

贵州晴隆丁头山铅锌矿床硒超常富集新发现 及其地质意义^{*}

周家喜^{1,2}, 安芸林¹, 杨智谋¹, 罗开¹, 孙国涛¹

(1 云南大学地球科学学院, 云南昆明 650500; 2 自然资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南昆明 650500)

摘要 位于扬子板块西南缘的川滇黔接壤区, 处于全球特提斯成矿域和环太平洋成矿域交汇部位、峨眉山大火成岩省内, 成矿背景极其特殊, 形成了独具特色的优劣势紧缺矿产(铅锌)、战略性关键矿产(稀散元素)为代表的大型-超大型矿床及相关的成矿系统。黔西北地区是川滇黔富稀散元素铅锌特色成矿系统的重要组成部分之一, 近年来找矿不断取得重要突破。位于黔西北成矿区南部的丁头山铅锌矿床, 是近期找矿突破的一个代表。通过对丁头山矿床闪锌矿 LA-ICPMS 原位微量元素分析, 发现了该矿床 Se 显著超常富集现象, 所测试的 90 个测点中 $w(\text{Se})$ 介于 $19.7 \times 10^{-6} \sim 172 \times 10^{-6}$, 平均含量 81.0×10^{-6} , 显著高于 Se 的地壳丰度 (0.05×10^{-6}) 和整个扬子板块周缘同类型矿床硫化物的 $w(\text{Se})$ (通常 $< 50 \times 10^{-6}$), 暗示其成矿环境极为特殊, 很可能与研究区成矿背景有关。通过相关分析, 发现丁头山矿床闪锌矿中 Se 并非直接替代 Zn, 而是很可能与 Cd、In 和 Fe 一起联合置换 Zn, 即 $\text{Fe} + \text{Cd} + \text{Se} + \text{In} \leftrightarrow 4\text{Zn}$, 是一种新的替代方式。丁头山矿床 Se 超常富集新发现, 对理解稀散元素共生分异与超常富集成矿作用具有重要意义, 同时表明丁头山矿区及外围具有良好的 Se 资源潜力, 应加强系统勘查和深入研究工作。

关键词 地球化学; 闪锌矿; Se; 超常富集; 丁头山矿床; 黔西北富稀散元素铅锌成矿区

中图分类号:P618.42; P618.43

文献标志码:A

New discovery of extraordinary enrichment of selenium in Dingtoushan Pb-Zn deposit, Qinglong City, Guizhou Province, and its geological significance

ZHOU JiaXi^{1,2}, AN YunLin¹, YANG ZhiMou¹, LUO Kai¹ and SUN GuoTao¹

(1 School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, Yunnan, China; 2 MNR Key Laboratory of Sanjiang Metallogeny and Resource Exploration & Utilization, Kunming 650500, Yunnan, China)

Abstract

Located in southwestern Yangtze Block, the Sichuan-Yunnan-Guizhou border area (SYG) is situated at the intersection of the global Tethys ore-forming domain and the Pacific Rim ore-forming domain, and within the Emeishan large igneous province. Rare shortage (Pb-Zn) and critical minerals (dispersed elements) formed large-scale and ultra-large scale ore deposits and related metallogenic systems. Northwest Guizhou area is one of the important components of the SYG dispersed elements-rich Pb-Zn metallogenic province. The Dingtoushan Pb-Zn deposit, located in the southern part of the northwest Guizhou dispersed elements-rich Pb-Zn metallogenic area, is a representative of recent prospecting breakthroughs. Through LA-ICPMS in-situ trace elements analysis of sphalerite from the Dingtoushan deposit, the authors found that the selenium in this deposit is extraordinary

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号:41872095、U1812402)、国家重点研发计划项目(编号:2017YFC0602502)、云南大学引进人才科研启动项目(编号:YJRC4201804)、国家杰出(优秀)青年培育项目(编号:2018YDJQ009)和云南省科技厅-云南大学联合基金重点项目(编号:2019FY003029)的联合资助

第一作者简介 周家喜,男,1982年生,博士,研究员,主要从事战略性关键矿产资源成矿理论与找矿预测研究。Email: zhoujiaxi@ynu.edu.cn

收稿日期 2020-05-12; 改回日期 2020-06-29。秦思婷编辑。

enriched, and the Se values in 90 analytical points are between 19.7×10^{-6} and 172×10^{-6} , with an average value of 81.0×10^{-6} , which are significantly higher than the Se crustal abundance (0.05×10^{-6}) and the Se content of the same type of deposits around the Yangtze Block (usually $<50 \times 10^{-6}$), implying that its metallogenic environment is very special. This is probably related to the geological background. Through correlation analysis, the authors also found that Se in sphalerite from the Dingtoushan deposit is not a direct replacement for Zn, but it is likely to replace Zn together with Cd, In and Fe, that is, $\text{Fe}+\text{Cd}+\text{Se}+\text{In} \leftrightarrow 4\text{Zn}$, which is a new replacement form. The new discovery of extraordinary enrichment of selenium in the Dingtoushan Pb-Zn deposit is of great significance for understanding the associated differentiation and superabundant enrichment, and it also shows that the Dingtoushan mining area and its periphery have good selenium resource potential. Hence, the ore exploration and in-depth research should be strengthened.

Key words: geochemistry, sphalerite, selenium, extraordinary enrichment, Dingtoushan Pb-Zn deposit, northwest Guizhou dispersed elements-rich Pb-Zn metallogenic area

稀散金属对国民经济、国家安全和科技革新等都具有十分重要的现实意义,特别是在“高精尖”科技和未来能源的发展中具有举足轻重的战略地位(温汉捷等,2019)。硒(Se)是一种典型的稀散元素(涂光炽等,2003),其地壳丰度为 0.05×10^{-6} (Taylor et al., 1995)。以往研究显示,Se主要富集在黑色岩系中,可以形成独立Se矿床,如渔塘坝Se矿床、拉尔玛Se-Au矿床和遵义Ni-Mo-Se矿床(温汉捷等,2019);Se也可以共(伴)生在铅锌矿床和砂岩型铀矿床中,其中铅锌矿床以浅成低温热液型和矽卡岩型中w(Se)最高(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011)。前人报道的大量铅锌矿床硫化物LA-ICPMS原位微量元素组成数据的统计结果表明,以碳酸盐岩为容矿围岩的后生低温热液层控型(也被称为MVT)铅锌矿床中w(Se)通常小于 50×10^{-6} ,且主要富集在方铅矿中,闪锌矿中w(Se)往往小于 10×10^{-6} (周家喜等,2009; Ye et al., 2011; 叶霖等,2016; 胡宇思等,2019; 任涛等,2019; 吴越等,2019)。

研究区位于扬子板块西南缘的四川、云南和贵州三省接壤区,处于全球特提斯成矿域和环太平洋成矿域交汇部位、峨眉山大火成岩省内,成矿背景极其特殊,形成了独具特色的优势紧缺矿产(铅锌)、战略性关键矿产(稀散元素)为代表的大型-超大型矿床及相关的成矿系统。川滇黔富稀散元素铅锌矿集区按地理位置,可以分为川西南、滇东北和黔西北3个成矿区(黄智龙等,2011)。以往黔西北地区富稀散元素铅锌矿床“只见星星,不见月亮”,近年来随着成矿理论和找矿方法发展,尤其是在成矿流体-构造组合-岩性组合耦合成矿与找矿模式指导下(Zhou et al., 2018a; 2018b; 杨德智等,2020),找矿不断取得重

