

江西北武夷地区老虎洞铅锌矿床成因研究

——硫化物原位微量元素及硫同位素证据

范诗妮¹, 朱云², 李桂贤², 石得凤¹, 贾梦洁¹

(1. 湖南科技大学 地球科学与空间信息工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 江西省地质局 第十地质大队, 江西 鹰潭 335000)

摘要: 江西北武夷地区处于钦杭成矿带上的萍乡-广丰结合带南侧, 多期构造事件和岩浆活动在该区形成了复杂的地质构造格局, 铜铅锌多金属矿床成矿潜力巨大。但由于江西北武夷地区铅锌矿床普遍规模较小, 研究程度不足, 缺乏物质来源、成矿条件、矿床成因等问题的深入认识。本文以铅山老虎洞铅锌矿床为研究对象, 通过原位主量、微量元素和硫同位素分析技术, 揭示主要硫化物的主量、微量元素和硫同位素组成特征, 以此探讨成矿温度、物质来源和矿床成因。EPMA 测试显示闪锌矿内 Fe 含量(质量分数)在 7.58%~8.27% 之间, 结合 LA-ICP-MS 微量元素测试结果, 闪锌矿富集 Fe、Mn、Cu、Cd 元素, Co、Ni、Ag、In、Pb 元素含量次之, Ga、Ge、As、Se、Sn、Bi 元素含量相对较低。其中, Mn、Fe、Cd、In、Co 主要以类质同象的形式赋存于闪锌矿中, Cu、Ag、Pb 以类质同象和显微包体两种形式赋存于闪锌矿中。闪锌矿的 Fe 元素含量、Ga/In 值(0.001~0.129)、Zn/Cd 值(262~312)及相关公式计算结果均指示闪锌矿形成于中高温条件(327~337℃)。闪锌矿和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别集中在 2.07‰~4.16‰ 和 0.82‰~3.19‰ 之间, 指示矿床硫源为岩浆硫。与国内多个典型矿床相比, 老虎洞铅锌矿床内闪锌矿微量元素组成与典型矽卡岩型矿床的闪锌矿相吻合。老虎洞铅锌矿床与葛仙山花岗岩杂岩体具有密切的成因联系, 矿区附近黑云母花岗岩和二长花岗岩的成岩时代(153.9±2.7 Ma 和 162.8±1.2 Ma)可代表成矿时间的下限, 与北武夷地区主要多金属铅锌矿床成矿时代范围一致。

关键词: 闪锌矿; 微量元素; 硫同位素; 原位分析; 矽卡岩型矿床; 老虎洞铅锌矿床; 江西北武夷地区

中图分类号: P611.1; P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2024)04-0956-17

Genesis of the Laohudong Pb-Zn deposit in the north Wuyi area in Jiangxi Province: Evidence from in situ trace element and sulfur isotope of sulfides

FAN Shi-ni¹, ZHU Yun², LI Gui-xian², SHI De-feng¹ and JIA Meng-jie¹

(1. School of Earth Sciences and Spatial Information Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. The Tenth Geological Brigade of Jiangxi Geological Bureau, Yingtan 335000, China)

Abstract: The north Wuyi area in Jiangxi Province is located on the southern side of the Pingxiang-Guangfeng junction zone on the Qinhang mineralization belt. Multiple tectonic events and magmatic activities formed a complex geological structure pattern in this area, and metallogenic potential of copper and lead-zinc polymetallic deposits is enormous. However, due to the generally small scale and insufficient research of lead-zinc deposits in the northern Wuyi area of Jiangxi Province, there is a lack of in-depth understanding of material sources, metallogenic conditions, and deposit genesis. This paper takes Laohudong Pb-Zn deposit in the northern Wuyi area of Jiangxi Prov-

收稿日期: 2023-07-24; 接受日期: 2024-03-25; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金项目(42102083); 江西省煤田地质局 2021 年科研项目

作者简介: 范诗妮(1999-), 女, 汉族, 硕士研究生, 研究方向为矿床地球化学, E-mail: 3574360980@qq.com; 通讯作者: 石得凤(1981-), 女, 汉族, 副教授, 研究方向为矿床地球化学, E-mail: 34068027@qq.com。

ince as the research object. EPMA, LA-ICP-MS and LA-MC-ICP-MS were used to reveal the major and trace element and sulfur isotope composition of sulfides, then many important information concerning the mineralization temperature, the source of metallogenic materials and the genesis of the deposit were investigated. EPMA testing shows that the Fe content in sphalerite ranges from 7.58% to 8.27%. Combined with LA-ICP-MS trace element testing, sphalerite is rich in Fe, Mn, Cu, Cd elements, followed by Co, Ni, Ag, In and Pb elements, the contents of Ga, Ge, As, Se, Sn and Bi elements are low. In sphalerite, Mn, Fe, Cd, In and Co exist in the form of isomorphism, while Cu, Ag, Pb exist in the form of isomorphism and microscopic inclusions. The content of Fe, the values of Ga/In (0.001~0.129), Zn/Cd (262~312) and calculation results of relevant formulas of sphalerite all indicated that sphalerite was formed under medium to high temperature mineralization conditions (about 327~337°C). The $\delta^{34}\text{S}$ of sphalerite and pyrite respectively concentrated between 2.07‰~4.16‰ and 0.82‰~3.19‰, they all indicated magmatic sulfur. Compared with multiple Pb-Zn deposits in China, the trace element composition of sphalerite in Laohudong Pb-Zn deposit is consistent with typical skarn deposits. The Laohudong Pb-Zn deposit has a close genetic relationship with the Gexianshan granite complex, and the age of Gexianshan granite complex (153.9±2.7 Ma and 162.8±1.2 Ma) can represent the lower limit of the mineralization time, which is consistent with the range of the main polymetallic Pb-Zn deposits in the north Wuyi area.

Key words: sphalerite; trace elements; sulfur isotope; in situ analysis; skarn deposit; Laohudong Pb-Zn deposit; the north Wuyi area of Jiangxi Province

Fund support: National Natural Science Foundation of China (42102083); Research Project of Jiangxi Geological Bureau (2021)

江西北武夷地区处于钦杭成矿带上的萍乡-广丰结合带南侧,结合带北侧扬子板块和南侧华夏板块的拼贴与演化使北武夷地区经历了多期构造和岩浆活动,形成错综复杂的地质构造格局(罗平, 2010)。尤其是侏罗纪以来,该区经历了构造格局的重大变动、复杂的壳幔作用和规模巨大的中酸性岩浆活动,并伴随铜、铀、金、银、铅、锌成矿大爆发(杨明桂等, 1997, 2009; 李兆鼎等, 2003; 余心起等, 2005; 董树文等, 2007; 毛景文等, 2008, 2011),从而成为北武夷成矿带的重要组成部分(图 1a)。

陈坊-永平地区位于江西北武夷地区中部,是北武夷成矿带中最重要的多金属成矿亚带之一(张家菁等, 2007)。除著名的永平大型铜钨矿床以外,区内还分布着陈坊、下湖、长寿源、牛背、狗头岗、高家山、老虎洞等多个矿床,矿种类型包括铜、金银、铅锌多金属矿和铁、钼、钨矿等。对这些矿床成因机制的认识,对该带成矿规律的认识具有重要意义。但是,由于规模较小,目前针对这些矿床的研究十分有限,仅局限于对少数矿床基本地质特征的介绍和矿床成因的简单判断,如通过矿区内岩浆岩地球化学特征和硫化物硫同位素组成特征,下湖铅(锌银)矿、长寿源银铅(锌)矿床被归入热液充填-交代型矿床(罗平, 2005; 张家菁等, 2007; 陈杰, 2016),通过矿床

地质特征,陈坊铜多金属矿、梁家等铅锌(银)矿床被归入矽卡岩型矿床(张家菁等, 2007; 吴德来等, 2008; 朱云等, 2022),但更深入的关于物质来源、成矿条件、矿床成因等问题的研究仍有待加强。

老虎洞铅锌矿位于陈坊-永平多金属成矿亚带中部,是近几年该成矿亚带中勘查发现的铅锌矿床的典型代表。因此,本文以老虎洞铅锌矿为研究对象,通过闪锌矿、黄铁矿的原位微量元素与硫同位素分析,探讨铅锌矿床成矿温度和物质来源,通过闪锌矿微量元素组成特征探讨矿床成因,以期陈坊-永平地区铜铁铅锌多金属矿床乃至江西北武夷地区同类型矿床的理解和区域成矿规律的研究工作提供新的依据。

1 区域地质背景及矿床地质特征

1.1 区域地质背景

江西北武夷地区处于钦-杭结合带南侧的武功山-北武夷前缘褶冲隆起带东段,为北北东向武夷隆起带北段(北武夷隆起带)与广丰-东乡中生代火山岩带叠合区(图 1a)。本区从元古宙至中三叠世期间属古亚洲构造域,晚三叠世以来则进入滨太平洋构造域,为东南沿海陆(缘)内前陆推(滑)覆冲断带

的一部分(杨明桂, 2009)。区内地层复杂, 构造运动及岩浆活动频繁。矿带总体受长期活动的近东西向板缘深断裂带与晚中生代北东-北北东向走滑冲断-推(滑)覆构造带的复合控制, 形成复杂的断裂构造控岩控矿网络, 成矿地质条件优越, 铜银铅锌多金属矿产资源潜力巨大(图 1b)(罗平, 2010; 代堰镔等, 2011; 黄安杰等, 2023)。

江西北武夷地区岩浆侵入活动持续时间长, 活动强度大, 分布范围广, 岩性岩相复杂。区内出露数十个岩体, 活动时间以加里东期、印支期和燕山期为主, 岩性以酸性-中酸性为主, 另有少量中基性-基性岩分布, 罕见超基性岩。南部多呈大岩基产出, 北部多呈岩株、岩瘤、岩滴产出(陈杰, 2016)。燕山期岩

浆侵入活动与区内主要金属矿产关系密切, 如燕山早期第二阶段侵入的刁桥复式岩基(183.2 Ma)与磁铁矿、铜铅锌矿化有关, 第三阶段侵入的葛仙山复式花岗岩基(168~131.5 Ma)与铅、锌、钼、锡、钨有关; 燕山晚期侵入岩以下湖杂岩体和赵家坞杂岩体(83.8~73.5 Ma)为代表(吴德来等, 2008), 主要与铜、铅、锌、银矿化有关。区内矿床主要沿萍乡-广丰近东西向深大断裂带南侧的东乡-广丰中生代火山盆地及花岗岩体北接触带分布。整体而言, 江西北武夷地区铜、银、铅、锌多金属成矿过程具有“多期次成矿, 燕山中晚期大规模成矿”的特点, 这与东南沿海成矿带成矿演化规律基本吻合(吴淦国等, 2004)。

