

云南会泽铅锌矿床闪锌矿化学成分特征及其指示意义

张茂富, 周宗桂, 熊索菲, 宫勇军, 陈国林, 李 行

(中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 在详细的野外调研及岩相学研究基础上, 通过电子探针分析(EMPA)和电感耦合等离子体质谱分析(ICP-MS), 系统研究云南会泽铅锌矿不同成矿阶段闪锌矿化学成分特征, 探讨 Zn、Fe、Cd、Ge、In、Ag 的富集规律及其指示意义。研究表明, 该矿床的热液成矿作用可划分为 4 个阶段, 依次为细粒黄铁矿阶段、多金属硫化物阶段、黄铁矿-方铅矿阶段和碳酸盐阶段, 其中闪锌矿的形成可划分为两个阶段, 从早到晚颜色由黑色变为红色。早阶段闪锌矿富 Fe, 贫 Ge、In、Ag、Zn 和 Cd; 晚阶段闪锌矿富 Ge、In、Ag、Zn 和 Cd, 相对贫 Fe。闪锌矿中 Cd、Ge 等有用组分均已达到工业综合利用要求, 主要替代 Fe 进入闪锌矿晶格。闪锌矿中 FeS 含量从早到晚呈降低趋势, 估算早期成矿温度为 170~262℃, 晚期成矿温度低于 203℃, 结合 Zn/Cd 含量比值变化范围, 认为该矿床属于中温热液矿床, 其成矿温度由早至晚逐渐降低。空间上, Zn、Fe 含量及 Zn/Cd 值均指示矿床形成时热液由深部向浅部流动。将该矿床闪锌矿中 In、Cd、Ga、Ge、Zn/Cd、Ga/In、Ge/In 等特征元素及其比值与典型铅锌矿进行对比, 显示会泽铅锌矿与 MVT 型铅锌矿床类似。

关键词: 闪锌矿; 化学成分标型; 铅锌矿床; 会泽

中图分类号: P571; P578.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)01-0111-13

A typomorphic study of sphalerite from the Huize lead-zinc deposit, Yunnan Province

ZHANG Mao-fu, ZHOU Zong-gui, XIONG Suo-fei, GONG Yong-jun, CHEN Guo-lin and LI Hang
(Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: In this paper, the authors conducted a systematic study of the features of chemical components of different stages of sphalerite in the Huize lead-zinc deposit by using electron microprobe analysis (EMPA) and ICP-MS, so as to explore enrichment regularity and indicative significance of Fe, Zn, Cd, Ge, In and Ag. The results show that hydrothermal metallogenesis of the Huize deposit can be divided into four ore-forming stages, forming fine-grained pyrite, polymetallic sulfides, pyrite-galena and carbonate respectively. Sphalerite can be divided into two generations varying in color from black to red gradually. The early stage sphalerite exhibits enrichment of Fe and depletion of Zn, Cd, Ge, In and Ag. In contrast, the late stage sphalerite shows relative depletion of Fe and enrichment of Zn, Cd, Ge, In and Ag. The content of Cd and Ge has met the requirement of comprehensive utilization, and these two elements are mainly in the form of isomorphism in the sphalerite. Ore-forming temperatures range from 170 to 262℃ at the early stage and below 203℃ at the late stage, as shown by the content of FeS in the sphalerite. In combination with the sphalerite Zn/Cd ratios, it is suggested that the Huize lead-zinc deposit is a mesothermal deposit. Spatially, the flowing direction of the hydrothermal fluid was consistent with the strike of the orebodies. Compared with typical lead-zinc deposits, the In, Cd, Ga, Ge, Zn/

收稿日期: 2015-06-07; 接受日期: 2015-07-07

基金项目: 中国地质调查局计划项目(12120113094200)

作者简介: 张茂富(1990-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事矿产普查与勘探以及矿物学、岩石学、矿床学研究, E-mail: 627601739@qq.com; 通讯作者: 周宗桂(1956-), 男, 汉族, 教授, 硕士主要从事矿床学有关的研究和教学工作, E-mail: zhouzg@cug.edu.cn

网络优先出版时间: 2015-11-30; 网络优先出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20151130.0935.002.html>

Cd, Ga/In and Ge/In of sphalerite in the Huize lead-zinc deposit show characteristics of Mississippi valley-type deposit.

Key words: sphalerite; typomorphic characteristics; lead-zinc deposit; Huize

Fund support: China Geological Survey Project (12120113094200)

扬子地块西南缘的川滇黔多金属成矿域发育有一系列铅锌多金属矿床,会泽铅锌矿床即位于该成矿域中南部,以其规模大、品位高而闻名。近年来,本区在成矿物质来源、流体来源与特征、伴生有用元素富集规律等方面的研究取得了较大进展,前人对矿床成因也进行了大量的研究,提出了众多成因模式(谢家荣,1964;张位及,1984;廖文,1984;陈士杰,1986;陈进,1993;赵准,1995;柳贺昌,1999;Zhou *et al.*, 2001;韩润生等,2001),但由于该矿床成因的复杂性和多解性,这些模式均不能全面解释矿床的形成过程(黄智龙等,2004)。

前人对该矿床成因及成矿环境的探讨,多从矿床地球化学结合矿床地质特征角度进行阐述,而对矿床主要金属矿物本身的化学成分特征却鲜有涉及。闪锌矿中除含有 Zn、Fe、S 以外,还常含有 Cd、Ge、In、Ag 等元素,而这些元素多以类质同像形式替代 Fe 或 Zn 进入闪锌矿晶格,这种替代作用受成矿温压及流体条件的制约(Qian, 1987; 韩照信, 1994; Huston *et al.*, 1995; Beaudoin, 2000; 涂光炽等,

2004; Gottesmann *et al.*, 2007; Ishihara Shunso *et al.*, 2007; Wang Changming *et al.*, 2010; 叶霖等, 2012)。因此,对闪锌矿的化学成分组成特征进行分析对矿床成矿环境及矿床成因的研究具有重要意义。本文在详细的矿相学研究基础上,对矿区内闪锌矿进行了系统的单矿物 ICP-MS 测试及电子探针微区分析,研究其元素组成特征与富集规律,并结合构造背景、矿床地质特征及地球化学特征,探讨成矿环境条件与矿床成因,同时为矿床有用组分综合利用提供科学依据。

1 矿床地质特征

会泽铅锌矿床位于川滇黔铅锌银多金属成矿域中南部,矿区范围北起龙王庙,南至车家坪,西起麒麟厂逆断层,东至银厂坡逆断层(牛栏江),面积约为 10 km²(韩润生等,2006)。

矿区出露的地层为震旦系灯影组至二叠系峨眉山玄武岩组,其中,上古生界地层发育完整(图 1),矿

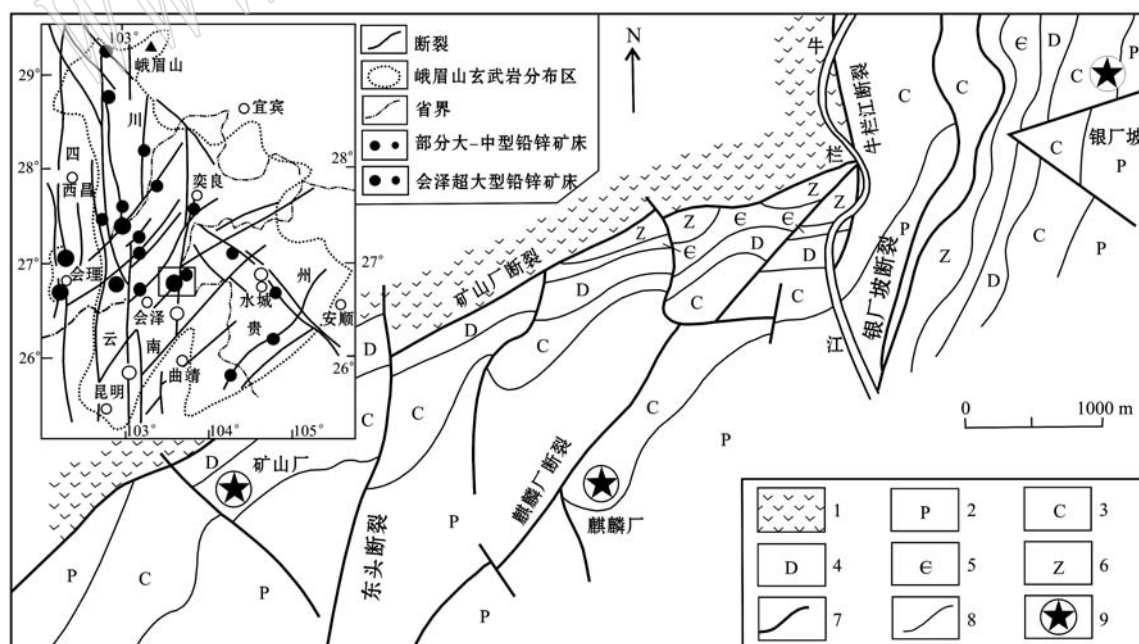


图 1 会泽铅锌矿床地质图(据韩润生等,2006)