要突破(如纳雍枝、猪拱塘、竹林沟和丁头山等)。丁头山铅锌矿床位于黔西北富稀散元素铅锌成矿区南部(图1),晴隆县境内,研究程度较低,以往研究主要集中在成矿预测上(杨德传等,2017)。笔者在前期工作发现了该矿床Se超常富集现象(周家喜等,2020),故本次着重分析Se超常富集新发现及其地质意义。

1 区域及矿床地质概况

研究区位于扬子板块西南缘(图1a),是川滇黔富稀散元素铅锌矿集区的重要组成部分之一。区内出露的主要地层有震旦系、寒武系、泥盆系、石炭系、二叠系和三叠系,奥陶系、志留系、侏罗系、白垩系和第四系零星分布(图1b;周家喜等,2009; 2010; 2012; 金中国等,2016),以碳酸盐岩(灰岩和白云岩)为主,间夹砂岩和页岩,其中,晚二叠世(约260 Ma)峨眉山玄武岩及其同源辉绿岩是研究区主要岩浆岩,震旦系—寒武系和泥盆系一二叠系碳酸盐岩是研究区富稀散元素铅锌矿床赋矿围岩。研究区主要构造行迹为北西向、北北东和北东向,局部呈近东西向(图1b),主要构造体系如区域性北西向垭都-紫云深大断褶带,严格控制着富稀散元素铅锌矿床(点)的分布(图1b; Zhou et al., 2018a)。近年来,黔西北富稀散元素铅锌成矿区研究程度不断提升,找矿突破也不断报道,其详细区域地质背景,可参阅相关文献(金中国等,2016; Zhou et al., 2018a及相关文献)。此外,前期研究表明,黔西北成矿区铅锌矿床硫化物中普遍富集稀散元素(尤其是Cd和Ge; 周家喜等,2009; Ye et al., 2011),与扬子板块周缘同类型铅锌矿床硫化物中稀散元素富集特征相似(Ye et al., 2011; 叶霖等,2016;

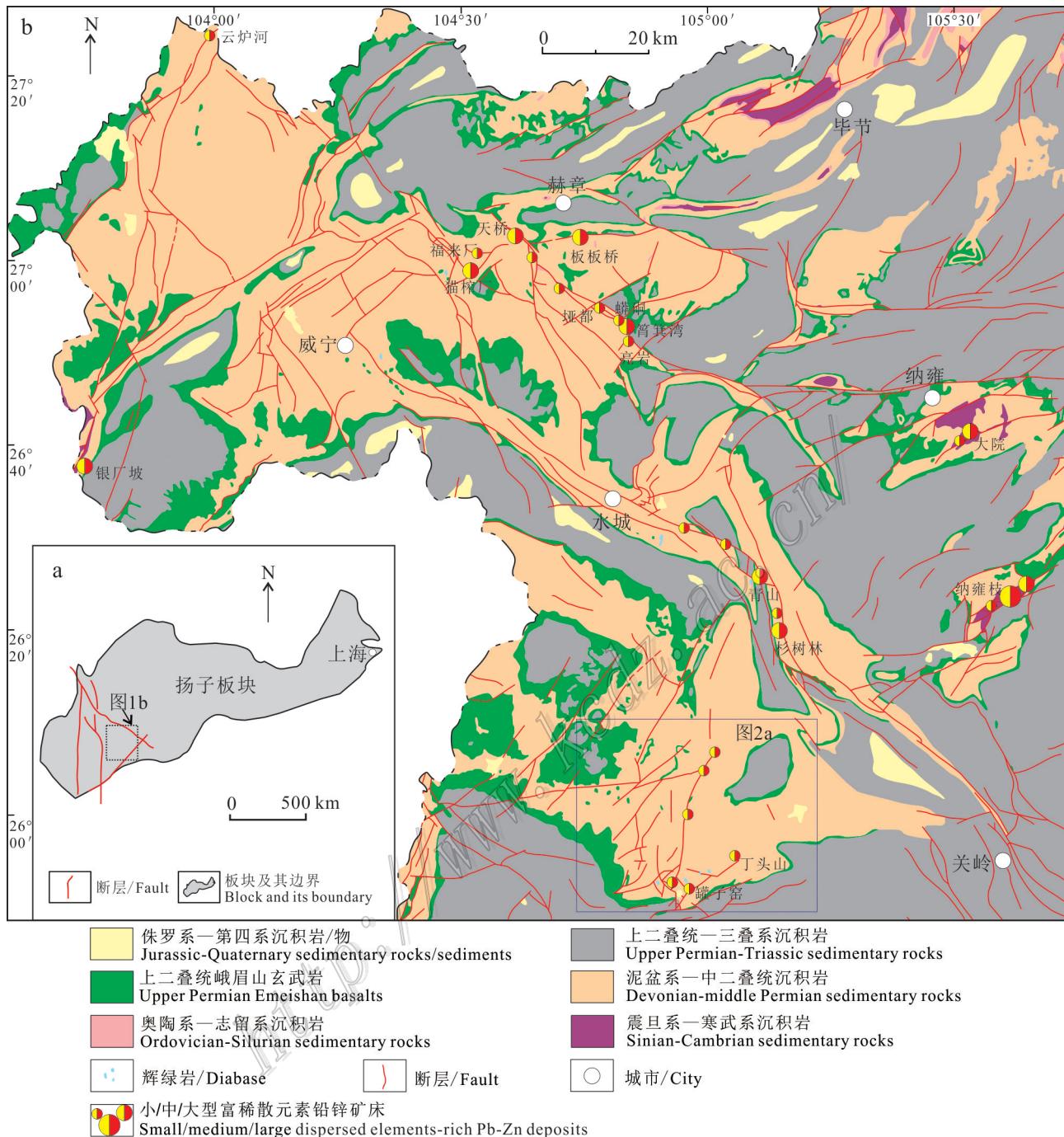


图1 大地构造位置略图(a)和黔西北富分散元素铅锌成矿区地质略图(b)(据 Zhou et al., 2018a修改)

Fig. 1 The tectonic location of the study region (a) and the geological sketch map of northwest Guizhou dispersed elements-rich Pb-Zn metallogenic area (b) (modified after Zhou et al., 2018a)

胡宇思等, 2019; 任涛等, 2019; 吴越等, 2019)。

丁头山铅锌矿床位于黔西北富分散元素铅锌成矿区南部罐子窑地区(图1b), 产于丁头山短轴背斜翼部上石炭统白云岩中(图2a; 杨德传等, 2017)。罐子窑地区出露地层主要有泥盆系、石炭系、二叠系、

三叠系和白垩系(图2a), 除上二叠统峨眉山玄武岩外, 其余均为沉积岩, 以灰岩和白云岩为主, 砂页岩次之(图2b)。丁头山矿区出露地层主要为上石炭统南丹组(威宁组同期异相), 岩性为灰岩和白云岩, 上覆下-中二叠统, 岩性为砂页岩、灰岩和白云岩, 下伏

