

内蒙古黄岗梁铁锡矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素组成及其指示意义

徐卓彬^{1,2}, 邵拥军^{1,2}, 杨自安^{1,2,3}, 刘忠法^{1,2}, 王文兴⁴, 任兴民⁴

(1. 中南大学 有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南 长沙 410083; 2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083; 3. 有色金属矿产地质调查中心, 北京 100012; 4. 内蒙古黄岗梁矿业有限责任公司, 内蒙古 赤峰 025350)

摘要: 黄岗梁铁锡矿床位于大兴安岭中南段晚古生代增生造山带。矿区内闪锌矿产于矽卡岩中, 可分为浸染状和层纹状闪锌矿。本文对两种闪锌矿进行了高精度 LA-ICP-MS 元素含量测试, 结果表明矿区两种闪锌矿具有相同成因特征, 闪锌矿中 Mn、Cu、As、In 较富集, Ga、Ge、Cd 含量较低, 而 As、Sn、Bi、Pb 含量变化较大。Cu、Sn、Bi、Pb 等元素在闪锌矿中以独立矿物赋存, Mn、Fe、Ga、Ge、Cd、In、Sb 以类质同像形式赋存在闪锌矿晶格中。In/Ga、In/Ge 比值较低, Zn/Cd 比值为 233~250, 指示闪锌矿形成于中高温环境。Cd/Fe、Cd/Mn 比值分别小于 0.1 和 0.5, 指示闪锌矿成因与岩浆活动有关, In-Ge 特征图解也指示其矽卡岩成因。通过与国内外典型矿床闪锌矿微量元素特征对比, 结合矿床地质特征认为黄岗梁铁锡矿床中闪锌矿属于与燕山期岩浆作用有关的中高温矽卡型闪锌矿。

关键词: 闪锌矿; 微量元素; LA-ICP-MS; 黄岗梁铁锡矿床

中图分类号: P578.2⁺3; P571

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)03-0360-11

LA-ICP-MS analysis of trace elements in sphalerite from the Huanggangliang Fe-Sn deposit, Inner Mongolia, and its implications

XU Zhuo-bin^{1,2}, SHAO Yong-jun^{1,2}, YANG Zi-an^{1,2,3}, LIU Zhong-fa^{1,2},
WANG Wen-xing⁴ and REN Xing-min⁴

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitor (Central South University), Ministry of Education, Changsha 410083, China; 2. School of Geoscience and InfoPhysics, Central South University, Changsha 410083, China; 3. China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey, Beijing 100012, China; 4. Inner Mongolia Huanggang Mining Company Limited, Chifeng 025350, China)

Abstract: The Huanggangliang Fe-Sn deposit is located in a late Paleozoic accretionary orogenic belt within the southern segment of the Da Hinggan Mountains. Two types of sphalerite occur in skarn, i. e., disseminated sphalerite and lamellar sphalerite. High-precision trace elements analysis was performed for the two types of sphalerite by LA-ICP-MS, and the results indicate that they are syngenetic. The sphalerite presents high concentrations of Mn, Cu, As and In, low concentrations of Ga, Ge and Cd, and wide-ranged concentrations of As, Sn, Bi and Pb. Cu, Sn, Bi and Pb occur as independent minerals, and Mn, Fe, Ga, Ge, Cd, In and Sb enter the lattice of sphalerite in the form of isomorphism. Low In/Ga and In/Ge ratios and Zn/Cd ratios from

收稿日期: 2016-11-09; 接受日期: 2017-04-05

基金项目: 中南大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(2016zzts442)

作者简介: 徐卓彬(1989-), 男, 汉族, 硕士生, 主要从事矿床学与成矿预测学研究, E-mail: xuzhuobin1124@163.com; 通讯作者: 邵拥军(1972-), 男, 汉族, 博士, 教授/博导, 主要从事矿床学与成矿预测学研究, E-mail: shaoyongjun@126.com。

233 to 250 suggest that the sphalerite was formed under a moderate-high temperature condition. Cd/Fe ratios below 0.1 and Cd/Mn ratios below 0.5 indicate that the formation of sphalerite was related to magmatism, and the In-Ge discrimination diagram of ore deposit genesis also suggests skarn type. According to comparing these results with other studies of sphalerite from typical ore deposits and in consideration of geological features of the deposit, the authors hold that the Huanggangliang Fe-Sn deposit is a moderate-high temperature skarn-type deposit related to the Yanshanian magmatism.

Key words: sphalerite; trace elements; LA-ICP-MS; Huanggangliang Fe-Sn deposit

Fund support: Fundamental Research Funds for the Central Universities of Central South University (2016zzts442)

近年来不少学者利用 LA-ICP-MS 等高精度仪器原位测试硫化物微量元素组成,一些学者通过这一测试方法研究不同类型矿床闪锌矿微量元素组成特征,以闪锌矿微量元素蕴含的成矿信息来反演矿床形成条件(袁波等, 2014)、指示矿床(物)成因(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2012; Belissont *et al.*, 2014)和指导找矿(Murakami and Ishihara, 2013)等。

内蒙古黄岗梁矿床是我国北方最大的铁、锡共生多金属矿床,另伴生有铅、锌、铍、钼、铜等多种矿种。前人对其进行了大量研究,认为铁主要来自围岩——玄武安山岩地层(陈艳等, 2012; 刘智等, 2013),锡的物质来源具有深源和围岩源的双源性,且主要来自深源岩浆(梁祥济等, 1981);成矿流体主要来源于岩浆水和大气降水,具有多期次叠加成矿的特征(王莉娟等, 2002; 周振华, 2011);成矿年龄以燕山期(辉钼矿 Re-Os 同位素等时线年龄 135.32 ± 0.70 Ma)为主,成岩成矿关系密切(周振华, 2011)。但对于矿床成因认识还存在不同观点,有学者认为该矿床是与燕山期岩浆作用有关的接触交代成因(Wang *et al.*, 2008; 周振华, 2011; 翟德高等, 2012),也有的认为矿床与受二叠纪盆地演化影响的海底热液喷流沉积成矿作用相关(Liu *et al.*, 2001; 刘建明等, 2002; 叶杰等, 2002; 王长明等, 2007)。其争议在于矿区可见层纹状砂卡岩、层状矿化和受沉积相带控制的特征。矿床成因不明确在很大程度上制约着该地区成矿机理的深入研究以及后期勘查工作方向的确定。本文通过 LA-ICP-MS 技术对比分析浸染状与层纹状闪锌矿二者的微量元素特征与赋存状态,并结合矿床地质特征探讨闪锌矿成因。

1 矿区地质特征

内蒙古黄岗梁矿床位于内蒙古自治区克什克腾旗北部(图 1a),大兴安岭南段晚古生代增生造山带中(图 1b)。矿区出露地层由老至新为下二叠统青风山组砂岩和板岩(P_1q);大石寨组(P_1d)安山岩、细碧-角斑岩、凝灰岩等;哲斯组(P_1zs)大理岩、砂页岩以及上二叠统林西组(P_2l)板岩、砂岩(图 1c),其中大石寨组及哲斯组大理岩是矿区的主体含矿层位。黄岗梁矿区位于黄岗梁复式背斜北西翼。矿区出露的侵入岩主要为早白垩世钾长花岗岩和少量黑云母钾长花岗岩(周振华, 2011),均呈北东向断续分布在矿区北西侧,全长 15.4 km,宽 1.5~2.0 km。工程证实,深部花岗岩连成一体,岩体顶面凸凹部位都是矿体赋存的有利地段。