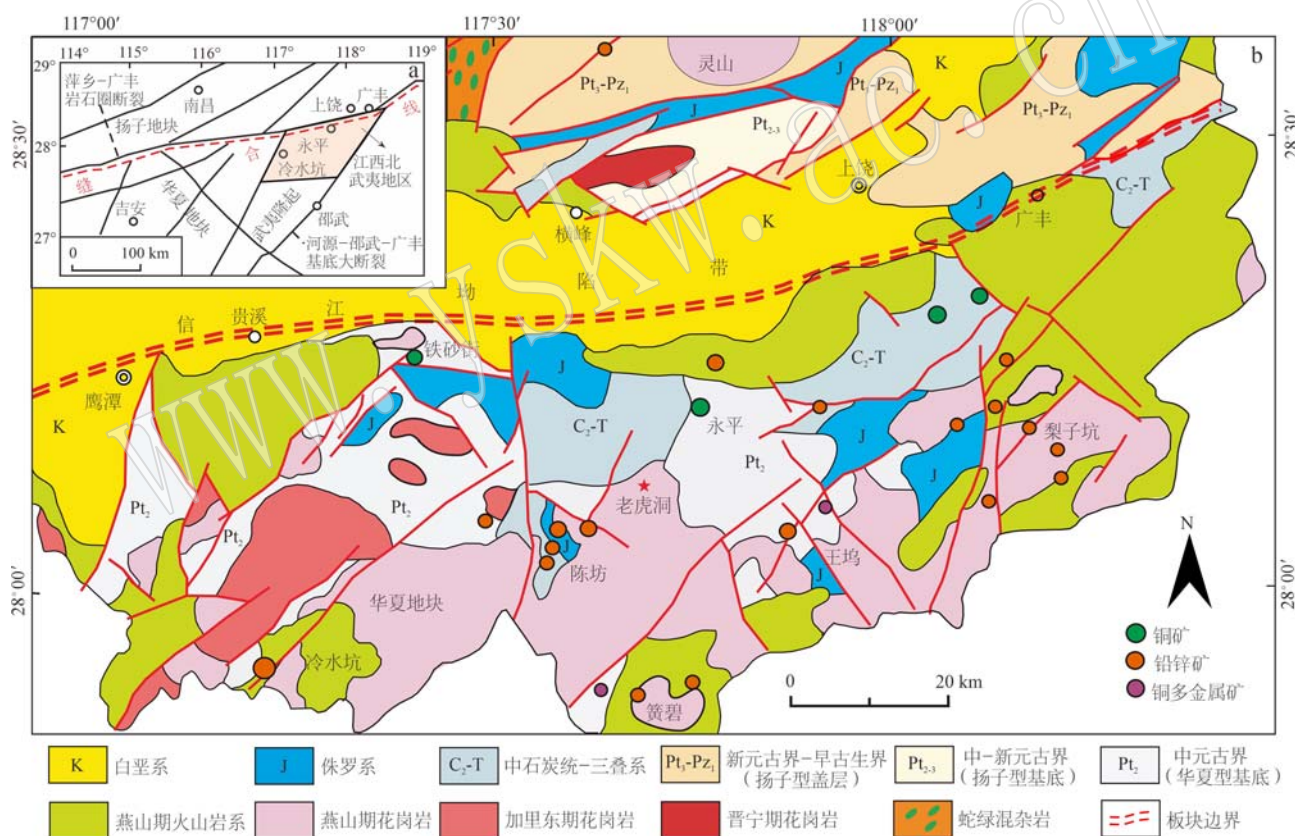


图 1 江西北武夷地区构造位置图(a, 据代堰镔等, 2011)及地质矿产图(b, 据黄安杰等, 2023)

Fig. 1 Structural location map of north Wuyi area, Jiangxi Province (a, after Dai Yanpei *et al.*, 2011) and geological mineral map (b, after Huang Anjie *et al.*, 2023)

1.2 矿床地质特征

老虎洞铅锌矿位于北武夷陈坊-永平多金属成矿亚带中段(图 1b), 矿区范围内分布的黑云母花岗岩斑岩和二长花岗岩属于葛仙山花岗岩杂岩体, 成岩年龄分别为 153.9 ± 2.7 Ma 和 162.8 ± 1.2 Ma(陈杰,

2016)。石炭系-二叠系含火山岩的灰岩、泥灰岩和含炭灰岩等碳酸盐岩均已发生矽卡岩化, 并仅呈残留顶盖和捕虏体形式零星分布在侵入岩顶端(图 2)。矿区内主要有 NNE 向和 NW 向两组断层, 其中 F1 和 F2 两条 NNE 向断层规模较大, 切穿矽卡岩化残

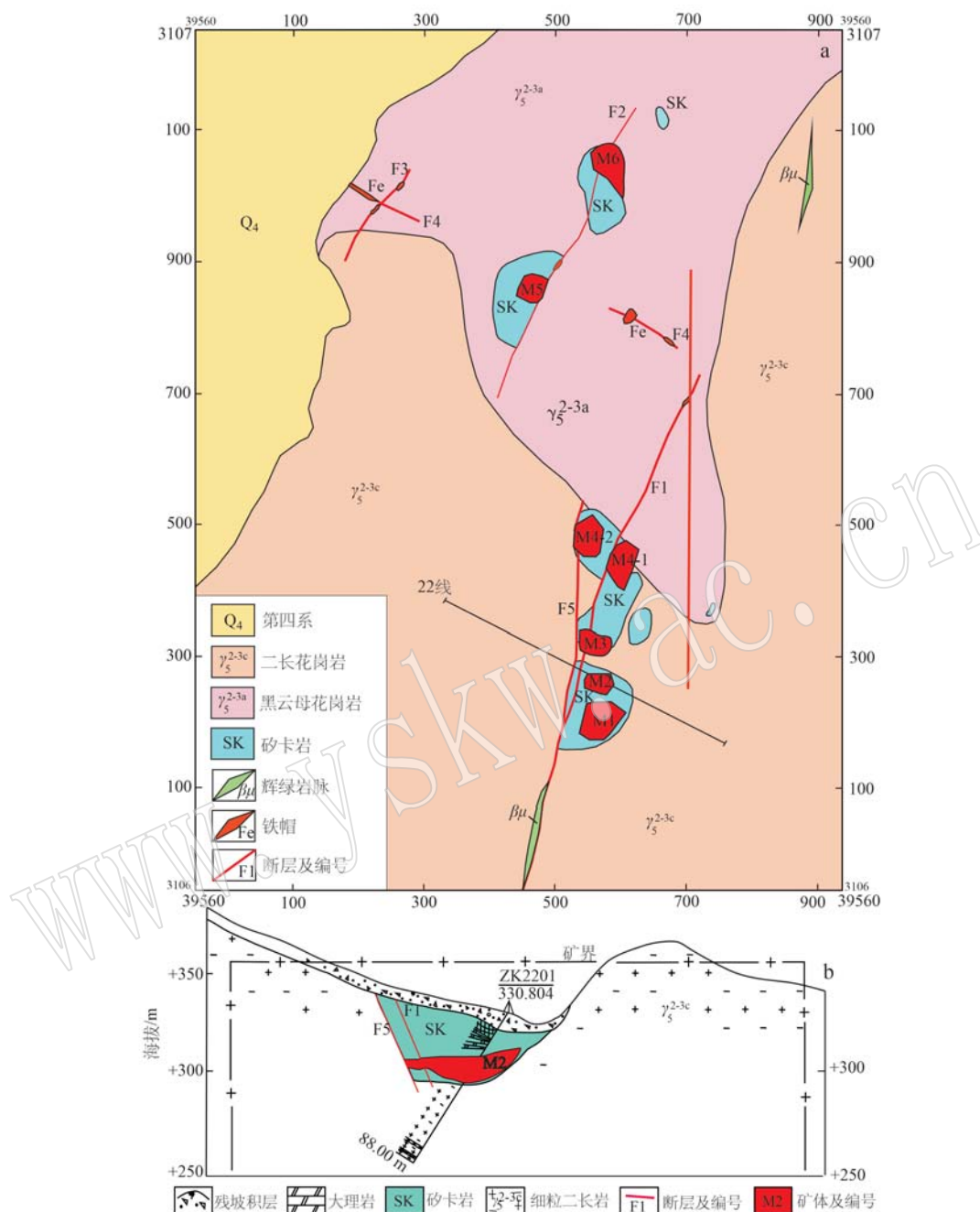


图2 老虎洞铅锌矿矿区地质图(a)及22线剖面图(b) (据杨金华等, 2019)

Fig. 2 Geological map (a) and 22-line section (b) of the Laohudong Pb-Zn deposit (after Yang Jinhua *et al.*, 2019)

留顶盖,控矿作用显著。两条断层附近岩石均具强烈的褐铁矿化、硅化、绿泥石化等热液蚀变。

矿区范围内燕山期岩浆活动频繁,除黑云母花岗岩斑岩和二长花岗岩以外,还有辉绿玢岩岩脉产出。矿区内广泛发育接触变质作用和动力变质作用,其中燕山期多期次岩浆侵入活动与构造活动的叠加,产生强烈的接触变质作用,形成广泛分布的矽卡岩化、角岩化,并伴有多金属矿化。断裂带中碎裂岩、

角砾岩发育,但矿化不明显。矽卡岩化是矿区内主要的围岩蚀变,并伴有大理岩化、黄铁矿化、硅化、绿泥石化、绢云母化、高岭土化和萤石化等。矿区内可见的矽卡岩主要为块状矽卡岩,主要矿物有石榴子石、硅灰石和透辉石,另有方解石、钠长石、透闪石和少量萤石。根据矿物组合,可将矽卡岩分为石榴子石矽卡岩、石榴子石硅灰石矽卡岩和硅灰石透辉石矽卡岩3类。

矿石内金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿、磁铁矿和黄铁矿,少量黄铜矿、磁黄铁矿、辉铜矿、深红银矿、辉银矿;非金属矿物主要有方解石、石榴子石、钠长石、透辉石、透闪石和少量萤石(图 3)。矿石呈浸染状、稠密浸染状和块状构造,以半自形-他形晶粒结构、填隙结构、交代结构和充填交代结构为主,按矿物组合可将矿石分为铅锌矿石和黄铁矿铅锌矿石两类。按矿物组合及相互关系,老虎洞矿区成矿作用划分为以下几个阶段:① 矽卡岩阶段,主要形成矽卡岩;② 氧化物阶段,形成磁铁矿和赤铁矿;③ 石英-硫化物阶段,形成硫化物矿石。各阶段矿物生成顺序见表 1。

表 1 老虎洞铅锌矿矿物生成顺序表

Table 1 Mineral formation sequence of Laohudong Pb-Zn deposit

阶段 矿物	矽卡岩阶段	氧化物阶段	石英-硫化物阶段
石榴子石			
透辉石			
硅灰石			
透闪石			
石英			
绿泥石			
钠长石			
方解石			
萤石			
磁铁矿			
赤铁矿			
黄铁矿			
磁黄铁矿			
黄铜矿			
闪锌矿			
方铅矿			

