).
- Leng Chengbiao and Qi Youqiang. 2017. Genesis of the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn ore-field in Jiangxi: Constraint from in-situ LA-ICP MS analyses of minor and trace elements in sphalerite and galena[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(10): 2 256~2 272 (in Chinese with English abstract).
- Leng Chengbiao, Zhang Xingchun, Wang Shouxu, *et al.* 2007. Geochemical characteristics of porphyry copper deposits in the Zhongdian area, Yunnan as exemplified by the Xuejiping and Pulang porphyry copper deposits[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(3): 414~422 (in Chinese with English abstract).
- Li Bing, Zhang Shiquan, Hu Qinghua, *et al.* 2012. The characteristics and potentiality of Zhuoma Cu-Pb-Zn multimetallic deposit, Xianggelila[J]. *Yunnan Geology*, 31(3): 331~334 (in Chinese with English abstract).
- Li Jianfeng, Lin Wenchang, Yin Guanghou, *et al.* 2015. Characteristics of ore-forming fluid of Zhuma copper polymetallic deposit in northwestern Yunnan[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 45(Suppl. 1): 1~2 (in Chinese with English abstract).
- Li Kaixuan, Leng Chengbiao, Ren Zhi, *et al.* 2021. Progresses of researches on the dispersed elements associated with lead-zinc deposits[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(3): 225~233 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenchang. 2007. The Tectonic Evolution of the Yidun Island Arc and the Metallogenic Model of the Pulang Porphyry Copper Deposit, Yunnan, SW China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 1~109 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenchang, Wang Keyong, Yin Guanghou, *et al.* 2013. Geochemical characteristics of ore-forming fluids and genesis of Hongshan copper deposit in northwestern Yunnan province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(1): 270~282 (in Chinese with English abstract).
- Li Xiaofeng, Xu Jing, Zhu Yiting, *et al.* 2019. Critical minerals of indium: Major ore types and scientific issues[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3 292~3 302 (in Chinese with English abstract).
- Li X M, Zhang Y X, Li Z K, *et al.* 2023. Discrimination of Pb-Zn deposit types using sphalerite geochemistry: New insights from machine learning algorithm[J]. *Geoscience Frontiers*, 14(4): 101580.
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiaxi, *et al.* 2010. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 179~184 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xuelong. 2013. The Research on Porphyry Copper Metallogenic System and Post-ore Modification & Preservation Since the Indosinian in Geza arc, Yunnan, SW China[D]. Beijing: University of Geosciences, 1~176 (in Chinese with English abstract).
- Liu Xuelong, Li Wenchang and Zhang Na. 2016. Zircon U-Pb age and geochemical characteristics of the quartz monzonite porphyry from the Zhuoma deposit, Yunnan, China[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 109~117 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y, Hu Z, Gao S, *et al.* 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1-2): 34~43.
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, *et al.* 1984. *Element Geochemistry*[M]. Beijing: Science Press, 1~548 (in Chinese).
- Lu Huanzhang. 1975. Sphalerite geological thermometer and pressure gauge[J]. *Geology Geochemistry*, 2: 6~9 (in Chinese with English abstract).
- Ma Xiaohua, Guo Fusheng, Leng Chengbiao, *et al.* 2023. Study on indium occurrence state and enrichment patterns in the Xianghualing Sn-Pb-Zn orefield in southern Hunan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(10): 3 087~3 106 (in Chinese with English abstract).
- Möller P. 1987. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures[J]. *Chemical Geology*, 61(1~4): 153~159.
- Rye R O and Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review[J]. *Economic Geology*, 69(6): 826~842.
- Scott S D and Barnes H L. 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry[J]. *Economic Geology*, 66(4): 653~669.
- Shan Liang, Zheng Youye, Xu Rongke, *et al.* 2009. Review on sulfur isotopic tracing and hydrothermal metallo-genesis[J]. *Geology and Resources*, 18(3): 197~203 (in Chinese with English abstract).
- Song Xieyan, Zhang Zhengjie, Lin Jinhui, *et al.* 1999. Physicochemical

- conditions and mechanism of formation of marmatite in the inner zone of Huangshaping Pb-Zn deposit in Hunan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(2): 166~174 (in Chinese with English abstract).