黄岗梁矿体主要产于黑云母钾长花岗岩和二叠系大石寨组火山碎屑岩、哲斯组碳酸盐岩地层接触部位,主要为铁锡矿体,近年来铅锌矿体逐步被发现。其中规模较大的闪锌矿体呈似层状产出,矿体长 647 m,最厚达 33.67 m,平均厚度 10.20 m,走向 NE,倾向 NW,倾角约 55° ,赋矿标高 1 446~1 082 m。矿石中主要金属矿物有磁铁矿、锡石、闪锌矿、方铅矿等;非金属矿物有石榴子石、透辉石、绿帘石、阳起石、符山石、黑柱石、绿泥石、绿钙闪石、石英、萤石、方解石、黑云母等。矿区矿石类型多样,根据主要有用矿物组合分类,有锡-磁铁矿矿石(图 2a)、闪锌矿磁铁矿矿石(图 2b、2d)、闪锌矿矿石(图 2c)。矿石结构为半自形粒状结构(图 2e)、交代溶蚀结构(图 2e)、固溶体分离结构(图 2f)等。矿石构造主

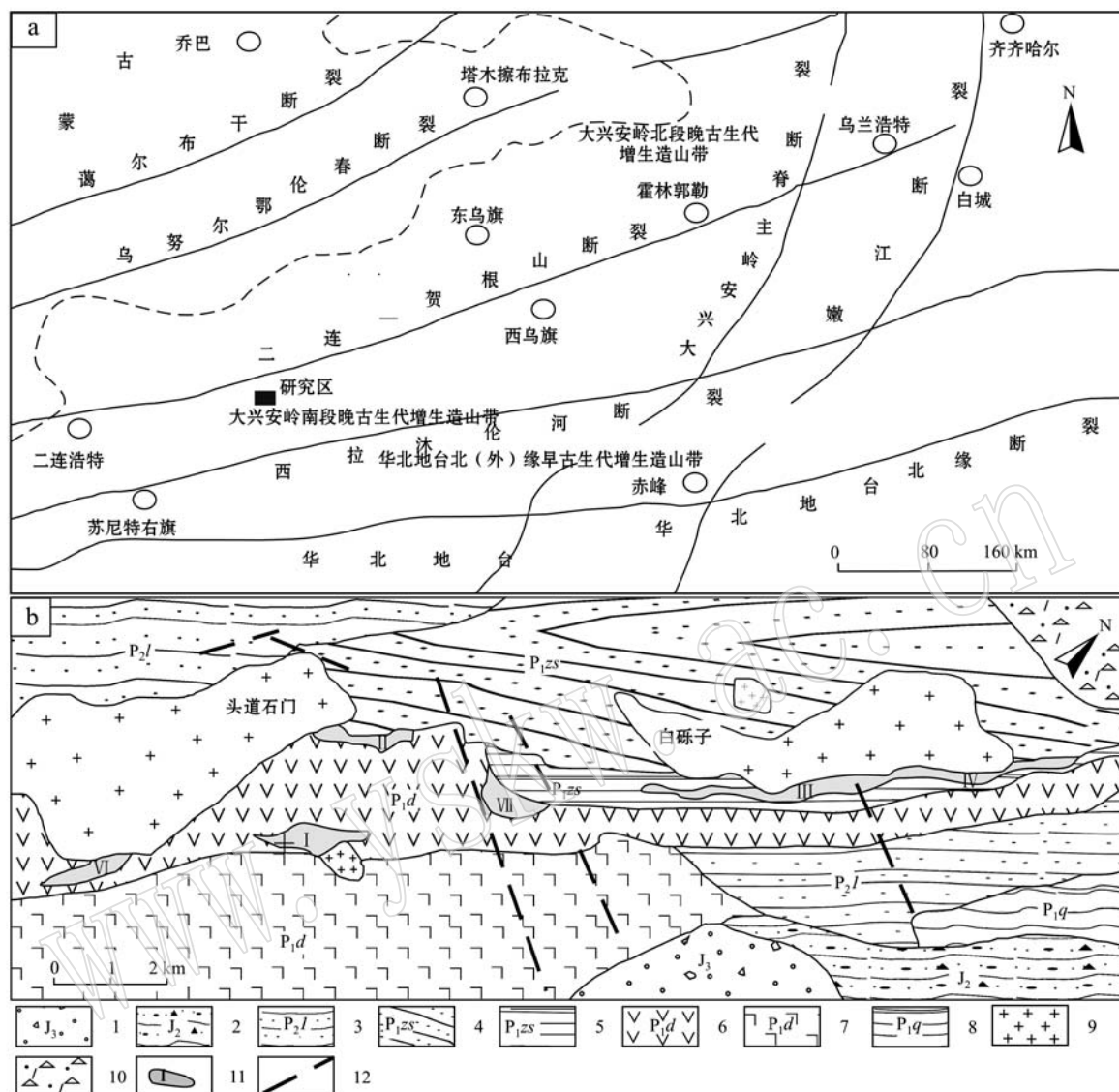


图 1 黄岗梁铁锡矿床区域地质图

Fig. 1 Regional geological map of the Huanggangliang Fe-Sn deposit

a—大兴安岭地区大地构造分区简图(据刘智等, 2013 修改); b—内蒙古黄岗梁矿区地质图(据周振华, 2011 修改); 1—上侏罗统凝灰角砾岩; 2—中侏罗统砂砾岩; 3—下二叠统林西组砂板岩; 4—下二叠统哲斯组凝灰质粉砂岩; 5—下二叠统哲斯组大理岩; 6—下二叠统大石寨组安山岩; 7—下二叠统大石寨组细碧岩; 8—下二叠统大青山组板岩; 9—钾长花岗岩; 10—英安斑岩; 11—含矿矽卡岩; 12—断层

a—geological sketch map showing the tectonic division of the Daxing, Anling area (after Liu Zhi *et al.*, 2013); b—geological map of the Huanggangliang Fe-Sn deposit (after Zhou Zhenhua *et al.*, 2011); 1—Upper Jurassic tuffaceous breccia; 2—Middle Jurassic arenite; 3—Lower Permian sandy slate of Linxi Formation; 4—Lower Permian tuffaceous siltstone of Zhesi Formation; 5—Lower Permian marble of Zhesi Formation; 6—Lower Permian andesite of Dashizhai Formation; 7—Lower Permian spilite of Dashizhai Formation; 8—Lower Permian slate of Qingfengshan Formation; 9—K-feldspar granite; 10—dacite porphyry; 11—ore-bearing skarn; 12—fault

要有浸染状构造、块状构造、层纹状构造等, 同一矿体中, 往往各种构造几乎都有, 并且彼此过渡, 块状、浸染状矿石多居大矿体中心或靠近花岗岩体及火山岩接触带附近出现。矿区闪锌矿呈浸染状与层纹状