老虎洞铅锌矿床内共有 7 个铅锌矿体,主要沿北北东向 F1 和 F2 断裂分布。矿石中 Pb 品位在 0.01%~3.44%之间,平均 1.63%;Zn 品位在 0.45%~8.27%之间,平均 3.32%;Ag 平均品位 20.67 g/t。矿区内累计查明铅金属量 3 976 t, 锌 8 008 t, 铜

244 t, 银 4.8 t, 金 20 kg。M2 号矿体是矿区内发现的规模最大、品位最高的矿体,走向北北东,总体呈中间厚、四周薄的趋势,倾角 0°~20°;矿体长 21~32 m,宽 44 m,铅直厚度 4.53~12.55 m,矿石平均品位为 Pb 2.32%,Zn 5.22%,Ag 24.85g/t(杨金华等, 2019)。

2 样品与测试

2.1 样品特征

本次研究中依据矿石类型在 M2 号矿体内采集了一批块状矿石样品,在室内将样品磨制成厚度为 150 μm 的探针片后,在偏光显微镜下利用反射光观察硫化物的形态及分布特征,然后选取 4 件探针片进行主要硫化物的原位主量、微量元素和硫同位素组成分析。其中闪锌矿原位主/微量元素测试 13 个点,闪锌矿和黄铁矿原位硫同位素测试共 22 个点。

2.2 测试方法

闪锌矿主量元素组成在中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室分析测试中心通过电子探针波谱分析测试完成,仪器型号为 EPMA-1720 型(日本岛津公司),加速电压 20 kV,电流 15 nA,束斑直径为 1 μm,仪器的检测限为 0.01%~0.05%。LA-ICP-MS 微区原位微量元素测试在南京聚谱检测科技有限公司完成,193 nm ArF 准分子激光剥蚀系统型号 Analyte Excite,四极杆型电感耦合等离子体质谱仪型号 Agilent 7700x,能量密度 6.06 J/cm²,束斑直径 40 μm,频率 6 Hz,共剥蚀 40 s。采用美国地质调查局多金属硫化物压饼 USGS MASS-1、玄武质熔融玻璃 GSE-1G 共同标定硫化物元素含量。原始测试结果经 ICPMSDataCal 软件离线处理后,对元素含量采用“无内标-基体归一法”进行定量计算(Liu *et al.*, 2008)。

微区原位硫同位素分析在科荟测试(天津)科技有限公司完成,所用仪器为 Thermo Scientific 公司生产的 Neptune Plus 多接收等离子体质谱仪和与之连用的 RESolution SE 193 nm 固体激光器。根据样品扫描后的照片选择合适区域,利用激光剥蚀系统对硫化物进行点剥蚀,剥蚀直径 20~30 μm,能量密度 3 J/cm²,频率 5 Hz。正式测试前,以硫化物标样对仪器参数进行调试,使之达到最佳状态。为减小基质效应对测试结果的影响,分析过程中分别用与样品基质相似的硫化物为标样,并用标准-样品-标准交

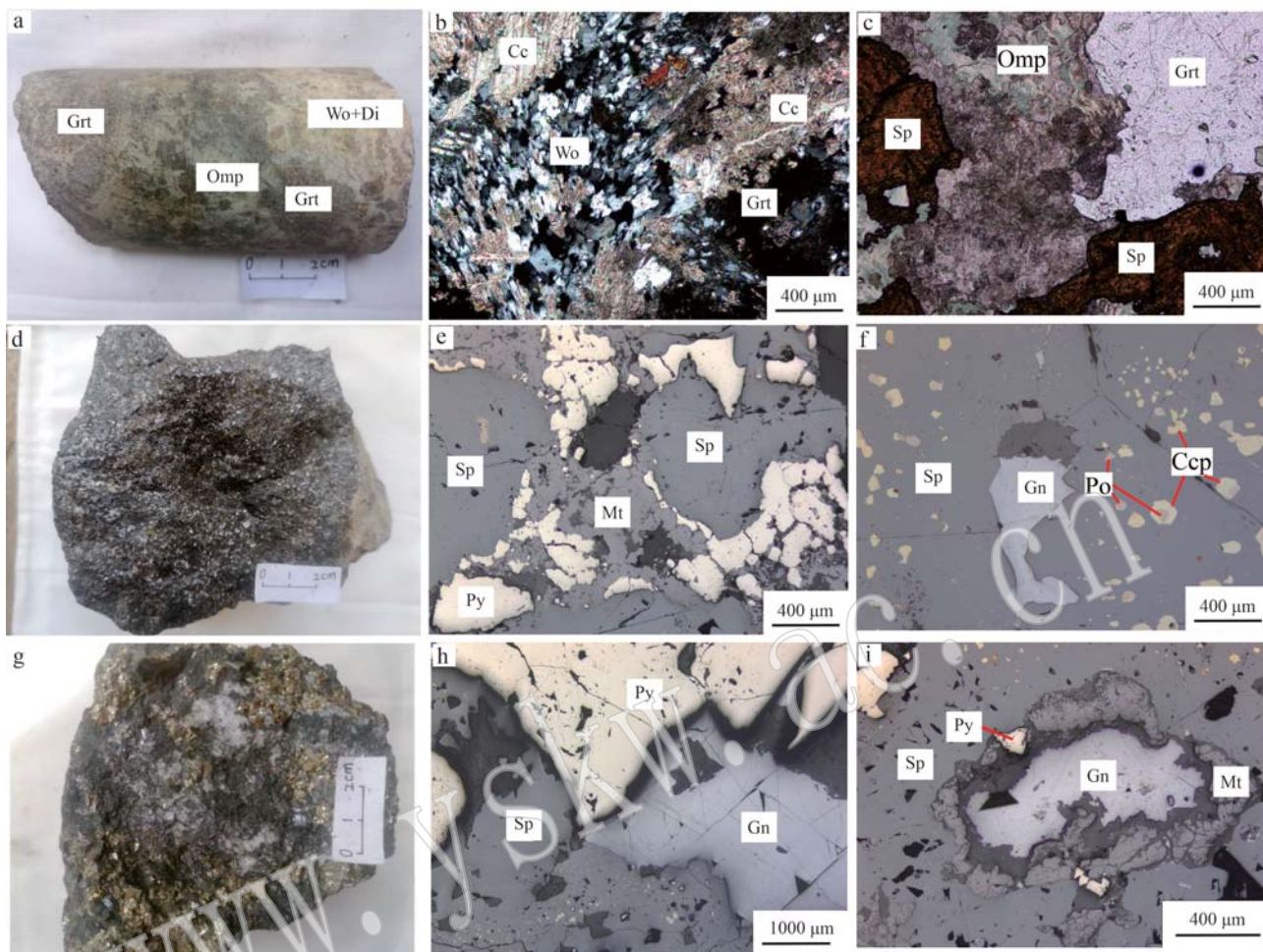


图3 老虎洞铅锌矿矿石及矿相图

Fig. 3 Ore and microphotograph from the Laohudong Pb-Zn deposit

a—石榴子石硅灰石砂卡岩; b—砂卡岩内的硅灰石、石榴子石和方解石; c—砂卡岩内的石榴子石、绿辉石和少量闪锌矿; d—他形细粒铅锌矿石; e—黄铁矿沿闪锌矿和磁铁矿粒间分布; f—闪锌矿内富含黄铜矿和磁黄铁矿包体; g—黄铁矿铅锌矿石; h—黄铁矿、方铅矿和富含黄铜矿包体的闪锌矿平衡共生; i—方铅矿交代磁铁矿和闪锌矿形成硫化物异质环带; Grt—石榴子石; Omp—绿辉石; Wo—硅灰石; Di—透辉石; Cc—方解石; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Ccp—黄铜矿; Po—磁黄铁矿; Mt—磁铁矿

a—garnet wollastonite skarn; b—wollastonite, garnet and calcite in skarn; c—garnet, omphacite and a small amount of sphalerite in the skarn; d—allomorphic fine-grained lead-zinc ore; e—pyrite is distributed between sphalerite and magnetite grains; f—the sphalerite is rich in chalcopyrite and pyrrhotite inclusions; g—pyrite lead-zinc ore; h—pyrite, galena and sphalerite rich in chalcopyrite inclusions are in balanced symbiosis; i—galena metasomatized magnetite and sphalerite to form sulfide heterogeneous zone; Grt—garnet; Omp—omphacite; Wo—wollastonite; Di—diopside; Cc—calcite; Py—pyrite; Sp—sphalerite; Gn—galena; Ccp—chalcopyrite; Po—pyrrhotite; Mt—magnetite

叉法进行质量歧视校正(Yang *et al.*, 2022),测试精度为 $\pm 0.73\%$ 。

3 分析结果

3.1 原位主量、微量元素特征

老虎洞铅锌矿区闪锌矿主量、微量元素组成测试结果列于表2和图4。从表2可见,① Fe含量介于 $7.58\% \sim 8.27\%$ 之间,均值为 7.92% 。② Mn、Cu、

Cd相对富集,其中Mn、Cu含量较为分散,Mn介于 $52.65 \times 10^{-6} \sim 7\,544.80 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 $4\,296.85 \times 10^{-6}$;③ Cu含量介于 $17.84 \times 10^{-6} \sim 1\,752.93 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 181.48×10^{-6} 。Cd含量比较集中,介于 $1\,869.92 \times 10^{-6} \sim 2\,208.19 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 $2\,071.86 \times 10^{-6}$ 。略富集Co、Ni、Ag、In、Pb,其中Co含量介于 $7.82 \times 10^{-6} \sim 65.60 \times 10^{-6}$ 之间,均值为 38.85×10^{-6} ;Ni含量在低于检测限至 21.33×10^{-6} 之间,均值为 2.59×10^{-6} ;Ag含量在 $2.10 \times 10^{-6} \sim 11.08 \times 10^{-6}$ 之间,均值

表 2 老虎洞铅锌矿区闪锌矿主量、微量元素组成

Table 2 Major and trace elements composition of sphalerite from the Laohudong Pb-Zn deposit