Fig. 1 Geological map of the Huize Pb-Zn ore deposit (after Han Runsheng *et al.*, 2006)

1—二叠纪峨眉山玄武岩; 2—二叠系; 3—石炭系; 4—泥盆系; 5—寒武系; 6—震旦系; 7—断裂; 8—地层界线; 9—铅锌矿床
1—Permian Emeishan basalt; 2—Permian; 3—Carboniferous; 4—Devonian; 5—Cambrian; 6—Sinian; 7—fault; 8—boundary line; 9—Pb-Zn ore deposit

体主要产于下石炭统摆佐组的粗晶白云岩夹灰岩及白云质灰岩中(韩润生等, 2006)。矿区地层总体呈 NE 向展布, 向 SE 方向倾斜。NE 向断裂构成矿区的主要构造格架, 发育北东向褶皱及断层组成的大型逆冲推覆构造, 这些推覆构造为主要的导矿构造。

会泽超大型铅锌矿由两个相对独立的矿床(矿山厂矿床和麒麟厂矿床)组成。其中, 矿山厂矿区位于矿山厂断裂西南端, 长约 2 000 m, 宽约 1 000 m, 总

体为沿层间断裂带产出的似层状矿体, 由不连续的扁豆状、透镜状、囊状和不规则矿体组成。矿体倾斜延深 > 1 000 m, 最大厚度 35 m, 平均 16 m。麒麟厂矿区位于麒麟厂断裂上盘, 矿体在平面上呈“阶梯状”左列式展布, 其主要矿体相互连接, 常以“似层状”、脉状、囊状产出(图 2), 其产状大致平行于地层, 走向 NE 20°~30°。矿体走向长 800 多米, 倾斜长 720 m, 厚度在 0.7~40 m 之间, 平均厚度 16 m(韩润生

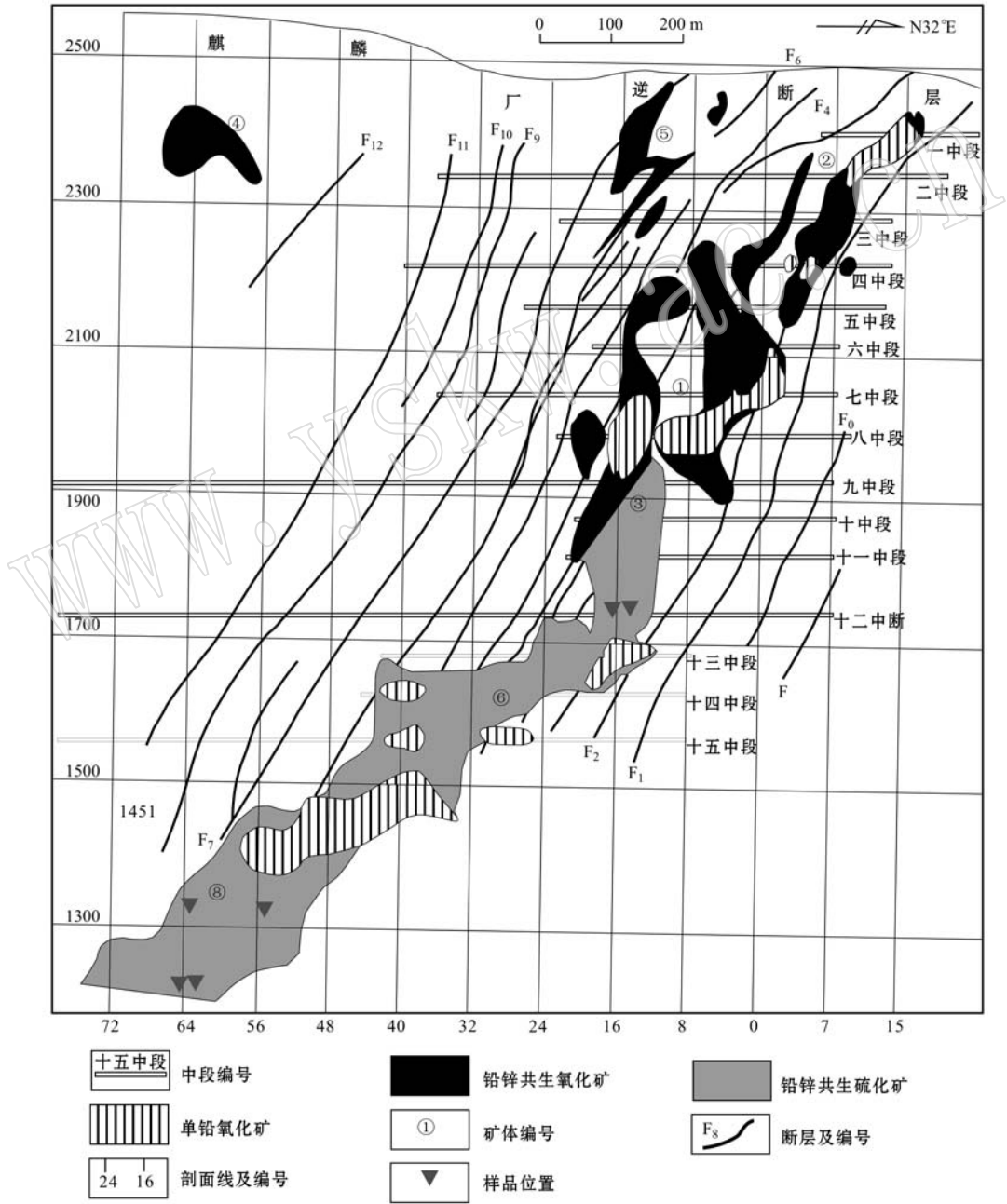


图 2 麒麟厂铅锌矿床纵剖面图(据韩润生等, 2006)

Fig. 2 Vertical projection of the Qilinchang lead-zinc deposit (after Han Runsheng *et al.*, 2006)

等,2006)。两个矿床在垂向上均具有分带性,上部为氧化矿,中部为混合矿,下部为致密的块状硫化物矿(图 2)。

矿床中最主要的金属矿物为黄铁矿、闪锌矿以及方铅矿。矿床围岩蚀变主要有碳酸盐化、黄铁矿

化和粘土化。根据矿物组合及矿脉之间穿插关系,将会泽铅锌矿床热液成矿作用划分成 4 个阶段:Ⅰ细粒黄铁矿阶段(图 3a)、Ⅱ多金属硫化物阶段(图 3a、3b)、Ⅲ黄铁矿-方铅矿阶段(图 3c)和Ⅳ碳酸盐阶段(图 3d)。各成矿阶段的主要矿物及产出特征详述如下:

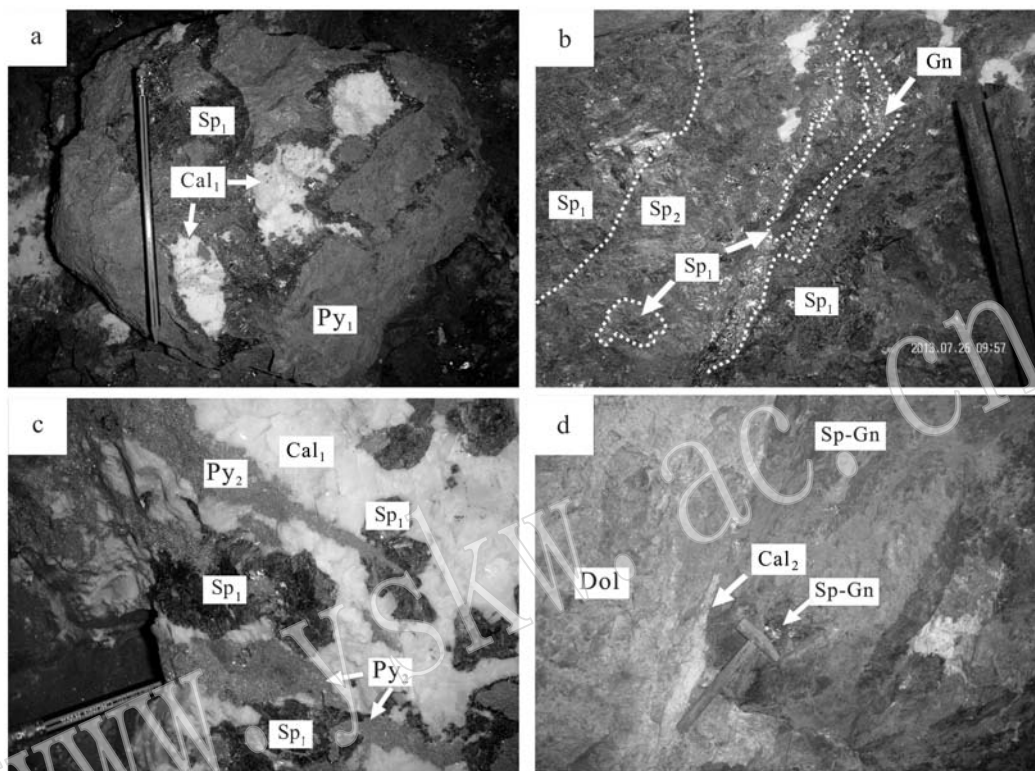


图 3 会泽铅锌矿典型矿脉特征

Fig. 3 Typical ore-bearing veins of the Huize lead-zinc deposit

a—第Ⅱ阶段的多金属硫化物脉穿插第Ⅰ阶段细粒黄铁矿; b—第Ⅲ阶段闪锌矿-方铅矿脉包裹第Ⅱ阶段闪锌矿; c—第Ⅲ阶段方铅矿-黄铁矿脉穿切第Ⅱ阶段闪锌矿; d—第Ⅳ阶段碳酸盐脉; Cal—方解石; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Py—黄铁矿
a—fine-grained pyrite of the first stage cut across by polymetallic sulfide vein of the second stage; b—sphalerite of the second stage cut across by sulfide-galena vein of the third stage; c—sphalerite of the second stage cut across by galena-pyrite vein of the third stage; d—carbonate vein of the last stage; Cal—calcite; Sp—sphalerite; Gn—galena; Py—pyrite

1.1 细粒黄铁矿阶段

该阶段的矿物主要以细粒黄铁矿为主,含少量白云石。黄铁矿含量>90%,以致密块状集合体出现,颗粒较小,多被后期多金属硫化物交代穿插(图 3a)。该阶段可见细粒黄铁矿呈团块和角砾分布于晚阶段闪锌矿中。碳酸盐矿物为极少量白云石。受后阶段产物穿插或交代的影响,镜下常见细粒黄铁矿呈破碎结构和网状结构,闪锌矿充填在黄铁矿裂隙中形成网脉状结构(图 4l)。

1.2 多金属硫化物阶段

该阶段主要见粗晶-巨晶结构,块状构造,主要以粗粒自形的黑色闪锌矿为主,其次有方铅矿、中粗

粒黄铁矿、黄铜矿以及粗粒方解石(图 3a、3b)。多金属硫化物脉穿插、包裹早阶段黄铁矿,又被晚阶段黄铁矿-方铅矿脉穿插(图 3c)。该阶段矿石整体颗粒粗大,晶型较好,指示热液充填交代时可能处于一种张性的环境。镜下可见闪锌矿环带结构(图 4f)、交代结构(图 4g、4h、4j)及脉状结构(图 4l)。

1.3 黄铁矿-方铅矿阶段

该阶段主要以黄铁矿-方铅矿为主,主要形成小团块或脉状黄铁矿或方铅矿,局部含少量粗粒自形的红色闪锌矿(图 3b)。常见黄铁矿或方铅矿脉穿插在第Ⅰ阶段细粒黄铁矿和块状多金属硫化物中(图 3c)。

1.4 碳酸盐阶段

该阶段以方解石为主，基本无金属矿物，主要呈脉状、细脉状穿插早阶段矿石及断裂中(图 3d)。镜下可见碳酸盐脉沿早期矿物裂隙成网脉状分布，或交代早期矿物(图 4k)，是热液期最晚阶段的产物，代表热液成矿的末期。

2 硫化物产出特征

矿床中常见的原生硫化物主要有黄铁矿、闪锌

矿和方铅矿，偶见黄铜矿，其主要矿物生成顺序见表 1。在系统的野外地质调查基础上，结合室内矿相学研究，发现会泽铅锌矿床硫化物具有较为复杂的结构构造。主要构造有块状构造(图 3a、4a、4b、4c)、层状-似层状构造(图 3b)、浸染状构造、脉状构造(图 3b、3c)、条带状构造、团斑状(图 3c)，其中以块状构造最为普遍。常见的结构为粒状结构(图 4j)、解理结构、环带结构(图 4f)、破碎结构及各种交代结构(图 4g~4l)和溶蚀结构(图 4j、4k)。矿床中常见的 3 种主要硫化物产出特征如下：

表 1 会泽铅锌矿床主要矿物生成顺序表
Table 1 Paragenetic sequence of minerals in the Huize Pb-Zn deposit

主矿物 成矿阶段	热液期				表生期
	细粒黄铁矿阶段	多金属硫化物阶段	黄铁矿-方铅矿阶段	碳酸盐阶段	
黄铁矿					
闪锌矿					
方铅矿					
黄铜矿					
方解石					
白云石					
褐铁矿					
白铅矿					
异极矿					

(1) 黄铁矿

黄铁矿有 3 个世代。第 1 世代黄铁矿粒度较细，一般为 0.1~0.5 mm，为最早结晶出来的硫化物，被后期硫化物包裹或穿切(图 3a)；第 2 世代黄铁矿为中细粒，粒度为 0.1~1 mm，属多金属硫化物阶段产物，与黑色闪锌矿、方铅矿、方解石共生；第 3 世代黄铁矿为中粗粒结构，粒度约为 0.3~2 mm，呈脉状、团块状产出，与细粒方铅矿和方解石共生(图 3c)。

(2) 方铅矿

方铅矿主要有两个世代。早世代方铅矿产于多

金属硫化物阶段，中细粒结构，粒度为 0.1~5 mm，主要与黑色闪锌矿、黄铁矿、方解石共生呈块状产出；晚世代方铅矿为细粒结构，与红色闪锌矿或者黄铁矿共生，呈脉状、细脉状切穿早期硫化物(图 3b)。

(3) 闪锌矿

依据其产状、颜色及镜下特征，将矿床中的闪锌矿划分为两个世代。早世代为黑色的深色闪锌矿(图 3a、3b、3c、4b、4c)，显微镜透射光下呈深红色(图 4e、4f)，为多金属硫化物阶段的产物，与中粒方铅矿、中细粒黄铁矿、黄铜矿、粗晶方解石共生，呈块状、条带状、脉状、团斑状产出，并切穿早期细粒黄铁矿。

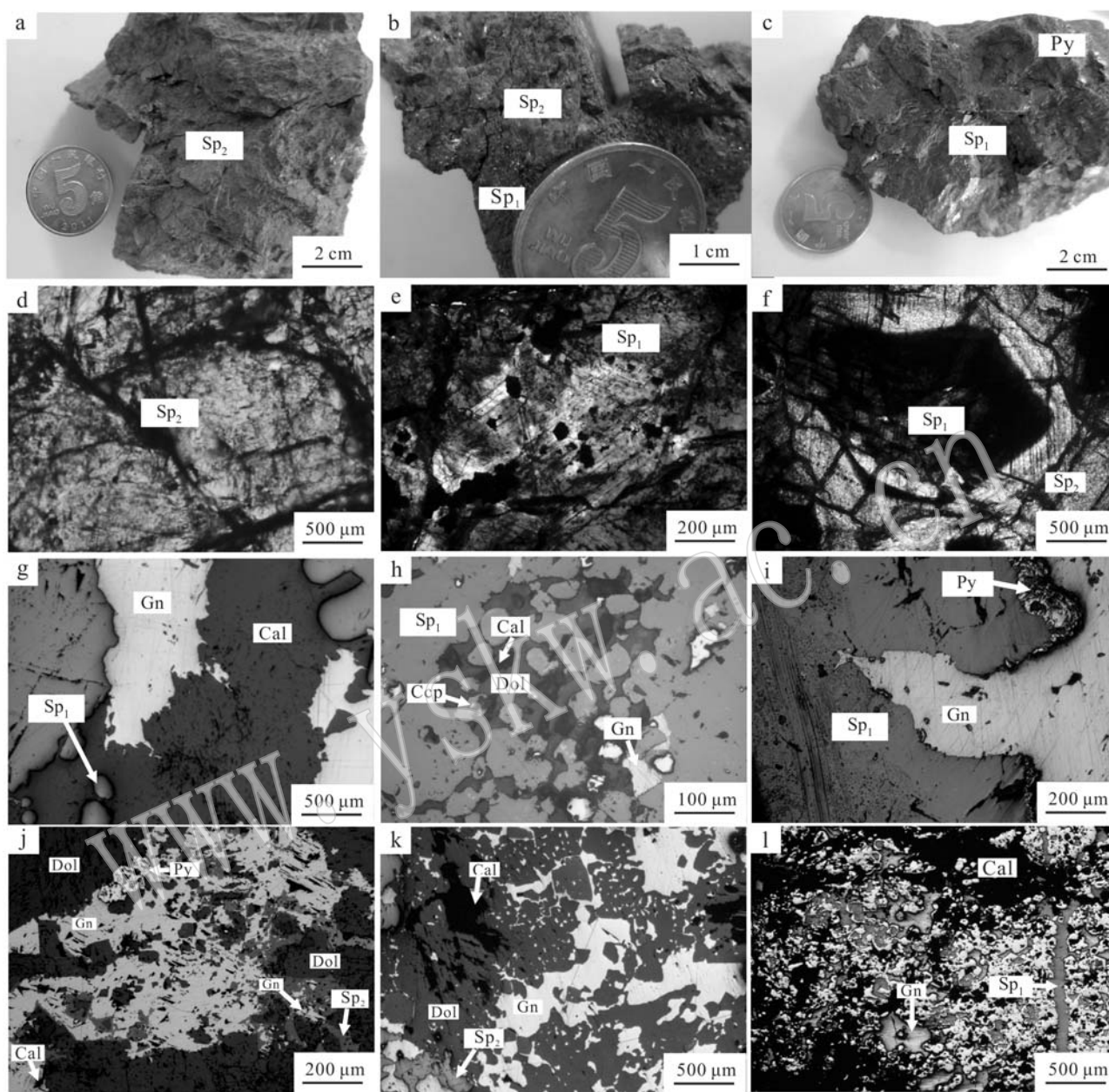


图 4 会泽铅锌矿床两个世代闪锌矿及典型矿物

Fig. 4 Sphalerite of two generations and typical minerals in the Huize Pb-Zn deposit