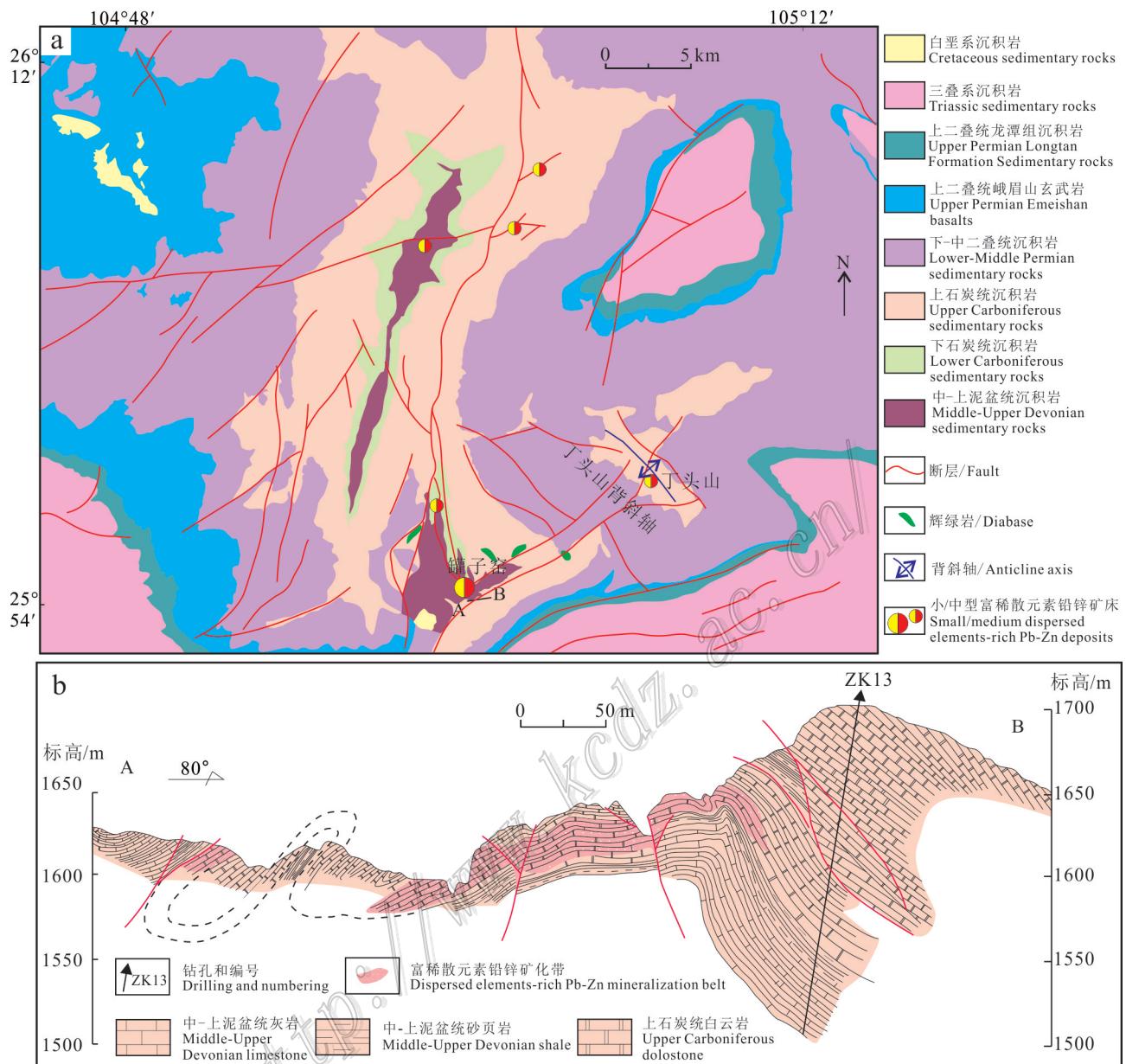


图2 丁头山铅锌矿区地质略图(a)和A-B剖面图(b)(据曾广乾等, 2017修改)

Fig. 2 Geological sketch map of the Dingtoushan mining area (a) and cross-section of A-B (b) (modified after Zeng et al., 2017)

中-上泥盆统砂页岩、灰岩和白云岩,泥盆系一二叠系整个含矿建造具有砂页岩+白云岩±灰岩有利岩性组合特征(Zhou et al., 2018b);构造发育有丁头山背斜(图2a)、王家河和电水河正断层及马家岩逆断层,其中,丁头山背斜和马家岩逆断层组成背斜加一刀圈闭构造组合体系(图2a; Zhou et al., 2018b)。由此可见,丁头山矿区构造组合和岩性组合与笔者提出的成矿流体-构造组合-岩性组合耦合成矿与找矿模式吻合(Zhou et al., 2018a; 2018b; 杨德智等, 2020),暗示研究区具有良好的成矿和找矿潜力。

尽管近年来丁头山铅锌矿床找矿取得重要突破,但是由于勘查不够和资料缺乏,丁头山矿床富分散元素铅锌矿体的分布、规模、储量及形态等基本矿体地质特征尚不清晰。本次工作主要集中在矿石特征的研究上,丁头山铅锌矿床原生矿石的矿物组合简单(图3a~c),金属矿物主要为闪锌矿,其次为方铅矿和黄铁矿,脉石矿物主要为白云石,方解石次之,石英少见。矿石的主要结构为自形、半自形-他形粒状、交代、共边(图3d)等,矿石的主要构造包括块状、浸染状、脉状和星点状(图3a~c)。围岩蚀变现象较

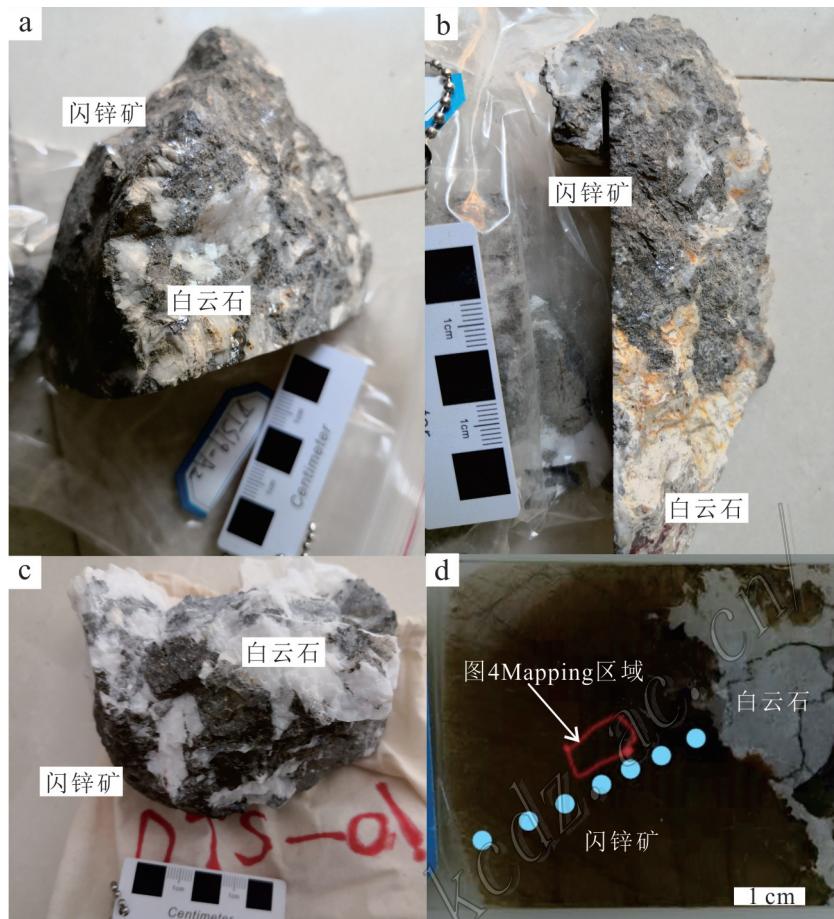


图3 丁头山铅锌矿床典型手标本和显微镜下特征

a. 白云石与闪锌矿共生; b. 白云石充填闪锌矿集合体; c. 白云石充填包裹闪锌矿集合体; d. 白云石与闪锌矿共边结构

Fig. 3 Typical hand specimen and microscope characteristics of the Dingtoushan Pb-Zn deposit

a. Dolomite co-existent with sphalerite; b. Dolomite filling sphalerite aggregates; c. Dolomite filling and/or cementing sphalerite aggregates;
d. Co-edge structure of dolomite and sphalerite