样品编号	$w_B/\%$		$w_B/10^{-6}$														Ga/In	成矿温度/ $^{\circ}\text{C}$
	Zn	Fe	Mn	Co	Ni	Cu	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Bi	Pb		
L9-2-1	58.18	7.62	7 323.91	46.69	—	27.53	0.82	0.38	1.19	0.81	6.27	2 146.00	33.54	2.13	0.14	3.06	0.024	328
L9-2-2	57.87	7.73	7 544.80	47.50	0.39	29.13	1.47	0.46	0.81	0.64	2.12	2 104.29	30.37	3.16	0.07	0.82	0.048	330
L9-2-3	57.86	7.76	7 490.30	44.29	0.14	28.60	1.32	0.45	—	1.43	4.67	2 199.38	32.92	2.52	0.03	1.30	0.040	330
L12-3-1	57.66	8.21	6 945.66	63.56	0.24	17.84	1.25	0.41	—	0.43	4.24	2 002.51	9.74	3.03	0.19	2.24	0.129	337
L12-3-2	57.85	8.27	7 504.94	65.60	0.18	155.07	0.72	0.65	0.10	1.11	5.13	2 208.19	7.79	2.78	0.31	4.30	0.092	337
L12-3-3	57.67	8.22	4 935.42	48.01	0.04	205.35	1.40	0.60	0.68	1.17	7.28	2 087.55	23.35	1.57	0.21	3.44	0.060	337
L12-3-4	58.27	7.89	7 090.49	64.30	1.68	22.27	1.28	0.40	0.08	0.35	3.97	2 107.23	15.55	1.16	0.03	0.26	0.088	331
L11-1-4	58.04	8.23	417.71	13.67	0.47	28.96	0.21	0.32	0.11	1.04	8.21	2 192.88	34.26	1.30	0.57	17.88	0.006	336
L11-1-5	57.48	7.67	52.65	10.21	0.36	25.26	0.09	0.44	0.39	1.24	8.34	2 050.37	18.02	1.28	0.33	10.70	0.005	330
L11-1-6	57.82	8.04	153.81	7.82	0.08	21.35	0.07	0.43	0.66	1.83	6.88	1 997.21	22.85	1.31	0.58	19.53	0.003	334
L13-1-1	58.11	7.58	222.30	18.03	3.50	21.45	0.07	0.27	0.36	0.92	3.28	1 886.17	30.46	1.03	0.02	1.38	0.002	327
L13-1-2	58.53	7.88	6 099.67	43.54	21.33	1752.93	1.42	0.27	0.19	1.45	11.08	2 082.49	25.06	2.10	—	2.75	0.057	331
L13-1-3	58.27	7.82	77.32	31.76	5.26	23.48	0.04	0.15	0.47	1.10	2.10	1 869.92	34.31	0.43	0.01	0.37	0.001	330
平均值	57.97	7.92	4 296.85	38.85	2.59	181.48	0.78	0.40	0.39	1.04	5.66	2 071.86	24.48	1.83	0.19	5.23	0.032	332

“—”表示低于检测限。

为 5.66×10^{-6} ; In 含量在 $7.79\times10^{-6}\sim34.31\times10^{-6}$ 之间,均值 24.48×10^{-6} ; Pb 含量介于 $0.26\times10^{-6}\sim19.53\times10^{-6}$ 之间,均值为 5.23×10^{-6} 。④ 贫 Ga、Ge、As、Se、Sn、Bi,其中, Ga 在 $0.04\times10^{-6}\sim1.47\times10^{-6}$ 之间,均值为 0.78×10^{-6} ; Ge 在 $0.15\times10^{-6}\sim0.65\times10^{-6}$ 之间,均值为 0.4×10^{-6} ; As 在低于检测限至 1.19×10^{-6} 之间,均值为 0.39×10^{-6} ; Se 在 $0.35\times10^{-6}\sim1.83\times10^{-6}$ 之间,均值为 1.04×10^{-6} ; Sn 在 $0.43\times10^{-6}\sim3.16\times10^{-6}$ 之间,均值为 1.83×10^{-6} ; Bi 在低于检测限至 0.58×10^{-6} 之间,均值为 0.19×10^{-6} 。

3.2 原位硫同位素硫化物特征

原位 S 同位素测试结果见表 3, 包括 10 个黄铁矿测点和 12 个闪锌矿测点, 全部测点 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $0.82\text{‰}\sim4.16\text{‰}$, 均值为 2.65‰ 。其中, 闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$

值介于 $2.07\text{‰}\sim4.16\text{‰}$ 之间, 均值为 3.21‰ ; 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $0.82\text{‰}\sim3.19\text{‰}$, 均值为 1.99‰ 。闪锌矿和黄铁矿硫同位素直方图(图 5)显示, 测点的 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中在 $0\text{‰}\sim5\text{‰}$ 之间, $1\text{‰}\sim4\text{‰}$ 范围内分布最多, 分布较集中, 变化范围小。

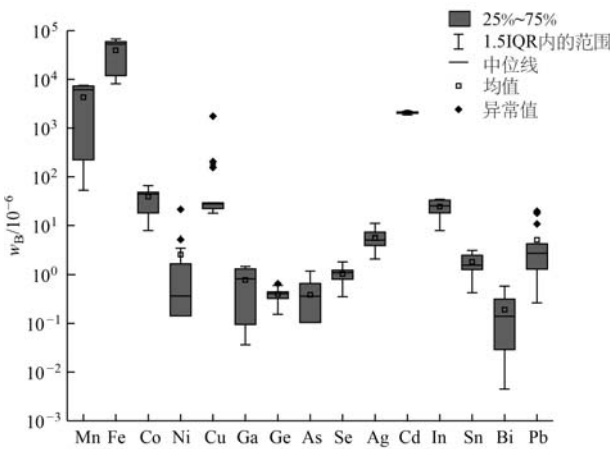


图 4 闪锌矿微量元素组成箱线图

Fig. 4 Box diagram of sphalerite trace elements composition

表 3 老虎洞铅锌矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值组成
Table 3 The $\delta^{34}\text{S}$ composition of sulfides from the Laohudong Pb-Zn deposit

样品编号	矿物名称	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	样品编号	矿物名称	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
L9-1-1	黄铁矿	0.98	L9-1-4	闪锌矿	3.45
L9-1-2	黄铁矿	0.83	L9-2-3	闪锌矿	3.59
L9-2-1	黄铁矿	1.66	L9-2-4	闪锌矿	3.32
L9-2-2	黄铁矿	1.85	L11-1-5	闪锌矿	2.96
L11-1-1	黄铁矿	3.19	L11-1-6	闪锌矿	3.22
L11-1-2	黄铁矿	3.18	L11-2-1	闪锌矿	2.87
L11-3-3	黄铁矿	2.51	L11-2-2	闪锌矿	3.02
L12-2-2	黄铁矿	1.41	L11-3-2	闪锌矿	2.07
L13-1-3	黄铁矿	2.68	L12-2-1	闪锌矿	4.16
L13-2-2	黄铁矿	1.58	L13-1-2	闪锌矿	2.33
L9-1-3	闪锌矿	3.64	L13-2-1	闪锌矿	3.91

4 讨论

4.1 微量元素的赋存形式和替换机制

微量元素在硫化物中主要以类质同象、微米级和纳米级矿物包裹体等形式存在 (Reich *et al.*, 2013; Ciobanu *et al.*, 2015), 通常 LA-ICP-MS 的时间分辨率剖面曲线出现异常峰指示存在富含该元素的微米级矿物包裹体, 而平滑的没有明显起伏的曲

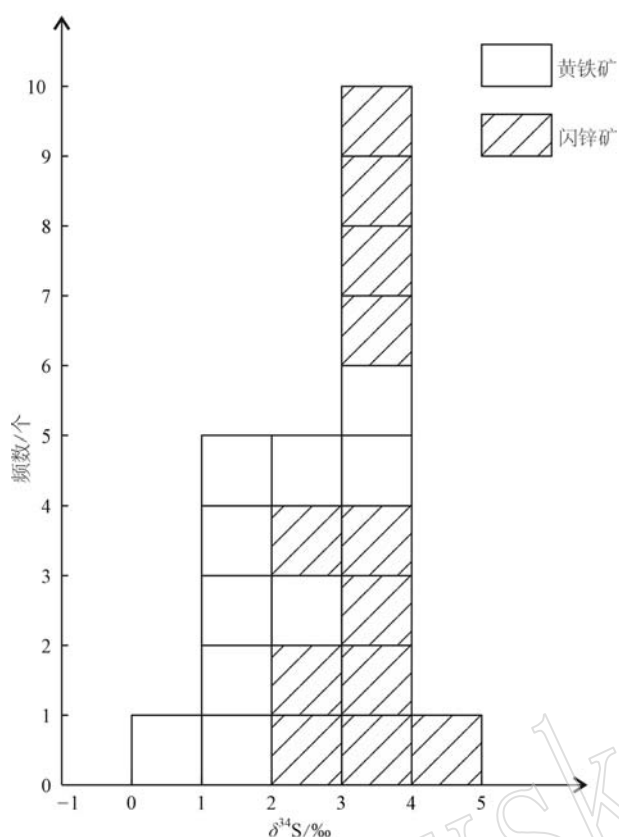


图5 硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 组成直方图
Fig. 5 Frequency histogram of $\delta^{34}\text{S}$

线则说明元素多以类质同象或纳米级矿物包裹体的形式存在(范宏瑞等, 2018)。

老虎洞矿区闪锌矿的 LA-ICP-MS 时间分辨率剖面图(图6)中, Mn、Fe、Cd、In、Co 的信号曲线均呈现整体平缓的特征, 表明这几类元素在闪锌矿内主要

以类质同象形式存在。闪锌矿内的 Cu 元素信号既有平缓曲线, 也有显著的波动尖峰, 表明 Cu 在闪锌矿内除类质同象替换以外, 还以大量富铜微米级矿物包体或纳米粒子形式存在。这与闪锌矿内可见大量黄铜矿包体的矿相学观察结果相吻合(图 3f、3h、3i)。在图 6b 中, 除 Cu 元素以外, Ag、Pb 元素也有显著波动, 表明二者也具有类质同象替换和显微包体两类赋存形式。

在微量元素散点图(图7)中, Fe、Mn、Cd 三类元素与 Zn 均呈负相关关系(图 7a~7c), 表明三类元素均以类质同象形式替代闪锌矿内的 Zn 元素。前人研究发现, 流体中的 Fe 含量高低可能对 Cd 进入闪锌矿存在影响(李云刚等, 2020), Zn/Cd 值、流体温度和还原硫的含量等因素也会影响闪锌矿内 Cd 元素的含量(Wen *et al.*, 2016); 刘铁庚等(2010)认为闪锌矿中的 Cd 不是类质同象替换 Zn, 而是取代 Fe; 老虎洞闪锌矿内的 Cd 与 Zn 之间为负相关关系(图 7c), 而 Cd 与 Fe 之间则为正相关关系(图 7d), 这说明老虎洞矿区闪锌矿内的 Cd 元素并不是替代 Fe 元素, Cd、Fe 与 Mn 元素共同取代闪锌矿内的 Zn 元素。

闪锌矿中的 Bi 元素虽然在时间分辨率剖面图中呈相对平滑的分布曲线, 但是计算显示 Bi 和 Pb 之间存在显著的正相关关系(图 7f), 相关系数达 0.94。闪锌矿内 Pb、Bi 元素之间的这种同步异常波动和正相关关系非常普遍, 如闽中梅仙丁家山铅锌矿、江西永平铜钨矿内的闪锌矿内均存在这种情况, 推测应由闪锌矿内存在富含 Bi 元素的方铅矿微粒包体所致(石得凤等, 2021, 2023)。

