

· 专题研究 ·

辽宁青城子矿集区铅锌-银-金矿床硫化物化学成分及找矿意义

李德东¹, 王玉往¹, 邱金柱², 王伟², 李生辉², 周国超¹, 张志超¹

(1. 北京矿产地质研究院有限责任公司, 北京 100012; 2. 辽宁省有色地质一〇三队有限责任公司, 辽宁 丹东 118008)

摘要: 对辽宁青城子铅锌-银-金矿床的主要矿石矿物方铅矿、闪锌矿和黄铁矿进行了显微鉴定、电子探针和 ICP-MS 分析, 获得它们的固结顺序为: 黄铁矿早于闪锌矿, 二者早于方铅矿(闪锌矿交代黄铁矿, 方铅矿交代前两者)。从硫化物成分空间分布可以判断成矿流体以甸南-榛子沟为中心分别向二道-喜鹊沟和大地-白云迁移。根据方铅矿固结温度(327℃)参考石英流体包裹体均一温度(322℃), 限定以方铅矿为主的矿床其硫化物形成温度约为 322 ~ 327℃; 利用 Cd 在方铅矿-闪锌矿分配系数温度计获得铅锌矿成矿温度在 344 ~ 464℃ 之间, 结合闪锌矿出溶黄铜矿温度(高于 350℃), 参考石英流体包裹体均一温度(300 ~ 360℃), 并参考黄铁矿发生脆性变形温度(400℃), 获得以闪锌矿为主的矿床硫化物形成温度约为 360 ~ 400℃, 银铅锌矿床的成矿温度被限定在 390 ~ 400℃; 由于自然金主要赋存在黄铁矿微裂隙中, 利用黄铁矿发生脆性变形温度并结合石英流体包裹体温度(230 ~ 370℃)约束金成矿温度约为 370 ~ 400℃。成矿温度较高可能归因于样品采集位置较深所致; 最后利用矿石矿物、侵入岩、围岩微量元素对比分析判断成矿流体与中生代(特别是印支期)侵入岩具有亲缘性, 根据印支期岩浆混合特征认为岩浆混合作用可能对本地区成矿作用具有重要贡献。

关键词: 成矿流体; 矿床成因; 方铅矿; 闪锌矿; 黄铁矿; 青城子

中图分类号: P578.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)06-0665-20

Chemical composition and prospecting significance of sulfides in Pb-Zn-Ag-Au deposits of the Qingchengzi ore concentration area, Liaoning Province

LI De-dong¹, WANG Yu-wang¹, QIU Jin-zhu², WANG Wei², LI Sheng-hui², ZHOU Guo-chao¹ and ZHANG Zhi-chao¹

(1. Beijing Institute of Geology for Mineral Resources Co., Ltd., Beijing 100012, China; 2. No. 103 Geological Party, Liaoning Non-ferrous Geological Co., Ltd., Dandong 118008, China)

Abstract: For the purpose of clarifying the ore-forming fluid and the origin of the lead-zinc-silver-gold deposit, the authors used galena, sphalerite and pyrite for microscopic identification, electron microprobe analysis and ICP-MS analysis. The results show that their consolidation sequence is pyrite, followed by sphalerite (altered pyrite by sphalerite) and galena (altered sphalerite and pyrite by galena). From the spatial distribution of sulfides composition, the authors detected that the migrated pathway of ore-forming fluid was from Diannan-Zhenzigou to Erdaogou-Xiquegou and Dadi-Baiyun, respectively. The formation temperature of sulfides dominated by galena is about 322 ~ 327℃ according to the consolidation temperature of galena (327℃) and the uniform temperature of quartz fluid inclusions (322℃). Meanwhile, the sulfide formation temperature of sulfides dominated by sphalerite is about 360 ~ 400℃ with reference to the uniform temperature of quartz fluid inclusion (300 ~ 360℃), the temperature of

收稿日期: 2020-07-09; 接受日期: 2020-10-08; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0603804); 中国地质调查局项目(12120115034001, DD2016005201)

作者简介: 李德东(1975-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为岩浆作用与成矿及找矿预测, E-mail: lidedong2005@126.com。

chalcopyrite dissolved from sphalerite ($>350^{\circ}\text{C}$), the temperature of galena-sphalerite formation ($344 \sim 464^{\circ}\text{C}$) using the Cd partition coefficient thermometer in galena-sphalerite and the experimental brittle deformation temperature (about 400°C) of pyrite, but the ore-forming temperature of Ag(Pb-Zn) ore deposits was limited to $390 \sim 400^{\circ}\text{C}$. Since natural gold mainly occurs in pyrite micro-fractures, the brittle deformation temperature of pyrite (about 400°C) and the temperature of quartz fluid inclusions ($230 \sim 370^{\circ}\text{C}$) constrain the metallogenic temperature of gold to about $370 \sim 400^{\circ}\text{C}$. The higher metallogenic temperature of Ag(Pb-Zn) and gold deposits may be attributed to the deeper location of the samples collected. At last, the relative relationship between the ore-forming fluid and the Mesozoic (especially the Indosinian period) magmatic rocks was judged by the comparative analysis of trace elements. According to the characteristics of the Indosinian magmatic mixing, it is considered that the magmatic mixing might have contributed to the mineralization in this area.

Key words: ore-forming fluids; deposit genesis; galena; sphalerite; pyrite; Qingchengzi

Fund support: National Key R&D Program of China (2018YFC0603804); China Geological Survey Project (12120115034001; DD2016005201)

青城子矿集区位于辽东裂谷内,是中国重要的铅锌-银-金矿集区之一。前人对该矿集区典型矿床进行了大量研究,取得了一些重要成果,但对成矿流体来源和成矿温度还存在着一些争议。如前人研究榛子沟铅锌矿床认为成矿流体既有岩浆流体又有大气降水(马玉波等, 2012),还有变质水的参与(Li *et al.*, 2019),或者是岩浆水、大气降水和沉积变质流体的混合(宋运红等, 2017),高家堡子银矿床和小佟家堡子金矿床成矿流体也被认为是岩浆水、地层水和变质水的混合(代军治等, 2006; 王可勇等, 2008; 赵岩等, 2015; 杨凤超等, 2016),获得这些不确定性结果可能是测试分析的对象(石英)捕获了多来源的流体或者是石英本身就是多阶段形成的。实际上,一些与矿石矿物共生的石英也可能会晚于矿石矿物形成(Pan *et al.*, 2019),如江西银山铅锌矿床中闪锌矿出溶黄铜矿的温度可达 400°C (李义尧, 1988),而利用与闪锌矿伴生的石英脉中流体包裹体获得均一温度为 $192 \sim 308^{\circ}\text{C}$ (王国光等, 2011),明显要低于前者。因此,利用石英中的流体包裹体获得的流体成分可能是矿石矿物结晶沉淀后流体的成分,并不完全代表成矿流体的主要成分,同理利用石英流体包裹体获得的均一温度也不能完全代表矿石矿物结晶沉淀时的温度。成矿物质来源方面,有学者通过铅锌矿赋矿围岩(碳酸盐岩)进行 C-O-S-Pb 同位素和 LA-ICP-MS 分析测试获得成矿流体是三叠纪岩浆活动相关的热液流体(Duan *et al.*, 2017),暗示着利用与成矿密切相关的地质体微量元素可以追踪成矿流体来源。青城子铅锌-银-金矿床矿石类型较多,但矿石矿物组合相对较简单,主要有黄铁矿、

方铅矿、闪锌矿,少量毒砂、黄铜矿、银黝铜矿、深红银矿、金银矿等,直接对主要矿石矿物进行成分分析可以揭示成矿流体中硫化物结晶时的物理化学条件,它们的微量元素可以指示流体来源信息,进而可以对成矿流体进行约束。本文通过青城子矿集区主要典型铅矿床、铅锌矿床、银铅锌矿床和金矿床的主要矿石硫化物(方铅矿、闪锌矿和黄铁矿)分别进行了显微镜下鉴定、电子探针分析和 ICP-MS 微量元素分析,以期推断成矿流体来源和成矿物理化学条件,并对矿床成因进行探讨。

1 区域地质背景

青城子矿集区大地构造位置位于华北克拉通东北缘,郯庐断裂东部(图 1a),二级和三级构造单元分别属于潘桂棠等(2009)划分的胶辽陆块和胶辽裂谷,是在太古宙结晶基底之上发展起来的元古宙构造单元。太古宇鞍山群变质岩构成裂谷基底,其上不整合覆盖着辽河群地层。辽河群地层自下而上划分为浪子山组、里尔峪组、高家峪组、大石桥组和盖县组。铅锌矿主要赋存于大石桥组碳酸盐岩建造中,而金银矿主要赋存于大石桥组大理岩和上部盖县组片岩过渡部位。

青城子地区的构造主要是由裂谷作用形成的褶皱和断裂复合构造(陈荣度, 1990)。褶皱构造被认为是推覆作用形成的(杨振升等, 1989),主要形成一系列背、向斜。从北向南主要有白云山背斜、新岭背斜、头道沟向斜、榛子沟背斜、大岭向斜和朱家堡子背斜(图 1b),并且褶皱的核部往往产出岩浆核杂

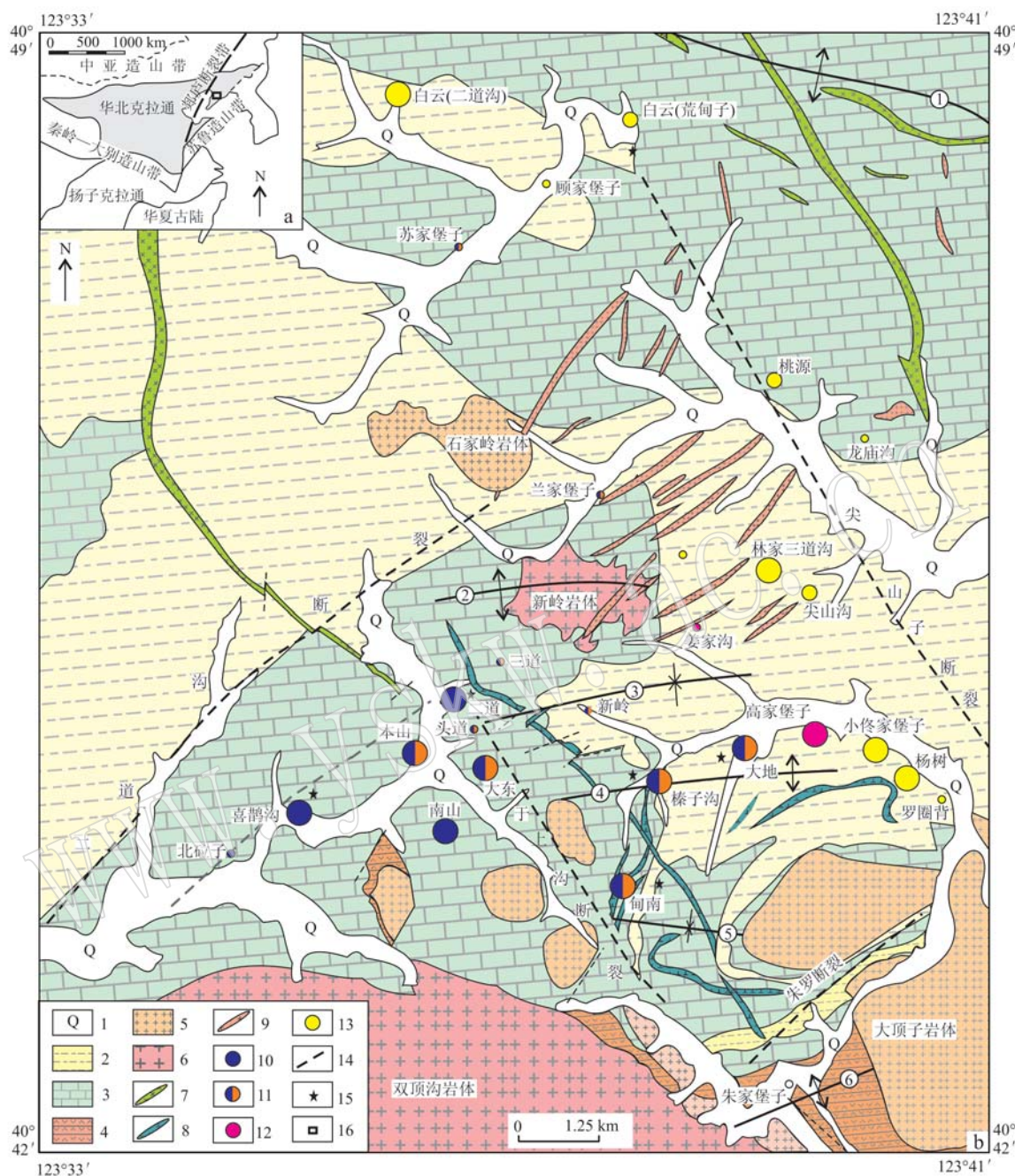


图 1 青城子铅锌-银-金矿床区域地质图[据李德东等(2019)修改]

Fig. 1 Regional geological map of the Qingchengzi lead-zinc-silver-gold ore district(modified after Li Dedong et al., 2019)