a—晚世代红色闪锌矿(Sp_1)；b—两个世代闪锌矿(Sp_1 、 Sp_2)接触界面；c—早世代黑色闪锌矿；d—晚世代闪锌矿在透射光下呈黄色，光薄片；e—早世代闪锌矿在透射光下呈暗红色，光薄片；f—两世代闪锌矿形成环状结构，光薄片(透射光)；g—早世代闪锌矿被后期方解石(Cal)交代呈孤岛状，而方解石又被更晚生成的方铅矿(Gn)溶蚀，光薄片(反射光)；h—早世代闪锌矿中乳滴状黄铜矿(Ccp)出溶，并被较晚形成的白云石(Dol)交代呈浑圆岛状，白云石被更晚形成的方解石交代，光薄片(反射光)；i—早世代闪锌矿交代早先形成的环状黄铁矿(Py)，其自身被较晚生成的方铅矿交代，光薄片(反射光)；j—晚世代闪锌矿溶蚀白云石，并被较晚生成的方铅矿交代，方铅矿被更晚生成的方解石交代，光薄片(反射光)；k—晚世代闪锌矿、方铅矿、方解石溶蚀白云石，光薄片(反射光)；l—早世代闪锌矿交代早期细粒黄铁矿，并被较晚形成的方解石交代

a—red sphalerite of the late stage (Sp_1)；b—contact surface of two stage's sphalerite (Sp_1 and Sp_2)；c—black sphalerite of the early stage；d—color of the late stage sphalerite (yellow)，transmitted light；e—color of the early-stage sphalerite (dark red)，transmitted light；f—two stage's sphalerite showing clear oscillatory zoning，transmitted light；g—early sphalerite replacing by calcite (Cal)，calcite replaced by galena (Gn)，reflected light；h—exsolution of oriented droplet-like chalcopyrite (Ccp) in early sphalerite，early sphalerite replacing by dolomite (Dol)，dolomite replaced by calcite，reflected light；i—pyrite (Py) exhibiting clear oscillatory zoning replaced by early sphalerite，sphalerite replaced by galena，reflected light；j—dolomite replaced by late sphalerite，sphalerite replaced by galena，galena replaced by calcite，reflected light；k—dolomite replaced by late sphalerite，galena and calcite，reflected light；l—finegrained pyrite replaced by early sphalerite，sphalerite replaced by calcite，reflected light

镜下常见其被较晚生成的方铅矿、方解石、白云石交代(图 4g、4h),其本身交代早期细粒黄铁矿(图 4i、4l),局部可见黄铜矿出溶于闪锌矿中(图 4h)。此外,井下及镜下均可见其溶蚀围岩白云石(图 4k),残余白云石多呈白色、黄色,部分闪锌矿仍显示原白云石的解理结构(图 4e)。晚世代闪锌矿为红色的浅色闪锌矿(图 3b、图 4a、4b),显微镜透射光下呈黄色、黄白色(图 4e),主要与细粒方铅矿共生,呈层状、脉状产出,切穿、包含早期硫化物(图 3b)。镜下可见其被较晚生成的矿物交代(图 4j),其自身溶蚀、交代早先生成的硫化物及碳酸盐矿物(图 4j、4k),还可见其以早世代黑色闪锌矿为核部,形成闪锌矿环带(图 4f)。

3 闪锌矿化学成分特征

3.1 分析方法及结果

样品采自会泽铅锌矿区各个中段,包括矿山厂 1740 中段、麒麟厂 1225 中段及 1308 中段,共计 6 件样品。所有样品均被制成光薄片,并在镜下进行系统的岩相学研究。然后采用电子探针(EPMA)和 ICP-MS 对不同世代的闪锌矿进行了化学成分分析。电子探针分析在武汉理工大学材料研究与测试中心电子探针实验室 JXA-8230 型电子探针 X 射线显微分析仪上进行,具体过程为:对磨制好的光薄片进行喷碳制样,放入电子探针样品槽中,抽真空至达到测

试要求,对分散元素进行面扫描分析和微区成分分析。仪器工作的加速电压为 0~25 kV,电流为 $10^{-5} \sim 10^{-12}$ A,放大倍数在 40~300 000 倍之间,电子束束斑直径可小于 1 μm ,分析精度好于 1% (主元素,含量 > 5%) 和 5% (次要元素,含量 ~ 1%),探测限为 0.01%~0.1%。测试所用标样参照国家标准(GB/T 17366-1998)制备,S 和 Zn 元素的标样为 ZnS,Fe 元素的标样为 FeS₂,Cd、Ga、Ge 元素的标样分别为 CdS、GaS、GeS。共完成了 6 件样品 39 个测点的成分分析,分析结果见表 2。为对比研究,验证探针数据的可靠性,选择具有代表性的上述早晚世代样品各两件,通过 ICP-MS 测定其化学成分。测试工作在 ALS 矿物实验室(广州)完成,具体方法为:将选好的待测样品碎至 40~60 目,在双目镜下挑出纯净闪锌矿单矿物,随后用玛瑙碾钵磨至 200 目以下;利用硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸将待测样品消解后,用稀盐酸定容,再用等离子体发射光谱与等离子体质谱综合分析,标样采用 AMIS0078,其中 Fe 的检出限为 0.02%,Ag、As、Cd、Ga、Ge、Mn、In、Sb、Se、Pb 的检出限分别为 0.1、2、0.2、0.5、0.5、10、0.05、0.5、10 和 5 $\mu\text{g/g}$,元素之间的光谱干扰得到矫正后,即是最后的分析结果,如表 3 所示。

由电子探针分析结果(表 2)可知,闪锌矿中的 Zn 含量变化范围为 57.030%~66.270%,平均 63.671%;S 含量为 31.528%~33.595%,平均 32.752%;Fe 含量为 0~9.427%,平均 2.501%;Cd

表 2 会泽铅锌矿床闪锌矿电子探针分析结果

$w_B/\%$

Table 2 Electron microprobe analyses of sphalerites from the Huize Pb-Zn deposit

样号 (矿物)	测试 点数		Cd	Ge	Ga	Zn	Fe	S	Total	Zn/Cd	晶体化学式
QL-3 (黑色 Sp)	18	最小值	0.004	0.043	0.021	57.030	1.293	32.526	99.264	373.788	$(\text{Zn}_{0.9238}\text{Fe}_{0.0711}\text{Cd}_{0.0007}\text{Ge}_{0.0006}\text{Ga}_{0.0009})_{0.9970}\text{S}$
		最大值	0.165	0.043	0.121	65.404	9.427	33.595	100.536	15 914.000	
		平均值	0.087	0.043	0.062	62.530	4.104	33.147	99.905	718.736	
QL-2 (黑色 Sp)	4	最小值	0.017	0.068	0.025	60.113	2.152	32.622	98.727	372.790	$(\text{Zn}_{0.9297}\text{Fe}_{0.0718}\text{Cd}_{0.0007}\text{Ge}_{0.0009}\text{Ga}_{0.0009})_{1.0040}\text{S}$
		最大值	0.167	0.068	0.105	64.354	5.723	32.764	99.393	3 627.176	
		平均值	0.081	0.068	0.065	62.096	4.090	32.707	99.019	766.617	
QL-4 (红色 Sp)	1	最小值	0.111	0.098	b. d	64.725	0.747	32.658	98.339	583.108	$(\text{Zn}_{0.9705}\text{Fe}_{0.0131}\text{Cd}_{0.0010}\text{Ge}_{0.0013})_{0.9859}\text{S}$
		最大值	0.111	0.098	b. d	64.725	0.747	32.658	98.339	583.108	
		平均值	0.111	0.098	b. d	64.725	0.747	32.658	98.339	583.108	
QL-5 (红色 Sp)	5	最小值	0.054	0.044	0.076	65.314	0.009	32.217	97.802	331.914	$(\text{Zn}_{0.9896}\text{Fe}_{0.0021}\text{Cd}_{0.0012}\text{Ge}_{0.0006}\text{Ga}_{0.0014})_{0.9949}\text{S}$
		最大值	0.197	0.049	0.115	65.533	0.160	32.532	98.284	1 212.463	
		平均值	0.131	0.047	0.096	65.424	0.118	32.374	98.078	499.420	
KS-1 (红色 Sp)	5	最小值	0.016	0.016	0.013	65.565	0.051	32.354	98.149	289.781	$(\text{Zn}_{0.9931}\text{Fe}_{0.0013}\text{Cd}_{0.0012}\text{Ge}_{0.0003}\text{Ga}_{0.0006})_{0.9964}\text{S}$
		最大值	0.228	0.021	0.072	66.070	0.094	32.529	98.933	4 108.938	
		平均值	0.131	0.019	0.043	65.724	0.072	32.409	98.365	501.710	
KS-2 (红色 Sp)	6	最小值	0.012	0.088	0.022	61.293	0.131	31.528	97.405	266.491	$(\text{Zn}_{0.9850}\text{Fe}_{0.0170}\text{Cd}_{0.0016}\text{Ge}_{0.0007}\text{Ga}_{0.0008})_{1.0050}\text{S}$
		最大值	0.237	0.048	0.094	66.270	3.962	32.430	98.755	5 522.500	
		平均值	0.181	0.049	0.056	64.797	0.952	32.214	98.193	357.994	