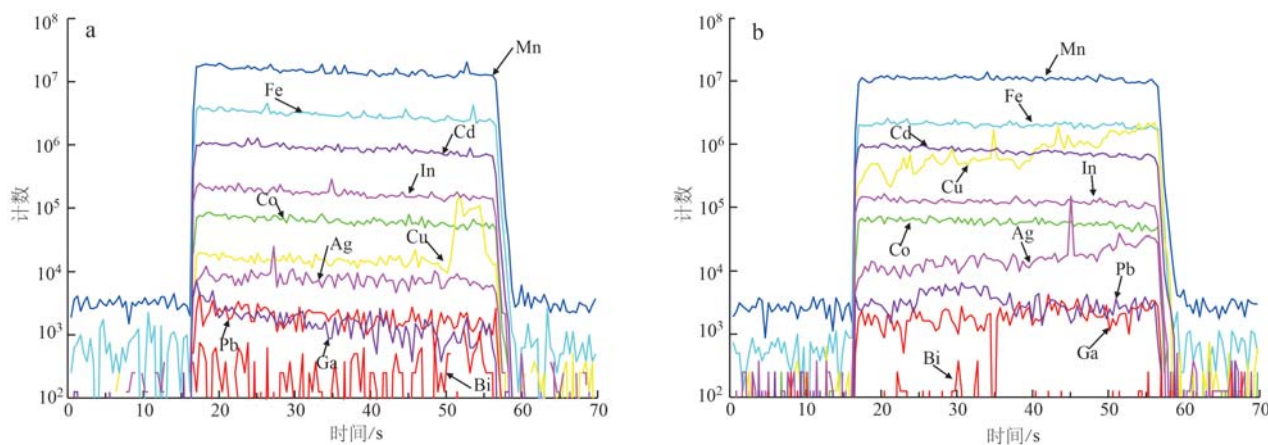


图6 老虎洞铅锌矿区闪锌矿 LA-ICP-MS 剥蚀曲线

Fig. 6 Time-resolved LA-ICP-MS depth profiles of sphalerite from the Laohudong Pb-Zn deposit

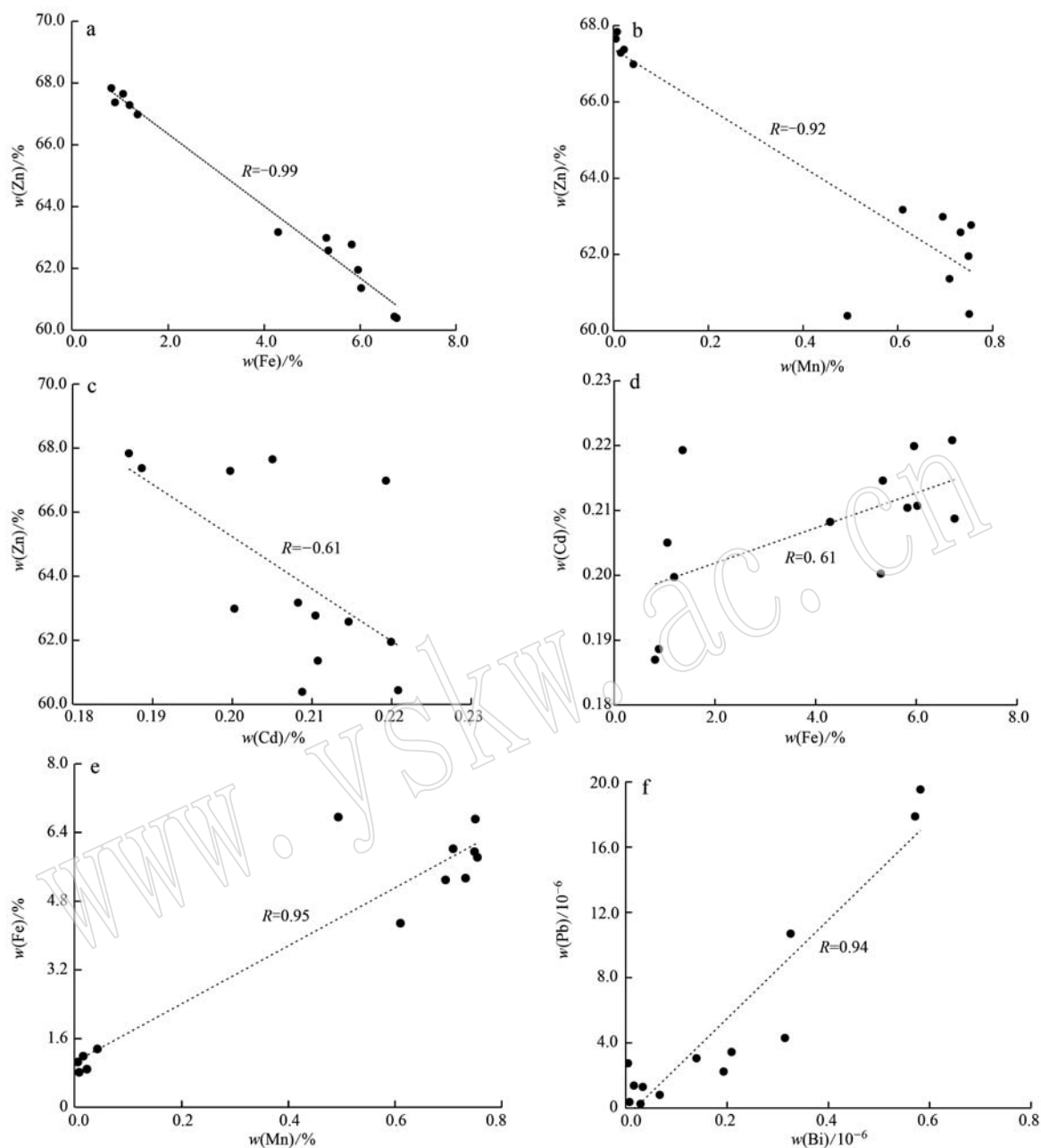


图 7 老虎洞铅锌矿区闪锌矿微量元素散点图

Fig. 7 Scatter plot of trace elements of sphalerite in the Laohudong Pb-Zn deposit

4.2 成矿温度

闪锌矿中的某些微量元素的含量与闪锌矿结晶温度和矿床成因类型关系密切(刘英俊等, 1984)。已有研究发现, 岩浆热液型和高温下形成的闪锌矿颜色相对较深, Fe、Mn、In、Se、Te 等元素相对较为富集, 而 Ga、Ge 和 Tl 含量较低, Ga/In 值在 0.001 ~ 0.05 之间(如中天山东部狼牙泉铅锌矿和云南都龙锡矿)(叶霖等, 2017; 陈钧渝等, 2023); 中温条件下结晶的闪锌矿则富含 Cd 和 In, Ga/In 值为 0.01 ~

5.0(如阿尔金喀腊达坂和东天山黄土坡)(张辉善等, 2018; Sun *et al.*, 2023); 低温条件下形成的闪锌矿则与上述相反, 呈浅色, Cd、Ga、Ge 等元素相对富集, Ga/In 值一般在 1.0 ~ 100 之间(如扬子北缘马元铅锌矿和云南会泽麒麟厂铅锌矿)(高永宝等, 2016; 刘欢等, 2022)。闪锌矿中的 Zn/Cd 值对矿床的形成温度也具有指示作用(Möller, 1987; 张乾, 1987), Zn/Cd > 500 指示高温环境(>300℃); Zn/Cd 值介于 100 ~ 500 之间, 指示中温环境(200 ~ 300℃);

Zn/Cd<100 则指示低温环境(<200℃)。

老虎洞矿区闪锌矿呈深棕色, Fe 含量(质量分数)在 7.58%~8.27%之间, 均值为 7.92%, 不及高温铁闪锌矿(Fe>10%), Ga/In 值在 0.001~0.129 之间(平均 0.032), Zn/Cd 值在 262~312 之间(平均 280)。Keith 等(2014)发现闪锌矿中的 Fe/Zn 值可用于成矿温度计算, 相关公式为 $t(^{\circ}\text{C}) = (\text{Fe}/\text{Zn} + 0.2953)/0.0013$, 由该公式计算得出老虎洞矿区闪锌矿的成矿温度集中在 327~337℃ 之间(平均 332℃)(表 2), 上述特征及计算结果均指示老虎洞矿区闪锌矿成矿条件为中高温条件。

4.3 成矿物质来源

已有研究证实, 热液成因矿床主要包括以下 3 种硫源: ① 地幔硫(接近陨硫石), $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围在 $\pm 3.0\text{‰}$ 之间; ② 地层硫, 在沉积、变质和岩浆作用过程中, 各类地壳岩石的硫同位素组成变化较大, 其中海相硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 在 $20\text{‰} \pm 10\text{‰}$ 之间, 生物成因的硫则一般多为负值且变化较大; ③ 混合硫, 不同硫源同位素相混合, 其特点是同位素组成具有显著的分组特征 (Chaussidon and Lorand, 1990; 温春齐等, 2009)。老虎洞铅锌矿床内闪锌矿和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $0.82\text{‰} \sim 4.16\text{‰}$ 之间, 为变化范围较小的低正值, 并呈现明显的塔式分布, 属深源硫的特征。已有研究发现, 如果 $\delta^{34}\text{S}$ 的变化范围不超过 10‰ , 就可以认为硫源是均一的 (Zheng and Hoefs, 1993), 老虎洞矿区硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化幅度仅为 3.34‰ , 明显小于 10‰ , 表明硫同位素组成比较简单, 具有单一硫源, 而且均来自于深源硫。这与矿区范围内有大范围花岗岩出露的地质特征相吻合。

在矿物组合简单的情况下, 矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值可代表热液的总硫值 ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$) (Ohmoto and Rye, 1979)。老虎洞矿区含硫矿物主要为闪锌矿、黄铁矿、方铅矿和少量黄铜矿, 不含硫酸盐矿物, 进一步证明成矿物质来源比较单一, 黄铁矿和闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 的平均值 2.65‰ 可近似代表成矿热液的硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$)。

4.4 对矿床成因的指示

不同成因矿床内的闪锌矿微量元素组成各具特点, 其中热液脉型铅锌矿内的闪锌矿微量元素含量整体较高, Fe、Cu、Pb、Sb、Mn、Sn、Ga、Ge、In 均较为富集, 而 Ni 含量较低; SEDEX 型铅锌矿床内的闪锌矿相对富集 Fe、Mn、In, 贫 Ga、Ge、Cd; VMS 型铅锌矿床内的闪锌矿与 SEDEX 型相似, 除富集 Fe、Mn、

In 外, 还相对富集 Co、Sn; 矽卡岩型矿床内的闪锌矿相对富集 Fe、Mn、In、Co, 而贫 Cd、Sn、Ga、Ge; 相较于热液脉型、VMS 型和 SEDEX 型均较富集 Fe、Mn、In, 而贫 Cd、Ga、Ge 的特点, MVT 型铅锌矿内的闪锌矿微量元素组成差异最为显著, 表现为相对富集 Cd、Ga、Ge、As、Tl, 而贫 Fe、Mn、In、Sn、Co (Cook *et al.*, 2009; 叶霖等, 2012; Belissont *et al.*, 2014; George *et al.*, 2016; Yuan *et al.*, 2018; 王皓宇等, 2021; 曾庆文等, 2023)。