- Song Xuexin. 1982. Minor elements in sphalerites and galena from Fankou Pb-Zn deposit and their ratios: A comparative study[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1(3): 37~44 (in Chinese with English abstract).
- Tong Qianming. 1985. The information of the genesis of ore deposits revealed by the value of Ga/In of Sphalerite and Co/Ni of pyrite of Pb-Zn-pyrite mineral deposits of southern Hunan[J]. *Hunan Geology*, 4(3): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Tong Qianming. 1986. Application examples of sphalerite-galena cadmium distribution coefficient geological thermometer[J]. *Geology and Exploration*, 22(7): 26~29 (in Chinese with English abstract).
- Wang Chun. 2014. Geological Setting of Ore-forming Process of Are Tong Changgou, Shangri-La Yunnan Province[D]. Sichuan: Chengdu University of Technology, 1~71 (in Chinese with English abstract).
- Wang Guanghui, Liu Bing and Kuang Aibing. 2016. Cd contents and Zn/Cd ratios of sphalerites and their geological implications[J]. *Northwestern Geology*, 49(3): 132~140 (in Chinese with English abstract).
- Wang Shouxu, Zhang Xingchun, Leng Chengbiao, *et al.* 2007. A tentative study of ore geochemistry and ore forming mechanism of Pulang porphyry copper deposit in Zhongdian, northwestern Yunnan[J]. *Mineral Deposits*, 26(3): 277~288 (in Chinese with English abstract).
- Wen Hanjie, Zhou Zhengbing, Zhu Chuanwei, *et al.* 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3 271 ~3 291 (in Chinese with English abstract).
- Wu Jianjing, Yang Limei and Xie Qinghong. 2015. The geological feature of Zhuoma Cu multimetallic deposit in Xianggelila, Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 34(1): 44~47 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yueqing, Hou Zengqian, Huang Dianhao, *et al.* 2002. Collision orogenic process and magmatic metallogenic system in Zhongdian arc[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 23(1): 17~24 (in Chinese with English abstract).
- 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-ICP MS 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).
- Yuan B, Zhang C Q, Yu H J, *et al.* 2018. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, southwest China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 186: 187~201.
- Zeng Qingwen, Dai Xianglin, Dong Guochen, *et al.* 2023. Trace element characteristics of sphalerite in the Haobugao Zn-Pb deposit, inner Mongolia, and their geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(2): 567~582 (in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo, Wu Fuyuan, Hu Ruizhong, *et al.* 2019. Critical metal mineral resources: Current research status and scientific issues[J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 33(2): 106~111 (in Chinese with English abstract).
- Zhang D X, Liu J B, Wang Z L, *et al.* 2024. In situ LA-ICP-MS trace elements in sphalerite from the Fankou Pb-Zn deposit, south China: Implications for ore genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 164: 105812.
- Zhang Hongfe and Gao Shan. 2012. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geology Press, 1~410 (in Chinese).
- Zhang J K, Shao Y J, Liu Z F, *et al.* 2022. Sphalerite as a record of metallogenic information using multivariate statistical analysis: Constraints from trace element geochemistry[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 232: 106883.
- Zhang Qian. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 6(2): 177~190.
- Zhang Qian, Liu Zhihao, Zhan Xinzhi, *et al.* 2003. Specialization of ore deposit types and minerals for enrichment of indium[J]. *Mineral Deposits*, 22(3): 309~316 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Tiandong, Liu Zhongfa, Di Hongfei, *et al.* 2021. Geochemical characteristics of sphalerite from the Baoshan deposit in southern Hunan and its implications for Cu-Pb-Zn-Ag polymetallic ore-forming mechanism[J]. *Mineral Exploration*, 12(8): 1 716~1 726 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xingchun, Qin Chaojian, Wang Shouxu, *et al.* 2004. Geological characteristics and fluid inclusions of the Zhuma copper polymetallic deposit in Zhongdian, Yunnan[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(Suppl.): 103 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yichi, Yu He and Hao Jianhui. 2023. Research progress of sulfur

- and lead isotopes and their application in sulfide deposits[J]. Mineral Exploration, 14(5): 785~794 (in Chinese with English abstract).