表 3 会泽铅锌矿床闪锌矿 ICP-MS 微量元素特征表

$\omega_B/10^{-6}$

Table 3 Characteristics of trace elements in sphalerites from the Huize Pb-Zn deposit (ICP-MS)

矿物	样号	Ag	As	Cd	Fe($\omega_B/\%$)	Ga	Ge	Mn	In	Sb	Se	Pb	Ge/In	Ga/In
早期黑色 Sp	QL-2	10.200	16.000	1 195.000	3.830	1.800	1.500	100.000	0.050	12.300	60.000	142.000	30.000	36.000
早期黑色 Sp	QL-3	35.400	59.000	1 320.000	3.900	2.000	1.400	80.000	0.050	110.500	60.000	35 900.000	28.000	40.000
晚期红色 Sp	KS-2	106.500	82.000	1 285.000	0.620	7.100	15.900	90.000	2.070	107.000	60.000	2 200.000	7.680	3.430
晚期红色 Sp	QL-5	76.000	65.000	1 640.000	0.090	5.400	107.500	90.000	0.320	144.000	60.000	1 650.000	335.940	16.880
最大值		106.500	82.000	1 640.000	3.900	1.800	107.500	100.000	0.050	144.000	60.000	35 900.000	335.940	40.000
最小值		10.200	16.000	1 195.000	0.090	7.100	1.400	80.000	2.070	12.300	60.000	142.000	7.680	3.430
平均值		57.030	55.500	1 360.000	2.110	4.080	31.580	90.000	0.620	93.450	60.000	9 973.000	100.400	24.080

含量为 0~0.237%，平均 0.108%。其中早期形成的闪锌矿中 S、Zn、Fe、Cd 元素的含量分别为 32.562%~33.595%、57.030%~65.404%、1.293%~9.427%、0~0.167%，均值分别为 33.067%、62.451%、4.102%、0.078%；晚期形成的闪锌矿各元素含量分别为 31.528%~32.658%、61.293%~66.270%、0~3.962%、0.012%~0.237%，均值分别为 32.344%、65.250%、0.429%、0.148%。此外，早期闪锌矿几乎不含 Ge，而晚期闪锌矿则有较高的 Ge 含量，均值达 0.023%。可见，会泽铅锌矿床的闪锌矿中 Zn、Fe 的变化范围较大，从早世代到晚世代，闪锌矿中的 Fe 元素含量降低，Zn、Cd、Ge 元素含量升高。矿相学研究未发现闪锌矿中有分散元素 Cd、Ga、Ge 的独立矿物，探针测试数据及面扫描分析显示分散元素均未有异常高的现象，推测分散元素在闪锌矿主要以类质同像形式存在。

ICP-MS 分析结果显示，早期形成的黑色闪锌矿富集 Fe，晚期红色闪锌矿贫 Fe，其含量分别为 3.830%、3.900%、0.620%、0.090%，与电子探针分析结果相当。早期闪锌矿中 Cd、Ge、Ga 等分散元素含量分别为 $1\,195.000 \times 10^{-6}$ ~ $1\,320.000 \times 10^{-6}$ 、 1.400×10^{-6} ~ 1.500×10^{-6} 、 1.800×10^{-6} ~ 2.000×10^{-6} ，晚期闪锌矿则含有较多的分散元素，含量分别为 $1\,285.000 \times 10^{-6}$ ~ $1\,640.000 \times 10^{-6}$ 、 15.900×10^{-6} ~ 107.500×10^{-6} 、 5.400×10^{-6} ~ 7.100×10^{-6} 。由于标样的选取与电子探针波谱分析不同，且单矿物挑纯过程中难以避免混入杂质等原因，ICP-MS 分析结果中部分元素(如 Ga)的含量与电子探针测试结果相差较大，但两种分析方法均表明早期形成的闪锌矿富 Fe，贫 Cd、Ge，晚期形成的闪锌矿相对贫 Fe，富 Cd、Ge。同时，早期闪锌矿 In、Ag 含量较低，为 0.050×10^{-6} 、 10.200×10^{-6} ~ 35.400×10^{-6} ，而晚期闪锌矿 In、Ag 明显较高，含量分别为

0.320×10^{-6} ~ 2.070×10^{-6} 、 76.000×10^{-6} ~ 106.500×10^{-6} 。

此外，由表 2、表 3 可知，会泽铅锌矿床闪锌矿中 Cd 的含量在 $1\,000 \times 10^{-6}$ 以上，Ge 含量均值为 31.580×10^{-6} ，均已达到工业综合利用要求(铅锌矿床伴生有用组分评价参考：Cd、Ge 的质量分数分别为 0.01% 和 0.001%，查自 DZ/T0214-2002 规范附录)。

4 讨论

4.1 Fe 元素特征及指示意义

因成矿物质来源、成因类型及形成温度不同，Fe 含量与闪锌矿形成温度之间有一定关系(王濮等，1982)。对比可知，该矿床不同阶段闪锌矿中 Fe 的含量有明显差异，早期闪锌矿富 Fe，晚期闪锌矿贫 Fe，即随着矿化阶段的演化，闪锌矿中 Fe 含量逐渐降低。研究表明闪锌矿中 Fe 元素的含量与成矿温度往往具有正相关性(刘铁庚等，2010a)，可作为地质温度计(Kullerud，1953；卢焕章，1975；景向阳等，2010)。该区早期富 Fe 到晚期贫 Fe 的演化特征指示在成矿作用过程中，成矿流体的温度逐渐降低。根据 Fe 含量与闪锌矿成矿温度关系对照表(印修章等，2004)，得到会泽矿区闪锌矿的成矿温度主要属于中低温，早阶段成矿温度范围为 200~300℃，晚阶段成矿温度为 100~200℃。

此外，当闪锌矿与黄铁矿共生时，可利用闪锌矿中 FeS 含量来估计成矿温度范围(图 5)(卢焕章，1975)，会泽铅锌矿床的闪锌矿中 FeS 的分子数为 0~16.210% (表 2)，从而推测成矿温度总体低于 262℃ (图 5)，属于中温热液成矿。其中，早期闪锌矿的 FeS 分子数为 2.260%~16.210%，平均 7.140%，其对应的有效温度为 170~262℃ (图 5)，平均温度为 223℃；晚期闪锌矿的 FeS 分子数为 0~

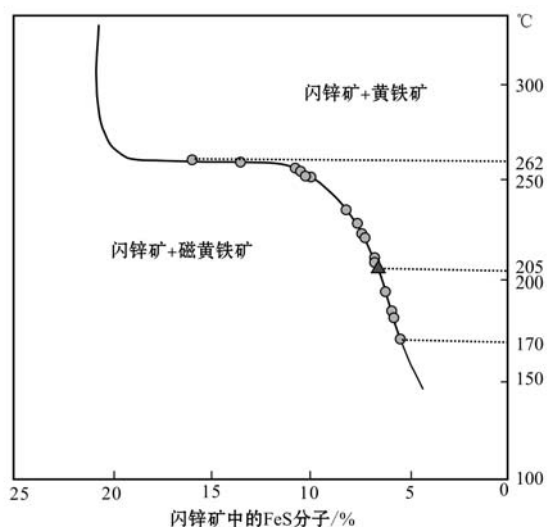


图 5 会泽闪锌矿中 FeS 含量与温度关系(据卢焕章, 1975)

