

西藏帮布勒矽卡岩型铅锌矿床闪锌矿 化学成分特征及其地质意义

王永强¹⁾, 王 勇^{1)*}, 唐菊兴²⁾, 贺传凯¹⁾,
王海勇³⁾, 闫鹏刚³⁾, 冯翼鹏⁴⁾

1)成都理工大学地球科学学院, 四川成都 610059;

2)中国地质科学院矿产资源研究所, 自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

3)西藏自治区地质矿产勘查开发局第六地质大队, 西藏拉萨 851400;

4)中国地质大学(北京), 北京 100083

摘 要: 帮布勒矿床是近年来在西藏冈底斯—念青唐古拉多金属成矿带西段新发现的大型矽卡岩型 Pb-Zn 矿床。闪锌矿作为该矿床的主要矿石矿物之一, 其矿相学特征及化学组分对于揭示成矿物理化学条件和流体演化过程具有重要意义。本文选取帮布勒矿床近端及远端矽卡岩中不同世代闪锌矿开展详细的显微结构观察和电子探针成分研究。结果表明, 帮布勒矿床闪锌矿可划分为 2 个世代: 第 I 世代闪锌矿主要产于近端矽卡岩, 呈暗红色-棕红色, 常与乳滴状黄铜矿共生, 并交代他形磁铁矿、磁黄铁矿, Fe 元素含量较高(部分闪锌矿 Fe 含量>10%), Zn/Fe 值<10; 第 II 世代闪锌矿可进一步分为两类: 第一类(II a)闪锌矿在近端及远端矽卡岩中均有发育, 呈棕黄色, 充填于辉石、石榴子石等矽卡岩矿物间及其裂隙中; 第二类(II b)闪锌矿主要产于远端矽卡岩中, 呈黄色-浅黄色, 与方铅矿和石英共生, 第 II 世代闪锌矿相比于第 I 世代闪锌矿 Fe、Mn 含量明显偏低, Zn 含量较高。闪锌矿 Fe 元素温度计估算结果显示, 从第 I 世代至第 II 世代成矿温度逐渐降低, 分别为 160~314 °C、138~157 °C, 与闪锌矿 Zn/Fe 比值指示结果一致。综上证据, 本文认为帮布勒矿床早期成矿流体温度高且富含 Fe、Mn、Cu 等元素, 随着成矿流体温度逐渐降低, 流体中 Fe、Mn 元素含量显著降低。同时, 成矿流体自矿区北西向南东运移过程中温度逐渐降低, 指示在矿床南东方向具有寻找远端 Manto 型高品位矿体的潜力。

关键词: 闪锌矿; 电子探针; 化学成分; 流体演化; 帮布勒铅锌矿床; 西藏

中图分类号: P586; P595 文献标志码: A doi: 10.3975/cagsb.2022.101703

Chemical Composition Characteristics and Geological Significance of Sphalerite in Bangbule Skarn Pb-Zn Deposit, Tibet

WANG Yong-qiang¹⁾, WANG Yong^{1)*}, TANG Ju-xing²⁾, HE Chuan-kai¹⁾,
WANG Hai-yong³⁾, YAN Peng-gang³⁾, FENG Yi-peng⁴⁾

1) College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan 610059;

2) MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources,
Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037;

3) No.6 Geological Party, Tibet Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Lhasa, Tibet 851400;

4) China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083

本文由西藏自治区地质矿产勘查开发局第六地质大队“冈底斯西段帮布勒矿区成矿规律与找矿方向研究”项目(编号: 202119)、自然资源部成矿作用与矿产预测重点实验室开放基金(编号: ZS2101)和中国地质科学院矿产资源研究所基本科研业务费(编号: KK2017)联合资助。

收稿日期: 2022-06-25; 改回日期: 2022-10-10; 网络首发日期: 2022-10-17。责任编辑: 张改侠。

第一作者简介: 王永强, 男, 1994 年生。硕士研究生。地质学专业。通讯地址: 610059, 成都市成华区二仙桥东三路 1 号成都理工大学。

E-mail: 1947416086@qq.com。

*通讯作者: 王勇, 男, 1992 年生。博士, 副研究员。主要从事于矿产普查与勘探工作。通讯地址: 610059, 成都市成华区二仙桥东三路 1 号成都理工大学。E-mail: 309492701@qq.com。