笔者收集了国内多个不同成因类型铅锌矿床的闪锌矿微量元素组成数据, 其中包括四川大梁子、云南会泽麒麟厂等 8 个 MVT 型矿床 (司荣军等, 2011; 邹志超等, 2012; 袁波等, 2014; 高永宝等, 2016; 叶霖等, 2016; 任涛等, 2019; 王皓宇等, 2021; 刘欢等, 2022), 江西冷水坑银路岭、东天山黄土坡等 3 个 VMS 型(包括 SEDEX 型)矿床 (冷成彪等, 2017; 张辉善等, 2018; Sun *et al.*, 2023), 湖南黄沙坪、云南都龙等 7 个矽卡岩型矿床 (曹华文等, 2014; 邢波等, 2016; 叶霖等, 2017; 王俊霖等, 2020; 陈钧渝等, 2023; 曾庆文等, 2023; 石得凤等, 2023), 并做出上述矿床和老虎洞矿区闪锌矿微量元素组成散点图 (图 8), 以期进行对比研究。从图 8 中可以看出, 老虎洞矿区闪锌矿内的 Fe、Mn、Co、In 元素的含量明显高于大多数 MVT 型矿床 (图 8a~8c), 而 Cd、Ga、Tl、Sb 含量明显低于大多数 MVT 型矿床 (图 8d~8g), 这与 MVT 型矿床相对富集 Cd、Ga、Ge、As、Tl, 而贫 Fe、Mn、In、Sn、Co 的特点相反。老虎洞闪锌矿内的 Cd、Ga、Sb、Tl 含量不仅低于大多数 MVT 型矿床, 也略低于大多数 VMS 型和 SEDEX 型矿床, 而 Co、Mn、In、Cd 元素含量明显高于大多数 VMS 和 SEDEX 型矿床; 除 In、Sb 含量略低于矽卡岩型闪锌矿外, Pb、Ag 等其他元素含量均与之接近 (图 8h)。由此可见, 老虎洞矿区闪锌矿微量元素组成明显不同于 MVT 型闪锌矿, 且与 VMS 型和 SEDEX 型也具有显著差别, 而与矽卡岩型闪锌矿最为相似, 说明该矿床具有相似的成因类型。

江西北武夷地区自晚三叠世起为滨太平洋构造域的强烈陆(缘)内造山发展阶段, 中侏罗世-早白垩世伴随强烈的中酸性岩浆侵入和陆相火山喷发活动。区内绝大多数铜铅锌多金属矿床成矿时代均集中在 160~100 Ma 间 (罗平, 2010) (表 4), 反映了燕山期岩浆活动和成矿之间密切的成因联系。老虎洞矿区内的黑云母花岗斑岩和二长花岗岩属葛仙山花

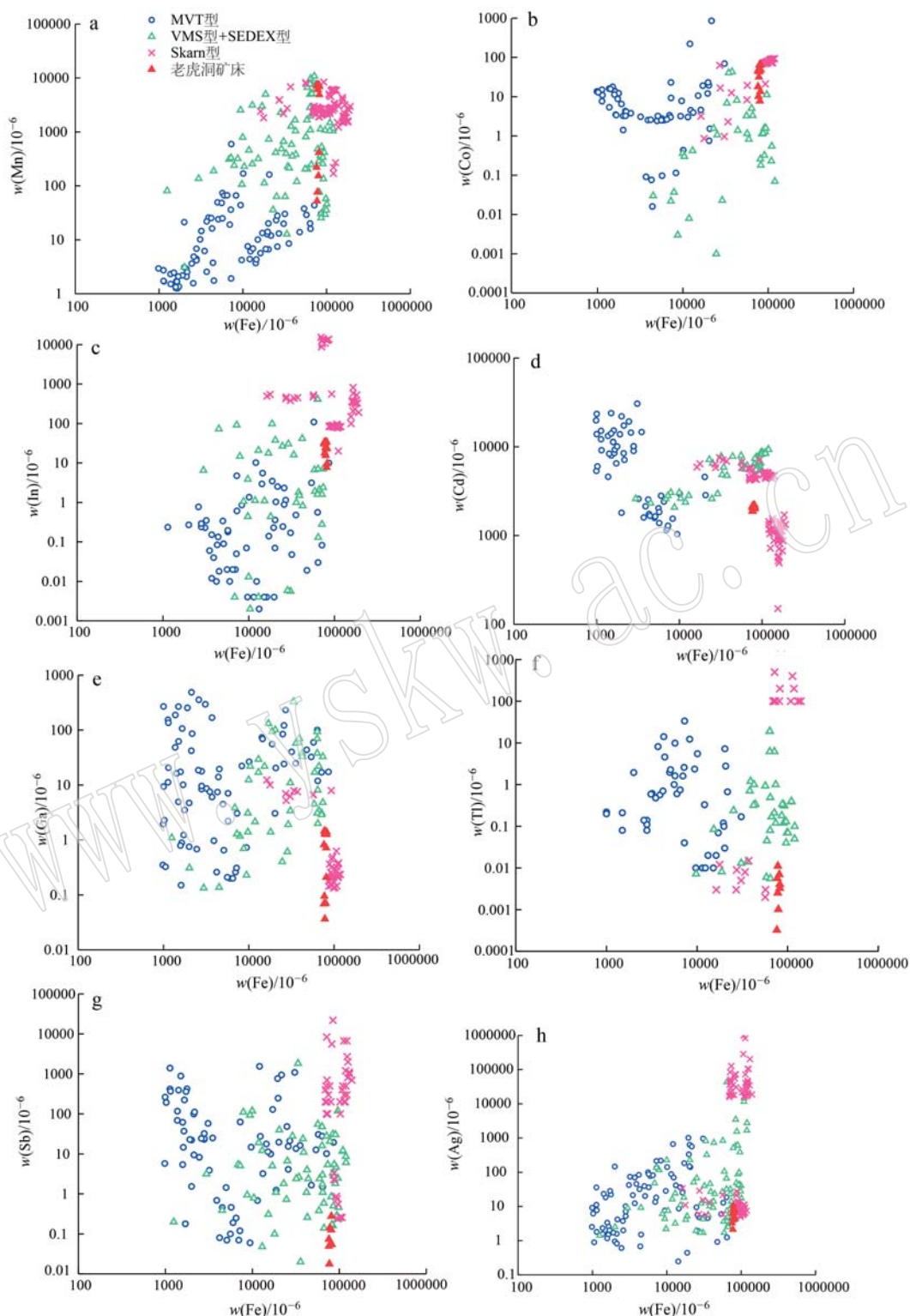


图 8 国内多个不同成因类型矿床闪锌矿微量元素组成图解

Fig. 8 Trace elements composition of sphalerite from different genesis deposits in China

MVT 型包括大梁子、麒麟厂、马元、李子坪、富乐、天宝山、老厂坪; VMS 型、SEDEX 型包括冷水坑、黄土坡、喀腊达坂; Skarn 型包括中

鱼库、黄沙坪、庙山、都龙、狼牙泉、浩布高、永平 (数据来源文献见正文)

MVT deposit include Daliangzi, Qilinchang, Mayuan, Liziping, Fule, Tianbaoshan and Laochangping; VMS and SEDEX deposit include Lengshuikeng, Huangtupo and Kaladaban; Skarn deposit include Zhongyuku, Huangshaping, Miaoshan, Dulong, Langyaquan, Haobugao and Yongping (data source can be found in text)

表 4 江西北武夷地区部分铜铅锌多金属矿床成矿年龄

Table 4 The metallogenic age of Cu-Pb-Zn polymetallic deposits in north Wuyi area, Jiangxi Province

矿床	测试对象	测试方法	成矿年龄/Ma	数据来源
永平铜钨多金属矿 ^a	辉钼矿	Re-Os	156	李晓峰等, 2007
	花岗岩锆石	U-Pb	160	苏蔷薇等, 2021
冷水坑银铅锌矿 ^a	矿石中的绢云母	⁴⁰ Ar- ³⁹ Ar	163~162	孟祥金等, 2009; 龚雪婧等, 2019
篁碧铅锌矿 ^a	闪锌矿	Rb-Sr、Sm-Nd	135~139	张家菁等, 2012
蔡家坪铅锌矿 ^a	含矿流纹斑岩 锆石	SHRIMP U-Pb	133	黄安杰等, 2023
周家铅锌矿 ^a			164	徐庆胜等, 2014
橙树坪铅锌矿 ^a			138	
生米坑铅锌矿 ^a	岩体中的锆石	SHRIMP U-Pb	138	罗平, 2010
金竹坪铅锌矿区	辉钼矿 ^a	Re-Os	135	张家菁, 2009

岗岩杂岩体 (168 ~ 131.5 Ma), 该岩体岩性较为复杂, 包括石英闪长岩、角闪石英二长岩、斜长斑岩、花岗斑岩等; 岩体呈岩株、岩瘤、岩脉状产出, 岩体内 Cu、Pb、Zn 等成矿元素含量远高于维氏值 (吴德来, 2008), 具有良好的成矿潜力。陈杰 (2016) 通过锆石 LA-ICP-MS U-Pb 测年获得老虎洞矿区附近黑云母花岗斑岩和二长花岗岩的成岩年龄分别为 153.9 ± 2.7 Ma 和 162.8 ± 1.2 Ma, 这个时代可被认为是老虎洞铅锌矿床成矿年龄的下限, 这与北武夷地区众多铅锌矿床的主成矿期基本一致。

5 结论

(1) 老虎洞矿区闪锌矿相对富集 Fe、Mn、Cu、Cd, 略富集 Co、Ni、Ag、In、Pb, 贫 Ga、Ge、As、Se、Sn、Bi 等元素。其中, Mn、Fe、Cd、In、Co 主要以类质同象的形式赋存于闪锌矿中, Cu、Ag、Pb 以类质同象和显微包体两种形式同时赋存于闪锌矿中。

(2) 闪锌矿和黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 0.82‰ ~ 4.16‰, 均值为 2.65‰, $\delta^{34}\text{S}$ 变化幅度小于 10‰, 并呈现明显的塔式分布, 表明硫同位素来源较单一, 属岩浆硫, 与矿区内出露有大范围花岗岩的地质特征相吻合。

(3) 闪锌矿中对成矿温度具有重要指示意义的 Fe 元素含量 (7.58% ~ 8.27%)、Ga/In 值 (0.001 ~ 0.129)、Zn/Cd 值 (262 ~ 312) 及相关公式计算结果集中在 327 ~ 337℃ 之间 (平均 332℃), 揭示成矿温度为中高温条件。

(4) 与国内多个典型矿床相比, 老虎洞铅锌矿床内闪锌矿微量元素组成与典型矽卡岩型矿床的闪

锌矿相吻合, 指示该矿床为矽卡岩型矿床。

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: 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]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 34(3): 50~59 (in Chinese with English abstract).
- Chaussidon M and Lorand J P. 1990. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): Anion microprobe study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10): 2 835~2 846.
- Chen Junyu, Shen Hongjie and Yan Weiyu. 2023. LA-ICP-MS trace element geochemistry of sphalerite: Metallogenic constraints on the Langyaquan Pb-Zn deposit in the Middle Tianshan metallogenic belt[J]. *Mineral Exploration*, 14(3): 377~391 (in Chinese with English abstract).
- Chen Jie. 2016. The Petrological, Chronology and Chemical Characteristics of Mesozoic Igneous Rocks in Chenfang District the North Wuyi, and their Relationship with Mineralization [D]. China University of Geosciences (Beijing) (in Chinese with English abstract).
- Giobanu L C, Cook J N, Utsunomiya S, *et al.* 2015. Letter: Gold-telluride nanoparticles revealed in arsenic-free pyrite[J]. *American Mineralogist*.