产于Ⅲ区, 空间上浸染状闪锌矿于岩体附近产出, 层纹状闪锌矿受地层控制明显且离岩体较远, 不同类型闪锌矿与磁黄铁矿、方铅矿和黄铜矿共生。本区金属矿物生成顺序依次为磁铁矿→锡石→黄铁矿

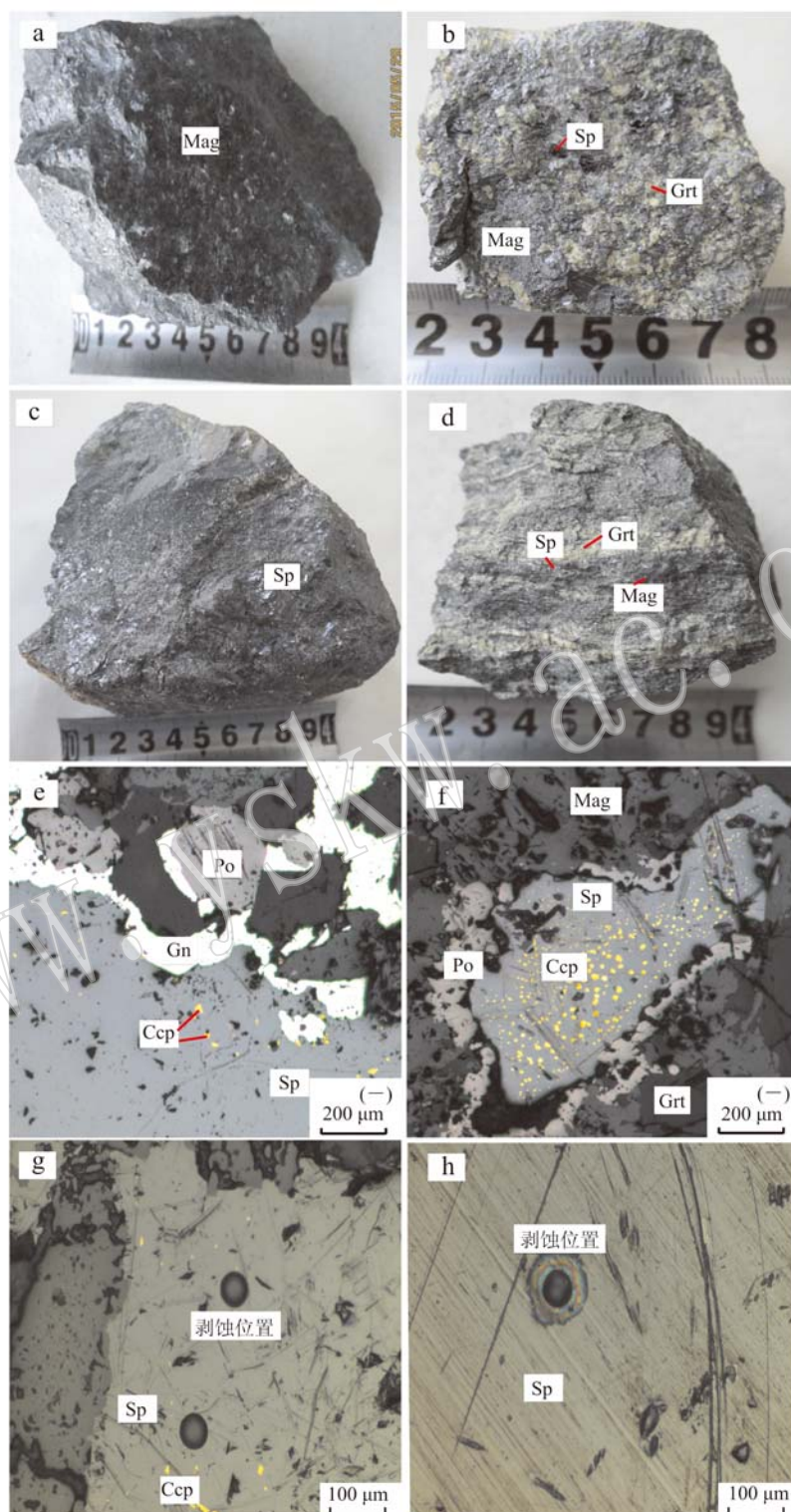


图2 黄岗梁矿区矿石类型与矿石组构

Fig. 2 Typical textures and structures of ores from the Huanggangliang Fe-Sn deposit

a—块状磁铁矿矿石; b—浸染状含石榴子石的磁铁矿闪锌矿矿石; c—浸染状闪锌矿矿石; d—层纹状闪锌矿矿石; e—方铅矿的交代溶蚀结构和磁黄铁矿的半自形粒状结构(-); f—黄铜矿在闪锌矿中呈乳滴状固溶体分离结构(-); g、h—剥蚀点位置图; Mag—磁铁矿; Grt—石榴子石; Ccp—黄铜矿; Gn—方铅矿; Po—磁黄铁矿; Sp—闪锌矿

a—massive magnetite ore; b—disseminated garnet-magnetite-sphalerite ore; c—disseminated sphalerite ore; d—lamellar sphalerite ore; e—galena in a metasomatic dissolution texture and pyrrhotite in a subhedral grain texture(-); f—droplet-shaped chalcopyrite exsolution in sphalerite(-); g, h—location of test spot; Mag—magnetite; Grt—garnet; Ccp—chalcopyrite; Gn—galena; Po—pyrrhotite; Sp—sphalerite

→毒砂→闪锌矿→方铅矿→黄铜矿→磁黄铁矿。

本区围岩蚀变发育,包括硅化、角岩化、矽卡岩化、绿泥石化、萤石化、碳酸盐化等。其中最重要的是矽卡岩化,主要发育部位为钾长花岗岩的内外接触带上,在岩体与大理岩或角岩之间,是区内矿体的主要赋存围岩。其产状受岩体与地层控制,为似层状,局部有膨大、缩小或团包状产出的特征。

2 样品采集及测试方法

2.1 样品采集

本次研究样品为黄岗梁矿区浸染状和层纹状2种不同构造的闪锌矿。ZK1401/566-15:浸染状含石榴子石的磁铁矿闪锌矿矿石,采自ZK1401/566 238.9 m处;HGL-36:浸染状透辉石矽卡岩型闪锌矿矿石,采自Ⅲ区1550中段西沿脉11号采场;HGL-213:层纹状含阳起石毒砂闪锌矿磁铁矿脉条带状绿帘石透辉石矽卡岩,采自Ⅲ区1250中段东沿8号穿脉。先将样品磨制成光片进行岩相学观察和电子探针测试后,选取有代表性的测试点进行LA-ICP-MS测试。