Fig. 5 The dependence between FeS in sphalerite and formation temperature (after Lu Huanzhang, 1975)

7.010%, 仅 1 个点落在图 5 的有效位置上, 对应温度为 205℃, 其余 FeS 量均低于 2.500%, 指示该阶段成矿温度最高为 205℃。该结果同样表明从早到晚, 闪锌矿的成矿温度逐渐降低, 与 Fe 含量指示的结果基本一致。

会泽铅锌矿床中的闪锌矿含铁量在空间上也存在着差异, 由表 1 可知, 采于矿床 1225 中段的闪锌矿 Fe 含量为 1.293%~9.427%, 平均 4.102%, 闪锌矿局部成分接近富铁闪锌矿端员 ($\text{Fe} > 10\%$); 1308 中段的样品 Fe 含量为 0~0.747%, 平均 0.203%; 而采于 1740 中段闪锌矿除两个极高值外, 其余点位 Fe 含量均低于 0.150%, 平均 0.093%, 指示了从深部到浅部成矿温度逐渐降低, 推断成矿热

液流动方向为由深部到浅部。在高温环境中 Fe 具有强烈类质同像置换闪锌矿中 Zn 的能力(刘铁庚, 2010a)。利用 SPSS 19.0 软件对本矿床闪锌矿电子探针数据中 Fe、Cd 和 Zn 含量进行相关分析, 由图 6a 可知, 闪锌矿中 Fe 含量随 Zn 含量的升高而降低, 两者呈负相关性($R_{\text{Zn-Fe}} = -0.978$), 表明两者替代关系明显。

4.2 Cd 元素特征及指示意义

由表 2、表 3 可知, 由 QL-3→KS-2, 样品颜色由早期黑色→晚期红色, 其 Cd 含量呈现逐渐升高的趋势, 与 Fe 含量总体呈“此消彼长”的关系。通常认为, Cd 与 Zn 具有相似的地球化学行为, 以类质同像替代的形式存在于闪锌矿中, 其含量保持在一定数值之间, 较为稳定(郭承基, 1965), 但近年来另一些学者研究表明(刘铁庚, 2010b), Cd 更倾向于替代闪锌矿中的 Fe。由会泽铅锌矿床中闪锌矿 Zn、Fe 与 Cd 相关关系图(图 6)可知, Cd 与 Fe 呈负相关($R_{\text{Cd-Fe}} = -0.383$), Cd 与 Zn 呈正相关($R_{\text{Cd-Zn}} = 0.315$), 表明本区 Cd 进入闪锌矿的方式主要以类质同像替代 Fe 为主。

研究表明 Cd 元素的分布受成矿环境和成矿作用等因素的影响(Schwartz, 2000; 周家喜等, 2009; 刘铁庚等, 2009)。闪锌矿中的 Zn/Cd 值也可以作为地质温度计进行测温, $\text{Zn}/\text{Cd} > 600$, 指示高温; $100 < \text{Zn}/\text{Cd} < 600$, 指示中温; $\text{Zn}/\text{Cd} < 100$, 指示低温(刘英俊等, 1984)。由表 2 可知, 会泽矿区 6 件闪锌矿样品 Zn/Cd 值为 357.700~810.900, 平均 587.620, 均大于 100, 指示会泽矿区闪锌矿总体属于中温, 其中早阶段黑色闪锌矿形成温度高于晚阶段红色闪锌矿。空间上由深到浅, 闪锌矿的 Zn/Cd 值

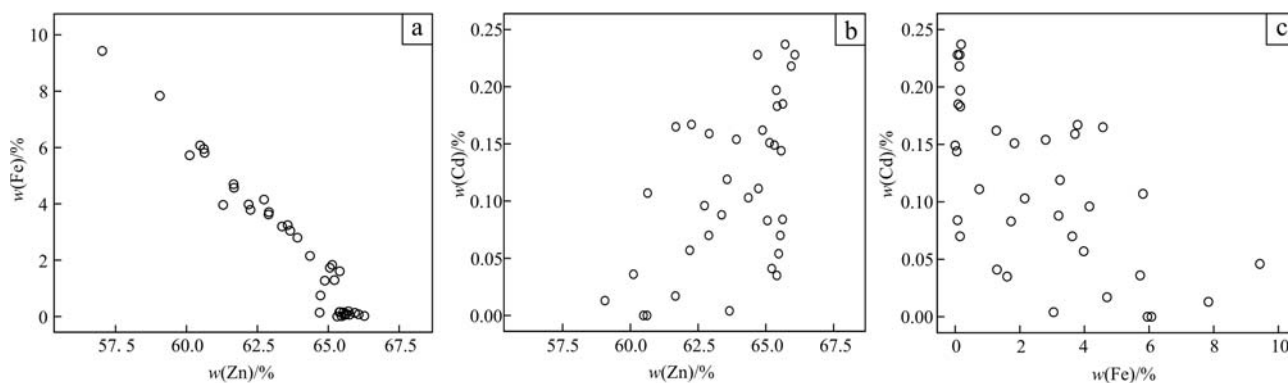


图 6 会泽铅锌矿床中闪锌矿 Fe-Zn(a)、Cd-Zn(b) 和 Cd-Fe(c) 相关关系图

Fig. 6 Fe-Zn(a), Cd-Zn(b) and Cd-Fe(c) diagrams of sphalerite from the Huize Pb-Zn deposit

分别为 769.000 ~ 810.900、501.000 ~ 587.000、357.700 ~ 500.200,其成矿温度逐渐降低,成矿流体由深部向浅部运移。

综上所述,本矿床中闪锌矿成矿温度以中温为主,与前人(张振亮,2006)通过流体包裹体的研究成果一致。根据闪锌矿矿物学特征和各世代成分特征,结合空间产出位置,笔者推断流体运移方向为由深部到浅部。

4.3 闪锌矿化学成分特征与矿床成因

闪锌矿中的微量元素通常以类质同像的形式进入闪锌矿,其含量特征与成矿环境及流体状态等密切相关,尤其是 In、Cd、Ga、Ge 等元素含量及其 Zn/Cd、Ga/In、Ge/In 值对其矿床成因具有一定的指示意义(刘英俊等,1984; Zhang ,1987; 孙立民,1997; Schwartz, 2000; Palero-Fernandez and Martin-Izard, 2005; 孟祥金等,2007; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011)。图 7 显示不同成因类型的矿床产出的闪锌矿在 In - Ge 图中落入不同的范围(吴越, 2013)。高 In 或低 Ge 指示矿床形成可能与岩浆或者火山作用有关,如我国华南地区大宝山、老厂等与岩浆或火山作用有关的铅锌多金属矿床闪锌矿中 In 均很富集(Ye L *et al.*, 2011),部分与基性岩-超基性岩有关的 VMS 型铅锌矿床闪锌矿 In 含量也虽然比较低,但 Ge 含量也明显低于与盆地流体有关的中低温铅锌矿床,例如 Zinkgruvan 和 Kaveltorp 矿床中闪锌矿的 Ge 含量分别为 1.1×10^{-6} 和 2.1×10^{-6} (Cook *et al.*, 2009); 富 Ge 贫 In 则指示其可能与盆地卤水有关,如我国的川滇黔地区密西西比河谷型铅锌矿床、马元铅锌矿床及金顶砂岩型铅锌矿床(Ye *et al.*, 2011; 吴越, 2013; 胡鹏等, 2014)。会泽铅锌矿床闪锌矿中 Ge、In 含量分别为 $1.400 \times 10^{-6} \sim 107.500 \times 10^{-6}$ 、 $0.050 \times 10^{-6} \sim 2.070 \times 10^{-6}$,均值分别为 31.580×10^{-6} 和 0.620×10^{-6} ,具有富 Ge 贫 In 的特征,与川滇黔地区密西西比河谷型铅锌矿床、马元铅锌矿床及金顶砂岩型铅锌矿床类似,尤其晚期生成的闪锌矿更加显著,表明其可能与盆地卤水活动有关(图 7)。

此外,统计资料(谢家荣,1964; 韩照信,1994)表明,与岩浆热液作用和火山热液作用有关的铅锌矿床,闪锌矿 Fe 含量高,Mn、Ga 含量低, $Ga/In < 1$, $Ge/In < 0.1$, $Zn/Cd < 300$; MVT 型铅锌矿床形成的闪锌矿则与上述相反,其闪锌矿 Mn、Cd、Ge、Ga 含量较高, $Ga/In > 1$, $Ge/In > 1$, $Zn/Cd > 300$ 。由表 4(据