- 1—第四系沉积物；2—辽河群盖县组片岩；3—辽河群大石桥组大理岩；4—辽河群高家峪群变粒岩；5—辽吉花岗岩；6—印支期花岗岩；7—辉长岩；8—闪长岩；9—花岗斑岩；10—铅(锌)矿；11—(银)铅锌矿；12—银矿；13—金矿；14—断层；15—采样位置；16—矿集区范围；①—白云山背斜；②—新岭背斜；③—头道沟向斜；④—榛子沟背斜；⑤—大岭向斜；⑥—朱家堡子背斜
- 1—Quaternary sediments；2—schistosity of Gaixian Formation in Liaohe Group；3—marble of Dashiqiao Formation in Liaohe Group；4—granulite of Gaojiayu Formation in Liaohe Group；5—Proterozoic granite；6—Indosinian granite；7—gabbro；8—diorite；9—granite porphyry；10—lead(zinc) deposit；11—silver-lead-zinc deposit；12—silver deposit；13—gold deposit；14—fault；15—sampling location；16—range of the ore concentrate area；①—Baiyunshan anticline；②—Xinling anticline；③—Toudaogou syncline；④—Zhenzigou anticline；⑤—Daling syncline；⑥—Zhujiapuzi anticline

岩(刘俊来等, 2002), 这些核部往往也是重要成矿集中区(吕古贤等, 2016)。此外, 断裂也较为发育。规模较大的北西向断裂有于上沟断裂、尖山子断裂,

北东向断裂有二道沟断裂、朱(家堡子)-罗(圈背)断裂。青城子地区的矿床明显受到褶皱与断裂复合控制, 如榛子沟背斜向西可能延至东窝堡一带(江克

一等, 1990), 它与二道沟断裂、于上沟断裂的复合部位分布着北砬子铅矿、喜鹊沟铅矿、南山铅矿、大东铅锌矿、榛子沟铅锌矿床、大地银铅锌矿、高家堡子银矿等一系列矿床; 背斜与尖山子断裂明显控制着小佟家堡子金矿、杨树金矿、罗圈背金矿等矿床, 并且沿尖山子断裂分布有一系列金矿床, 均为两者的复合控制(图 1b)。

矿集区出露的岩浆岩可分为两个世代, 即元古宙和中生代。元古宙岩体主要为片麻状斜长花岗岩, 其形成时间为 2176 ± 15 Ma(宋剑飞, 2018), 属于古元古代, 主要有大顶子岩体和石家岭岩体。中生代主要为印支期和燕山期: 印支期岩体主要有双顶沟岩体(224.2 ~ 220.0 Ma, 段晓侠等, 2012; 解洪晶等, 2018) 和新岭岩体(225.3 Ma, Yu *et al.*, 2009), 还有大量分布的一些岩脉, 如花岗斑岩脉(218.90 ~ 218.56 Ma, 周国超等, 2017; 解洪晶, 2018)、煌斑岩脉(227.7 ~ 226.1 Ma, 张朋等, 2016a)、石英斑岩脉(218.5 Ma, 周国超等, 2017) 等, 尽管这些岩脉是同期的, 但它们具有不同的侵位先后顺序(李德东等, 2016), 并且双顶沟岩体含有大量的暗色微粒包体暗示着发生过岩浆混合作用(解洪晶等, 2018); 燕山期岩体主要有姚家沟岩体(184.5 ~ 167.5 Ma, Yu *et al.*, 2009)、洼岭岩体(162.4 Ma, 杨凤超等, 2015) 和少量的脉岩, 如闪长玢岩脉(164.4 Ma, 周国超等, 2017), 矿区内的燕山期岩脉主要是大规模成矿后期侵入形成。根据铅锌矿床和金银矿床的成矿时代主要集中于印支期[如榛子沟铅锌矿 221 Ma(Yu *et al.*, 2009), 小佟家堡子金矿和高家堡子银矿床分别为 239.46 Ma 和 240.35 Ma(薛春纪等, 2003), 白云金矿 225.3 Ma(张朋等, 2016b) 等], 又因成矿流体的主要来源为岩浆水(Duan *et al.*, 2017; 郝立波等, 2017), 所以印支期岩浆岩与成矿作用密切相关, 因此可以把铅锌、金、银矿床看作一个成矿系统(王玉往等, 2017)。

青城子矿集区的矿床分布具有明显的分带特征, 从西向东有以铅矿为主的矿床, 如北砬子、喜鹊沟、南山和二道, 中部以铅锌为主的矿床, 如本山、大东、甸南、榛子沟、新岭、三道以及兰家堡子矿床, 向东过渡到银铅锌矿床, 如大地银铅锌矿床, 北部的苏家堡子银铅锌矿床, 再向东为银矿床, 如高家堡子银矿、姜家沟银矿, 最东边为金矿床, 如小佟家堡子、杨树、罗圈背、尖山沟、林家三道沟、桃源、顾家堡子和白云等(图 1b)。

2 矿体和矿石特征

2.1 铅矿床

青城子地区以方铅矿为主要矿石矿物的矿床主要有北砬子、喜鹊沟、二道和南山矿床, 矿体均赋存在辽河群大石桥组三段厚层大理岩地层断裂内, 主要以脉状、侧羽毛状产出。矿石矿物主要由方铅矿和黄铁矿组成, 含少量黄铜矿, 方铅矿与黄铜矿多呈交代黄铁矿形式出现, 几乎不含闪锌矿(图 2a、2b)。

2.2 铅锌矿床

铅锌矿床典型代表为甸南和榛子沟矿床, 矿体主要以层状、似层状、少量脉状产于大石桥组底部与浪子山组界面附近, 常见尖灭再现(图 2c、2d)。从榛子沟矿床不同深度坑道矿体产出特征来看, 所谓层状矿体均不是独立存在的, 矿体与断裂或岩脉相连, 暗示着断裂或岩脉可作为成矿流体的通道。从矿体的野外产出特征来看, 尽管局部矿体平行大理岩层理, 但这些矿体顺层延伸不远。矿石矿物主要有黄铁矿、方铅矿和闪锌矿, 少量毒砂。闪锌矿多为深红色(富铁), 含量明显高于方铅矿, 闪锌矿交代黄铁矿, 方铅矿交代闪锌矿和黄铁矿, 在榛子沟 230 m 标高可见方铅矿与闪锌矿共结结构现象, 并且闪锌矿出溶大量黄铜矿。

2.3 银铅锌矿床

银铅锌矿床以大地矿床为典型代表, 矿体多以似层状、透镜状或扁豆状产出(图 2e), 矿化类型主要为含银石英网脉型、含金硅化大理岩型、含银铅锌碎裂大理岩型, 多赋存在大石桥组三段与盖县组接触部位并靠近大理岩层中。矿石矿物以大量不等粒黄铁矿为主, 浅绿色闪锌矿交代黄铁矿, 少量方铅矿和银黝铜矿物, 方铅矿交代闪锌矿和黄铁矿, 并且闪锌矿出溶黄铜矿。

2.4 金矿床

金矿床以白云金矿床为典型代表。矿体赋存在盖县组片岩与大石桥组大理岩的接触面并靠近片岩地层中, 主要矿化类型有硅钾蚀变岩型和石英脉型。硅钾蚀变岩型矿体呈似层状、脉状、扁豆状出现, 具分支复合、尖灭再现特点。石英脉型矿体多沿层间断裂面贯入, 并可见贯入硅钾蚀变岩型矿体中的现象(图 2f)。矿石矿物以黄铁矿为主要矿物, 少量黄铜矿、自然金, 偶见方铅矿和闪锌矿。

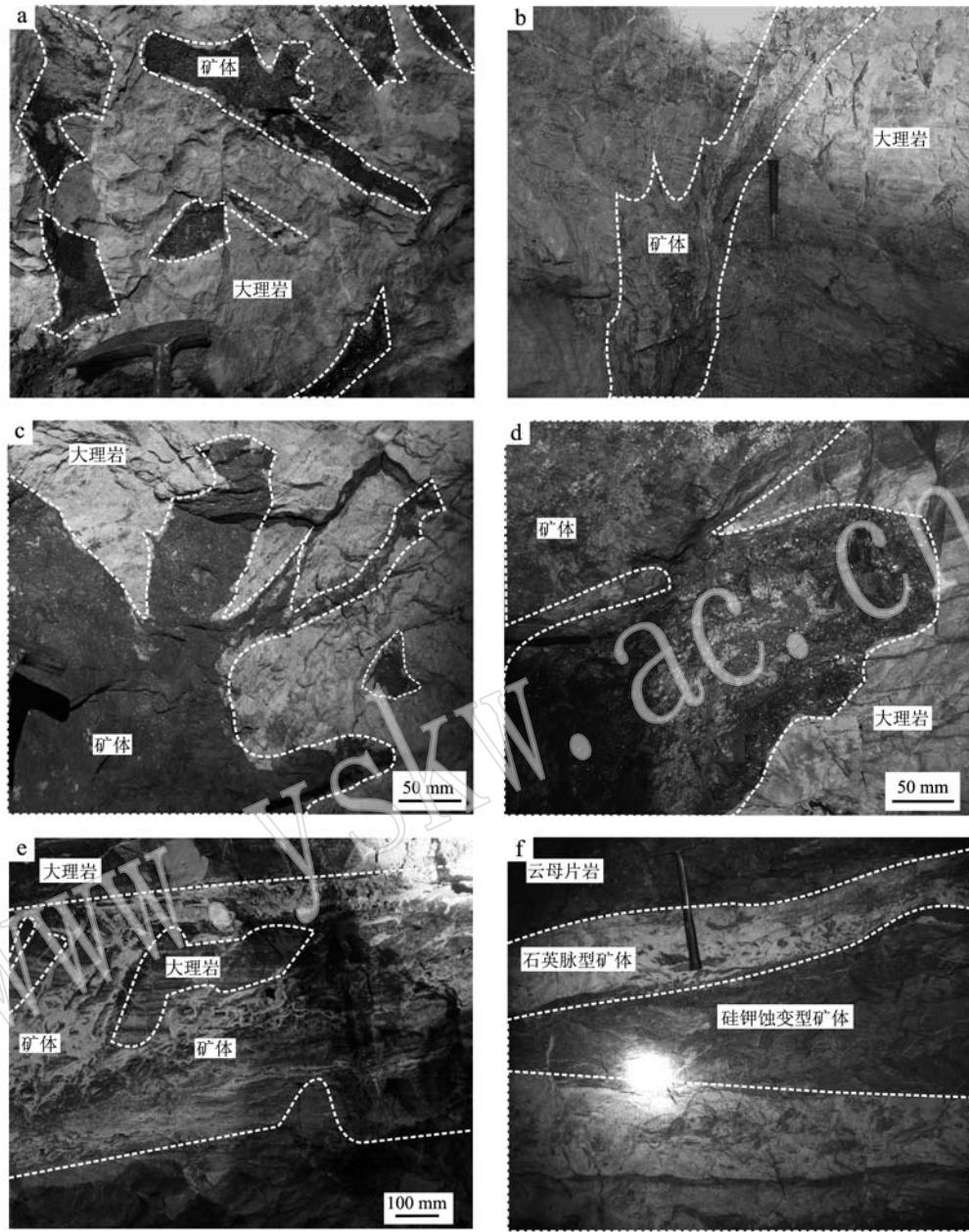


图 2 青城子铅锌-银-金矿床矿体产出野外特征

Fig. 2 Field characteristics of the lead-zinc-silver-gold deposits in Qingchengzi

- a—喜鹊沟矿床 80 m 标高矿体；b—二道矿床 190 m 标高矿体；c—甸南矿床 -40 m 标高矿体；d—榛子沟矿床 230 m 标高矿体；
e—大地矿床 -70 m 标高矿体；f—白云矿床 30 m 标高矿体
- a—the 80 m altitude orebody in the Xiquegou deposit；b—the 190 m altitude orebody in the Erdao deposit；c—the -40 m altitude orebody in the Diannan deposit；d—the 230 m altitude orebody in the Zhenzigou deposit；e—the -70 m altitude orebody in the Dadi deposit；f—the 30 m altitude orebody in the Baiyun deposit

3 样品采集及测试方法

样品的采集选择比较典型的大中型矿床，如喜鹊沟、二道、榛子沟和甸南铅锌矿床、大地银铅锌矿

床和白云金矿床。对这些矿床进行不同深度坑道进行详细编录，系统采集主成矿阶段矿石样品。主要采样标高(海拔高度)：二道铅矿 190 m、喜鹊沟铅矿 80 m、榛子沟铅锌矿 230 m、170 m、140 m 和 20 m、甸南铅锌矿 -40 m、大地银铅锌矿 -70 m、白云金矿 30

m(详见表1)。样品经河北廊坊市宏信地质勘查技术服务有限公司进行探针光薄片的加工处理以及挑选单矿物方铅矿和闪锌矿颗粒工作。

3.1 单矿物电子探针分析

对加工好的薄片先在光学显微镜下进行矿相学观察,挑选出表面平整的方铅矿和闪锌矿进行圈定。对挑选出的薄片进行喷碳处理,再利用电子探针进行背散射观察与元素定量分析。分析测试工作在中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室完成,使用仪器型号为JXA-8230。元素定量分析的测试条件为:加速电压20 kV,束流20 nA,束斑大小5 μm ,颗粒较小时可缩小至1 μm ,修正方法ZAF。一般硫化物(黄铁矿、闪锌矿、方铅矿)的主量元素测试峰值积分时间10 s,背景积分时间5 s,银金矿物主量元素测试峰值积分时间为20 s,背景积分时间10 s。标样采用天然矿物或合成金属国家标准,执行标准为GB/T15074-2008《电子探针定量分析方法通则》,分析精度为0.01%。