2.2 测试方法

微区元素含量分析在武汉土谱分析科技有限责任公司利用LA-ICP-MS完成。激光剥蚀系统为GeoLas 2005, ICP-MS为Agilent 7700e。激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合。激光剥蚀系统配置了一个信号平滑装置,即使激光脉冲频率低达4 Hz,剥蚀孔径44 μm ,采用该装置后能获得光滑的分析信号。每个样品分析点的分析时间约90 s,包括20~30 s的空白信号和背景值测定,接下来约60 s的时间内接收的数据为有效分析数据。以USGS参考玻璃SRM610和合成硫化物MASS-1为校正标准,且以Zn作为内标元素来进行元素含量的计算。标样是添加了部分元素的人工合成的圆盘,每次测试之前和最后各需测试标样各2次,标样的分析结果须在误差范围内一致,USGS标样中元素含量的推荐值据GeoReM数据库(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。相关的实验步骤如下:①将矿石样品磨制成小光片;②通过偏光显微镜对光片进行初步观察,了解矿石结构,矿物形态、粒度的发育等情况;③结合镜下观察圈定待测矿物颗粒及分析点位置,并拍摄光片的图像;④将圈定矿物颗

粒进行电子探针分析确认区内矿物为闪锌矿,电子探针确定矿物后,除去表面喷碳并抛光;⑤将待测样品和标样SRM610、MASS-1一起放入激光探针分析样品室,并通入载气;⑥利用激光探针分析仪的控制电脑找到标样,调节聚焦按钮,使图像足够清晰,选定分析点,并设置激光剥蚀时间为90 s;⑦在另一台质谱仪的控制电脑上设定好所需分析的元素和数据的保存路径后,启动仪器开始读数,待数据开始采集约20 s后启动激光剥蚀系统,仪器自动获得该分析点数据;⑧重复步骤6~7对标样和待测样品的各分析点进行分析。对分析数据的离线处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用软件ICPMSDataCal完成(Liu *et al.*, 2008, 2010),硫化物微量元素测试精度优于10%,检测限为 10^{-9} 。测试元素包括S、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Bi、Pb。

3 测试结果

研究区内闪锌矿微量元素测试结果见表1,浸染状闪锌矿与层纹状闪锌矿微量元素含量对比见图3。结果反映出矿区闪锌矿主要富集Mn、Fe、Cu、As、In,其他元素富集程度不明显,且Mn、Fe、In各测点含量变化较小;浸染状闪锌矿较层纹状闪锌矿富集Co、Ni、Cu、Ag、In,亏损Mn的特征。总体而言,研究区内闪锌矿微量元素具有如下特征:

① Cu显著富集,浸染状闪锌矿含量为 $128 \times 10^{-6} \sim 3895 \times 10^{-6}$,平均值为 1087×10^{-6} ($n=16$);层纹状闪锌矿含量为 $54.7 \times 10^{-6} \sim 281 \times 10^{-6}$,平均值为 85.7×10^{-6} ($n=13$)。

② Mn显著富集,浸染状闪锌矿含量为 $238 \times 10^{-6} \sim 725 \times 10^{-6}$,平均值为 465×10^{-6} ($n=16$);层纹状闪锌矿含量为 $589 \times 10^{-6} \sim 1294 \times 10^{-6}$,平均值为 842×10^{-6} ($n=13$)。

③ In显著富集,Ga、Ge含量低。In:浸染状闪锌矿含量为 $167 \times 10^{-6} \sim 940 \times 10^{-6}$,平均值为 483×10^{-6} ($n=16$);层纹状闪锌矿含量为 $73.6 \times 10^{-6} \sim 107 \times 10^{-6}$,平均值为 88×10^{-6} ($n=13$)。Ga:前者 $0.06 \times 10^{-6} \sim 0.63 \times 10^{-6}$,平均值为 0.13×10^{-6} ($n=16$);后者 $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.06 \times 10^{-6}$,平均值为 0.03×10^{-6} ($n=7$)。Ge:前者 $0.17 \times 10^{-6} \sim 0.51 \times 10^{-6}$,平均值为 0.33×10^{-6} ($n=11$);后者 $0.26 \times$

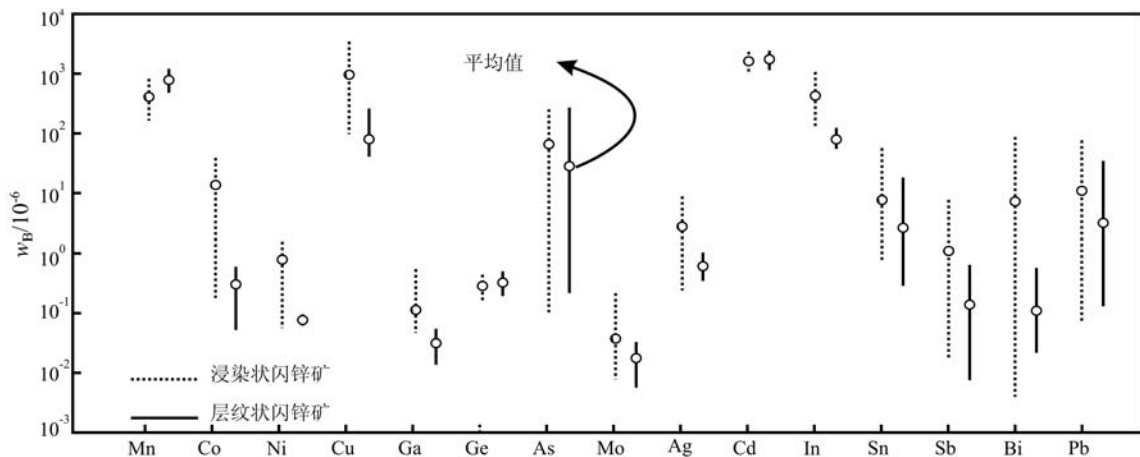


图3 黄岗梁矿区浸染状与层纹状闪锌矿微量元素含量对比图

Fig. 3 Comparison of trace elements concentrations between disseminated and lamellar sphalerite

$10^{-6} \sim 0.46 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.35×10^{-6} ($n = 10$)。

④ Cd 含量低, 浸染状闪锌矿含量为 $1270 \times 10^{-6} \sim 2269 \times 10^{-6}$, 平均值为 1821×10^{-6} ($n = 16$); 层纹状闪锌矿含量为 $1507 \times 10^{-6} \sim 2235 \times 10^{-6}$, 平均值为 1898×10^{-6} ($n = 13$), 如云南会泽猛兴和贵州牛角塘含量约 $1612 \times 10^{-6} \sim 15472 \times 10^{-6}$ (Ye *et al.*, 2011)。

⑤ As、Sn、Bi、Pb 含量变化较大, 浸染状闪锌矿各元素含量分别为: $0.14 \times 10^{-6} \sim 288 \times 10^{-6}$, 平均值为 74.79×10^{-6} ($n = 11$); $0.97 \times 10^{-6} \sim 56.4 \times 10^{-6}$, 平均值为 8.86×10^{-6} ($n = 16$); $0.01 \times 10^{-6} \sim 84.0 \times 10^{-6}$, 平均值为 8.32×10^{-6} ($n = 16$); $0.10 \times 10^{-6} \sim 68.6 \times 10^{-6}$, 平均值为 13.44×10^{-6} ($n = 15$); 层纹状, $0.27 \times 10^{-6} \sim 233 \times 10^{-6}$, 平均值为 30.29×10^{-6} ($n = 8$); $0.36 \times 10^{-6} \sim 17.4 \times 10^{-6}$, 平均值为 2.83×10^{-6} ($n = 13$); $0.02 \times 10^{-6} \sim 0.62 \times 10^{-6}$, 平均值为 0.12×10^{-6} ($n = 13$); $0.14 \times 10^{-6} \sim 37.2 \times 10^{-6}$, 平均值为 3.39×10^{-6} ($n = 13$)。