为普遍,以白云石化、方解石化、黄铁矿化为主,伴有硅化等蚀变。围岩蚀变常沿矿体四周分布,其中与成矿有关的是棕色铁质白云岩化(杨德传等,2017)。

2 样品来源与分析方法

本次研究采集的样品主要来自丁头山铅锌矿床现有勘探工程,钻孔和主探矿坑道是采集主要场所,基本能代表丁头山铅锌矿床的矿石特征。闪锌矿 LA-ICPMS 原位微量元素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,采用的激光剥蚀系统为 GeoLasPro 193 nm ArF 准分子激光器,ICP-MS 为 Agilent 7700x 电感耦合等离子质谱仪(LA-ICPMS)。激光剥蚀过程中采用氦气作载气

(350 mL/min),将经过剥蚀的气溶胶与输送气体 Ar (900 mL/min)在样品仓中混合。每次分析包括大约 30 s 的背景采集(空白气体)和 60 s 的数据采集时间。束斑直径为 20 μm ,激光频率为 5 Hz,能量密度为 3 J/cm²。用 GSE-1G 和 GSD-1G 作为外标。Peru Py 作为内标用于校准 S 和 Fe 的浓度。用 GSE-1G 和 GSD-1G 用于校正和转换亲石元素浓度的综合计数数据,而用 STDGL3 测定亲硫元素和亲铁元素的浓度(Danyushevsky et al., 2011)。美国地质勘探局参考玻璃的元素浓度首选值来自 GeoReM 数据库(<http://GeoReM.mpch-mainz.gwdg.de/>)。将硫化物标准物质 MASS-1 作为未知样品进行分析,以检查分析精度。Zn 含量采用归一化获得,采用电子探针测定的 Zn 含量作为内标校正,并用 Mass-1 监控数据

质量。本次测试分析误差小于10%,数据处理使用Ladi软件。

LA-ICP-MS矿物元素面扫描分析在南京聚谱检测公司分析实验室完成。激光剥蚀系统为Photon-Machines Analyte HE(其中激光器为相关公司193-nm ArF准分子激光器),ICP-MS为Agilent 7900。激光剥蚀系统使用Laurin Technic公司设计的双室样品仓为面扫描分析提供了便利。该双室样品仓具有大空间、快速吹扫等优势。激光剥蚀过程中采用氦气作载气(氦气流量为0.9 L/min)、氩气(0.87 L/min)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。样品分析前,ICP-MS系统进行优化以获得最佳灵敏度,最低氧化物产率($^{232}\text{Th}^{16}\text{O}/^{232}\text{Th}<0.2\%$)。激光面扫描采用线扫描分析。先扫描激光剥蚀斑束为15~40 m,样品移动速度为15~40 m。每条线平行且与激光剥蚀斑束大小一致。剥蚀频率为10 Hz。激光剥蚀能量为2~3 J/cm²。样品分析前和结束后采集约30 s背景信号。扫描待测样品开始和结束时对外标样品(NIST 610或者GSE-1G)进行约40 s的点剥蚀。激光参数与待测样品一致。数据分析与成图采用实验室内部设计软件LIMS(基于Matlab设计)完成(Xiao et al., 2018)。整个分析过程中仪器信号漂移、背景扣除等均有软件自动完成。

3 结果与讨论

3.1 Se的超常富集

全部样品闪锌矿90个测点中(表1),稀散元素 $w(\text{Ga})$ 为 0.176×10^{-6} ~ 6.55×10^{-6} (平均 1.87×10^{-6}), $w(\text{Ge})$ 为 0.230×10^{-6} ~ 2.97×10^{-6} (平均 1.31×10^{-6}), $w(\text{Se})$ 为 19.7×10^{-6} ~ 172×10^{-6} (平均 81.0×10^{-6}), $w(\text{Cd})$ 为 1127×10^{-6} ~ 2302×10^{-6} (平均 1610×10^{-6})和 $w(\text{In})$ 为 1.60×10^{-6} ~ 46.9×10^{-6} (平均 16.8×10^{-6}),而 $w(\text{Te})$ 、 $w(\text{Re})$ 和 $w(\text{Tl})$ 低于检测线。可见,丁头山铅锌矿床闪锌矿稀散元素 $w(\text{Se})$ 和 $w(\text{Cd})$ 相对地壳丰度($w(\text{Se})$ 为 0.05×10^{-6} 和 $w(\text{Cd})$ 为 0.2×10^{-6} ;Taylor et al., 1995)有显著超常富集, $w(\text{In})$ 相对地壳丰度($w(\text{In})$ 为 0.1×10^{-6} ;Taylor et al., 1995)有较大程度富集, $w(\text{Ge})$ 相对地壳丰度($w(\text{Ge})$ 为 1.5×10^{-6} ;Taylor et al., 1995)没有明显富集,而 $w(\text{Ga})$ 则相对地壳丰度($w(\text{Ga})$ 为 15×10^{-6} ;Taylor et al., 1995)亏损。此外,闪锌矿中Fe、Cu和Pb也有不同程度富集, $w(\text{Fe})$ 为 3738×10^{-6} ~ 15820×10^{-6} (平

均 12018×10^{-6})、 $w(\text{Cu})$ 为 9.29×10^{-6} ~ 1178×10^{-6} (平均 98.9×10^{-6})和 $w(\text{Pb})$ 为 363×10^{-6} ~ 1970×10^{-6} (平均 735×10^{-6})。

与扬子板块周缘同类型富稀散元素铅锌矿床闪锌矿中稀散元素含量相比(周家喜等,2009;Ye et al., 2011;叶霖等,2016;胡宇思等,2019;任涛等,2019;吴越等,2019),丁头山矿床闪锌矿 $w(\text{Ga})$ 和 $w(\text{Ge})$ 相对较低, $w(\text{Cd})$ 和 $w(\text{In})$ 没有显著差异,而 $w(\text{Se})$ 明显较高。现有硫化物LA-ICPMS原位微区微量元素组成资料显示,扬子板块周缘同类型富稀散元素铅锌矿床除富乐(闪锌矿 $w(\text{Se})$ 为 5.20×10^{-6} ~ 63.2×10^{-6} ;任涛等,2019)和麻栗坪硫化物中 $w(\text{Se})$ (方铅矿 $w(\text{Se})$ 为 3.15×10^{-6} ~ 113×10^{-6} ,均值为 63.3×10^{-6} ,闪锌矿 $w(\text{Se})$ $<5.04\times10^{-6}$;胡宇思等,2019)较高外,其他同类型富稀散元素铅锌矿床,如会泽、毛坪、天宝山、纳雍枝、天桥和马元等等闪锌矿中 $w(\text{Se})$ 均小于 50×10^{-6} (周家喜等,2009;Ye et al., 2011;叶霖等,2016;吴越等,2019)。可见,在扬子板块周缘同类型富稀散元素铅锌矿床中丁头山闪锌矿中Se含量都是最高的,具有显著超常富集特征。