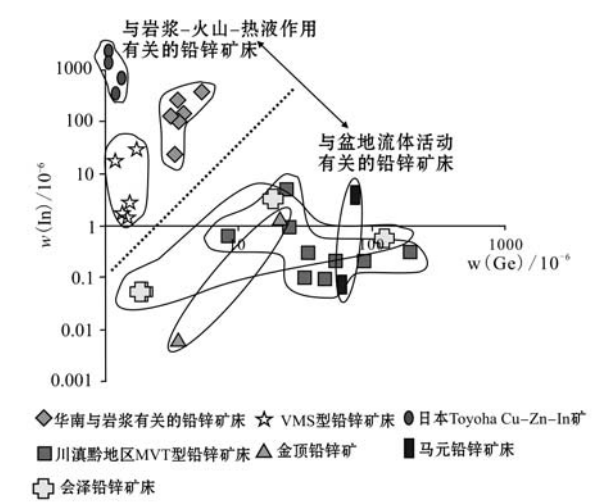


图 7 会泽铅锌矿和不同成因类型铅锌矿床中闪锌矿 In - Ge 特征判别图(ICP-MS)

Fig. 7 Characteristics of In and Ge elements in sphalerites from Huize and other different genetic type Pb-Zn deposits 底图及川滇黔地区 MVT 型铅锌矿床数据据吴越(2013); 华南与岩浆有关铅锌矿床和金顶铅锌矿床数据据 Ye 等(2011); VMS 型和 Toyoha 矿床数据据 Cook 等(2009); 马元铅锌矿数据据胡鹏等(2014); 会泽铅锌矿床数据据本次研究(表 2)

Base map and the data about MVT deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou after Wu Yue (2013); data about Jinding deposit and southern China deposits related to magmatism after Ye *et al.* (2011); data about VMS deposits and Toyoha deposit after Cook *et al.* (2009); data about Mayuan deposit after Hu Peng (2014); data about Huize deposit after Table 2

表 4 不同成因类型矿床闪锌矿微量元素特征
Table 4 Trace element characteristics of sphalerite among different genetic types of Pb-Zn deposits

元素及比值	MVT 型	火山热液型和 岩浆热液型	会泽铅锌矿床	
			范围	均值
Mn	<1 000	>2 000	80.000~100.000	90.000
Cd	1 000~8 000	2 000~3 000	1 195.000~1 640.000	1 360.000
Ga	>30	<40	1.800~7.100	4.080
Ge	>10	<5	1.400~107.500	31.580
In	<20	>30	0.050~2.070	0.620
Ga/In	>1	<1	3.430~40.000	24.080
Ge/In	>1	<0.1	7.680~335.940	100.400
Zn/Cd	>300	<300	357.670~810.910	587.620

韩照信,1994)可知,会泽矿区中闪锌矿中的 Ga、Ge 含量明显较 In 高, Ga/In 值和 Ge/In 值均远大于 1; 会泽矿区闪锌矿 Zn/Cd 的比值从 357.670 ~ 810.910,均在 300 以上,平均 587.620。通过对比会泽铅锌矿床与两种不同成因类型矿床各个微量元素特征,发现会泽铅锌矿床产出的闪锌矿显示矿床具

有 MVT 型铅锌矿床的特点。

会泽铅锌矿床产于扬子板块西南缘石炭系下统摆佐组粗晶白云岩夹灰岩及白云质灰岩中, 主要以充填层间断裂带及围岩裂隙或胶结、交代白云岩等方式成矿, 赋矿层位稳定, 后生成矿及层控特征十分明显。矿床矿石 Pb 同位素示踪发现成矿金属主要来源于铅同位素组成相近的围岩碳酸盐地层(李文博等, 2006; 张铖等, 2008), 硫化物 S 同位素指示还原硫源于地层中海相硫酸盐的还原(李文博等, 2004; 钟康惠等, 2013), 其成矿物质具有明显的壳源特征; 流体包裹体研究及本次研究结果均显示成矿流体为中温、中低盐度流体, 水岩反应实验表明成矿流体是盆地热卤水与其它流体在流体储库充分混合后形成的(张振亮等, 2005a, 2005b), 这些特征与典型的密西西比河谷型铅锌矿床十分类似。本次研究所获得的闪锌矿分散元素 Ge、In 含量进一步表明会泽铅锌矿床成矿过程可能与中低温盆地流体有关, 而与岩浆和(或)火山活动无关, 其 Fe、Mn、Ga 含量及 Ga/In、Ge/In、Zn/Cd 等比值表明其属于典型的 MVT 型铅锌矿床。综合会泽铅锌矿床的基本地质特征、地球化学特征和本次研究所获得的认识, 认为会泽超大型铅锌矿床应属于 MVT 型铅锌矿床。

5 结论

(1) 根据矿物组合及矿脉之间穿插关系, 将会泽铅锌矿床热液成矿作用划分成 4 个阶段: 细粒黄铁矿阶段、多金属硫化物阶段、黄铁矿-方铅矿阶段和碳酸盐阶段。其中闪锌矿可划分为两个世代, 由早到晚, 闪锌矿颜色由黑色变为红色, 矿物组合由闪锌矿-方铅矿-(黄铜矿)-黄铁矿-方解石-白云石变为闪锌矿-方铅矿-黄铁矿-(白云石)-方解石。

(2) 矿床中早阶段形成的闪锌矿富 Fe, 贫 Zn、Cd、Ge、In、Ag, 晚阶段形成的闪锌矿相对贫 Fe, 富 Zn、Cd、Ge、In、Ag。电子探针及 ICP-MS 分析结果显示 Cd、Ge 等有用组分均已达到工业综合利用要求, 且均以类质同像替代 Fe 进入闪锌矿晶格。此外, Fe、Cd 等元素指示其属于中温热液矿床, 其成矿热液流动方向可能为深部到浅部。

(3) 会泽铅锌矿床闪锌矿化学成分特征与川滇黔地区密西西比河谷型铅锌矿床、马元铅锌矿床和金顶砂岩型铅锌矿床类似, 明显不同于与岩浆或火山作用有关的铅锌多金属矿床, 表明其可能是与盆

地卤水活动有关的 MVT 型铅锌矿床, 结合其大地构造背景、矿床地质与地球化学特征, 笔者认为会泽铅锌矿属于密西西比河谷型铅锌矿床。

致谢 在野外调研过程中谭满堂、王伟和曾国平鼎力协助, 电子探针测试得到武汉理工大学材料研究与测试中心电子探针实验室杨梅君老师和聂晓蕾老师的热心指导, ICP-MS 测试得到朱玉勇技术顾问的帮助, 在此一并表示衷心的感谢。