4 讨论

4.1 同源性分析

矿床中闪锌矿的微量元素富集规律得到广泛的研究(邹海俊等, 2004; 张燕等, 2014)。测试结果表明黄岗梁矿区浸染状闪锌矿与层纹状闪锌矿在微量元素组成上相似, 但不同元素含量有较大变化: 浸染状闪锌矿较层纹状闪锌矿富集 Co、Ni、Cu、Ag、In, 亏损 Mn。SPSS 软件分析表明矿区不同类型闪锌矿元

素之间相关性一致(图4), 即 Co 和 Ni、Cu 与 In、Ag、Ga 与 Bi 呈正相关, Mn 与 In 呈负相关, 且与整体相关性一致(整体相关性系数 $r_{Co-Ni} = 0.83$ 、 $r_{Cu-In} = 0.84$ 、 $r_{Cu-Ag} = 0.95$ 、 $r_{Ga-Bi} = 0.92$ 、 $r_{Mn-In} = -0.64$)。不同类型闪锌矿尽管元素含量有一定变化, 但是元素间的相关性一致, 表明两者具有同源性, 而元素含量的不同, 可能是由于与温度有关的成矿热液浓度差异造成(层纹状闪锌矿成矿温度较浸染状闪锌矿低的证据将在 4.3 节中阐述), 而这种浓度差异的造成可能与王莉娟等(2002)和周振华(2011)认为的多期次叠加成矿有关(本次开展的流体包裹体研究也证明了石英硫化物成矿阶段后期有流体的加入), 宏观地质特征上两者赋存于同一个地层中, 鉴于上述特征认为黄岗梁矿床的闪锌矿具相同成因。层纹状闪锌矿的形成可能由周振华(2011)所阐述的自组织作用形成。

4.2 微量元素赋存状态

Zn^{2+} 、 Ga^{2+} 、 Ge^{4+} 、 Cd^{2+} 、 In^{3+} 、 Sb^{3+} 为铜型离子, Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 为性质与铜离子相近的过渡型离子, 由于相同(近)的离子类型, 相似的离子半径, 它们可以类质同像代替 Zn^{2+} (刘英俊, 1984), Ge、Cd 以类质同像代替 Fe 而进入闪锌矿(刘铁庚等, 2009; 张茂富等, 2016)。Mn、Fe、Ga、Ge、Cd、In、Sb 等微量元素其含量无明显变化, 且在 LA-ICP-MS 信号图(图 5a)中 Mn、Fe、Cd、In 元素呈现平缓直线, Mn、Fe、Ga、Ge、Cd、In、Sb 可能以类质同像形式赋存。岩相学研究表明, 黄岗梁矿床浸染状与层纹状闪锌矿中可以见黄铜矿在闪锌矿中呈乳滴状固溶体分离结构,

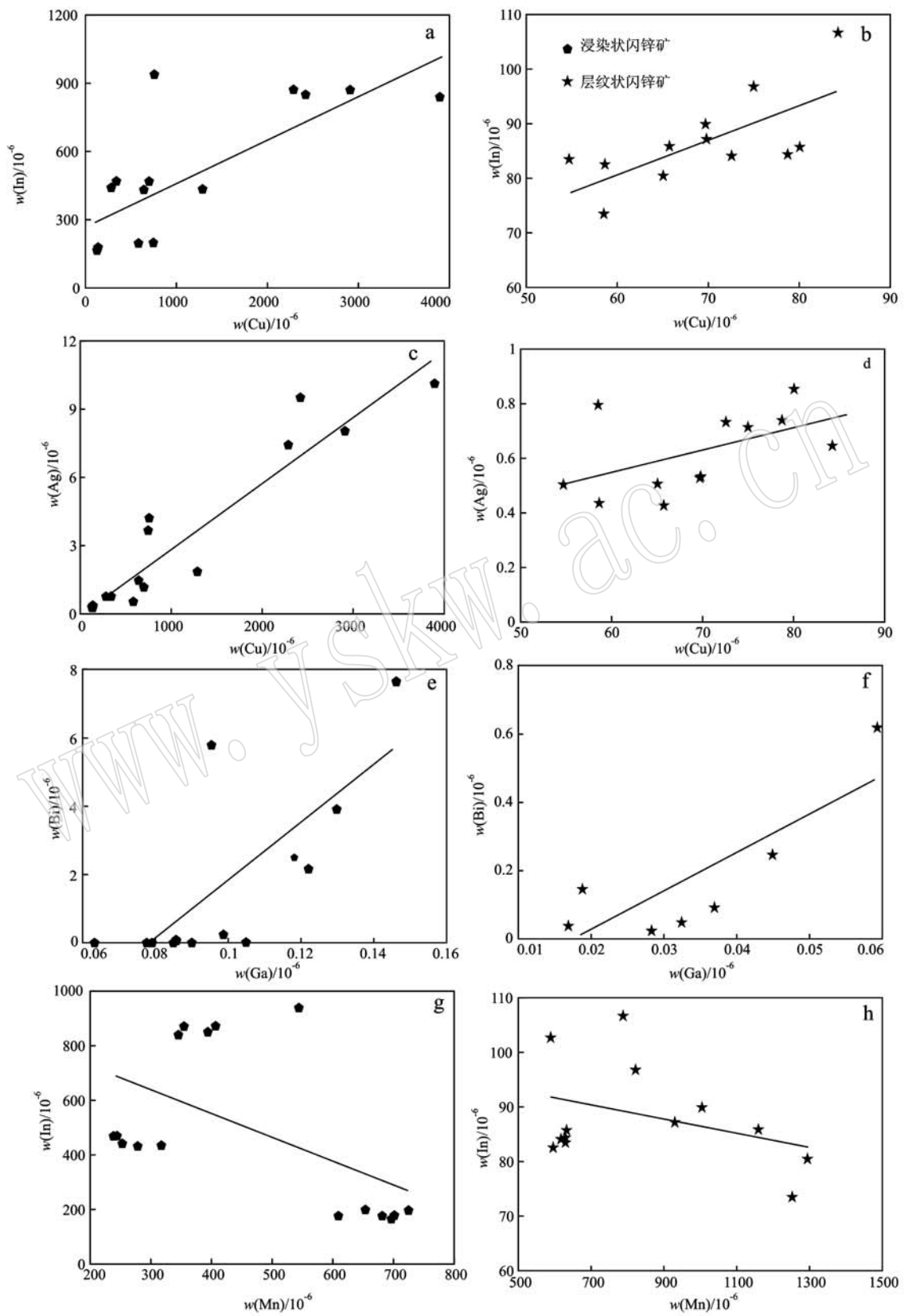


图 4 黄岗梁矿区闪锌矿微量元素相关性图

Fig. 4 Correlation diagram of trace elements in sphalerite of the Huanggangliang Fe-Sn deposit