与全球不同类型铅锌矿床硫化物中Se含量相比(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011),丁头山矿床闪锌矿中 $w(\text{Se})$ 高于核桃坪($w(\text{Se})$ 为 7.7×10^{-6} ~ 85.9×10^{-6})、芦子园($w(\text{Se})$ 为 1.1×10^{-6} ~ 136×10^{-6})、Majdanpek($w(\text{Se})$ 为 3.7×10^{-6} ~ 76×10^{-6})等矽卡岩型铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Se})$,显著高于白牛厂($w(\text{Se})<13.9\times10^{-6}$)等浅成低温热液型铅锌矿床以及SEDEX(如大宝山, $w(\text{Se})$ 低于检测线)、VMS(如澜沧老厂, $w(\text{Se})<4\times10^{-6}$)和MVT铅锌矿床 $w(\text{Se})$ (如牛角塘等, $w(\text{Se})<3.7\times10^{-6}$),与浅成低温热液Neogene矿床闪锌矿中 $w(\text{Se})$ (4×10^{-6} ~ 248×10^{-6})相近(Cook et al., 2009)。

综上所述,丁头山矿床闪锌矿中Se的超常富集极具特色,暗示该矿床成矿环境极为特殊(涂光炽等,2003),这很可能与其所处的独特地质背景有关(全球特提斯成矿域和环太平洋成矿域交汇部位、峨眉山大火成岩省内、赋矿地层下伏华南寒武系黑色页岩Ni-Mo-Se层等);也有很大可能是与稀散元素共生分异有关(稀散元素的共生分异现象十分普遍,如会泽富Ge、牛角塘富Cd、富乐富多种稀散元素等)。前者较好理解,即区域有Se超常富集条件,但是为何目前仅在丁头山矿床发现有Se的超常富集现象?还需要进一步深入研究;后者也比较好理解,即尽管邻区很多铅锌矿床硫化物中Se含量都不高,但

表1 丁头山铅锌矿床闪锌矿元素含量

Table 1 The element content of sphalerite from the Dingtoushan Pb-Zn deposit

测点	$w(B)/10^{-6}$									测点	$w(B)/10^{-6}$								
	Zn	Fe	Cu	Ga	Ge	Se	Cd	In	Pb		Zn	Fe	Cu	Ga	Ge	Se	Cd	In	Pb
DTS-1	651966	15180	51.7	2.2	2.08	94.4	1863	23.7	675	DTS-46	653586	12950	62.7	6.41	2.97	171.6	1684	46.9	785
DTS-2	653050	14170	26.2	1.30	1.22	76.7	1777	15.65	718	DTS-47	652836	13830	17.6	0.75	1.54	82.0	1661	13.63	810
DTS-3	653387	13090	416	1.36	1.84	89.8	1853	18.73	942	DTS-48	653382	13470	55.9	3.10	1.90	113.1	1613	26.04	681
DTS-4	651754	15150	98.3	5.60	2.46	138.1	1888	45.8	689	DTS-49	653354	13360	21.3	0.99	1.39	77.1	1596	15.49	686
DTS-5	652719	14490	35.8	2.31	1.55	101.8	1756	19.21	661	DTS-50	652602	13850	30.2	4.17	2.27	128	1638	28.75	726
DTS-6	651873	15150	68.0	1.29	1.32	83.5	1864	23.56	640	DTS-51	663768	3950	27.7	2.7	0.74	19.7	1916	21.66	881
DTS-7	652477	14150	558	0.7	1.46	85.4	1850	5.47	640	DTS-52	651166	14800	174.1	2.37	1.36	89.3	1842	43.06	807
DTS-8	653425	12760	698	6.55	2.6	151.2	1842	38.52	761	DTS-53	652674	13820	34.8	4.65	1.77	133	1635	33.13	686
DTS-9	652096	14680	67.0	1.08	1.43	90.1	1829	19.71	723	DTS-54	652245	14520	46.0	1.32	1.27	91.8	1613	20.6	713
DTS-10	654579	12700	31.4	3.01	1.9	118.3	1850	20.68	667	DTS-55	651674	14830	25.3	0.87	0.87	69.5	1607	15.53	634
DTS-11	653932	12200	721	2.43	1.35	95.1	1899	34.77	962	DTS-56	652752	13680	45.8	4.66	2.10	122.5	1675	31.72	748
DTS-12	655678	11650	75.0	0.515	0.98	73	1987	14.66	722	DTS-57	652462	14060	23.6	2.94	1.12	83.9	1671	16.37	673
DTS-13	654006	12550	439	0.86	1.43	85.8	1888	16.53	748	DTS-58	653158	13380	35.5	0.91	1.05	80.9	1593	16.4	680
DTS-14	651568	15110	29.5	3.88	1.69	103.3	1910	31.25	641	DTS-59	652515	14000	39.1	4.13	1.46	118	1588	28.98	627
DTS-15	652660	13980	37.8	0.89	1.52	85.5	1930	16.15	763	DTS-60	653052	13510	37.0	1.09	0.54	78.1	1611	17.65	658
DTS-16	652367	14250	30.0	1.00	1.27	84.1	1805	20.05	680	DTS-61	655977	8060	39.0	1.72	1.51	73.5	1206	14.85	504
DTS-17	652185	14240	28.5	2.17	1.58	115.5	1876	14.75	734	DTS-62	655450	8570	12.05	0.607	1.06	59.8	1152	10.08	518
DTS-18	649615	15820	356	1.77	1.26	111.8	2302	19.85	884	DTS-63	654351	9270	14.88	2.30	1.20	80.5	1151	14.29	553
DTS-19	651874	14670	26.6	3.29	1.64	110.2	1915	20.55	680	DTS-64	656408	7990	66.0	1.67	1.10	60.0	1233	7.20	534
DTS-20	650777	14430	352	1.04	1.25	85.1	1899	16.49	914	DTS-65	658363	6500	14.8	0.71	1.05	56.8	1284	5.59	632
DTS-21	654459	11100	886	1.99	1.40	100.1	1973	22.11	997	DTS-66	654979	8940	41.0	0.55	0.78	51.1	1230	4.46	692
DTS-22	653255	13640	21.2	1.20	1.08	77.1	1824	12.78	593	DTS-67	654393	10030	16.8	1.57	1.38	58.8	1224	3.29	405
DTS-23	653337	13690	25.0	3.02	1.00	106.5	1825	20.9	606	DTS-68	654722	8730	41.8	0.203	1.24	49.4	1345	1.599	817
DTS-24	653348	13820	16.5	0.527	0.68	70.2	1798	10.48	634	DTS-69	654288	11140	16.1	0.183	0.65	41.5	1271	3.27	429
DTS-25	653265	13840	19.2	2.57	1.25	94.5	1884	18.68	562	DTS-70	661898	3738	46.8	2.88	2.32	31.6	1331	3.54	1165
DTS-26	652802	13790	28.5	1.02	1.12	88.8	1843	15.2	745	DTS-71	654193	9820	35.9	0.176	0.73	51.0	1274	3.35	479
DTS-27	653038	14120	23.7	3.36	1.6	110	1812	23.66	528	DTS-72	654170	9890	54.0	0.74	0.55	50.6	1275	3.14	545
DTS-28	654869	10620	1178	1.49	1.05	90.1	1936	13.59	1122	DTS-73	653818	9550	36.4	1.74	1.19	56.3	1278	4.47	450
DTS-29	652841	14050	48.8	3.23	1.22	105.6	1767	22.26	618	DTS-74	654880	8090	62.0	0.429	0.96	56.0	1353	8.24	1098
DTS-30	652348	14480	23.7	3.32	0.96	106.1	1833	19.26	771	DTS-75	653969	9320	36.4	0.8	0.82	58.5	1355	16.94	596
DTS-31	652049	14610	23.4	0.49	0.86	55.2	1625	7.76	836	DTS-76	654320	10770	43.9	2.17	1.27	77.0	1366	20.8	649
DTS-32	652538	14160	34.7	0.55	1.29	57.5	1585	7.78	883	DTS-77	654270	9390	9.29	0.397	0.66	57.9	1268	7.19	460
DTS-33	652314	14440	19.9	0.69	1.2	69.1	1583	14.63	855	DTS-78	654035	9230	123.5	2.93	2.11	86.9	1430	17.13	1392
DTS-34	651633	14900	28.8	0.60	0.71	60.4	1679	9.88	975	DTS-79	654369	9650	18.7	0.366	0.77	48.9	1128	11.61	362.8
DTS-35	652262	14310	37.7	1.05	0.79	77.3	1648	17.95	935	DTS-80	653981	9580	35.4	1.05	0.88	42.5	1162	7.50	518
DTS-36	659942	7400	22.7	0.28	0.96	63.4	1800	5.71	773	DTS-81	655298	10680	160	3.74	1.92	87.6	1505	22.52	1970
DTS-37	655772	10990	56.6	4.83	2.39	137.2	1684	30.5	758	DTS-82	653945	8810	36.1	1.08	1.09	45.2	1256	5.12	523
DTS-38	654274	12360	28.5	0.84	1.17	59.9	1768	12.72	821	DTS-83	655067	9380	35.4	3.87	1.49	101	1162	28.25	484
DTS-39	652486	14110	45.8	1.12	1.05	75.7	1691	20.5	757	DTS-84	655012	7600	26.9	0.426	0.55	45.6	1258	6.3	1282
DTS-40	652481	14170	23.1	0.82	1.02	77.8	1679	14.78	719	DTS-85	654622	10070	31.0	1.99	1.15	77.1	1233	13.55	513
DTS-41	652194	14030	86.5	1.35	0.90	88.8	1738	23.65	809	DTS-86	654257	9780	23.2	0.68	0.64	55.4	1127	12.62	495
DTS-42	652894	13720	11.21	0.487	0.54	66.7	1668	10.43	747	DTS-87	655677	7280	47.0	0.373	0.73	49.0	1418	2.11	1362
DTS-43	653019	13600	27.7	3.14	1.66	94.7	1684	21.25	632	DTS-88	653661	9670	13.43	0.619	0.23	30.8	1410	3.05	495
DTS-44	652512	13970	64.2	3.40	2.74	100.3	1675	25.18	712	DTS-89	656975	9000	67.1	1.40	1.03	25.5	1452	4.46	1036
DTS-45	652861	13730	45.2	4.64	2.35	129.7	1637	31.73	706	DTS-90	654815	9050	46.8	0.83	1.89	26.2	1378	1.846	487