3.2 单矿物 ICP-MS 分析

首先对采集的矿石样品进行无污染碎样,先用重选去除脉石矿物,再利用介电分离方法分离出硫化物精矿,然后在体式显微镜下手工去除杂质并分别挑选出方铅矿和闪锌矿单矿物颗粒。分析测试工作在核工业北京矿产地质研究院分析测试中心完成。微量元素分析采用酸溶法制备样品并在HR-ICPMS(Element 1)电感耦合等离子体质谱仪测试,分析精度为:当元素含量 $>10 \times 10^{-6}$ 时精度优于5%,当元素含量 $<10 \times 10^{-6}$ 时,精度优于10%。

4 测试结果

本次电子探针测试主要针对对矿石矿物方铅矿、闪锌矿和黄铁矿进行了分析,测试结果见表1。微量元素分析主要对矿石矿物方铅矿和闪锌矿进行了分析,测试结果见表2。

4.1 方铅矿的成分

从方铅矿成分可以看出,Pb含量(81.32%~86.81%,平均85.51%)和S含量(13.10%~13.58%,平均13.27%)明显低于方铅矿理论值(Pb=86.60%,S=13.40%),并且Fe(0~2.25%,平均0.25%)、Ge(0.16%~0.42%,平均0.25%)、Zn(219.00×10^{-6} ~ 4554.00×10^{-6} ,平均 $1981.00 \times$

10^{-6})、Cu(20.60×10^{-6} ~ 433.00×10^{-6} ,平均 140.00×10^{-6})、Sb(112.00×10^{-6} ~ 663.00×10^{-6} ,平均 384.00×10^{-6})、Cd(14.50×10^{-6} ~ 42.70×10^{-6} ,平均 31.00×10^{-6})和Te(0~0.15%,平均0.09%)含量较高。经大量薄片镜下鉴定未发现方铅矿内有闪锌矿微粒包体。较高含量的Zn、Fe、Cu、Ge、Cd可能以同价离子置换Pb,Te置换S的形式存在。

4.2 闪锌矿的成分

从闪锌矿成分可以看出,Zn含量(57.26%~65.88%,平均61.14%)和S含量(31.85%~34.07%,平均33.07%)明显低于闪锌矿理论值(Zn=67.10%,S=32.90%),并且Fe(0.59%~8.65%,平均4.76%)、Pb(2815.00×10^{-6} ~ 38143.00×10^{-6} ,平均 16476.00×10^{-6})、Cd(2812.00×10^{-6} ~ 4711.00×10^{-6} ,平均 3816.00×10^{-6})、Cu(622.00×10^{-6} ~ 7936.00×10^{-6} ,平均 3129.00×10^{-6})和Sb(10.20×10^{-6} ~ 503.00×10^{-6} ,平均 98.60×10^{-6})含量较高,并且含有少量Te(0~0.06%,平均0.04%)。Fe与Zn的离子半径相近,两者可发生置换作用,Pb和Cu含量较高与显微镜下发现闪锌矿中有方铅矿贯入以及闪锌矿大量出溶黄铜矿相吻合,而Te可能以同价类质同像置换S。另外,还检测出含Au的闪锌矿,并且这些闪锌矿中Fe和/或As、Co、Ni的含量较高,因此可能是闪锌矿含有黄铁矿或毒砂残留微粒(富集Au \pm Ag)的结果。

4.3 黄铁矿的成分

从黄铁矿成分可以看出,Fe含量(45.61%~46.76%,平均46.30%)和S含量(52.62%~53.46%,平均53.21%)略低于黄铁矿理论值(Fe=46.55%,S=53.45%),As、Co、Ni、Cu和Zn含量较高。Cu²⁺、Zn²⁺、Co²⁺和Ni²⁺这些元素的离子半径与Fe²⁺离子半径相近,可能以类质同像形式置换Fe,而As则以变价元素置换Fe离子形成含砷黄铁矿,同时检测出Au的含量,说明这些黄铁矿是载金矿物,有的可见微裂隙中自然金,大多以不可见金形式存在。

5 讨论

5.1 矿物成分之间的相关性

在方铅矿各元素相关系数(表3)中,Pb与Zn具有较高负相关性($R^2 = -0.91$),镜下并未发现方铅

$w_B/\%$

表1 青城子铅锌-银-金矿床主要矿石探针分析测试结果

Table 1 Test results of electron microprobe analysis of the lead-zinc-silver-gold deposits in Qingchengzi

位置(标高)	矿物	样品测点	As	Ge	S	Sb	Zn	Fe	Cu	Co	Pb	Ag	Au	Ni	Te	Total	分子式
二道 190 m 矿石	方铅矿	Q6908-5-1	0.00	0.22	13.33	0.00	0.00	0.08	0.05	0.00	86.38	0.00	0.00	0.00	0.15	100.21	(Pb, Ge, Fe, Cu)[S, Te]
		Q6908-5-3	0.00	0.21	13.12	0.00	0.07	0.40	0.00	0.00	85.78	0.00	0.00	0.00	0.11	99.74	(Pb, Fe, Ge, Zn, Ni)[S, Te]
		Q6908-5-5	0.00	0.27	13.30	0.00	0.00	0.13	0.01	0.00	86.01	0.00	0.00	0.00	0.09	99.80	(Pb, Ge, Fe, Cu)[S, Te]
		Q6908-5-6	0.00	0.23	13.10	0.00	0.00	0.12	0.02	0.01	86.39	0.00	0.00	0.00	0.10	100.00	(Pb, Ge, Fe, Ni, Cu, Co)[S, Te]
		Q6908-5-7	0.00	0.24	13.16	0.03	0.02	0.21	0.00	0.00	85.28	0.00	0.00	0.00	0.12	99.08	(Pb, Fe, Ge, Ni, Cu)[S, Te, Sb]
		Q6908-5-2	0.01	0.00	53.45	0.00	0.00	0.00	46.21	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00	0.05	99.86	(Fe, Co, Pb)[S, Te, As] ₂
		Q6908-5-4	0.03	0.00	53.25	0.03	0.00	0.00	45.61	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.03	99.07	(Fe, Co, Ni)[S, As, Sb, Te] ₂
榛子 沟 230 m 铅锌 矿石	方铅矿	Q6902-1-2	0.00	0.18	13.25	0.11	0.00	0.05	0.02	0.00	86.15	0.00	0.00	0.02	0.05	99.83	(Pb, Ge, Fe, Ni)[S, Sb, Te]
		Q6902-1-5	0.00	0.20	13.58	0.00	4.89	0.28	0.03	0.02	81.32	0.00	0.00	0.00	0.04	100.42	(Pb, Zn, Fe, Ge, Cu)[S, Te]
		Q6902-1-6	0.00	0.23	13.18	0.32	0.00	0.00	0.00	0.01	85.84	0.23	0.00	0.00	0.00	99.80	(Pb, Ge, Ag, Co, Cu)[S, Sb]
		Q6902-1-1	0.00	0.00	33.37	0.02	58.26	8.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	99.99	(Zn, Fe)[S, Te, Sb]
喜鹊 沟 80 m 矿石	方铅矿	Q6902-1-3	0.00	0.00	33.24	0.00	57.86	7.24	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	99.31	(Zn, Fe, Co, Ni)[S, Te]
		Q6902-1-4	0.00	0.00	32.82	0.00	57.44	8.65	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.02	0.04	99.02	(Zn, Fe, Co, Ni, Au)[S, Te]
		Q6903-2-1	0.00	0.40	13.13	0.02	0.00	0.03	0.05	0.06	86.37	0.00	0.00	0.00	0.03	100.18	(Pb, Ge, Co, Cu, Fe, Ni)[S, Te, Sb]
		Q6903-2-2	0.00	0.16	13.12	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	85.92	0.00	0.00	0.00	0.14	99.47	(Pb, Ge, Fe, Cu, Ni)[S, Te]
甸南 -40 m 矿石	黄铁矿	Q6903-2-5	0.00	0.42	13.31	0.00	0.00	0.04	0.00	0.02	85.54	0.00	0.00	0.00	0.11	99.47	(Pb, Ge, Fe, Ni, Co)[S, Te]
		Q6903-2-3	0.07	0.00	52.83	0.00	0.00	46.24	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.01	0.04	99.28	(Fe, Co, Ni, Pb)[S, As, Te] ₂
		Q6903-2-4	0.05	0.00	53.24	0.01	0.04	46.76	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	100.21	(Fe, Co, Zn)[S, As, Te, Sb] ₂
		Q6907-1-2	0.00	0.21	13.17	0.02	0.03	0.03	0.00	0.00	86.46	0.00	0.00	0.00	0.13	100.08	(Pb, Ge, Fe, Zn)[S, Te, Sb]
甸南 -40 m 矿石	方铅矿	Q6907-1-5	0.00	0.24	13.38	0.03	0.64	0.11	0.00	0.00	85.85	0.00	0.00	0.00	0.01	100.30	(Pb, Zn, Ge, Fe, Ni)[S, Te, Sb]
		Q6907-1-7	0.00	0.23	13.38	0.02	0.18	2.25	0.00	0.00	84.30	0.00	0.00	0.00	0.05	100.49	(Pb, Fe, Ge, Zn, Ni)[S, Te]
		Q6907-1-3	0.00	0.00	33.38	0.00	57.96	7.87	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	99.30	(Zn, Fe, Cu)[S, Te]
		Q6907-1-4	0.00	0.00	34.07	0.03	57.26	7.84	0.59	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	99.85	(Zn, Fe, Cu, Pb)[S, Te, Sb]
大地 -70 m 矿石	黄铁矿	Q6907-1-1	0.02	0.00	52.62	0.00	0.03	46.21	0.45	0.06	0.29	0.01	0.00	0.00	0.05	99.73	(Fe, Cu, Pb, Co, Ag)[S, Te, As] ₂
		Q6907-1-6	0.00	0.00	53.46	0.00	0.08	46.69	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	100.32	(Fe, Zn, Co, Ni)[S, Te] ₂
		Q6919-12-3	0.00	0.36	13.48	0.02	2.19	0.06	0.00	0.00	83.84	0.00	0.00	0.00	0.03	100.07	(Pb, Zn, Ge, Fe, Ni)[S, Te, Sb]
		Q6919-12-5	0.00	0.17	13.27	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	86.81	0.00	0.00	0.00	0.03	100.54	(Pb, Ge, Fe, Ni)[S, Te]
白云 30 m 矿石	方铅矿	Q6919-12-1	0.15	0.00	32.44	0.11	65.27	0.73	0.22	0.00	0.83	0.18	0.00	0.00	0.00	99.92	(Zn, Fe, Pb, Cu, Ag)[S, Sb, As]
		Q6919-12-2	0.00	0.00	33.86	0.13	64.61	0.59	0.05	0.01	0.08	0.01	0.00	0.00	0.01	99.36	(Zn, Fe, Cu, Ni, Co, Pb, Ag)[S, Sb, Te]
		Q6919-12-4	1.12	0.00	31.85	0.06	65.75	1.00	0.09	0.00	0.12	0.00	0.00	0.02	0.03	100.05	(Zn, Fe, Cu, Pb, Ni)[S, As, Sb, Te]
		Q6919-12-6	0.00	0.00	32.60	0.00	65.88	0.61	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	99.23	(Zn, Fe, Cu, Co, Ni)[S, Te]
白云 30 m 矿石	黄铁矿	B6324-3-1	0.01	0.00	53.06	0.00	0.02	46.24	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	99.46	(Fe, Co, Ni, Zn, Au)[S, As] ₂
		B6324-3-3	0.06	0.00	53.39	0.02	0.01	46.43	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.02	(Fe, Co, Zn)[S, As, Sb] ₂
		B6324-3-4	0.06	0.00	53.46	0.00	0.00	46.19	0.02	0.09	0.00	0.01	0.00	0.08	0.59	100.50	(Fe, Ni, Co, Cu, Au, Ag)[S, As] ₂
		B6324-3-5	0.06	0.00	53.33	0.00	0.03	46.46	0.02	0.13	0.00	0.01	0.00	0.00	0.08	100.12	(Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Ag)[S, As] ₂