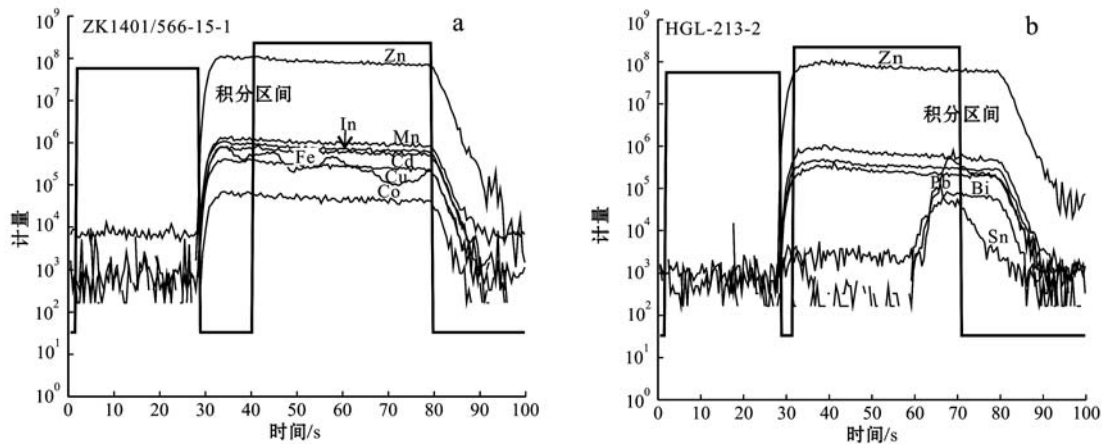


图5 闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率剖面图

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

Murakami 等(2013)认为 Cu、In 可与 Zn 发生不完全、异价类质同像(Cu^+ 和 In^{3+} 取代 2 个 Zn^{2+}), 且 Cu、Sn、Bi、Pb 在闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率剖面图中表现出元素含量在同一样品中变化较大的特点(图 5b), 且表现出异常高值, 故 Cu、Sn、Bi、Pb 微量元素可能以独立显微矿物赋存(Kojima, 1992)。闪锌矿中的独立显微矿物, 可能是早于或与闪锌矿共生的矿物, 如锡石、铜铋矿等, 对于矿区锡矿的勘查有一定指示意义。

4.3 微量元素对成矿温度的指示

闪锌矿中微量元素有规律的变化是成矿温度由高到低的客观反映, 高温条件下, 形成的闪锌矿呈深色且富集 Fe、Mn、In 等元素, Ga、Ge 和 Tl 元素含量较少, 低 Ga/In 或 Ge/In 比值等特征; 中温闪锌矿则富 Cd 和 In, Ga/In 比值为 0.01~5.0(平均 0.1), 一般温度为 200~300℃; 低温条件下形成的闪锌矿则与上述特征相反(邹志超等, 2012)。本矿床整体上相对富集 Fe、Mn、In, 而 Ga、Ge、Tl 含量较低。浸染状闪锌矿 Ga/In 比值为 0.000 1~0.000 7, Ge/In 比值为 0.000 3~0.003; 层纹状闪锌矿 Ga/In 比值为 0.000 2~0.000 6, Ge/In 比值为 0.003~0.005。均表明矿床闪锌矿具高温(>300℃)特征。

张乾等(2003)指出闪锌矿 In 含量与成矿温度具有明显正相关, 且富 In 闪锌矿的成矿温度集中在 250~320℃ 之间, 本矿床浸染状闪锌矿 In 平均含量为 483×10^{-6} , 层纹状闪锌矿 In 平均值为 88×10^{-6} , 指示着层纹状闪锌矿成矿温度较浸染状闪

矿低。在相同体系中, 闪锌矿的形成温度与 Fe 含量呈负相关, 黄岗梁矿区闪锌矿 Fe 含量均值 3%~4%, 其形成温度理应基本相同, 代堰铭等(2011)指出 Co、Ni 可以类质同像置换闪锌矿中的 Fe, 矿区浸染状闪锌矿中 Co、Ni 的含量远高于层纹状闪锌矿, 其暗示本矿区浸染状闪锌矿中 Fe 含量由于置换而降低。

闪锌矿形成温度与矿物中 Zn/Cd 比值有关, 刘英俊(1984)认为 $\text{Zn}/\text{Cd} > 500$ 指示高温; $\text{Zn}/\text{Cd} = 100 \sim 500$ 指示中温; $\text{Zn}/\text{Cd} < 100$ 指示低温。本矿床浸染状闪锌矿 Zn/Cd 比值分别为 215~298, 均值为 250, 层纹状闪锌矿 Zn/Cd 比值为 213~247, 均值为 233。均指示闪锌矿形成温度为中温(200~300℃)。

通过上述研究, 结合邵拥军等^①开展的流体包裹体测温结果(220~320℃), 认为黄岗梁矿区闪锌矿形成于中高温(300℃左右)环境。

4.4 微量元素对成因的指示

闪锌矿微量元素的研究不仅能揭示矿床元素地球化学信息, 同时也能反映成因特征。

铅锌矿床成矿过程中是否有岩浆活动的参与, 通过 Cd/Fe 和 Cd/Mn 比值能较好的判别(曹华文等, 2014), 与岩浆活动有关的闪锌矿其比值分别小于 0.1 和 5。黄岗梁矿区浸染状闪锌矿 Cd/Fe 比值为 0.06~0.1, 平均值为 0.08($n=16$), Cd/Mn 比值为 2.8~6.9, 平均值为 4.4($n=16$); 层纹状闪锌矿 Cd/Fe 比值为 0.06~0.08, 平均值为 0.07($n=13$), Cd/Mn 比值为 1.6~3.6, 平均值为 2.4($n=13$), 属

① 邵拥军, 刘忠法, 等. 2016. 内蒙古克旗黄岗铁锡铅锌多金属矿成岩成矿机制及成矿规律研究. 中南大学.

于与岩浆活动有关的铅锌矿床范畴。

胡鹏等(2014)对大量高精度数据(LA-ICP-MS测定)统计,认为 In、Ge 的含量对矿床类型有指示意义——与岩浆或者火山活动有关的铅锌矿床闪锌矿具有高 In 低 Ge 的特征,而与盆地卤水有关的中低温闪锌矿则富集 Ge 贫 In。在以国内外不同矿床类型[矽卡岩型($n=6$)、块状硫化物矿床($n=6$)、MVT 型($n=4$)]闪锌矿 In-Ge 成因判别图中,黄岗梁矿区不同类型的闪锌矿 In、Ge 值投点均落入与岩浆或火山作用有关的铅锌矿床(图 6),且与矽卡岩型矿床类似,而不同于块状硫化物矿床。

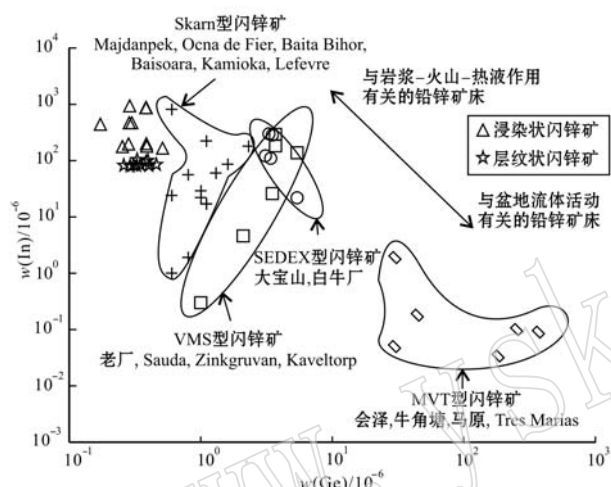


图 6 黄岗梁矿区闪锌矿与不同成因类型闪锌矿 In-Ge 特征判别图(据胡鹏等,2014 修改)