- Zhou C, Yang Z, Sun H S, *et al.* 2022. LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Beishan Pb-Zn ore district, south China: Implications for ore genesis[J]. Ore Geology Reviews, 150: 105128.
- Zhou Jiayi, Huang Zhilong, Zhou Guofu, *et al.* 2009. The occurrence states and regularities of dispersed elements in Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 29(4): 471~480 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Weining, Fu Jinbao and Li Daming. 1989. Typomorphic characteristics of sphalerite in Tongkeng-Changpo mine of Dachang ore field Guangxi, China[J]. Minerals and Rocks, 9(2): 65~72 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Laimin, Yuan Haihua and Luan Shiwei. 1995. Typomorphic characteristics and their significance of minor elements of sphalerite from Disu and Daliangzi Pb-Zn deposits, Sichuan[J]. Acta Geologica Sichuan, 15(1): 49~55 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 边 鹏. 2018. 义敦岛弧带成矿作用与成矿规律[D]. 成都: 成都理工大学.
- 陈钧渝, 沈鸿杰, 颜伟裕. 2023. 中天山狼牙泉铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素特征对矿床成因的指示意义[J]. 矿产勘查, 14(3): 377~391.
- 韩照信. 1994. 秦岭南盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征[J]. 西安工程学院学报, 16(1): 12~17.
- 侯增谦, 杨岳清, 曲晓明, 等. 2004. 三江地区义敦岛弧造山带演化和成矿系统[J]. 地质学报, 78(1): 109~120.
- 胡 鹏, 吴 越, 张长青, 等. 2014. 扬子板块北缘马元铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素特征与指示意义[J]. 矿物学报, 34(4): 461~468.
- 黄琴辉. 2010. 香格里拉陆家村银金多金属矿矿化特征及找矿标志[J]. 云南地质, 29(4): 499~502.
- 坚润堂, 邹国富, 赵向东, 等. 2016. 云南迪庆春都斑岩铜矿床 S、Pb 同位素组成——成矿物质来源的指示[J]. 科学技术与工程, 16(23): 104~113, 133.
- 江海洋, 马雪俐, 高明波, 等. 2018. 滇西北卓玛 Cu-Pb-Zn 矿床成矿流体特征[J]. 世界地质, 37(4): 1 058~1 067.
- 金灿海, 范文玉, 张 海, 等. 2013. 云南卓玛铅锌矿床地球化学特征及矿床成因[J]. 中国地质, 40(6): 1 902~1 911.
- 康 凯, 杜泽忠, 于晓飞, 等. 2020. 甘肃花牛山铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素组成及其地质意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 50(5): 1 418~1 432.
- 冷成彪. 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿 LA-ICPMS 微量元素制约[J]. 地学前缘, 24(6): 162~175.
- 冷成彪, 齐有强. 2017. 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICP MS 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, 91(10): 2 256~2 272.
- 冷成彪, 张兴春, 王守旭, 等. 2007. 云南中甸地区两个斑岩铜矿容矿斑岩的地球化学特征——以雪鸡坪和普朗斑岩铜矿床为例[J]. 矿物学报, 27(3): 414~422.
- 李 冰, 张世权, 胡清华, 等. 2012. 香格里拉卓玛铜铅锌多金属矿特征与资源潜力[J]. 云南地质, 31(3): 331~334.
- 李剑锋, 林文昌, 尹光侯, 等. 2015. 滇西北卓玛铜多金属矿床成矿流体特征研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 45(增刊1): 1~2.
- 李凯旋, 冷成彪, 任 志, 等. 2021. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展[J]. 矿物学报, 41(3): 225~233.
- 李文昌. 2007. 义敦岛弧构造演化与普朗超大型斑岩铜矿成矿模型[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 李文昌, 王可勇, 尹光侯, 等. 2013. 滇西北红山铜矿床成矿流体地球化学特征及矿床成因[J]. 岩石学报, 29(1): 270~282.