续表 2
Continued Table 2

矿物 位置 标高	方铅矿										闪锌矿														
	喜鹊沟		二道		甸南		榛子沟		大地		榛子沟		大地		榛子沟		大地								
	80 m	190 m	190 m	40 m	230 m	170 m	140 m	20 m	230 m	170 m	140 m	20 m	230 m	170 m	140 m	20 m	230 m	170 m	140 m	20 m					
样号	Q6903-2	Q6908-5	Q6907-1	Q6902-1	Q6902-7	Q6922-1	Q6922-9	Q6922-12	Q6X21-4	Q6X24-6	Q6919-10	Q6902-7	Q6922-1	Q6922-9	Q6922-12	Q6X21-4	Q6X24-6	Q6919-10	Q6922-1	Q6922-9	Q6922-12	Q6X21-4	Q6X24-6	Q6919-10	
Nd	0.02	0.02	0.07	0.07	0.08	0.04	0.11	0.02	0.02	0.02	0.08	2.33	0.06	0.23	0.21	0.26	0.08	0.78	0.06	0.23	0.08	0.26	0.08	0.78	
Sm	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.05	0.02	0.01	0.01	0.02	0.53	0.03	0.08	0.10	0.07	0.04	0.20	0.03	0.08	0.03	0.07	0.04	0.20	
Eu	-	-	0.01	0.00	-	-	0.00	0.00	-	-	-	0.08	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.04	
Gd	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	-	0.01	0.01	0.33	0.02	0.06	0.08	0.03	0.02	0.12	0.02	0.06	0.08	0.03	0.02	0.12	
Tb	-	-	-	0.00	-	-	0.00	0.00	0.00	-	-	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	
Dy	0.00	-	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10	0.02	0.04	0.08	0.02	0.03	0.07	0.02	0.04	0.08	0.02	0.03	0.07	
Ho	-	-	-	0.00	-	0.00	-	-	-	-	-	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	
Er	-	-	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.03	
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	-	0.00	0.01	-	0.00	0.01	-	0.00	0.01	-	0.00	0.01	
Yb	-	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.05	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.05	0.01	0.02	0.03	
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	-	0.00	0.01	-	0.00	0.01	-	0.00	0.01	-	0.00	0.01	
W	0.08	0.07	0.04	0.27	0.05	0.05	0.09	0.03	0.02	0.47	0.07	0.66	0.20	0.05	0.14	0.05	0.79	0.42	0.20	0.05	0.14	0.05	0.79	0.42	
Tl	0.92	0.78	1.15	1.46	1.02	1.00	0.92	1.06	0.90	1.03	0.89	0.22	0.05	0.13	0.16	0.17	0.07	0.14	0.05	0.13	0.16	0.17	0.07	0.14	
Pb	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	38 143.00	2 815.00	8 421.00	28 352.00	24 722.00	3 833.00	9 048.00	2 815.00	8 421.00	28 352.00	24 722.00	3 833.00	9 048.00	
Bi	0.96	2.38	0.60	0.82	0.44	206.00	7.61	0.82	13.20	2.29	2.32	0.12	0.80	0.24	0.31	0.26	0.28	0.57	0.80	0.24	0.31	0.26	0.28	0.57	
Th	0.02	0.05	0.02	0.06	0.04	0.03	0.13	0.03	0.03	0.05	0.03	0.54	0.03	0.15	0.07	0.06	0.06	0.17	0.03	0.15	0.07	0.06	0.06	0.17	
U	0.05	0.29	0.24	0.32	0.21	0.04	0.05	0.01	0.03	0.39	0.02	2.74	0.02	0.05	0.05	0.03	0.28	0.12	0.02	0.05	0.05	0.03	0.28	0.12	
Nb	-	0.01	-	0.01	-	-	0.02	0.01	-	-	-	0.01	0.10	0.04	0.02	-	0.03	0.08	0.10	0.04	0.02	-	0.03	0.08	
Ta	-	-	-	0.00	-	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-	-	-	
Zr	0.29	0.21	0.19	0.18	0.22	0.15	0.18	0.16	0.19	0.23	0.22	0.40	0.37	0.24	0.31	0.22	0.31	0.96	0.37	0.24	0.31	0.22	0.31	0.96	
Hf	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04

注：表中“-”表示低于检测值；方铅矿 Pb 元素和闪锌矿 Zn 元素为主量元素，本方法没有测试，故用“/”表示。

表3 青城子地区方铅矿各元素相关系数表

Table 3 The correlation coefficient of each element of galena in Qingchengzi

	Pb	S	Fe	Cu	Zn	Ge	Sb	Co	Ni	Ag	Te	Sn
Pb	1.00 000											
S	-0.754 34	1.000 00										
Fe	-0.306 43	0.225 66	1.000 00									
Cu	0.030 69	-0.105 16	-0.230 15	1.000 00								
Zn	-0.912 73	0.765 87	0.003 17	0.090 88	1.000 00							
Ge	-0.043 07	0.128 17	-0.112 27	-0.014 58	-0.014 28	1.000 00						
Sb	0.091 08	-0.174 32	-0.107 56	-0.105 38	-0.141 40	-0.116 05	1.000 00					
Co	-0.056 58	-0.088 69	-0.146 69	0.537 20	0.119 72	0.622 62	-0.145 16	1.000 00				
Ni	-0.474 69	0.214 84	0.538 80	-0.128 98	0.325 32	0.122 95	-0.314 43	0.234 72	1.000 00			
Ag	0.063 99	-0.172 26	-0.122 10	-0.111 36	-0.103 14	-0.076 68	0.943 46	-0.118 71	-0.332 95	1.000 00		
Te	0.262 84	-0.220 75	-0.103 90	0.153 04	-0.211 98	-0.124 36	-0.733 52	-0.098 19	0.007 78	-0.634 53	1.000 00	
Sn	0.335 90	-0.601 80	-0.101 30	0.097 68	-0.254 07	-0.209 25	-0.235 08	0.032 55	-0.093 75	-0.173 12	0.405 08	1.000 00

矿中含有闪锌矿微粒,说明 Zn 可能以同价离子形式置换 Pb。其它元素与 Pb 相关系数较低,但它们之间有较高的相关性,如 Sb-Ag ($R^2 = 0.94$) 和 Zn-S ($R^2 = 0.77$) 具有较高正相关性, Sb-Te ($R^2 = -0.73$) 和 Ag-Te ($R^2 = -0.63$) 具有较高负相关性,说明这些元素可能是辉锑银矿与方铅矿以固溶体形式存在 (Renock and Becker, 2011)。而 Cu、Co、Ni、Ge、Fe 与 Pb 相关系数很低,但它们之间 (Cu-Co、Fe-Ni 和 Ge-Co) 具有相对较高的正相关性 (R^2 分别为 0.54、0.54 和 0.62), 说明这些元素可能是以不可见黄铜矿或黄铁矿微粒包体形式存在。

在闪锌矿各元素相关系数(表4)中,Zn 与 Fe 呈明显负相关 ($R^2 = -0.99$), 说明 Fe 在闪锌矿中呈类质同像置换 Zn。其它元素与 Zn 相关系数较低,但 Pb 与 Ag 呈高度正相关性 ($R^2 = 0.99$), Pb-Sb 和 Ag-Sb 的相关性相似 (R^2 分别为 0.66 和 0.61), 但 Ag

与 Sb 的相关性 ($R^2 = 0.61$) 要低于方铅矿中两者的相关性 ($R^2 = 0.94$), Ag 与 Te 呈较高负相关性 ($R^2 = -0.84$), 说明闪锌矿中可能存在碲(硫)铅银矿固溶体 (Renock and Becker, 2011), 而 Au-Ni 和 Au-As 具有较高的正相关性 (R^2 分别为 0.92 和 0.67), 说明闪锌矿中可能存在不可见含砷镍矿物包体, 并且 Au 除了自然金形式外也赋存在富砷镍矿物包体中。

在黄铁矿各元素相关性分析中(表5), Fe 与 Co、Ni 相关性很差, 而与 Zn 呈弱正相关性 ($R^2 = 0.68$), 说明 Fe 与 Zn 呈类质同像存在。其它元素的相关性比较中等, Au-Ni 呈明显正相关 ($R^2 = 0.99$), Au-Ag 呈弱正相关 ($R^2 = 0.56$), 说明黄铁矿中 Au 除了自然金外还赋存在含镍矿物微粒中, 与闪锌矿中 Au 与 Ni 高度相关性是一致的, 但镜下并未发现这样的矿物, 可能以不可见微粒形式存在。Pb-Cu 也具有明显正相关 ($R^2 = 0.95$), 它们与 Fe 具有负相关

表4 青城子地区铅锌-银矿床闪锌矿各元素相关系数表

Table 4 The correlation coefficient of each element of sphalerite in Qingchengzi

	Zn	Fe	S	Cu	As	Pb	Sb	Te	Co	Ni	Ag	Au
Zn	1.000 00											
Fe	-0.987 95	1.000 00										
S	-0.573 42	0.477 06	1.000 00									
Cu	-0.355 08	0.261 02	0.288 83	1.000 00								
As	0.482 41	-0.423 20	-0.695 51	-0.149 16	1.000 00							
Pb	0.470 35	-0.482 48	-0.378 59	-0.021 65	0.135 32	1.000 00						
Sb	0.632 09	-0.693 03	-0.033 79	-0.157 26	0.217 44	0.655 25	1.000 00					
Te	-0.611 51	0.610 61	0.393 35	0.292 46	-0.357 51	-0.894 25	-0.826 72	1.000 00				
Co	0.207 89	-0.167 90	-0.211 07	-0.395 22	-0.264 18	-0.279 66	-0.339 67	0.272 65	1.000 00			
Ni	0.393 81	-0.326 33	-0.650 76	-0.384 55	0.770 58	-0.151 25	0.041 35	-0.144 79	0.271 96	1.000 00		
Ag	0.404 98	-0.420 79	-0.312 00	-0.009 66	0.001 22	0.990 02	0.607 67	-0.843 65	-0.233 51	-0.254 13	1.000 00	
Au	0.081 01	-0.006 76	-0.598 40	-0.300 10	0.666 53	-0.117 82	-0.105 21	-0.113 40	0.167 24	0.917 84	-0.201 51	1.000 00

表5 青城子地区黄铁矿各元素相关系数表

Table 5 The correlation coefficient of each element of pyrite in Qingchengzi

	Fe	S	As	Cu	Co	Ni	Pb	Sb	Zn	Ag	Au
Fe	1.000 00										
S	0.197 71	1.000 00									
As	0.136 14	0.028 24	1.000 00								
Cu	-0.110 02	-0.701 72	-0.215 59	1.000 00							
Co	-0.068 37	0.208 43	0.403 58	-0.136 96	1.000 00						
Ni	-0.142 38	0.321 55	0.351 71	-0.097 42	0.280 17	1.000 00					
Pb	-0.144 82	-0.681 86	-0.315 22	0.951 39	-0.310 43	-0.205 41	1.000 00				
Sb	-0.285 35	0.247 56	0.151 55	-0.248 12	0.176 85	-0.241 54	-0.313 14	1.000 00			
Zn	0.679 80	0.124 98	-0.341 12	0.072 48	-0.254 98	-0.270 11	-0.021 20	-0.122 44	1.000 00		
Ag	-0.035 64	-0.089 72	0.297 18	0.465 32	0.450 75	0.634 08	0.326 87	-0.439 88	-0.077 52	1.000 00	
Au	-0.133 58	0.285 77	0.293 48	-0.075 83	0.213 11	0.987 71	-0.171 58	-0.250 81	-0.282 13	0.562 39	1.000 00

性,说明黄铁矿中存在着含 Pb 和 Cu 矿物微粒包体,与镜下发现方铅矿和出溶黄铜矿的闪锌矿交代黄铁矿相吻合。

5.2 矿物成分空间变化特征

方铅矿在青城子各铅锌矿床中都是存在的,因此可以利用方铅矿中的元素变化特征来探讨不同矿床矿物成分的变化。

在方铅矿成分比较中,不同矿床其成分略有不同。若把不同样品的分析值投影到平面上,喜鹊沟 Pb 含量(85.54% ~ 86.37%, 平均 85.94%)和二道 Pb 含量(85.28% ~ 86.39%, 平均 85.97%)很相近,高于甸南(83.84% ~ 86.81%, 平均 85.45%)和大地(83.84% ~ 86.81%, 平均 85.33%),而榛子沟 Pb

含量(81.32% ~ 86.15%, 平均 84.44%)最低。在以不同矿床为横坐标的各成分关系图(图3)中,方铅矿中 Zn 含量具有一定空间变化规律,由喜鹊沟→二道→甸南→榛子沟→大地其含量依次增加,即由 $219.00 \times 10^{-6} \rightarrow 514.00 \times 10^{-6} \rightarrow 2\ 058.00 \times 10^{-6} \rightarrow 2\ 064.00 \times 10^{-6}$ (平均值) $\rightarrow 4\ 554.00 \times 10^{-6}$ 。Cu 含量具有以甸南-榛子沟为中心低值分别向二道-喜鹊沟和大地增加的趋势,Sb、Ga 和 Cd 含量具有以榛子沟为中心高值分别向二道→喜鹊沟和向大地降低的趋势,Mo 尽管含量较低但具有从喜鹊沟-二道向榛子沟-甸南和大地降低的趋势(图3)。如果把青城子地区方铅矿看作同一含矿流体一次成矿作用事件形成,那么从方铅矿中各金属元素含量高低可