是可以通过稀散元素的共生分异作用,使某些矿床超常富集Se,同样地,为何目前仅在丁头山矿床发现有Se的超常富集现象?仍需进一步深入研究。因此,尽管丁头山矿床闪锌矿中Se显著超常富集很有特色,但是Se的超常富集机制研究,由于资料有限,还有待加强。

3.2 Se的赋存状态及其替代机制

虽然离揭示丁头山铅锌矿床闪锌矿中Se超常富集机制还有很大差距,但是本次工作仍试图探究

闪锌矿中Se的赋存状态及其替代机制。尽管丁头山铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Se})$ 较高(介于 $19.7 \times 10^{-6} \sim 172 \times 10^{-6}$,平均含量 81.0×10^{-6}),但仍低于电子探针等常规研究元素赋存状态设备的检测线。因此,本次工作借助LA-ICPMS原位微区元素Mapping技术,对丁头山铅锌矿床闪锌矿中Se的赋存状态进行了初步研究。从闪锌矿中Fe、Cd、Cu、Ga、Ge、Se和In等元素的概率密度Mapping图(图4)中,不难发

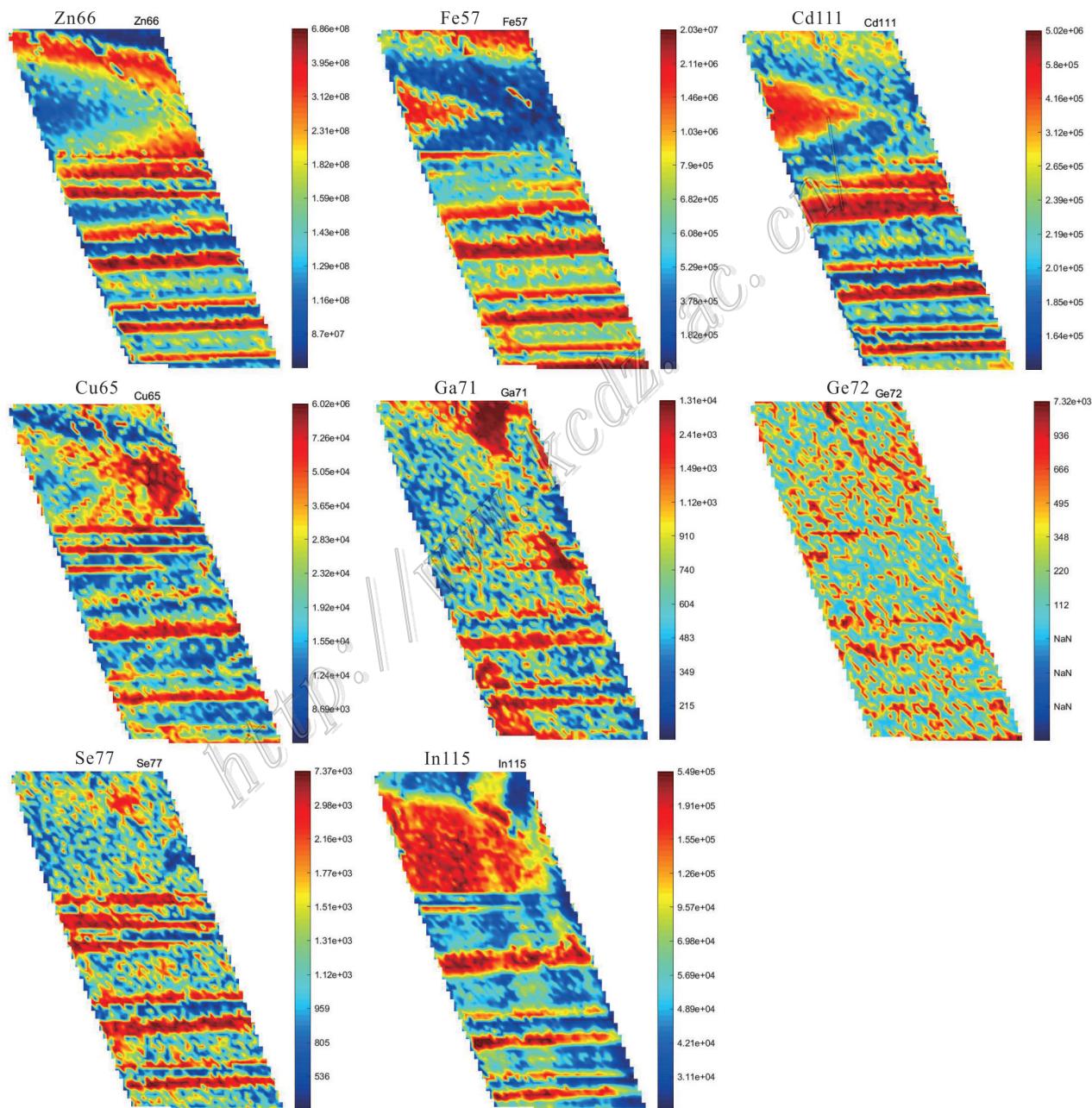


图4 丁头山铅锌矿床闪锌矿中部分元素概率密度Mapping图

Fig. 4 The probability density mapping of some elements in sphalerite from the Dingtoushan Pb-Zn deposit

现,这些元素在闪锌矿中虽呈带状分布,但是分布是均匀的,暗示它们很可能是以类质同象的形式存在闪锌矿晶格中。这与以往研究取得的认识是一致的(周家喜等,2009; Ye et al., 2011; 叶霖等,2016; 胡宇思等,2019; 任涛等,2019; 吴越等,2019),也与 LA-ICPMS微区原位微量元素分析时间分辨率剖面图中这些元素呈现平缓直线的结果是相互吻合的。因此,本文初步推测丁头山铅锌矿床闪锌矿中Se是以类质同象形式存在于闪锌矿晶格中。

相关分析常被用于讨论闪锌矿中类质同象元素的替代方式(Ye et al., 2011 及其中文献)。丁头山矿床元素相关分析显示,Zn与Fe具有明显的负相关关系(图5),与图4反映的Zn和Fe元素概率密度 Mapping 图特征完全吻合,表明Fe确实是通过置换Zn进入闪锌矿晶格的。由于闪锌矿中Zn含量与稀散元素含量存在较大量级上差别,直接采用Zn与稀散元素做相关分析确有不妥。以往研究认为,闪锌矿中Fe或Cu很可能在稀散元素替代方式中起到重要作用(Ye et al., 2011; 叶霖等,2016; 2019; 吴越等,