Fig. 6 Characteristics of In and Ge elements in sphalerites from Huanggangliang deposit and other different types of Pb-Zn deposits(after Hu Peng *et al.*, 2014)

黄岗梁矿区闪锌矿数据为测点数据;其他数据均为平均值(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 胡鹏等,2014)

Data for the Huanggangliang deposit are primary values, data for other different genetic types of Pb-Zn deposits are averages (data from Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; Hu Peng *et al.*, 2014)

近年来叶霖等(2012)对我国南方铅锌多金属矿床中闪锌矿微量元素组成研究认为不同成因类型闪锌矿微量元素组成差异明显,其中矽卡岩型富集 Co、Mn,块状硫化物矿床富集 Sn 和 Ga,而 MVT 型矿床富集 Ge、Cd、Tl 和 As。矿区浸染状与层纹状闪锌矿 Mn、Co、Ge、In 含量特征跟国内外一些矽卡岩型铅锌矿基本一致[如华罗马尼亚的 Baita Bihor 矿床中闪锌矿具有高 In($24 \times 10^{-6} \sim 812 \times 10^{-6}$)、低 Ge($0.6 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-6}$)的特征(Cook *et al.*,

2009);Ye 等(2011)报道的核桃坪和鲁子园矿床中闪锌矿以富集 Mn($654 \times 10^{-6} \sim 1462 \times 10^{-6}$)、Co($78 \times 10^{-6} \sim 110 \times 10^{-6}$);贫 Ga 和 Sn 的特征明显不同于块状硫化物矿床[如 Ye 等(2011)报道的白牛场明显富集 Ga($7.6 \times 10^{-6} \sim 14.1 \times 10^{-6}$)和 Sn($660 \times 10^{-6} \sim 1129 \times 10^{-6}$)]。

矿区矿体呈似层状、透镜状,受黄岗梁复式背斜、岩体与围岩接触部位的矽卡岩带及层间裂隙控制作用明显,矿化在岩体附近矿体厚度增大,品位变高。矿体的形态完全受岩体及矽卡岩带的控制,远离岩体和矽卡岩带的大理岩地层中未见明显的矿化,说明矿体的形成与岩体关系密切。矿体类型以矽卡岩型铁锡矿体为主,闪锌矿主要产出于铁锡矿体与大理岩之间,或穿插铁锡矿体。从矿体形态、矿化特征、矿体类型、矿物成分(主要为磁铁矿、锡石、闪锌矿、方铅矿、石榴石、透辉石、绿帘石、符山石)、矿石组构(交代溶蚀结构、固溶体分离结构等;以块状构造、层纹状构造为主)及围岩蚀变(矽卡岩化、硅化、碳酸盐化、绿泥石化)特征等方面来看,黄岗梁矿床符合矽卡岩型矿床的基本特征。

综合矿床地质及闪锌矿微量元素特征研究,认为黄岗梁铁锡矿床中闪锌矿属于与燕山期岩浆作用有关的中高温矽卡型闪锌矿。

5 结论

(1) 黄岗梁矿床浸染状与层纹状闪锌矿微量元素组成相似,含量相当或相关性一致,表明两者具有相同的成矿物质来源。

(2) 矿区闪锌矿中 Mn、Cu、As、In 元素较富集, Ga、Ge、Cd 含量较低,而 As、Sn、Bi、Pb 含量变化较大,Cu、Sn、Bi、Pb 等元素在闪锌矿中以独立矿物赋存,Mn、Fe、Ga、Ge、Cd、In、Sb 以类质同像形式在闪锌矿晶格中赋存。元素的赋存状态有利于矿区锡等的找矿。

(3) 在分析矿床地质条件的基础上,通过对黄岗梁矿区闪锌矿 Fe、Mn、In、Cd 等微量元素含量特征、In/Ga、In/Ge 和 Zn/Cd 比值研究成矿温度,与国内外典型矿床闪锌矿微量元素特征对比,Cd/Fe、Cd/Mn 比值特征和 In-Ge 图解分析闪锌矿成因,认为黄岗梁铁锡矿床中闪锌矿属于与燕山期岩浆作用有关的中高温(300℃左右)矽卡型闪锌矿。

References

- Belissant R, Boiron M C, Luais B, *et al.* 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126(2): 518~540.
- Cao Huawen, Zhang Shouting, Zheng Luo, *et al.* 2014. Geochemical characteristics of trace element of sphalerite in the Zhongyuku(Pb)-Zn deposit of the Luanchuan, Southwest of China[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 34(3): 50~59 (in Chinese with English abstract).
- Chen Yan and Zhang Zhaocong. 2012. Study on source, transport and the enrichment mechanism of iron in iron skarn deposits[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 31(5): 889~897(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.
- Dai Yanpei, Yu Xinqi, Wu Ganguo, *et al.* 2011. Characteristics of sulfide minerals, genetic type and metallogenic epoch of the Caijiaping lead-zinc deposit, north Wuyi Area, Jiangxi Province[J]. *Earth Science Frontiers*, 18(2): 321~338 (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, orthern Margin of the Yangtze Plate: Implications from LA-ICP-MS analysis[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(4): 461~468(in Chinese with English abstract).
- Kojima S. 1992. The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or "disease"?; discussion[J]. *Economic Geology*, 87(4): 1 191~1 192.
- Liang Xiangji, Li Dexing, Zhang Zhongming, *et al.* 1981. The simulation experlment on iron source in the formation of metasomatites and their related ore deposits[J]. *Mineral Deposits*, 6(2): 63~74(in Chinese with English abstract).
- Liu Jianming, Ye Jie, Li Yongbing, *et al.* 2001. A preliminary study on exhalative mineralization in permian basins, the southern segment of the Da Hinggan Mountains, china-case studies of the Huanggang and Dajing Deposits[J]. *Resource Geology*, 51(4): 345~358.
- Liu Jianming, Zhang Ruibin, Ye Jie, *et al.* 2002. Preliminary study on submarine exhalative mineralization in permian basins in southern segment of DaHinggan Mountains, China[J]. *Mineral Deposits*, 21(S1): 427~430(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2009. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn sphalerite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(S1): 283~284(in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Hu Z C and Zong K Q. 2010. Reappraisal and refinement of zircon U-Pb isotope and trace element analyses by LA-ICP-MS[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1(15): 1 077~1 077.
- 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. 1984. *Geochemistry of Element*[M]. Science Press, 360~420.
- Liu Zhi, Lü Xinbiao and Mei Wei. 2013. Sulfur-lead-oxygen isotope compositions of the Huanggang Skarn Fe-Sn deposit, Inner Mongolia: Implications for the Sources of ore-forming materials[J]. *J. Mineral. Petrol.*, 33(3): 30~37(in Chinese with English abstract).
- Murakami H and Ishihara S. 2013. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 53(1): 223~243.
- Wang Changming, Zhang Shouting and Deng Jun. 2007. The exhalative genesis of the stratabound skarn in the Huanggangliang Sn-Fe polymetallic deposit of Inner Mongolia[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(5): 409~417(in Chinese with English abstract).
- Wang J B, Wang Y W, Wang L J, *et al.* 2008. Tin-polymetallic mineralization in the southern part of the Da Hinggan Mountains, China[J]. *Resource Geology*, 51(4): 283~291.
- Wang Lijuan, Wang Jingbin, Wang Yuwang, *et al.* 2002. REE geochemistry of the Huangguangliang skarn Fe-Sn deposit, Inner Mongolia[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(4): 575~584(in Chinese with English abstract).
- Ye Jie, Liu Jianming, Zhang Anli, *et al.* 2002. Petrological evidence for exhalative mineralization: Case studies of Huanggang and Dajing deposits in the the southern segment of the DaHinggan Mountains, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(4): 585~592(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-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).
- Yuan Bo, Mao Jingwen, Yan Xinghu, *et al.* 2014. Sources of metallogenic materials and metallogenic mechanism of Daliangzi ore field in Sichuan Province: Constraints from geochemistry of S, C, H, O, Sr isotope and trace element in sphalerite[J]. *Acta Petrologica Sinica*,