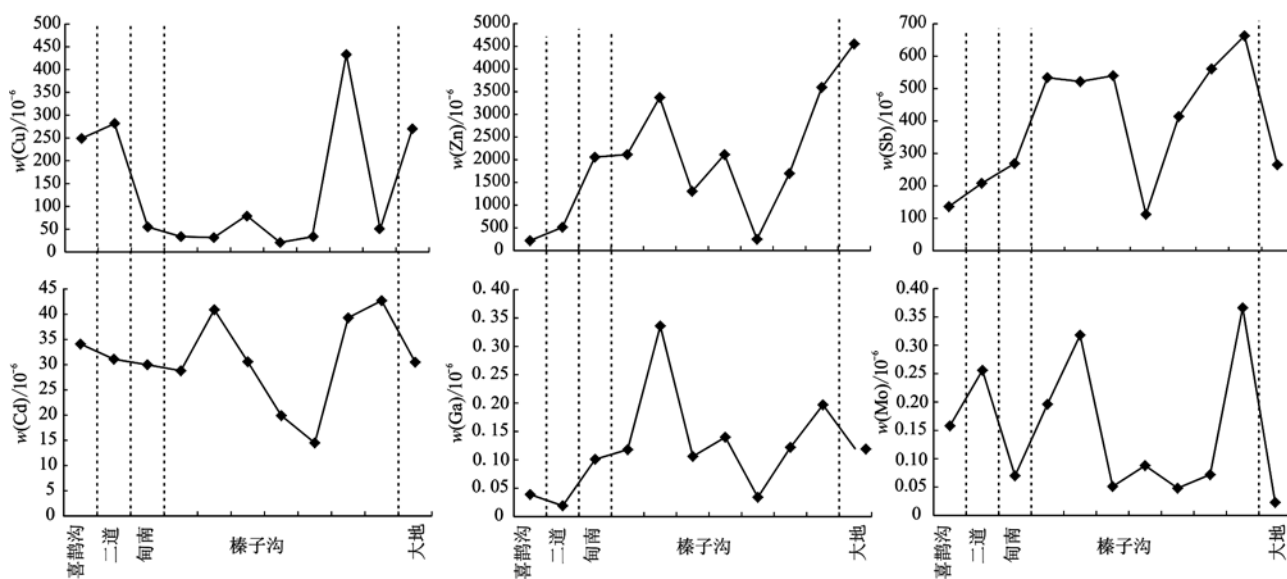


图3 青城子地区方铅矿成分含量变化图

Fig. 3 Changes in the composition of galena in Qingchengzi

可以看出,喜鹊沟、二道矿床的方铅矿相对纯净,而甸南、榛子沟和大地矿床含有较高的 Zn、Sb、Cd、Ga,说明从西向东方铅矿固结时 Zn、Sb、Cd、Ga 元素是增高的。根据方铅矿中 Zn 的含量从西向东逐渐增加,说明方铅矿固结时在甸南-榛子沟-大地一带存在大量 Zn 离子以等价离子形式置换 Pb 离子,而二道-喜鹊沟一带这种置换作用不强烈,因此推测成矿流体中心可能是甸南-榛子沟一带。随着成矿流体从甸南-榛子沟为中心分别向东西两侧迁移,方铅矿携带的 Cu(可能是以离子形式或闪锌矿出溶后的黄铜矿形式)也向两侧迁移,形成方铅矿中 Cu 含量东西两侧高,而甸南-榛子沟(中心)比较低。方铅矿中 Mo 含量主要以二道-喜鹊沟含量高,向甸南-榛子沟-大地

减少,可能受燕山期姚家沟 Mo 矿(曾庆栋等, 2019)成矿流体的影响所致,还需要进一步研究。

在不同矿床不同标高方铅矿成分比较中(图4),从浅部向深部方铅矿中 Zn、Cd、Ga 具有相同的变化特征,即先降低再增加; Cu、Mo、In 具有先降低再增加再降低的波浪式变化特征,浅部和深部具有较高值,而中间标高含量略低;而 Sb 含量较高并且变化规律性不明显。结合以上方铅矿中各元素的相关性分析结果,可以初步推测深部具有大量辉锑银矿和银黝铜矿以及大量的闪锌矿的潜力,而 Mo 可能主要是受姚家沟 Mo 矿的成矿流体影响所致,并且这种影响在浅部和深部(特别是 20 m 标高)最明显。

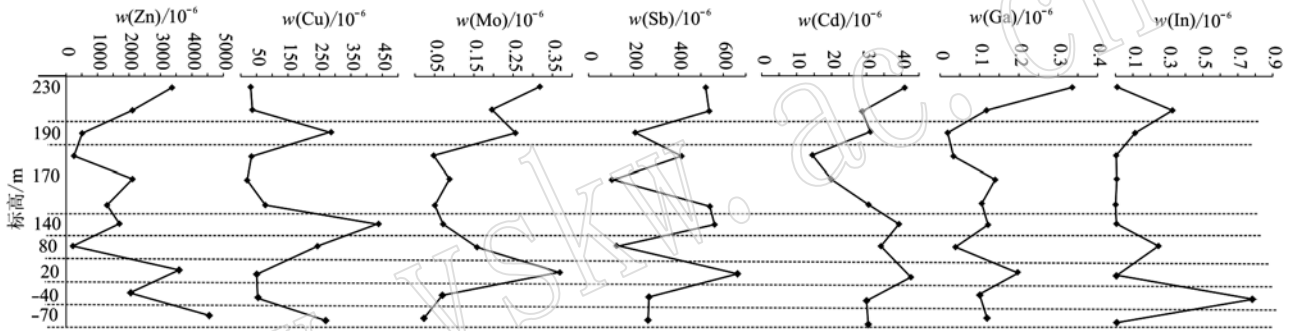


图4 青城子地区矿床不同标高方铅矿成分变化图

Fig. 4 Variation of composition of galena at different altitudes in Qingchengzi

在闪锌矿成分比较中,甸南闪锌矿 Zn 含量(57.26% ~ 57.96%, 平均 57.61%)要低于榛子沟闪锌矿 Zn 含量(57.44% ~ 58.26%, 平均 57.85%),而大地闪锌矿 Zn 含量(64.61% ~ 65.88%, 平均 65.38%)最高, Sb 和 Ag 变化趋势与 Zn 相似,而 S、Fe、Cu 含量具有相反趋势(图5)。闪锌矿中 Fe 含量高低代表了形成温度高低(王静纯等, 2011),因此甸南-榛子沟闪锌矿形成的温度要高于大地矿床闪锌矿形成温度。榛子沟闪锌矿 Pb(平均 $17\,714 \times 10^{-6}$)、Cd(平均 $3\,983 \times 10^{-6}$)、Ga(平均 28.68×10^{-6})含量分别高于大地矿床相应含量($9\,048 \times 10^{-6}$ 、 $2\,812 \times 10^{-6}$ 、 8.16×10^{-6}),而 Cu 含量具有从榛子沟(平均值 $3\,100 \times 10^{-6}$)向大地($3\,304 \times 10^{-6}$)增高的趋势,明显不同的是 Sb 在榛子沟的含量(平均 31.25×10^{-6})明显低于大地(503×10^{-6})。闪锌矿中 Pb 含量较高可能是闪锌矿中存在不可见方铅矿微粒包体,与镜下观察到方铅矿交代闪锌矿的现象相符合, Cd 含量较高说明榛子沟闪锌矿中存在大

量 Cd 以类质同像置换 Zn(王静纯等, 2011),而大地矿床闪锌矿中具有高含量 Sb、Cu 和 Ag 也暗示了大量含锑、铜和银矿物的存在,与矿床中发现辉锑银矿和银黝铜矿(姜瑛等, 1998)是一致的。

在不同深度闪锌矿成分比较中(图6), Pb、Mo、In 浅部含量较高,而 Cu 和 Sb 深部含量较高,而 Cd 和 Ga 变化趋势相同,深部具有较低的含量。说明深部含 Cu、Sb 矿物(如银黝铜矿和辉锑银矿)较多,而浅部方铅矿或辉钼矿含量较多。

在黄铁矿成分比较中(图7),二道矿床黄铁矿 Fe 含量具有最低值,但它含 Sb 最高,说明 Sb 可能置换了部分 Fe,或者 Sb 以不可见辉锑银矿形式存在;甸南矿床黄铁矿 S 含量具有最低值,但 Te 含量最高,说明 Te 与 S 存在置换作用。从其它元素含量变化来看,喜鹊沟黄铁矿含有较高的 As,说明这里的黄铁矿主要是含砷黄铁矿,而甸南黄铁矿具有较高 Zn 含量,说明 Zn 与 Fe 以类质同像发生置换。相比较其它矿床,白云黄铁矿普遍具有较高的 Co、Ni 和 As 含量。

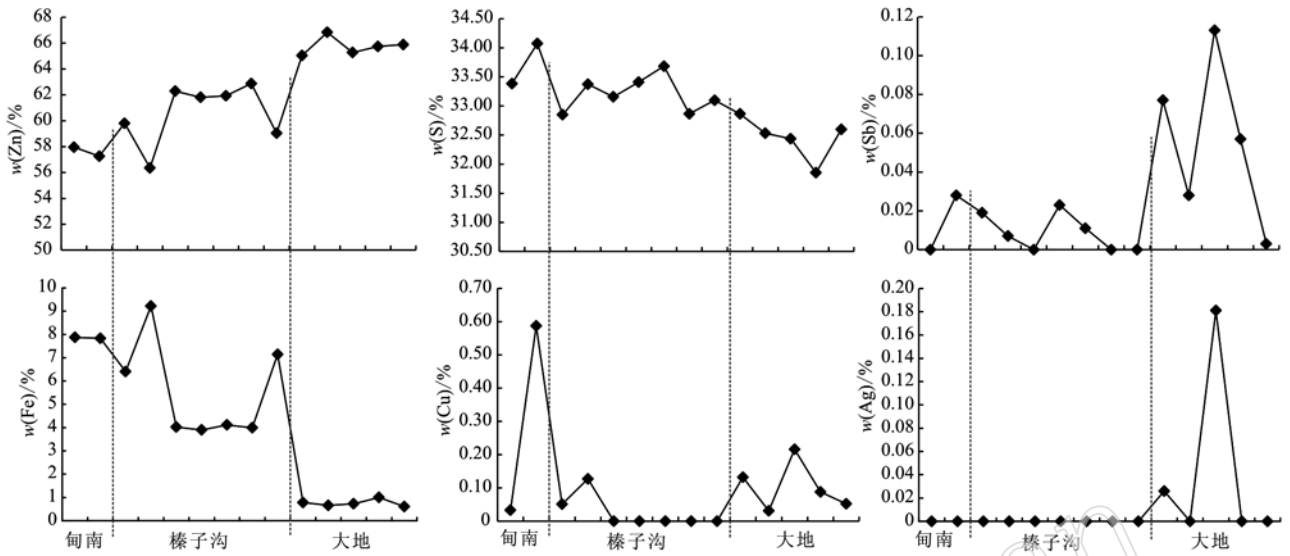


图 5 青城子地区不同矿床闪锌矿成分变化图

Fig. 5 Changes in the composition of sphalerite from different deposits in Qingchengzi

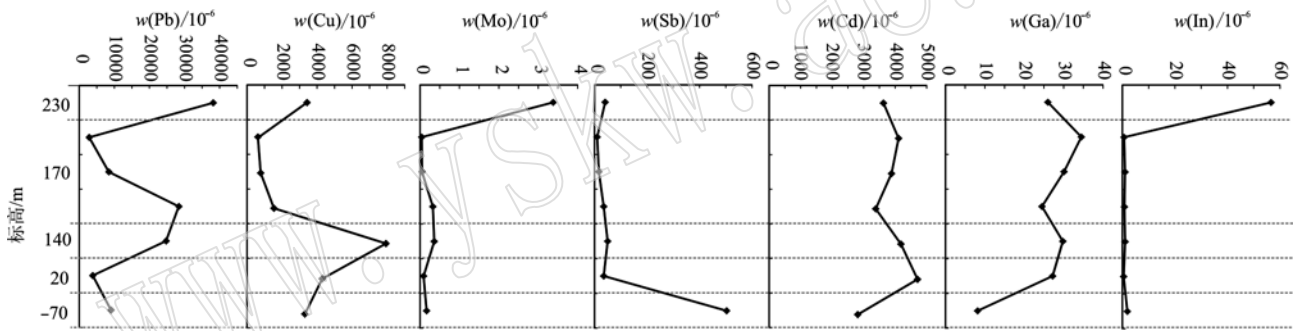


图 6 青城子地区闪锌矿不同标高成分变化图

Fig. 6 Changes in the composition of sphalerite at different altitudes in Qingchengzi