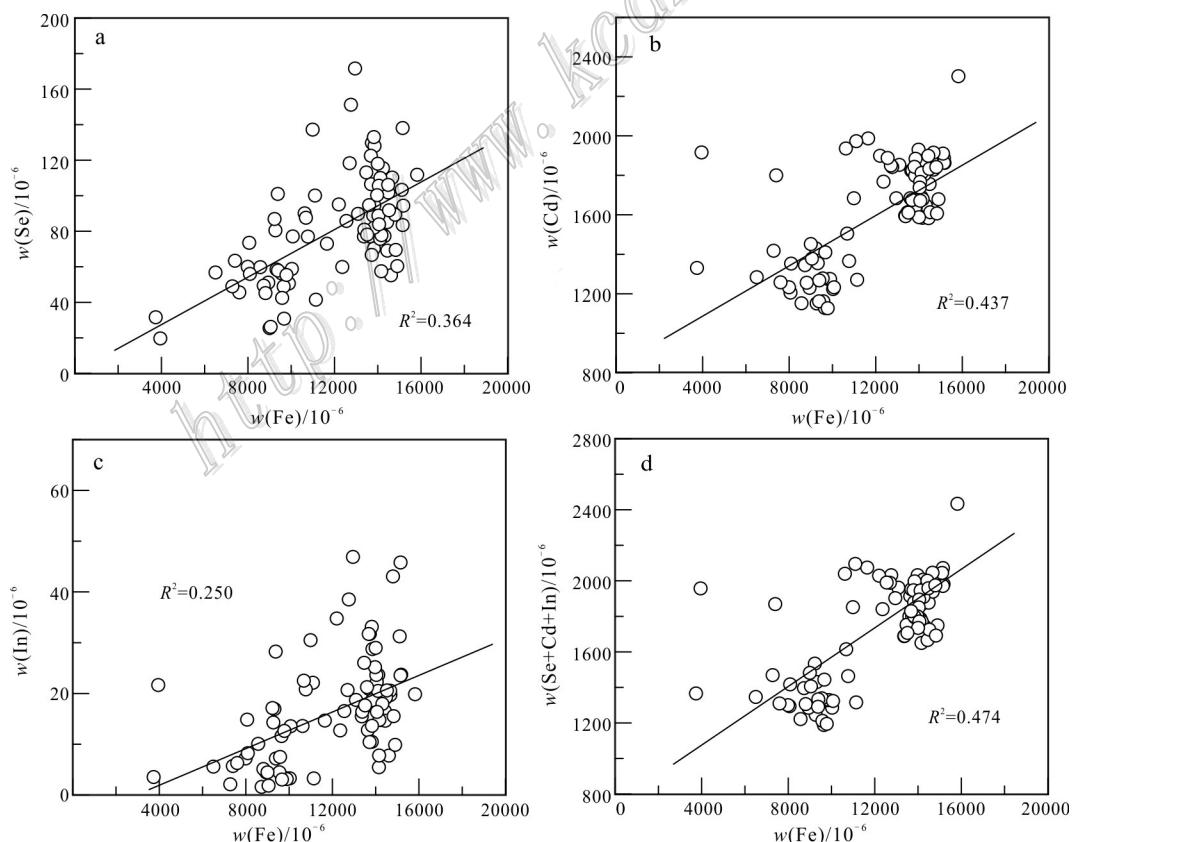


图5 丁头山铅锌矿床闪锌矿 Fe-Zn 相关图解

Fig. 5 The relationship of Fe-Zn in sphalerite from the Dingtoushan Pb-Zn deposit

2019)。因此,本文采用Fe、Cu和Pb等作为桥梁。相关分析显示,虽然Fe与Ga、Ge间相关性不明显,但是Fe与Se、Cd和In间具有明显的正相关关系(图

6a~d),与图4反映的相关元素概率密度Mapping图特征也很吻合,同时,Fe与Se+Cd+In(+Ga+Ge)间正相关性更显著,暗示Fe在闪锌矿中稀散元素的替代方式或富集中扮演重要角色。

然而,元素Cu与Ga、Ge、Se、Cd和In间均没有明显的关系,与图4反映的相关元素概率密度Mapping图特征基本一致,同时,Cu与Se+Cd+In(+Ga+Ge)间也没有明显的关系,表明Cu在稀散元素替代Zn中并没有起到重要作用,这与前人认识不同(Ye et al., 2011; 叶霖等, 2016; 2019)。相似地,Pb与Ga、Ge、Se、Cd和In间以及Pb与Se+Cd+In(+Ga+Ge)间相关关系不明显,表明Pb与闪锌矿中稀散元素的替代方式或富集没有直接关系。

因此,笔者推测丁头山铅锌矿床闪锌矿中Se、Cd和In等稀散元素很可能是与Fe一起联合置换Zn,即 $\text{Fe}+\text{Cd}+\text{Se}+\text{In}\leftrightarrow 4\text{Zn}$,这很可能代表了闪锌矿中稀散元素替代的一种新方式,对理解铅锌矿床稀散元素的共生分异与超常富集成矿作用具有重要意义。

4 结 论

丁头山铅锌矿床闪锌矿除富集Cd和In外,Se也显著超常富集,且Se主要以类质同象形式存在,但Se不是直接替代Zn进入闪锌矿晶格,而是和Cd、In与Fe一起联合置换Zn,Fe+稀散元素 $\leftrightarrow(n+1)\text{Zn}$ 的替代方式与以往认识不同,是一种新替代方式,为理解铅锌矿床中稀散元素的共生分异与超常富集成矿提供了新信息。

致 谢 野外工作得到中科院地球化学研究所黄智龙研究员、严再飞副研究员和贵州省有色金属和核工业地质勘查局金中国研究员的大力支持;实验工作得到中科院地球化学研究所蓝廷广研究员、向震中研究生和南京聚谱检测公司分析实验室技术人员的有益帮助;成文过程得到中国地质科学院矿产资源研究所毛景文院士和谢桂青研究员的亲切指导。审稿专家为本文完善提供了诸多宝贵意见和建议。对他们及引文作者表示衷心的感谢!