- alogist, 97(8~9): 1 515~1 518.
- 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 Caijia ping lead-zinc deposit North Wuyi Area Jiangxi Province[J]. *Earth Science Frontiers*, 18(2): 321~338 (in Chinese with English abstract).
- Dong Shuwen, Zhang Yueqiao, Long Changxing, *et al.* 2007. Jurassic tectonic revolution in China and new interpretation of the YanShan movement[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(11): 1 449~1 461 (in Chinese with English abstract).
- Fan Hongrui, Li Xinghui, Zuo Yabin, *et al.* 2018. In-situ LA-(MC)-ICPMS and (Nano) SIMS trace elements and sulfur isotope analyses on sulfides and application to confine metallogenic process of ore deposit[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3 479~3 496 (in Chinese with English abstract).
- Gao Yongbao, Li Kan, Qian Bing, *et al.* 2016. Trace elements, S-Pb-He-Ar-C isotopes of Sphalerite in the Mayuan Pb-Zn deposit, at the northern margin of the Yangtze plate, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(1): 251~263 (in Chinese with English abstract).
- George L L, Cook N J and Ciobanu C L. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopyrite hydrothermal ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 77: 97~116.
- Gong Xuejing, Zeng Jianhui and Cao Dianhua. 2019. Sr-Nd and zircon Hf-O isotopic constraints on the petrogenesis of the ore-bearing granitic porphyry at Lengshuikeng, Jiangxi Province[J]. *Geology in China*, 46(4): 818~831 (in Chinese with English abstract).
- Huang Anjie, Li Kangdong and Wen Zugao. 2023. Geological characteristics and SHRIMP zircon U-Pb dating of Caijiaping Pb-Zn deposit in Shangrao, Jiangxi[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 43(2): 176~183 (in Chinese with English abstract).
- Keith M, Haase K M, Schwarz-Schampera U, *et al.* 2014. Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents[J]. *Geology*, 42(8): 699~702.
- Leng Chengbiao and Qi Youqiang. 2017. Genesis of the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn orefield in Jiangxi; Constraint from in-situ LA-ICP MS analyses of minor and trace elements in sphalerite and galena[J]. *Acta Geologica Sinica*, 91(10): 2 256~2 272 (in Chinese with English abstract).
- Li Xiaofeng, Yasushi Watanabe and Qu Wenjun. 2007. Textures and geochemical characteristics of granitic rocks in Yongping climaxtype Cu-Mo deposit, Jiangxi, southeastern China, and their alteration, mineralization and tectonic regime[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2 353~2 365 (in Chinese with English abstract).
- Li Yungang and Zhu Chuanwei. 2020. The distribution signatures of major and trace elements in zoned sphalerite from lead-zinc deposits: A case study from the Huize deposit[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 40(6): 765~771 (in Chinese with English abstract).
- Li Zhaoding, Quan Heng and Li Zhitong. 2003. Mesozoic and Cenozoic Igneous Rock and their Deep Processes in Eastern China[M]. Beijing: Geology Press (in Chinese).
- Liu Huan, Zhang Changqing, Ji Xiaojia, *et al.* 2022. Differential enrichment of germanium in sphalerite from Huize lead-zinc deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(5): 1 057~1 072 (in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Zhou Jiayi, *et al.* 2010. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in Sphalerite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 179~184 (in Chinese with English abstract).
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, *et al.* 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard[J]. *Chemical Geology*, 257(1/2): 34~43.
- Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, *et al.* 1984. Elementary Geochemistry[M]. Beijing: Science Press.
- Luo Ping. 2005. Metallogenetic Regularities and Prediction of Copper-Lead-Zinc-Silver Mineralization in the Area of Chenfang-Yongping, Yanshan County, Jiangxi Province[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Luo Ping. 2010. Research on Metallogenetic Regularities and Prospecting Orientation of Copper Polymetal Mineral Resources in the northern WuYi of Jiangxi Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Chen Maohong, Yuan Shunda, *et al.* 2011. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in South China and spatio-temporal distribution regularity of mineral deposits [J]. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 636~658 (in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Xie Guiqing, Guo Chunli, *et al.* 2008. Spatial-temporal distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their metallogenic settings[J]. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 510~526 (in Chinese with English abstract).
- Meng Xiangjin, Hou Zengqian and Dong Guangyu. 2009. Geological

- characteristics and mineralization timing of the Lengshuikeng porphyry Pb-Zn-Ag deposit Jiangxi Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 83(12): 1951~1967 (in Chinese with English abstract).
- Möller P. 1987. Correlation of homogenization temperatures of accessory minerals from sphalerite-bearing deposits and Ga/Ge model temperatures[J]. *Chemical Geology*, 61(1): 153~159.
- Ohmoto H and Rye R O. 1979. *Isotopes of Sulfur and Carbon*[C]// Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd Edition. New York: J. Wiley and Sons, Inc., 798.
- Reich M, Deditius A, Chrysosoulis S, *et al.* 2013. Pyrite as a record of hydrothermal fluid evolution in a porphyry copper system: A SIMS/EMPA trace element study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104: 42~62.
- Ren Tao, Zhou Jiayi, Wang Die, *et al.* 2019. Trace elemental and S-Pb isotopic geochemistry of the Fule Pb-Zn deposit, NE Yunnan Province [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3493~3505 (in Chinese with English abstract).
- Shi Defeng, Chen Dongsheng, Zhu Yun, *et al.* 2021. Trace element characteristics of sulfides from Dingjiashan Pb-Zn deposit in Meixian of central Fujian Province and their metallogenic significance[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 40(3): 432~448 (in Chinese with English abstract).
- Shi Defeng, Li Guixian, Zhu Yun, *et al.* 2023. In situ trace elements of sphalerite from Yongping copper deposit in Jiangxi province: Implication for the ore genesis[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 43(5): 653~664 (in Chinese with English abstract).
- Si Rongjun, Gu Xuexiang, Xiao Chun, *et al.* 2011. Geochemical character of trace elements in sphalerite from fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 31(3): 34~40 (in Chinese with English abstract).
- Su Qiangwei, Mao Jingwen, Song Shiwei, *et al.* 2021. Zircon U-Pb ages, Hf isotope and trace element characteristics of ore-related intrusions in Yongping Cu-W deposit, Jiangxi and their geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 40(6): 1199~1213 (in Chinese with English abstract).
- Sun B K, Lü X B, Wang S G, *et al.* 2023. Evolution of an ancient VMS ore-forming system recorded by pyrite and sphalerite mineral texture, trace elements, and sulfur isotope: A case study from the Huangtupo Cu-Zn (-Au) deposit, Eastern Tianshan, NW China[J]. *Ore Geology Reviews*, 158: 1~23.
- Wang Haoyu, Ye Lin, Hu Yusi, *et al.* 2021. Trace element characteristics in sphalerites from the Laochangping Pb-Zn deposit in the South-eastern Chongqing[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(6): 623~634 (in Chinese with English abstract).
- Wang Junlin, Deng Anping, Zhang Yu, *et al.* 2020. Cu-Pb-Zn and W-Mo-Pb-Zn systematic mineralization environments of Huangshaping deposit in Hunan: Indicator of sphalerite geochemistry[J]. *Mineral Resources and Geology*, 34(1): 56~63 (in Chinese with English abstract).
- Wen Chunqi and Duo Ji. 2009. *Research Method of Deposit*[M]. Sichuan: Sichuan Science and Technology Press (in Chinese).
- Wen H, Zhu C, Zhang Y, *et al.* 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits[J]. *Scientific Reports*, 6(1): 1~8.
- Wu Delai, Zhang Jiajing, Hua Ronghui, *et al.* 2008. Metallogenic geological characteristics and ore-controlling factors of Liangjia copper polymetallic Ore deposit in the northern Wuyi area[J]. *Journal of East China University of Technology*, 31(3): 223~230 (in Chinese with English abstract).
- Wu Ganguo, Zhang Da, Peng Runmin, *et al.* 2004. Study on the evolution regularity of mineralization ages in south eastern china[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 237~247 (in Chinese with English abstract).
- Xing Bo, Zheng Wei, Ouyang Zhixia, *et al.* 2016. Sulfide microanalysis and S isotope of Miaoshan Cu polymetallic deposit in western Guangdong Province, and its constraints on the ore genesis[J]. *Acta Geologica Sinica*, 90(5): 971~986 (in Chinese with English abstract).
- Xu Qingsheng, Wei Yingwen, Huang Anjie, *et al.* 2014. Geochemical features, zircon U-Pb ages and relationship to Pb-Zn mineralization of the subvolcanic rocks in Lizikeng volcanic basin, Shangrao, Jiangxi [J]. *Geological Review*, 60(4): 932~944 (in Chinese with English abstract).
- Yang Jinhua, Zhu Yun, Luo Pin, *et al.* 2019. Geological report on the reserves of Laohudong Pb-Zn deposit in Gangdong township, Qianshan County, Jiangxi Province[R]. 223 Geological Team of Coal Geological Bureau of Jiangxi Province (in Chinese).
- Yang Junjie, Yang Xingke, Li Jianbo, *et al.* 2022. Constraints on the genesis of the Shuangwang gold deposit in Qinling Orogen, central China: Evidence from in situ trace element and sulfur isotope[J]. *Minerals*, 12(8): 995.
- Yang Minggui and Mei Yongwen. 1997. Characteristics of geology and metallization in the Qinzhou-Hangzhou paleoplate juncture[J]. *Geology*, 25(10): 1000~1004 (in Chinese with English abstract).