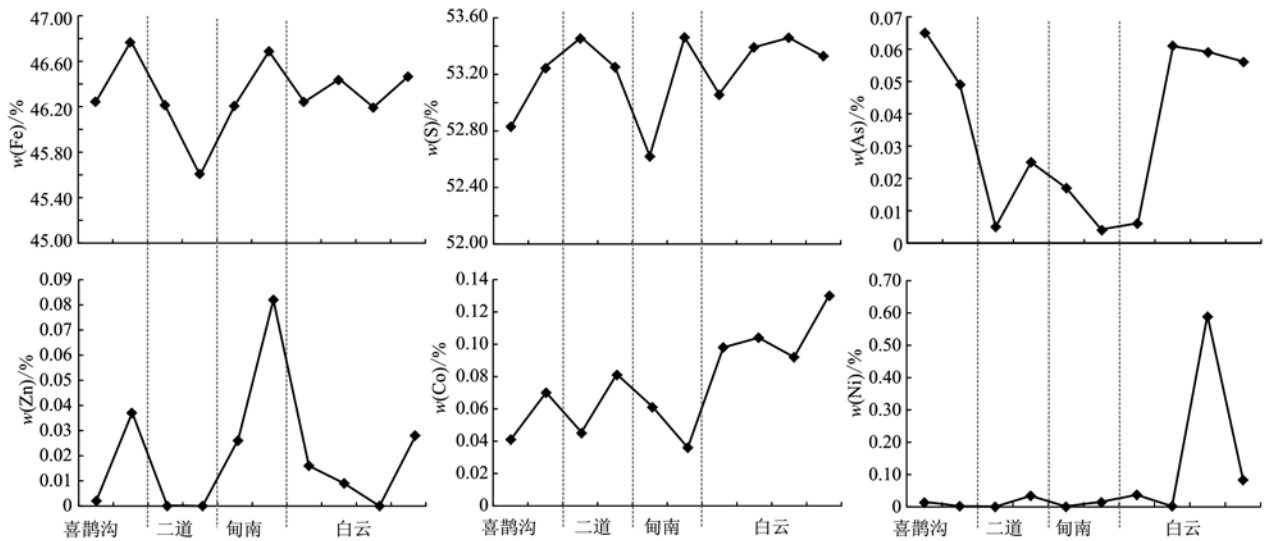


图 7 青城子地区不同矿床黄铁矿成分变化图

Fig. 7 Variation of composition of pyrite from different deposits in Qingchengzi

5.3 矿床的成矿温度

从矿物组合之间成分变化来看,方铅矿、黄铁矿和闪锌矿之间的离子交换具有明显的规律性,即在矿物的接触边界处离子交换明显,如图8a中点1→2→5的Pb和Cu含量依次降低,图8b中点1的Pb和Cu含量大于点3,点5和6含量大于点7含量,Fe含量具有相反的变化趋势,说明方铅矿与黄铁矿之间发生了Pb、Cu与Fe离子交换。这种离子交换应该发生在较高的温度条件下,因为低温条件下方铅矿与黄铁矿均为固体,固体之间可以发生扩散作用但发生离子交换非常困难,只有温度较高时才可能发生固体状态的离子交换(Forster and Hatje, 1997),如果方铅矿呈高温液态交代温度较低的黄铁矿,那么方铅矿与黄铁矿接触边应该具有冷凝边或因温度梯度大而使矿物内游离状态的金属离子快速向边部集中,实际上方铅矿与黄铁矿接触边部并没有出现这样的情况,相反Cu离子在方铅矿接触边远低于内部含量,说明黄铁矿与方铅矿之间不具有较高的温度差。因此,方铅矿交代黄铁矿应该同时处于温度相对较高条件下(至少高于方铅矿的固结温度327℃)。另据实验研究黄铁矿在应变速率为 $10^{-4} \sim 10^{-7}/s$ 并且压力在1 GPa下发生脆性变形的温度至少达到400℃(McClay and Ellis, 1983),如果把黄铁矿发生脆性变形的温度(400℃)作为它的一个固定阈值,那么这里的方铅矿贯入脆性变形的黄铁矿裂隙可推测黄铁矿发生破裂的温度要低于400℃。从黄铁矿成分来看,未明显被方铅矿交代的黄铁矿含较高的Zn、Co和低的S,黄铁矿具有高Co低S特征被认为形成于较高温环境(Kullerud and Yoder, 1959),从黄铁矿热电系统计算出的最高温度为360.57℃(王碧雪, 2017)来看,黄铁矿具有较高的温度。但利用方铅矿中微量元素Bi/Sb的值(<1)来看,这里的方铅矿应属于中低温环境(陆琦等, 1986)。结合宋运红等(2017)利用石英流体包裹体获得喜鹊沟成矿温度可达322℃,这个温度应该是方铅矿固结后的温度,因此以方铅矿为主的矿床成矿温度应位于322~327℃之间。

闪锌矿多出溶黄铜矿且与方铅矿具有近同时结晶的现象(图8c,8d),闪锌矿中含较高的Pb、Cu、Fe、Ga和Cd,如果根据Hall等(1971)提供的Cd分别在闪锌矿和方铅矿共生矿物中的含量作为温度计来计算[公式 $\log K^{sp-sm} = (2.080 + 0.0264p)/T - 1.08$, K^{sp-sm} 为Cd在闪锌矿-方铅矿中的分配系数, p 为压

力(单位为atm), T 为开氏温度(单位为K)],那么可以获得铅锌矿床的形成温度在434~554℃之间,但Rye等(1974)研究发现利用Cd在闪锌矿-方铅矿之间的分配系数获得的温度通常要高于利用S同位素获得的温度约90℃,因此根据以上关系可以获得相对可靠的铅锌矿成矿温度为344~464℃,这与前人认为闪锌矿中以固溶体形式出溶黄铜矿的成矿温度至少高于350℃(Vaughan and Craig, 1978)是相符的,这一结果可能与江西银山铅锌矿床中闪锌矿出溶黄铜矿的温度400℃(李义尧, 1988)具有可比性。因此,青城子地区以大量闪锌矿为主的矿床成矿温度应不高于闪锌矿出溶黄铜矿温度(400℃),结合前人利用石英流体包裹体获得主成矿期三相包裹体的均一温度(300~360℃,王可勇等, 2016)和利用黄铁矿热电系统计算出的最高温度(384.77℃,王碧雪, 2017),推测以闪锌矿为主要矿物的榛子沟矿床成矿温度应该位于这两个温度之间,即360~400℃。

在大地银铅锌矿床中,闪锌矿含量减少并有少量方铅矿交代闪锌矿(图8e),闪锌矿中Zn含量较高,并且Pb、Cu、As、Ag、Sb含量也较高,又根据闪锌矿中Pb-Ag的相关系数很高($R^2 = 0.99$),可能是方铅矿中含有较多的银矿物(王碧雪, 2017)所致。利用上述温度计获得成矿温度为486℃,这个温度明显高于前人利用石英流体包裹体获得的温度(230~390℃,王可勇等, 2008),也高于利用黄铁矿的热电系统计算出来的最高温度(381.03℃,王碧雪, 2017),但从前人利用石英流体包裹体计算获得多金属硫化物阶段的成矿温度要略高于单一硫化物阶段,推测大地矿床硫化物的形成温度应为390~400℃。

金矿床中主要矿物为黄铁矿(图8f),具有较高的Fe、Co,基本不含Pb、Cu,绝大多数 $Co > Ni$, Co/Ni 值大于1,说明这些黄铁矿的成因主要为岩浆热液作用形成(Bralia *et al.*, 1979),并且黄铁矿中检测到少量Au,这些微量Au的存在可能伴随整个黄铁矿形成阶段(Kullerud and Yoder, 1959),但Kullerud等(1959)实验确定的黄铁矿稳定固结温度达到743℃,而青城子地区的金主要以自然金、金银矿或银金矿赋存在黄铁矿的微小裂隙中,因此金成矿的温度应该略低于黄铁矿发生脆性变形的温度(400℃, McClay and Ellis, 1983),略高于前人用石英流体包裹体获得的均一温度(230~370℃,杨凤超

等, 2017)。因此, 从成矿温度上, 方铅矿为主的矿床成矿温度(322 ~ 327℃) 低于闪锌矿为主的矿床成矿温度(360 ~ 400℃), 低于大地矿床银多金属矿成矿温度(390 ~ 400℃), 而以黄铁矿为主的金矿床成矿温度可能位于 370 ~ 400℃ 之间, 这个温度位于小佟家堡子金矿床石英流体包裹体均一温度范围内

(311 ~ 408℃, 刘军等, 2018)。另外, 大地银铅锌矿床的硫化物固结温度高于榛子沟矿床, 可能归因于样品采集的深度前者(-70 m 标高) 要比后者(230 ~ 20 m 标高) 更深, 而金矿床的成矿温度较高可能也有样品来自深部(30 m 标高) 的原因, 还需要进一步研究。

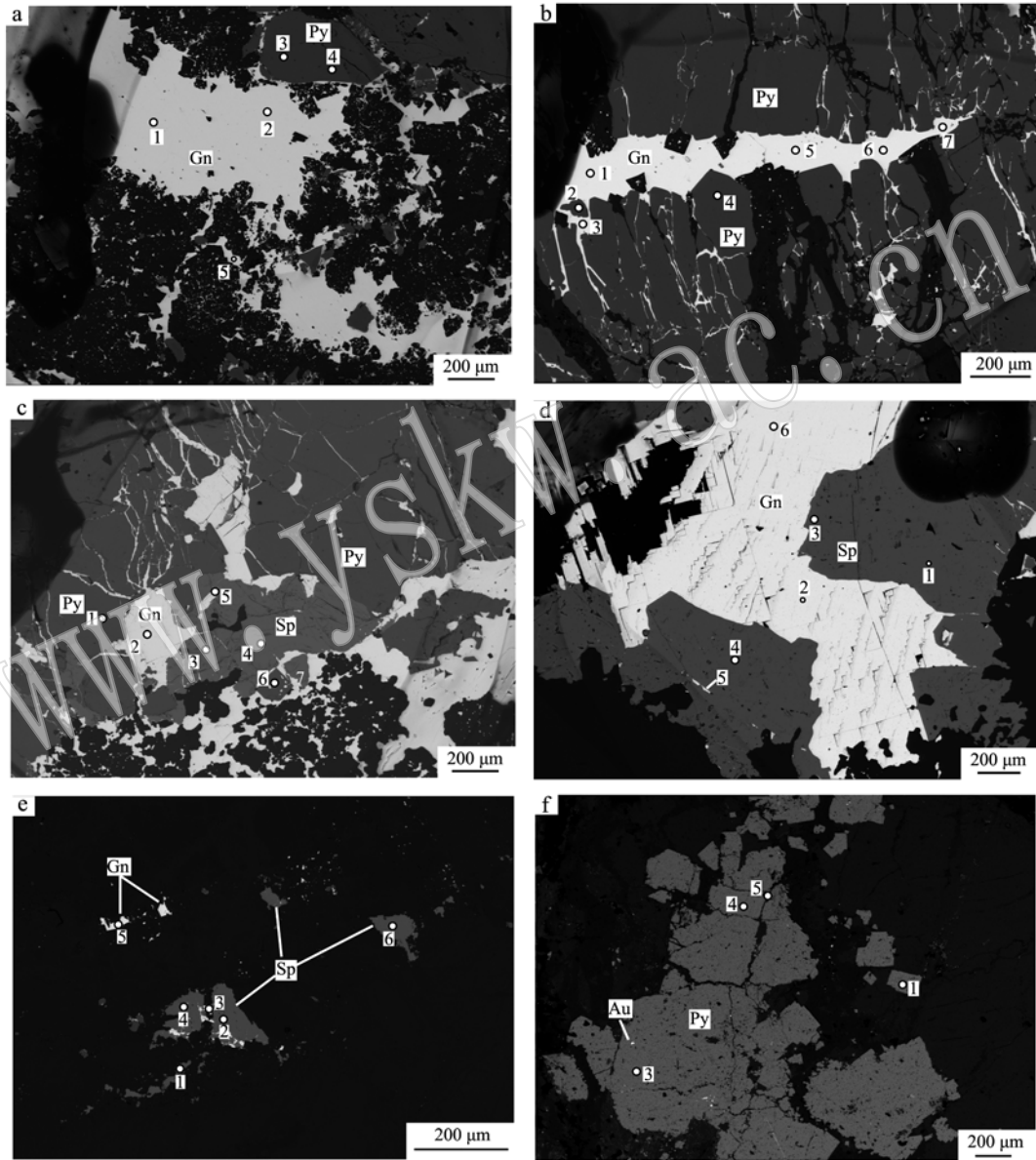


图 8 青城子地区铅锌-银-金矿床主要硫化物电子探针测试点位图

Fig. 8 The tested point map of sulfide of the lead-zinc-silver-gold deposits in Qingchengzi

a—喜鹊沟铅矿 80 m 矿石; b—二道铅矿 190 m 矿石; c—甸南铅锌矿 -40 m 矿石; d—榛子沟铅锌矿 230 m 矿石; e—大地银铅锌矿 -70 m 矿石; f—白云金矿 30 m 矿石; Gn—方铅矿; Sp—闪锌矿; Py—黄铁矿; Au—自然金

a—the 80 m altitude ores in the Xiquegou deposit; b—the 190 m altitude ores in the Erdao deposit; c—the -40 m altitude ores in the Dianna deposit; d—the 230 m altitude ores in the Zhenzigou deposit; e—the -70 m altitude ores in the Dadi deposit; f—the 30 m altitude ores in the Baiyun deposit; Gn—galena; Sp—sphalerite; Py—pyrite; Au—natural gold

5.4 矿床成因

前人主要通过石英流体包裹体 H-O 同位素研究认为成矿流体的来源主要为岩浆水,但有后期大气降水的混入(马玉波等, 2012; 杨凤超等, 2016; *Duan et al.*, 2017)。笔者利用矿石矿物成分并对比侵入岩和辽河群围岩地层大理岩的成分,来探讨成矿物质来源和矿床成因。