- 30(1): 209~220(in Chinese with English abstract).
- Zhai Degao, Liu Jianjun, Yang Yongqiang, *et al.* 2012. Petrogenetic and metallogenic ages and tectonic setting of the Huanggangliang Fe-Sn deposit, Inner Mongolia[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 31(4): 513~523 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Maofu, Zhou Zonggui, Xiong Suofei, *et al.* 2016. Enrichment mechanism of the dispersed elements in the Huize lead-zinc deposit, Yunnan Province-discussion on reasons for Cd enrichment in sphalerite with light color[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 31(1): 18~28 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qian, Liu Zhihao, Zhan Xinzh, *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 Yan, Fu Shengtao, Hua Linbao, *et al.* 2014. Enrichment and depletion regularities of trace elements in Pb-Zn deposits: Examples from the Dingjiashan Pb-Zn mine in Fujian Province and Ganjiagang Pb-Zn mine in Jiangsu Province[J]. *Geology and Exploration*, 50(6): 1126~1136(in Chinese with English abstract).
- Zhou Zhenhua. 2011. *Geology and Geochemistry of Huanggang Sn-Fe Deposit, Inner Mongolia*[D]. Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese).
- Zou Haijun, Han Runsheng, Hu Bin, *et al.* 2004. New evidences of origin of metallogenic materials in the Maoping Pb-Zn ore deposit, Zhaotong, Yunnan: R-factor analysis results of trace elements in NE-extending fractural tectonites[J]. *Geology and Exploration*, 40(5): 43~48(in Chinese with English abstract).
- Zou Zhichao, Hu Ruizhong, Bi Xianwu, *et al.* 2012. Trace element geochemistry of the Liziping Pb-Zn deposit, the Lanping Basin, Northwest Yunnan Province, China[J]. *Geochimica*, 41(5): 482~496(in Chinese with English abstract).
- 曹华文, 张寿庭, 郑 璐, 等. 2014. 河南栾川矿集区中鱼库(铅)锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征[J]. *矿物岩石*, 34(3): 50~59.
- 陈 艳, 张招崇. 2012. 矽卡岩型铁矿的铁质来源于迁移富集机理探讨[J]. *岩矿测试*, 31(5): 889~897.
- 代堰铭, 余心起, 吴淦国, 等. 2011. 北武夷蔡家坪铅锌矿床硫化物特征、矿床成因类型及成矿时代[J]. *地学前缘*, 18(2): 321~338.
- 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.
- 梁祥济, 李德兴, 张仲明, 等. 1981. 交代岩与其有关铁矿形成的铁质来源的模拟实验[J]. *矿床地质*, 6(2): 63~74.
- 刘建明, 张瑞斌, 叶 杰, 等. 2002. 大兴安岭南段二叠纪盆地中喷流型矿化的初步研究[J]. *矿床地质*, 21(S1): 427~430.
- 刘铁庚, 叶 霖, 周家喜, 等. 2009. 闪锌矿中的 Cd 主要置换的是 Fe 而不是 Zn[J]. *矿物学报*, 29(S1): 283~284.
- 刘英俊. 1984. *元素地球化学*[M]. 科学出版社, 360~420.
- 刘 智, 吕新彪, 梅 微. 2013. 内蒙古黄岗矽卡岩型铁锡矿床 S-Pb-O 同位素组成及对成矿物质来源的指示[J]. *矿物岩石*, 33(3): 30~37.
- 王莉娟, 王京彬, 王玉往, 等. 2002. 内蒙黄岗梁矽卡岩型铁锡矿床稀土元素地球化学[J]. *岩石学报*, 18(4): 575~584.
- 王长明, 张寿庭, 邓 军. 2007. 内蒙古黄岗梁锡铁多金属矿床层状夕卡岩的喷流沉积成因[J]. *岩石矿物学杂志*, 26(5): 409~417.
- 叶 杰, 刘建明, 张安立, 等. 2002. 沉积喷流型矿化的岩石学证据——以大兴安岭南段黄岗和大井矿床为例[J]. *岩石学报*, 18(4): 588~592.
- 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): 1362~1372.
- 袁 波, 毛景文, 闫兴虎, 等. 2014. 四川大梁子铅锌矿成矿物质来源与成矿机制: 硫、碳、氢、氧、锶同位素及闪锌矿微量元素制约[J]. *岩石学报*, 30(1): 209~220.
- 翟德高, 刘家军, 杨永强, 等. 2012. 内蒙古黄岗梁铁锡矿床成岩、成矿时代与构造背景[J]. *岩石矿物学杂志*, 31(4): 513~523.
- 张茂富, 周宗桂, 熊索菲, 等. 2016. 云南会泽铅锌矿床分散元素的富集机制——兼论浅色闪锌矿富集 Cd 的原因[J]. *地质找矿论丛*, 31(1): 18~28.
- 张 乾, 刘志浩, 战新志, 等. 2003. 分散元素锗富集的矿床类型和矿物专属性[J]. *矿床地质*, 22(3): 309~316.
- 张 燕, 傅圣涛, 花林宝, 等. 2014. 铅锌矿床中微量元素富集贫化规律研究——以福建丁家山铅锌矿和江苏甘家巷铅锌矿为例[J]. *地质与勘探*, 50(6): 1126~1136.
- 周振华. 2011. *内蒙古黄岗锡铁矿床地质与地球化学*[D]. 中国地质科学院.
- 邹海俊, 韩润生, 胡 彬, 等. 2004. 云南昭通毛坪铅锌矿床成矿物质来源的新证据-NE 向断裂构造岩微量元素 R 型因子分析结果[J]. *地质与勘探*, 40(5): 43~48.
- 邹志超, 胡瑞忠, 毕献武, 等. 2012. 滇西北兰坪盆地李子坪铅锌矿床微量元素地球化学特征[J]. *地球化学*, 41(5): 482~496.

附中文参考文献