- gy and Mineral Resources of South China, (3): 52~59 (in Chinese with English abstract).
- Yang Minggui, Huang Shuibao, Lou Fasheng, *et al.* 2009. Lithospheric structure and large-scale metallogenic process in Southeast China continental area[J]. *Geology in China*, 36(3): 528~543 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lin, Li Zhenli, Hu Yusi, *et al.* 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3 377 ~ 3 393 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lin, Liu Yuping, Zhang Qian, *et al.* 2017. Trace and rare earth elements characteristics of sphalerite in Dulong super large Sn-Zn polymetallic ore deposit, Yunnan Province[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 47(3): 734~750 (in Chinese with English abstract).
- Ye Lin, Yang Yulong and Baotan. 2012. Trace element composition of sphalerite in different genesis lead-zinc deposits—A case study of LA-ICPMS analyses[J]. *Mineral Deposits*, 31(S1): 985~986 (in Chinese with English abstract).
- Yu Xinqi, Wu Gangue, Zhang Da, *et al.* 2005. Research progress of transduction about Mesozoic regime in southeast of China[J]. *Progress in Natural Science*, 15(10): 1 167~1 174 (in Chinese with English abstract).
- Yuan B, Zhang C Q, Yu H J, *et al.* 2018. Element enrichment characteristics; Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 186: 187~201.
- 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).
- Zeng Qingwen, Dai Xianglin, Dong Guochen, *et al.* 2023. Trace element characteristics of sphalerite in the Haobugao Zn-Pb deposit, Inner Mongolia, and their geological significance[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 39(2): 567~582 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Huishan, Li Yanguang, Quan Shoucun, *et al.* 2018. Geochemical characteristics of metallic sulfides from the Kaladaban deposit in Xinjiang and its implications for Pb-Zn ore-forming mechanism[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(8): 2 295~2 311 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jiajing, Wu Musen, Chen Zhenghui, *et al.* 2009. Geochronologic study on the Jinzhuping molybdenum-polymetallic deposit from Shanggao of Jiangxi province[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 28(3): 228~232 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jiajing, Zhong Kunbiao, Li Bochun, *et al.* 2007. Metallogenic Geological Features and Pre-prospecting Potential Analysis for the Late Paleozoic Basin in Chenfang, North Wuyi[C]// *Anhui Geological Society. Strengthen the geological work to promote the harmonious development of social economy-2007 six provinces and one city in East China Geological Science and Technology Forum Papers*. Hefei University of Technology Publishing House, 220~224 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Jiajing, Wang Denghong and Liu Shanbao. 2012. Geochronology and isotopic compositions of the Huangbi lead-zinc deposits, Jiangxi, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 28(10): 3 325~3 333 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Qian. 1987. Differentiation genesis of lead-zinc deposits by trace element diagrams of galena and sphalerite[J]. *Geology-Geochemistry*, 9: 1~12 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F and Hoefs J. 1993. Effects of mineral precipitation on the sulfur isotope composition of hydrothermal solutions[J]. *Chemical Geology*, 105(4): 259~269.
- Zhu Yun and Zhou Chuang. 2022. Preliminary study on the geological characteristics and genesis of the Laohudong Pb-Zn deposit in Yanshan, Jiangxi Province[J]. *China Metal Bulletin*, (11): 55~57 (in Chinese).
- 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).

附中文参考文献

- 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.
- 陈钧渝, 沈鸿杰, 颜伟裕. 2023. 中天山狼牙泉铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素特征对矿床成因的指示意义[J]. *矿产勘查*, 14(3): 377~391.
- 陈 杰. 2016. 北武夷陈坊地区中生代侵入岩特征与成矿[D]. 北京: 中国地质大学(北京).

- 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.
- 董树文, 张岳桥, 龙长兴, 等. 2007. 中国侏罗纪构造变革与燕山运动新诠释[J]. 地质学报, 81(11): 1 449~1 461.
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 等. 2018. LA-(MC)-ICPMS 和(Nano)SIMS 硫化物微量元素和硫同位素原位分析与矿床形成的精细过程[J]. 岩石学报, 34(12): 3 479~3 496.
- 高永宝, 李侃, 钱兵, 等. 2016. 扬子北缘马元铅锌矿床闪锌矿微量元素及 S-Pb-He-Ar-C 同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 32(1): 251~263.
- 龚雪婧, 曾建辉, 曹殿华. 2019. 江西冷水坑矿床含矿花岗斑岩的 Sr-Nd 及锆石 Hf-O 同位素研究[J]. 中国地质, 46(4): 818~831.
- 黄安杰, 李康东, 温祖高. 2023. 江西上饶蔡家坪铅锌矿床地质特征和成矿岩体 SHRIMP 锆石 U-P 定年[J]. 桂林理工大学学报, 43(2): 176~183.
- 冷成彪, 齐有强. 2017. 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICP MS 微量元素地球化学对江西冷水坑银铅锌矿田的成因制约[J]. 地质学报, 91(10): 2 256~2 272.
- 李晓峰, Yasushi Watanabe, 屈文俊. 2007. 江西永平铜矿花岗质岩石的岩石结构、地球化学特征及其成矿意义[J]. 岩石学报, 23: 2 353~2 365.
- 李云刚, 朱传威. 2020. 会泽铅锌矿床环带状闪锌矿中主微量元素分布特征及其意义[J]. 矿物学报, 40(6): 765~771.
- 李兆鼎, 权恒, 李之彤. 2003. 中国东部中生代火成岩及其深部过程[M]. 北京: 地质出版社.
- 刘欢, 张长青, 吉晓佳, 等. 2022. 云南会泽铅锌矿床闪锌矿中稀散元素锗的差异化富集规律研究[J]. 矿床地质, 41(5): 1 057~1 072.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等. 2010. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn[J]. 矿物学报, 30(2): 179~184.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 242~415.
- 罗平. 2005. 江西铅山县陈坊-永平地区铜铅锌银成矿规律与成矿预测[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 罗平. 2010. 江西北武夷地区铜多金属成矿规律及找矿方向研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 等. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律[J]. 地质学报, 85(5): 636~658.
- 毛景文, 谢桂青, 郭春丽, 等. 2008. 华南地区中生代主要金属矿床时空分布规律和成矿环境[J]. 高校地质学报, 14(4): 510~526.
- 孟祥金, 侯增谦, 董光裕, 等. 2009. 江西冷水坑斑岩型铅锌银矿床地质特征——热液蚀变与成矿时限[J]. 地质学报, 83(12): 1 951~1 967.
- 任涛, 周家喜, 王蝶, 等. 2019. 滇东北富乐铅锌矿床微量元素和 S-Pb 同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 35(11): 3 493~3 505.
- 石得凤, 陈冬生, 朱云, 等. 2021. 闽中梅仙丁家山铅锌矿床硫化物微量元素地球化学特征及其成矿意义[J]. 矿床地质, 40(3): 432~448.
- 石得凤, 李桂贤, 朱云, 等. 2023. 江西永平铜矿闪锌矿原位微量元素特征与矿床成因[J]. 矿物学报, 43(5): 653~664.
- 司荣军, 顾雪祥, 肖淳, 等. 2011. 云南省富乐铅锌矿床闪锌矿中微量元素地球化学特征——兼论深色闪锌矿富集 Cd 的原因[J]. 矿物岩石, 31(3): 34~40.
- 苏蔷薇, 毛景文, 宋世伟, 等. 2021. 江西永平 Cu-W 矿床成矿岩体的锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素、微量元素特征及其意义[J]. 矿床地质, 40(6): 1 199~1 213.
- 王皓宇, 叶霖, 胡宇思, 等. 2021. 渝东南老厂坪铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征[J]. 矿物学报, 41(6): 623~634.
- 王俊霖, 邓安平, 张宇, 等. 2020. 湖南黄沙坪多金属矿床闪锌矿对 Cu-Pb-Zn 和 W-Mo-Pb-Zn 成矿系统环境的指示[J]. 矿产与地质, 34(1): 56~63.
- 温春齐, 多吉. 2009. 矿床研究方法[M]. 四川: 四川科学技术出版社, 1~230.
- 吴德来, 张家菁, 华荣辉, 等. 2008. 北武夷梁家铜多金属矿成矿地质特征及控矿因素[J]. 东华理工大学学报(自然科学版), 31(3): 223~230.
- 吴淦国, 张达, 彭润民, 等. 2004. 东南沿海成矿带矿床形成的时间演化规律研究[J]. 地学前缘, 11(1): 237~247.
- 邢波, 郑伟, 欧阳志侠, 等. 2016. 粤西庙山铜多金属矿床硫化物原位微区分析及 S 同位素对矿床成因的制约[J]. 地质学报, 90(5): 971~986.
- 徐庆胜, 魏英文, 黄安杰, 等. 2014. 江西上饶梨子坑火山盆地潜火山岩地球化学特征、锆石 U-Pb 年龄及其与铅锌矿成矿关系[J]. 地质论评, 60(4): 932~944.
- 杨金华, 朱云, 罗萍, 等. 2019. 江西省铅山县港东乡老虎矿区铅锌矿储量地质报告[R]. 江西省煤田地质局二二三地质队.
- 杨明桂, 梅勇文. 1997. 钦-杭古板块结合带与成矿带的主要特征[J]. 华南地质与矿产, (3): 52~59.

- 杨明桂, 黄水保, 楼法生, 等. 2009. 中国东南陆区的岩石圈结构与大规模成矿作用[J]. 中国地质, 36(3): 528~543.
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 等. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS 研究[J]. 岩石学报, 32(11): 3 377~3 393.
- 叶霖, 刘玉平, 张乾, 等. 2017. 云南都龙超大型锡锌多金属矿床中闪锌矿微量及稀土元素地球化学特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 47(3): 734~750.
- 叶霖, 杨玉龙, 鲍谈. 2012. 不同类型铅锌矿床中闪锌矿微量元素组成特征——以 LA-ICP MS 分析测试为例[J]. 矿床地质, 31(S1): 985~986.
- 余心起, 吴淦国, 张达, 等. 2005. 中国东南部中生代构造体制转换作用研究进展[J]. 自然科学进展, 15(10): 1 167~1 174.
- 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.
- 曾庆文, 戴香麟, 董国臣, 等. 2023. 内蒙古浩布高铅锌矿床闪锌矿微量元素特征及其地质意义[J]. 岩石学报, 39(2): 567~582.
- 张辉善, 李艳广, 全守村, 等. 2018. 阿尔金喀腊达坂铅锌矿床金属硫化物元素地球化学特征及其对成矿作用的制约[J]. 岩石学报, 34(8): 2 295~2 311.
- 张家菁, 吴木森, 陈郑辉, 等. 2009. 江西省上饶县金竹坪钨多金属矿床成矿年代学研究[J]. 岩矿测试, 28(3): 228~232.
- 张家菁, 钟坤彪, 李伯春, 等. 2007. 北武夷陈坊晚古生代盆地成矿地质特征及找矿潜力分析[C]//安徽省地质学会. 加强地质工作促进社会经济和谐发展——2007 年华东六省一市地学科技论坛论文集. 合肥工业大学出版社, 220~224.
- 张家菁, 王登红, 刘善宝, 等. 2012. 江西省铅山县篁碧铅锌矿区同位素年代学和稳定同位素组成[J]. 岩石学报, 28(10): 3 325~3 333.
- 张乾. 1987. 利用方铅矿、闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型[J]. 地质地球化学, 9: 1~12.
- 朱云, 周楚昂. 2022. 江西铅山老虎洞铅锌矿床地质特征及成因初探[J]. 中国金属通报, (11): 55~57.
- 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.