利用矿石矿物的微量元素比值可以探讨矿床成因,如闪锌矿的 Zn/Cd 值,火山-沉积型铅锌矿床的 Zn/Cd 值为 417 ~ 531、热液矿床(包括火山热液矿床)和矽卡岩-热液矿床的 Zn/Cd 值为 104 ~ 214、沉积变质型和碳酸盐型层控和层状铅锌矿床的 Zn/Cd 值为 252 ~ 330(宋学信, 1982),青城子地区铅锌矿床闪锌矿的 Zn/Cd 值为 132 ~ 221,应该属于热液矿床和矽卡岩-热液矿床系列。此外,还可以利用黄铁矿的 Co/Ni 值来判断矿床成因,Co/Ni < 1 为沉积成因黄铁矿,热液成因黄铁矿的 Co/Ni 值变化较大,比值范围在 5 ~ 50 之间主要为火山块状硫化物和火山喷流成因,在 1 ~ 5 范围为岩浆热液成因(*Bralia et al.*, 1979),青城子矿床黄铁矿的 Co/Ni 值变化较大,白云有一个数据(0.16)小于 1,喜鹊沟(35)和白云(52)各有一个值大于 5,其余数据均位于 1 ~ 5 之间,说明黄铁矿以岩浆热液成因为主,也存在少量的火山热液成因和沉积成因。

从其它微量元素蛛网图(图 9)可以看出,方铅

矿和闪锌矿的大离子亲石元素和高场强元素均较低,低于原始地幔值,只有成矿元素 Pb 含量明显高于其它地质体的含量。辽河群大理岩 Pb 含量(7.3×10^{-6})是最低的,所以成矿元素亏损的辽河群地层可能不是矿源层(李德东等, 2018)。尽管宋剑飞(2018)没有提供辽吉花岗岩 Pb 含量,参考王祥俭等(2017)辽吉花岗岩 Pb 含量(18.5×10^{-6}),明显低于中生代侵入岩[如双顶沟岩体(46.04×10^{-6})、花岗斑岩(45.51×10^{-6})和石英斑岩(22.88×10^{-6})]。另外,辽河群大理岩具有高 Sr、Zr、Hf、低 Sm 含量,与方铅矿和闪锌矿低 Sr、Zr、Hf 含量明显不同。从微量元素原始地幔标准化模式图中可以看出,与方铅矿和闪锌矿微量元素曲线最相似的为双顶沟岩体、花岗斑岩和暗色包体的曲线。

稀土元素球粒陨石标准化配分曲线(图 9)可以看出,尽管全部的数据均具有轻稀土富集重稀土亏损模式,但双顶沟岩体、花岗斑岩和暗色包体稀土含量是最高的,其次是辽吉花岗岩、辽河群大理岩和石英斑岩,含量最低的为矿石矿物(方铅矿和闪锌矿)。从线的形态看,双顶沟岩体、花岗斑岩和暗色包体的稀土标准化配分曲线与方铅矿和闪锌矿的配分曲线相似,具轻稀土富集,重稀土亏损模式。辽吉花岗岩、辽河群大理岩和石英斑岩具有平坦型。双顶沟岩体、暗色包体和花岗斑岩之间的微量和稀土元素配分曲线不容易区分开,可能是因为它们之间存在

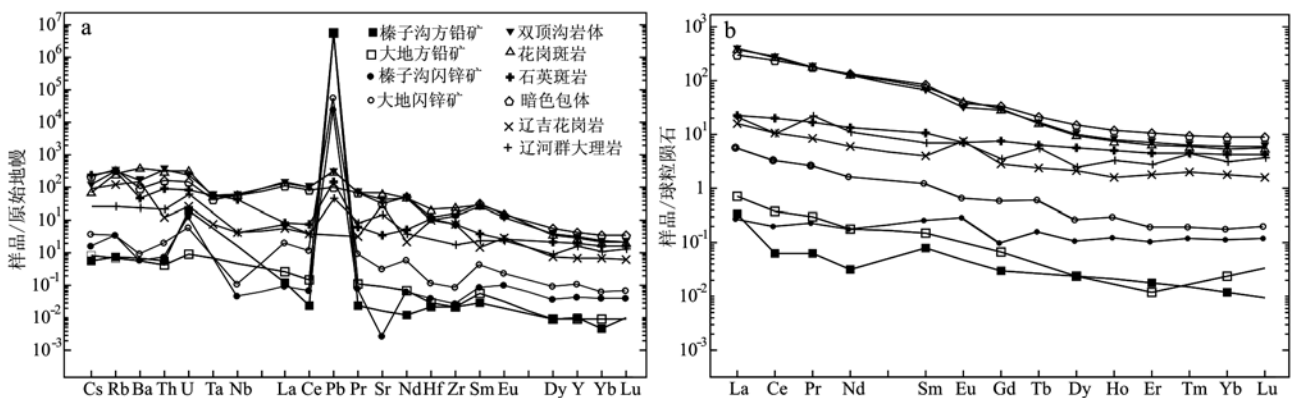


图 9 青城子地区方铅矿和闪锌矿微量和稀土元素配分模式图

Fig. 9 Standard distribution patterns of trace and rare earth elements of galena and sphalerite in Qingchengzi area

其中,双顶沟岩体、花岗斑岩、石英斑岩和暗色微粒包体数据引自解洪晶等(2018); 辽吉花岗岩数据引自宋剑飞(2018); 辽河群大理岩数据引自李星云等(1990)

data of Shuangdinggou intrusion, granite porphyry, quartz porphyry and mafic microgranular enclave after Xie Hongjing *et al.* (2018); Proterozoic granite data after Song Jianfei (2018); Marbo of Dashiqiao Formation in Liaohexun大理岩 data after Li Xingyun *et al.* (1990)

岩浆混合作用所致(解洪晶等, 2018)。据此, 矿床的成因与双顶沟岩体、岩体中的暗色包体和花岗斑岩具有密切的关系, 可能与岩浆混合作用有关。因为镁铁质岩浆侵入长英质岩浆可以带入大量的金属和挥发分(Guo and Audetat, 2017), 推测青城子地区的铅-锌-银-金成矿作用可能是镁铁质岩浆连续侵入长英质岩浆后所致(Vignerresse, 2007)。

6 结语

(1) 根据矿石矿物成分空间分布特征, 推测成矿流体以榛子沟-甸南为中心分别向二道-喜鹊沟和大地矿床流动;

(2) 获得方铅矿成矿温度约为 322 ~ 327℃; 闪锌矿成矿温度应为 360 ~ 400℃ 之间, 银铅锌矿床的成矿温度为 390 ~ 400℃ 之间; 金成矿温度为 370 ~ 400℃, 银铅锌矿床和金矿床的成矿温度较高可能归因于采集样品的位置更深一些。

(3) 通过闪锌矿 Zn/Cd 值和黄铁矿 Co/Ni 值推断铅锌矿和金矿床成矿流体主要以岩浆热液为主;

(4) 通过硫化物、岩体和围岩微量元素和稀土元素对比分析, 成矿作用与印支期岩浆岩(双顶沟岩体、花岗斑岩和暗色包体)密切相关。

致谢 野外工作得到丹东青城子矿业公司高德富高工和李斌工程师以及辽宁招金白云黄金公司李太阳科长的帮助, 实验过程中得到中国地质科学院矿产资源研究所电子探针实验室陈振宇研究员和核工业北京矿产地质研究院分析测试中心刘牧老师的指导, 两位匿名审稿人提出了宝贵意见, 一并表示感谢。

References

- Bralia A, Sabatini G and Troja F. 1979. A Revaluation of the Co/Ni Ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problem[J]. *Mineral Deposita*, 14: 353 ~ 374.
- Chen Rongdu. 1990. The tectonic evolution of the Liaodong Rift[J]. *Regional Geology of China*, 4: 306 ~ 316 (in Chinese with English abstract).
- Dai Junzhi, Wang Keyong, Yang Yanchen, *et al.* 2006. The characteristics and mechanism of ore-forming fluid of Xiaotongjiabuzi and Linjia gold deposits, Qingchengzi orefield[J]. *Geological Review*, 52(6): 836 ~ 842 (in Chinese with English abstract).
- Duan Xiaoxia, Liu Jianming, Wang Yongbin, *et al.* 2012. Geochronology, geochemistry and geological significance of late Triassic magmatism in Qingchengzi orefield, Liaoning[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(2): 595 ~ 606 (in Chinese with English abstract).
- Duan Xiaoxia, Zeng Qingdong, Wang Yongbin, *et al.* 2017. Genesis of the Pb-Zn deposits of the Qingchengzi ore field, Eastern Liaoning, China: Constraints from carbonate LA-ICPMS trace element analysis and C-O-S-Pb isotopes[J]. *Ore Geology Reviews*, 89: 752 ~ 771.
- Forster H and Hatje U. 1997. Investigations on the solid-state ion exchange of Ni²⁺, Cu⁺ and Zn²⁺ ions into zeolite using EXAFS techniques[J]. *Solid State Ionics*, 101 ~ 103: 425 ~ 430.
- Guo Haihao and Audetat A. 2017. Transfer of volatiles and metals from mafic to felsic magmas in composite magma chambers: an experimental study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 360 ~ 378.
- Hall W E, Rose H J and Simon F. 1971. Fractionation of minor elements between galena and sphalerite, Darwin lead-silver-zinc mine, Inyo County, California and its significance in geothermometry[J]. *Economic Geology*, 66: 602 ~ 606.
- Hao Libo, Zhao Xin and Zhao Yuyan. 2017. Stable isotope characteristics and ore genesis of the Baiyun gold deposit, Liaoning Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 47(2): 442 ~ 451 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Keyi and Liu Zhihai. 1990. Superposed fold of Qingchengzi ore field, Liaoning Province [J]. *Contribution to Geology and Mineral Resources Research*, 5(3): 22 ~ 35 (in Chinese with English abstract).
- Jiang Ying and Liu Xianli. 1998. Genesis mechanism of Gaojiapuzi large-scale Au-Ag polymetallic deposit in Qingchengzi ore field[J]. *Liaoning Geology*, 3: 205 ~ 211 (in Chinese with English abstract).
- Kullerud G and Yoder H S. 1959. Pyrite stability Relations in the Fe-S system[J]. *Economic Geology*, 54: 533 ~ 572.
- Li Dedong, Wang Yuwang, Zhang Zhichao, *et al.* 2018. Revelation of ore-forming elements depletion on the mineralization in the periphery of Baiyun gold district, Liaoning [J]. *Gold*, 29(12): 5 ~ 11 (in Chinese with English abstract).
- Li Dedong, Wang Yuwang, Zhang Zhichao, *et al.* 2019. Characteristics of metallo-tectonics and ore-forming structural plane in Baiyun gold deposit, Liaoning[J]. *Journal of Geomechanics*, 25(S1): 10 ~ 20 (in Chinese with English abstract).
- Li Dedong, Wang Yuwang, Zhou Guochao, *et al.* 2016. Preliminary analysis of the relationship between dikes and gold mineralization in Baiyun gold deposit, Liaoning[J]. *Mineral Exploration*, 7(1): 113

- ~119(in Chinese with English abstract).
- Li Jian, Cai Wenyan, Li Bin, *et al.* 2019. Paleoproterozoic SEDEX-type stratiform mineralization overprinted by Mesozoic vein-type mineralization in the Qingchengzi Pb-Zn deposit, Northeastern China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 184: 104-109.
- Li Xingyun and Zhang Lihua. 1990. Geochemical features of marble in Liaohe Group[J]. *Liaoning Geology*, 1: 20 ~ 30(in Chinese with English abstract).
- Li Yiyao. 1988. Method for measuring decomposition speed of sphalerite-chalcocopyrite solid solution[J]. *Geology and Exploration*, 1: 22 ~ 25(in Chinese with English abstract).
- Liu Jun, Liu Fuxing, Li Shenghui, *et al.* 2018. Fluid inclusions and isotopic geochemistry characteristics of the Xiaotongjiapuzi gold deposit, Liaoning Province, China[J]. *Geoscience*, 32(4): 631 ~ 645(in Chinese with English abstract).
- Liu Junlai, Guan Huimei and Cui Yingchun. 2002. The tectonic framework of the Liaoji Paleoproterozoic fold zone[J]. *Progress in Precambrian Research*, 25(3-4): 214 ~ 220(in Chinese with English abstract).
- Lu Qi, Zeng Xingeng and Tian Jingya. 1986. The genetic characteristics of galena in lead-zinc deposits along Panxi fossil-rift belt[J]. *Earth Science—Journal of Wuhan College of Geology*, 11(6): 624 ~ 630(in Chinese with English abstract).
- Lü Guxian, Li Hongkui, Ding Zhengjiang, *et al.* 2016. Hydrothermal alteration metallogenesis in the determination zone of a “Magmatic Core Complex” upheaval-detachment structure, Jiaodong[J]. *Geoscience*, 30(2): 247 ~ 262(in Chinese with English abstract).
- Ma Yubo, Xing Shuwen, Zhang Zengjie, *et al.* 2012. Preliminary study of geochemical characteristics of ore forming fluid in Zhenzigou veined Pb-Zn deposit, Qingchengzi, Liaoning Province[J]. *Mineral Deposits*, 31(3): 569 ~ 578(in Chinese with English abstract).
- McClay K R and Ellis P G. 1983. Deformation and recrystallization of pyrite[J]. *Mineralogical Magazine*, 47: 527 ~ 538.
- Pan Guitang, Xiao Qinghui, Lu Songnian, *et al.* 2009. Subdivision of tectonic units in China[J]. *Geology in China*, 36(1): 1 ~ 29(in Chinese with English abstract).
- Pan Junyi, Ni Pei and Wang Rucheng. 2019. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions[J]. *American Mineralogist*, 104: 1092 ~ 1116.
- Renock D and Becker U. 2011. A first principles study of coupled substitution in galena[J]. *Ore Geology Reviews*, 42: 71 ~ 83.
- Rye R O, Hall W E and Ohmoto H. 1974. Carbon, hydrogen and sulfur isotope study of the Darwin lead-silver-zinc deposit, Southern California[J]. *Economic Geology*, 69: 468 ~ 481.
- Song Jianfei. 2018. A new understanding of Palaeoproterozoic trondhjemite in Qingchengzi area of Liaoning[J]. *Jilin Geology*, 37(3): 16 ~ 25(in Chinese with English abstract).
- Song Xuexin. 1982. Minor elements in sphalerites and galena from Fankou Pb-Zn deposit and their ratio—A comparative study[J]. *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica*, 1(3): 37 ~ 44(in Chinese with English abstract).
- Song Yunhong, Yang Fengchao, Yan Guolei, *et al.* 2017. Characteristics of mineralization fluids and tracers of mineralization material sources of the Qingchengzi lead-zinc deposit in Liaoning Province[J]. *Geology and Exploration*, 53(2): 259 ~ 269(in Chinese with English abstract).
- Wang Bixue. 2017. Mineral Typomorphic Characteristics of Sulfide Minerals on the Mo-Pb-Zn-Ag Ore Area in Qingchengzi Region, Liaoning Province, China[D]. China University of Geosciences for Master Degree Thesis, 1 ~ 89(in Chinese with English abstract).
- Wang Guoguang, Ni Pei, Zhao Kuidong, *et al.* 2011. Comparison of fluid inclusions in coexisting sphalerite and quartz from Yinshan Deposit, Dexing, Northeast Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(5): 1387 ~ 1396(in Chinese with English abstract).
- 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).
- Wang Keyong, Fu Lijuan, Wei Liemin, *et al.* 2016. Characteristics of hydrothermal superimposed mineralization and source ore-forming fluids in Zhenzigou Pb-Zn deposit, Liaoning Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 46(1): 80 ~ 90(in Chinese with English abstract).
- Wang Keyong, Wang Li, Liu Zhenghong, *et al.* 2008. Characteristics of fluid inclusions and origin of Gaojiapuzi silver deposit, Liaoning Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 24(9): 2085 ~ 2093(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiangjian, Liu Jianhui and Ji Lei. 2017. Zircon U-Pb chronology, geochemistry and their petrogenesis of Paleoproterozoic monzogranitic gneisses in Kuandian area, Eastern Liaoning Province, Jiao-Liao-Ji belt[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(9): 2689 ~ 2707(in Chinese with English abstract).
- Wang Yuwang, Xie Hongjing, Li Dedong, *et al.* 2017. Prospecting prediction of ore concentration area exemplified by Qingchengzi Pb-Zn-