References

- Beaudoin G. 2000. Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within color-banded sphalerite from the Kokanee Range, British Columbia, Canada[J]. *The Canadian Mineralogist*, 38(6): 1387~1398.
- Chen Jin. 1993. Genesis and metallogenic pattern of the Qilinchang Pb-Zn deposit[J]. *Nonferrous Metals Minerals and Prospecting*, 2(2): 85~89(in Chinese).
- Chen Shijie. 1986. Research on the genesis of lead-zinc ore-deposits in western Guizhou and northeastern Yunnan[J]. *Geology of Guizhou*, 8(3): 41~48(in Chinese).
- 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): 4761~4791.
- DZ/T0214-2002, Standard of the People's Republic of China on the Geological and Mineral Industry: Specification for Copper, Lead, Zinc, Silver, Nickel, Molybdenum Mineral Exploration[S].
- Gottesmann W and Kampe A. 2007. Zn/Cd ratios in calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia[J]. *Chemie der Erde Geochemistry*, 67(4): 323~328.
- Guo Chengji. 1965. *Geochemistry of Rare-element*[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Han Runsheng, Chen Jin, Huang Zhilong, *et al.* 2006. A Case for Discussion on Research Contents and Methods of Tectono-metallogenic Dynamics and Concealed Ore Orientation Prognosis: Huize Pb-Zn(Ag, Ge) Deposit, Yunnan Province[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- Han Runsheng, Liu Congqiang, Huang Zhilong, *et al.* 2001. Genesis modeling of Huize lead-zinc ore deposit in Yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 674~680(in Chinese with English abstract).
- Han Zhaoxin. 1994. The typomorphic characteristic of the sphalerite in the Qinling devonian system lead-zinc metallogenic belt[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 16(1): 12~17(in Chinese).
- 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*, 3(4): 461~468(in Chinese with English abstract).
- Huang Zhilong, Li Wenbo, Zhang Zhenliang, *et al.* 2004. Several problems involved in genetic studies on Huize superlarge pb-zn deposit, Yunnan province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(2): 105~111(in Chinese with English abstract).
- Huston D L, Sie S H, Suter G F, *et al.* 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite: comparison with delta 34S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. *Economic Geology*, 90 (5): 1 167~1 196.
- Ishihara Shunso and Endo Yuji. 2007. Indium and other trace elements in volcanogenic massive sulfide ores from the Kuroko, Besshi and other types in Japan[J]. *Bull. Geol. Surv. Japan*, 58: 7~22.
- Jing Xiangyang, Wang Wei, Zhang Yongsheng, *et al.* 2010. Analysis on geological characteristics, genetic type and ore-finding prospect of Wulanwuzhuier copper deposit in Mangya, Qinghai province[J]. *Mineral Resources and Geology*, (3): 222~228(in Chinese with English abstract).
- Kullerud G. 1953. The FeS-ZnS system: A geological thermometer[J]. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 32: 61~147.
- Li Wenbo, Huang Zhilong, Chen Jin, *et al.* 2004. Sulfur isotopes and rare-earth elements geochemistry of the giant Huize Zn-Pb deposit in Yunnan province[J]. *Acta Geologica Sinica*, (5): 507~518(in Chinese with English abstract).
- Li Wenbo, Huang Zhilong and Zhang Guan. 2006. Sources of the ore metals of the Huize ore field in Yunnan province: constraints from Pb, S, C, H, O and Sr isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2 567~2 580(in Chinese with English abstract).
- Liao Wen. 1984. Isotope composition of S and Pb and a discussion on metallogenic model of Pb-Zn mineralization concentrated area in the eastern Yunnan and western Guizhou[J]. *Geology and Prospecting*, (1): 1~6(in Chinese).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2009. The relationship between color of sphalerite and correlation of Cd-Fe[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (S1): 68~69(in Chinese).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2010a. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (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 Hechang and Lin Wenda. 1999. Study on the Rule of Lead-zinc Silver Deposit in the Northeast of Yunnan Province[M]. Kunming: Yunnan University Press(in Chinese).
- Lu Huanzhang. 1975. A geo-thermometer and geological pressure gauge based on sphalerite[J]. *Earth and Environment*, 2: 1(in Chinese).
- Meng Xiangjin, Dong Guangyu, Liu Jianguang, *et al.* 2007. Lengshuikeng Porphyry Pb-Zn-Ag Deposit, Jiangxi[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Palero-Fernandez F J and Martin-Izard A. 2005. Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcudia Valley mineral field(Eastern Sierra Morena, Spain)[J]. *Geochem Explore*, 86: 1~25.
- Qian Z. 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.
- Schwartz M O. 2000. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of apolluting element[J]. *International Geology Review*, 42: 445~469.
- Sun Limin. 1997. Characteristics and significance of sphalerite from Qingchengzi Pb-Zn ore-field[J]. *Land and Resources*, (3): 210~217(in Chinese with English abstract).
- Tu Guangchi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, *et al.* 2004. Geochemistry and Mineralization Mechanism of Disperse Elements[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Wang Changming, Deng Jun, Zhang Shouting, *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(English Edition)*, 84(6): 1 428~1 438.
- Wang Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1982. Systematic Mineralogy (Vol.1)[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Wu Yue. 2013. The Age and Ore-forming Process of MVT Deposits in the Boundary Area of Sichuan-Yunnan-Guizhou Provinces, Southwest China[D]. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Xie Jiarong. 1964. China Deposit Pandect [M]. Beijing: Academic Books and Periodicals Press(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).
- Yin Xiuzhang and Hu Aizhen. 2004. A tentative discussion on the genesis of some Pb-Zn deposits in western Henan based on typomorphic characteristics of sphalerite[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 28(5): 413~417(in Chinese with English abstract).
- Zhang Cheng, Zhang Zhenliang, Huang Zhilong, *et al.* 2008. Study on the sources of Pb and Zn in Huize lead-zinc ore deposits[J]. *Gansu Geology*, 17(4): 27~31(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits[J]. *Geochem.*, 6(2): 177~230.

- Zhang Weiji. 1984. The sedimentary genesis and metallogenic regularity of Pb-Zn deposit in Northeast Yunnan[J]. *Geology and Prospecting*, (7): 11~16(in Chinese).
- Zhang Zhenliang. 2006. Feature and Sources of Ore-forming Fluid in the Huize Lead-zinc Ore Deposits, Yunnan Province, China: Evidence from Fluid Inclusions and Water-rock Reaction Experiments[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences(in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhenliang, Huang Zhilong, Rao Bing, *et al.* 2005b. The sources of ore-forming fluid in the Huize lead-zinc ore deposits: Evidences for water-rock reaction[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 35(5): 587~592(in Chinese with English abstract).
- Zhao Zhun. 1995. A discussion on metallogenic model of Pb-Zn mineralization concentrated area in the eastern and northeast Yunnan[J]. *Yunnan Geology*, 14(4): 364~376(in Chinese with English abstract).
- Zhong Kanghui, Liao Wen, Song Mengying, *et al.* 2013. Discussion on sulfur isotope of Huize Pb-Zn deposit in Yunnan, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology(Science & Technology Edition)*, 40(2): 130~138(in Chinese with English abstract).
- Zhou C X, Wei C S, Guo J Y, *et al.* 2001. The source of metals in the Qilinchang Zn-Pb deposit, Northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constraints[J]. *Econ. Geol.*, 96: 583~598.
- Zhou Jiaxi, 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).
- 陈进. 1993. 麒麟厂铅锌硫化矿床成因及成矿模式探讨[J]. *有色金属矿产与勘查*, 2(2): 85~89.
- 陈士杰. 1986. 黔西滇东北铅锌矿床的沉积成因探讨[J]. *贵州地质*, 8(3): 41~48.
- DZ/T0214-2002, 中华人民共和国地质矿产行业标准——铜、铅、锌、银、镍、钼矿地质勘查规范[S].
- 郭承基. 1965. 稀有元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 韩润生, 陈进, 黄智龙, 等. 2006. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测——以云南会泽铅锌(银、锗)矿床为例[M]. 北京: 科学出版社.
- 韩润生, 刘丛强, 黄智龙, 等. 2001. 论云南会泽富铅锌矿床成矿模式[J]. *矿物学报*, 21(4): 674~680.
- 韩照信. 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征[J]. *地球科学与环境学报*, 16(1): 12~17.
- 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.
- 黄智龙, 李文博, 张振亮, 等. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床成因研究中的几个问题[J]. *矿物学报*, 24(2): 105~111.
- 景向阳, 王维, 张永胜, 等. 2010. 青海省茫崖镇乌兰乌珠尔铜矿床地质特征、成因类型及其找矿前景分析[J]. *矿产与地质*, (3): 222~228.
- 李文博, 黄智龙, 陈进, 等. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床硫同位素和稀土元素地球化学研究[J]. *地质学报*, (5): 507~518.
- 李文博, 黄智龙, 张冠. 2006. 云南会泽铅锌矿田成矿物质来源: Pb、S、C、H、O、Sr 同位素制约[J]. *岩石学报*, 22(10): 2567~2580.
- 廖文. 1984. 滇东、黔西 Pb-Zn 金属区 S、Pb 同位素组成特征与成矿模式探讨[J]. *地质与勘探*, (1): 1~6.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等. 2009. 闪锌矿的颜色与 Cd-Fe 相关性的关系[J]. *矿物学报*, (S1): 68~69.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等. 2010a. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn[J]. *矿物学报*, (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): 1457~1468.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社.
- 卢焕章. 1975. 闪锌矿地质温度计和压力计[J]. *地质地球化学*, 2: 1.
- 孟祥金, 董光裕, 刘建光, 等. 2007. 江西冷水坑斑岩型铅锌银矿床[M]. 北京: 地质出版社, 2007.
- 孙立民. 1997. 青城子铅锌矿田闪锌矿特征及意义[J]. *辽宁地质*, (3): 210~217.
- 涂光焜, 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.
- 王濮, 潘兆橹, 翁玲宝, 等. 1982. 系统矿物学(上)[M]. 北京: 地质出版社.
- 吴越. 2013. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的时代与机制[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- 谢家荣. 1964. 中国矿床学总论[M]. 北京: 学术书刊出版社.
- 印修章, 胡爱珍. 2004. 以闪锌矿标型特征浅论豫西若干铅锌矿成因. *物探与化探*, 28(5): 413~417.
- 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*, (5): 1362~1372.
- 张位及. 1984. 试论滇东北 Pb-Zn 矿床的沉积成因和成矿规律[J]. *地质与勘探*, (7): 11~16.
- 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.
- 张铖, 张振亮, 黄智龙, 等. 2008. 会泽铅锌矿床 Pb、Zn 成矿物质来源探讨[J]. *甘肃地质*, 17(4): 27~31.
- 张振亮. 2006. 云南会泽铅锌矿床成矿流体性质和来源——来自流体包裹体和水岩反应实验的证据[D]. 北京: 中国科学院研究生院.
- 张振亮, 黄智龙, 饶冰, 等. 2005. 会泽铅锌矿床的成矿流体来源: 来自水岩反应的证据[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 35(5): 587~592.
- 赵准. 1995. 滇东、滇东北地区铅锌矿床的成矿模式[J]. *云南地质*, 14(4): 364~376.
- 钟康惠, 廖文, 宋梦莹, 等. 2013. 云南会泽铅锌矿床硫同位素问题探讨[J]. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 40(2): 130~138.