References

- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P and Shelley M. 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects[J]. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51-60.
- Hu Y S, Ye L, Huang Z L, Li Z L, Wei C and Danyushevsky L. 2019. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3477-3492(in Chinese with English abstract).
- Huang Z L, Hu R Z, Su W C, Wen H J, Liu S and Fu Y Z. 2011. A study on the large-scale low temperature metallogenetic domain in southwestern China—significance, history and new progress[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(3): 309-314(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G, Zhou J X, Huang Z L, Luo K, Gao J G, Peng S, Wang B and Chen X L. 2016. Ore genesis of the Nayongzhi Pb-Zn deposit, Puding City, Guizhou Province, China: Evidences from S and in situ Pb isotopes[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3441-3455(in Chinese with English abstract).
- Ren T, Zhou J X, Wang D, Yang G S and Lü C L. 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).
- Taylor S R and McLennan S M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust[J]. *Reviews of Geophysics*, 33(2): 241-265.
- Tu G Z, Gao Z M, Hu R Z, Zhang Q, Li C Y, Zhao Z H and Zhang B G. 2003. Dispersed element geochemistry and ore-forming mechanisms[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Wen H J, Zhou Z B, Zhu C W, Luo C G, Wang D Z, Du S J, Li X F, Chen M H and Li H Y. 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3271-3291(in Chinese with English abstract).
- Wu Y, Kong Z G, Chen M H, Zhang C Q, Cao L, Tang Y J, Yuan X and Zhang P. 2019. Trace elements in sphalerites from the Mississippi Valley-type lead-zinc deposits around the margins of the Yangtze Block and its geological implications: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3443-3460(in Chinese with English abstract).
- Xiao X, Zhou T F, White N C, Zhang L J, Fan Y, Wang F Y and Chen X F. 2018. The formation and trace elements of garnet in the skarn zone from the Xinqiao Cu-S-Fe-Au deposit, Tongling ore district, Anhui Province, eastern China[J]. *Lithos*, 302-303: 467-479.
- Yang D C, Wang L and Li Z Y. 2017. Application of induced polarization intermediate gradient survey in prospecting for lead-zinc deposit in Dingtoushan mountain of Qinglong[J]. *Geological Survey of China*, 4(6): 89-98(in Chinese with English abstract).

- Yang D Z, Zhou J X, Luo K, Yu J and Zhou Z H. 2020. The new discovery and research value of the Zhulingou Zn deposit in the Guiding County, Guizhou Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 39(2): 344-345(in Chinese with English abstract).
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y P, Zhang Q, Liu T G, Gao W, Yang Y L and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. Ore Geology Reviews, 39: 188-217.
- Ye L, Li Z L, Hu Y S, Huang Z L, Zhou J X, Fan H F and Danyushevskiy L. 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study[J]. Acta Petrologica Sinica, 32(11): 3377-3393(in Chinese with English abstract).
- Ye L, Wei C, Hu Y S, Huang Z L, Li Z L, Yang Y L and Wang H Y. 2019. Geochemistry of germanium and its resources reserves[J]. Mineral Deposits, 38(4): 711-728(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Li X B, Ding W and Gu J. 2009. The occurrence states and regularities of dispersed elements in the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 29(4): 471-480(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Jin Z G, Li X B, Ding W and Gu J. 2010. Sources of the ore metals of the Tianqiao Pb-Zn deposit in Northwestern Guizhou Province: Constraints from S, Pb isotope and REE geochemistry[J]. Geological Review, 56(4): 513-524(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F and Zeng Q S. 2012. C, O isotope and REE geochemistry of the hydrothermal calcites from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit in NW Guizhou Province, China[J]. Geotectonica et Metallogenesis, 36(1): 93-101(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, Feng Y X, Luo K, Huang Z L and Wu T. 2018a. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 154: 280-315.
- Zhou J X, Wang X C, Wilde S A, Luo K, Huang Z L, Wu T and Jin Z G. 2018b. New insights into the metallogenesis of MVT Zn-Pb deposits: A case study from the Nayongzhi in South China, using field data, fluid compositions, and in situ S-Pb isotopes[J]. American Mineralogist, 103: 91-108.
- Zhou J X, Luo K and Sun G T. 2020. Excessive selenium enrichment in Dingtoushan Pb-Zn deposit in Qinglong County, Guizhou Province[J]. Geology in China: 1-2(in Chinese).

附中文参考文献

- 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 李珍立, 韦晨, Danyushevskiy L. 2019. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS 研究[J]. 岩石学报, 35(11): 3477-3492
- 黄智龙, 胡瑞忠, 苏文超, 温汉捷, 刘燊, 符亚洲. 2011. 西南大面积低温成矿域: 研究意义, 历史及新进展[J]. 矿物学报, 31(3): 309-314.
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 罗开, 高建国, 彭松, 王兵, 陈兴龙. 2016. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据[J]. 岩石学报, 32(11): 3441-3445.
- 任涛, 周家喜, 王蝶, 杨光树, 吕昶良. 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): 3493-3505
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3271-3291
- 吴越, 孔志岗, 陈懋弘, 张长青, 曹亮, 唐友军, 袁鑫, 张沛. 2019. 扬子板块周缘 MVT 型铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征与指示意义: LA-ICPMS 研究[J]. 岩石学报, 35(11): 3443-3460.
- 杨德传, 汪磊, 李再勇. 2017. 激电中梯测量在晴隆丁头山铅锌矿找矿中的应用[J]. 中国地质调查, 4(6): 89-98.
- 杨德智, 周家喜, 罗开, 余杰, 周祖虎. 2020. 贵州贵定竹林沟锌矿床的新发现及其研究价值[J]. 矿物岩石地球化学通报, 39(2): 344-345.
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Danyushevskiy L. 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): 3377-3393
- 叶霖, 韦晨, 胡宇思, 黄智龙, 李珍立, 杨玉龙, 王浩宇. 2019. 锌的地球化学及资源储备展望[J]. 矿床地质, 38(4): 711-728.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 2009. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 29(4): 471-480.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 金中国, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 2010. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源:S、Pb 同位素和 REE 制约[J]. 地质论评, 56(4): 513-524.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 曾乔松. 2012. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 36(1): 93-101.
- 周家喜, 罗开, 孙国涛. 2020. 贵州晴隆丁头山铅锌矿床发现硒超常富集[J]. 中国地质: 1-2.