- Au-Ag ore concentration area, Eastern Liaoning Province[J]. Mineral Deposits, 36(1): 1~24(in Chinese with English abstract).
- Vaughan D J and Craig J R. 1978. Mineral Chemistry of Metal Sulfides [M]. Cambridge University Press, London, 1~493.
- Vignerresse J L. 2007. The role of discontinuous magma inputs in felsic magma and ore generation[J]. Ore Geology Reviews, 30: 181~216.
- Xie Hongjing, Wang Yuwang, Li Dedong, *et al.* 2018. Geochronology and geochemistry study of the Shuangdinggou intrusion in the Qingchengzi ore concentration area, Eastern Liaoning Province[J]. Acta Geologica Sinica, 92(6): 1 264~1 279(in Chinese with English abstract).
- Xue Chunji, Chen Yuchuan, Lu Yuanfa, *et al.* 2003. Metallogenic epochs of Au and Ag deposits in Qingchengzi ore clustered area, Eastern Liaoning Province[J]. Mineral Deposits, 22(2): 177~184(in Chinese with English abstract).
- Yang Fengchao, Song Yunhong, Chai Peng, *et al.* 2017. Characteristics of ore-forming fluid and provenance of ore-forming material of Baiyun Gold deposit in Liaoning[J]. Journal of Mineral and Petrology, 37(1): 30~39(in Chinese with English abstract).
- Yang Fengchao, Song Yunhong, Hao Libo, *et al.* 2015. Late Jurassic SHRIMP U-Pb age and Hf isotopic characteristics of granite from the Sanjiazi area in Liaoning and their geological significance[J]. Acta Geologica Sinica, 89(10): 1 773~1 782(in Chinese with English abstract).
- Yang Fengchao, Song Yunhong, Zhang Peng, *et al.* 2016. Forming fluid characteristics and tracing of ore-forming source materials of gold-silver deposit in the Qingchengzi ore concentration area[J]. Acta Geologica Sinica, 90(10): 2 775~2 785(in Chinese with English abstract).
- Yang Zhensheng and Liu Junlai. 1989. Nappe tectonics in the Proterozoic complexes in Liaoning Peninsula, China—An example of fold-nappe from Qingchengzi[J]. Journal of Changchun University of Earth Science, 19(2): 121~129(in Chinese with English abstract).
- Yu Gang, Chen Jiangfeng, Xue Chunji, *et al.* 2009. Geochronological framework and Pb, Sr isotope geochemistry of the Qingchengzi Pb-Zn-Ag-Au orefield, Northeastern China[J]. Ore Geology Reviews, 35(3~4): 367~382.
- Zeng Qingdong, Chen Renyi, Yang Jinhui, *et al.* 2019. The metallogenic characteristics and exploring ore potential of the gold deposits in eastern Liaoning Province[J]. Acta Petrologica Sinica, 35(7): 1 939~1 963(in Chinese with English abstract).
- Zhang Peng, Chen Dong, Zhao Yan, *et al.* 2016a. Zircon U-Pb geochronology, geochemical characteristics and its geological significance of lamprophyres in Zhenzigou Pb-Zn deposit, Liaoning[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 26(3): 636~647(in Chinese with English abstract).
- Zhang Peng, Li Bin, Li Jie, *et al.* 2016b. Re-Os isotopic dating and its geological implication of gold bearing pyrite from the Baiyun gold deposit in Liaodong Rift[J]. Geotectonica et Metallogenia, 40(4): 731~738(in Chinese with English abstract).
- Zhao Yan, Zhang Peng, Lü Junchao, *et al.* 2015. Characteristics of ore-forming fluids in the Gaojiapuzi Ag deposit of the Qingchengzi ore-field, Liaoning Province and geological implications[J]. Geology and Exploration, 51(3): 441~450(in Chinese with English abstract).
- Zhou Guochao, Wang Yuwang, Li Dedong, *et al.* 2017. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of dykes from the Baiyun gold deposit in Eastern Liaoning[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 36(4): 620~627(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈荣度. 1990. 辽东裂谷的地质构造演化[J]. 中国区域地质, 4: 306~316.
- 代军治, 王可勇, 杨言辰, 等. 2006. 青城子小佟家堡子、林家金矿成矿流体特征及成矿机制[J]. 地质论评, 52(6): 836~842.
- 段晓侠, 刘建明, 王永彬, 等. 2012. 辽宁青城子铅锌多金属矿田晚三叠世岩浆岩年代学、地球化学及地质意义[J]. 岩石学报, 28(2): 595~606.
- 郝立波, 赵昕, 赵玉岩. 2017. 辽宁白云金矿床稳定同位素地球化学特征及矿床成因[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 47(2): 442~451.
- 江克一, 刘智海. 1990. 辽东青城子矿田的叠加褶曲构造[J]. 地质找矿论丛, 5(3): 22~35.
- 姜瑛, 刘先利. 1998. 青城子矿田高家堡子大型金银多金属矿床成因机制[J]. 辽宁地质, 3: 205~211.
- 李德东, 王玉往, 张志超, 等. 2018. 辽宁白云金矿区外围成矿元素亏损对成矿作用的启示[J]. 黄金, 29(12): 5~11.
- 李德东, 王玉往, 张志超, 等. 2019. 辽宁白云金矿床成矿构造与成矿结构面特征浅析[J]. 地质力学学报, 25(S1): 10~20.
- 李德东, 王玉往, 周国超, 等. 2016. 辽宁白云金矿区岩脉与成矿作用浅谈[J]. 矿产勘查, 7(1): 113~119.
- 李星云, 张丽华. 1990. 辽河群大理岩地球化学特征[J]. 辽宁地质, 1: 20~30.
- 李义尧. 1988. 测定闪锌矿-黄铜矿固溶体分解速度的方法[J]. 地质与勘探, 1: 22~25.
- 刘军, 刘福兴, 李生辉, 等. 2018. 辽宁省小佟家堡子金矿床流体包裹体及同位素地球化学特征[J]. 现代地质, 32(4): 631~645.

- 刘俊来, 关会梅, 崔迎春. 2002. 辽吉古元古宙褶皱带构造分区与构造演化[J]. 前寒武纪研究进展, 25(3~4): 214~220.
- 陆琦, 曾忻耕, 田竞亚. 1986. 攀西裂谷带铅-锌矿床中方铅矿的一些成因特征[J]. 地球科学——武汉地质学院学报, 11(6): 624~630.
- 吕古贤, 李洪奎, 丁正江, 等. 2016. 胶东地区“岩浆核杂岩”隆起—拆离带岩浆期后热液蚀变成矿[J]. 现代地质, 30(2): 247~262.
- 马玉波, 邢树文, 张增杰, 等. 2012. 榛子沟脉状铅锌矿成矿流体地球化学初探[J]. 矿床地质, 31(3): 569~578.
- 潘桂棠, 肖庆辉, 陆松年, 等. 2009. 中国大地构造单元划分[J]. 中国地质, 36(1): 1~29.
- 宋剑飞. 2018. 关于辽东青城子地区古元古代奥长花岗岩的新认识[J]. 吉林地质, 37(3): 16~25.
- 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.
- 宋运红, 杨凤超, 闫国磊, 等. 2017. 辽宁青城子铅锌矿成矿流体特征和成矿物质来源示踪[J]. 地质与勘探, 53(2): 259~269.
- 王碧雪. 2017. 辽宁青城子钼-铅锌-银矿床硫化物标型特征研究[D]. 中国地质大学(北京)硕士学位论文, 1~89.
- 王国光, 倪培, 赵葵东, 等. 2011. 江西银山铅锌矿床闪锌矿与石英流体包裹体的对比研究[J]. 岩石学报, 27(5): 1387~1396.
- 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.
- 王可勇, 付丽娟, 韦烈民, 等. 2016. 辽宁榛子沟铅锌矿床热液叠加成矿作用特征及成矿流体来源[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 46(1): 80~90.
- 王可勇, 王力, 刘正宏, 等. 2008. 辽宁高家堡子大型银矿床流体包裹体特征及矿床成因[J]. 岩石学报, 24(9): 2085~2093.
- 王祥俭, 刘建辉, 冀磊. 2017. 胶-辽-吉带辽东宽甸地区古元古代二长(正长)花岗质片麻岩的锆石 U-Pb 年代学、地球化学及成因[J]. 岩石学报, 33(9): 2689~2707.
- 王玉往, 解洪晶, 李德东, 等. 2017. 矿集区找矿预测研究—以辽东青城子铅锌-金-银矿集区为例[J]. 矿床地质, 36(1): 1~24.
- 解洪晶, 王玉往, 李德东, 等. 2018. 辽东青城子矿集区双顶沟岩体年代学及地球化学研究[J]. 地质学报, 92(6): 1264~1279.
- 薛春纪, 陈毓川, 路远发, 等. 2003. 辽东青城子矿集区金、银成矿时代及地质意义[J]. 矿床地质, 22(2): 177~184.
- 杨凤超, 宋运红, 柴鹏, 等. 2017. 辽宁白云金矿床成矿流体特征、成矿物质来源及成因研究[J]. 矿物岩石, 37(1): 30~39.
- 杨凤超, 宋运红, 郝立波, 等. 2015. 辽东三家子地区晚侏罗世花岗岩 SHRIMP U-Pb 年龄、Hf 同位素特征及地质意义[J]. 地质学报, 89(10): 1773~1782.
- 杨凤超, 宋运红, 张朋, 等. 2016. 辽宁青城子矿集区金银矿成矿流体特征和成矿物质来源示踪[J]. 地质学报, 90(10): 2775~2785.
- 杨振升, 刘俊来. 1989. 辽东早元古宙变质岩系中的一个推覆构造——青城子褶皱推覆构造[J]. 长春地质学院学报, 19(2): 121~129.
- 曾庆栋, 陈仁义, 杨进辉, 等. 2019. 辽东地区金矿床类型、成矿特征及找矿潜力[J]. 岩石学报, 35(7): 1939~1963.
- 张朋, 陈冬, 赵岩, 等. 2016a. 辽东榛子沟铅锌矿煌斑岩锆石 U-Pb 年代学、地球化学特征及其地质意义[J]. 中国有色金属学报, 26(3): 636~647.
- 张朋, 李斌, 李杰, 等. 2016b. 辽东裂谷白云金矿载金黄铁矿 Re-Os 定年及其地质意义[J]. 大地构造与成矿学, 40(4): 731~738.
- 赵岩, 张朋, 吕骏超, 等. 2015. 辽宁青城子矿田高家堡子银矿成矿流体特征及地质意义[J]. 地质与勘探, 51(3): 441~450.
- 周国超, 王玉往, 李德东, 等. 2017. 辽东白云金矿区脉岩锆石的 U-Pb 年代学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 36(4): 620~627.