- 李晓峰, 徐 净, 朱艺婷, 等. 2019. 关键矿产资源铜: 主要成矿类型及关键科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3 292~3 302.
- 刘铁庚, 叶 霖, 周家喜, 等. 2010. 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.
- 刘学龙. 2013. 云南格咱岛弧印支期斑岩型铜矿成矿系统与矿床变化保存研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 刘学龙, 李文昌, 张 娜. 2016. 云南卓玛成矿斑岩体锆石 U-Pb 年龄及地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 35(1): 109~117.
- 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.
- 卢焕章. 1975. 闪锌矿地质温度计和压力计[J]. 地质地球化学, 2: 6~9.
- 马晓花, 郭福生, 冷成彪, 等. 2023. 湖南香花岭锡多金属矿田铜的赋存状态及富集规律研究[J]. 岩石学报, 39(10): 3 087~3 106.
- 陕 亮, 郑有业, 许荣科, 等. 2009. 硫同位素示踪与热液成矿作用研究[J]. 地质与资源, 18(3): 197~203.

- 宋谢炎, 张正阶, 林金辉, 等. 1999. 铁闪锌矿中铁占位的物化条件及机制[J]. 矿物学报, 19(2): 166~174.
- 宋学信. 1982. 凡口矿床闪锌矿和方铅矿的微量元素及其比值——一个对比性研究[J]. 岩矿测试, 1(3): 37~44.
- 童潜明. 1985. 湘南铅锌黄铁矿床中闪锌矿 Ga/In、黄铁矿 Co/Ni 所反映的矿床成因信息[J]. 湖南地质, 4(3): 1~7.
- 童潜明. 1986. 闪锌矿—方铅矿镉分配系数地质温度计应用实例[J]. 地质与勘探, 22(7): 24~27.
- 王 春. 2014. 云南香格里拉阿热—铜厂沟地区成矿地质背景分析[D]. 成都: 成都理工大学.
- 王光辉, 刘 兵, 匡爱兵. 2016. 铅锌矿床中闪锌矿 Cd 含量及 Zn/Cd 值的地质意义[J]. 西北地质, 49(3): 132~140.
- 王守旭, 张兴春, 冷成彪, 等. 2007. 滇西北中甸普朗斑岩铜矿床地球化学与成矿机理初探[J]. 矿床地质, 26(3): 277~288.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3 271~3 291.
- 伍建兢, 杨丽梅, 谢庆红. 2015. 云南香格里拉县卓玛铜多金属矿地质特征[J]. 云南地质, 34(1): 44~47.
- 杨岳清, 侯增谦, 黄典豪, 等. 2002. 中甸弧碰撞造山作用和岩浆成矿系统[J]. 地球学报, 23(1): 17~24.
- 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.
- 曾庆文, 戴香麟, 董国臣, 等. 2023. 内蒙古浩布高铅锌矿床闪锌矿微量元素特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 39(2): 567~582.
- 翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 2019. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题[J]. 中国科学基金, 33(2): 106~111.
- 张宏飞, 高 山. 2012. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1~410.
- 张 乾, 刘志浩, 战新志, 等. 2003. 分散元素铜富集的矿床类型和矿物专属性[J]. 矿床地质, 22(3): 309~316.
- 张天栋, 刘忠法, 邸洪飞, 等. 2021. 湘南宝山铜铅锌多金属矿床闪锌矿元素地球化学特征及其对成矿的制约[J]. 矿产勘查, 12(8): 1 716~1 726.
- 张兴春, 秦朝建, 王守旭, 等. 2004. 云南中甸卓玛铜—多金属矿床地质特征及流体包裹体初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 23(增刊): 103.
- 张亦弛, 余 何, 郝建慧. 2023. 硫铅同位素研究进展及其在硫化物矿床中的应用[J]. 矿产勘查, 14(5): 785~794.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 2009. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 29(4): 471~480.
- 周卫宁, 傅金宝, 李达明. 1989. 广西大厂矿田铜坑—长坡矿区闪锌矿的标型特征研究[J]. 矿物岩石, 9(2): 65~72.
- 朱赖民, 袁海华, 栾世伟. 1995. 金阳底苏会东大梁子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, 15(1): 49~55.