Abstract: The recently discovered Bangbule deposit is located in the western part of the Gangdise–Nyainqentangula Pb–Zn–Ag polymetallic metallogenic belt, Tibet. The chemical composition of sphalerite, one of the primary ore minerals in this deposit, is of great significance because it reveals the physicochemical conditions of mineralization and evolution of ore-forming fluids. This study investigated different generations of sphalerite from the proximal and distal skarns of the Bangbule deposit using microscopic observation and electron probe microanalysis. Two generations of sphalerite (Sph-I and Sph-II) were identified by their mineral associations, microscopic characteristics, and geochemical features. Sph-I was mostly found in the proximal skarn, which is dark red and coexists with chalcopyrite, replacing magnetite and pyrrhotite. The Fe contents of the first generation are high (Fe content of some sphalerite is greater than 10 %), whereas the Zn/Fe value is typically less than 10. Sph-II can be subdivided into two types: Sph-IIa and Sph-IIb. Sph-IIa is brownish-yellow and is found in both proximal and distal skarns. This generation sphalerite is usually filled in the gap of skarn mineral grains (e.g., pyroxene and garnet) and their fractures, and the Fe contents are obviously lower than that of the Sph-I. Sph-IIb is mainly developed in the distal skarn, which is light-yellow and co-exist with galena and quartz, and Fe contents are distinctly lower than those of the Sph-I and Sph-IIa. The estimation of Fe-in-Sphalerite thermometers demonstrate that the mineralization temperatures from the Sph-I (160–314 °C) to the Sph-II (138–157 °C) are comparable with the results of sphalerite Zn/Fe ratios. Based on the above features, it is suggested that the early ore-forming fluids in the Bangbule deposit are of high temperature and rich in Fe, Mn, Cu, etc. As the temperature of ore-forming fluid decreases gradually, the content of Fe and Mn in the fluids decreases significantly. Spatially, the temperature and oxygen fugacity of the ore-forming fluid gradually decreased during the migration from the northwest to the southeast of the deposit, indicating that there is potential to find distal Manto-type ore-bodies in the southeast direction of the deposit.

Key words: sphalerite; electron probes; chemical composition; evolution of ore-forming fluid; Bangbule Pb–Zn deposit; Tibet

冈底斯—念青唐古拉多金属成矿带上已发现查个勒、龙根、纳如松多、斯弄多、亚贵拉、洞中拉等 20 多个中型-大型铅锌矿床(图 1b)(王立强等, 2010; 高一鸣等, 2011; 黄瀚霄等, 2012; 纪现华, 2013; 唐菊兴等, 2016; Wang et al., 2017; Yang et al., 2020), 铅锌成矿潜力巨大。其中, 帮布勒矿床是冈底斯—念青唐古拉多金属成矿带西端具有大型经济意义的矽卡岩型铅锌矿床。截至目前, 前人对该矿床的岩石地球化学、成矿流体来源及演化、综合物探及矿床成因等方面开展了初步的研究(张众, 2012; 高顺宝, 2015; 王振武等, 2018; 田坎等, 2018, 2019; 田坎, 2019), 但对于矿床矿石矿物的组构、化学成分特征及其所反映的流体演化过程的研究相对薄弱, 制约了对成矿作用的深入认识。闪锌矿作为矽卡岩型铅锌矿床主要的矿石矿物之一, 其产出特征以及主微量元素组成与成矿流体的化学成分、温度、压力、pH-Eh 条件等密切相关(张乾, 1987; Cook et al., 2009; Keith et al., 2014), 因而被广泛用于约束成矿物理化学条件和揭示成矿流体的起源和演化(Cook et al., 2009; Pfaff et al., 2010, 2011; Ye et al., 2011; Keith et al., 2014; Gagnevin et al., 2014; Lockington et al., 2014; Gadd et al., 2015; Rottier et al., 2016; Wang et al., 2017; Wang et al., 2017; Bauer et al., 2019; 石得凤等, 2019; 王皓宇等, 2021; 张天栋等, 2021; Frenzel et al., 2022; Han et al., 2022)。据此, 本文基于

详细的显微结构观察, 划分了帮布勒矿床闪锌矿的世代, 并对其中发育的不同世代闪锌矿开展了电子探针分析, 以探讨矿床成矿流体性质及演化过程。本文对闪锌矿矿物学和主量元素的研究对于揭示帮布勒铅锌矿床的成矿环境并指导下一步找矿勘查具有重要意义。

1 区域地质背景

帮布勒矿床行政区划上属西藏仲巴县隆格尔乡管辖, 位于冈底斯—念青唐古拉多金属成矿带西段(图 1b)。区域地层分区属于隆格尔—南木林地层分区。区域内出露的地层主要包括: 中—上泥盆统查果罗玛组(D_{2-3c})灰岩及大理岩, 上—下石炭统永珠组(C_{1-2y})石英砂岩, 上石炭—下二叠统拉嘎组(C₂P₁)砾岩及含砾细—粉砂岩, 下二叠统昂杰组(P_{1a})含砾砂岩, 中二叠统下拉组(P_{2x})生物碎屑灰岩, 古新统典中组(E_{1d})安山岩、安山质火山集块岩、角砾岩及更新统赛利普组(Q_{1-2s})碱性火山岩等(张众, 2012; 田坎, 2019)。

区域内构造发育, 主要包括北部昂拉仁错褶皱构造带和南部仁多断褶带两个构造变形单元。其中, 昂拉仁错褶皱构造带构造复杂, 褶皱、断层发育, 而仁多断褶带以褶皱构造为主。褶皱构造主要形成于古生代和古新世。古生代褶皱以中小型构造为主, 主要沿北西西向展布。古新世褶皱构造以宽缓褶皱

为主, 形成于近北北东—南南西向或南北向布展。断裂构造主要发育在两个构造单元分界线地段, 其中昂拉仁错断层为区域内规模最大的断层, 也是昂拉仁错褶皱构造带与仁多断褶带的分界断层(田坎等, 2018; 田坎, 2019)。

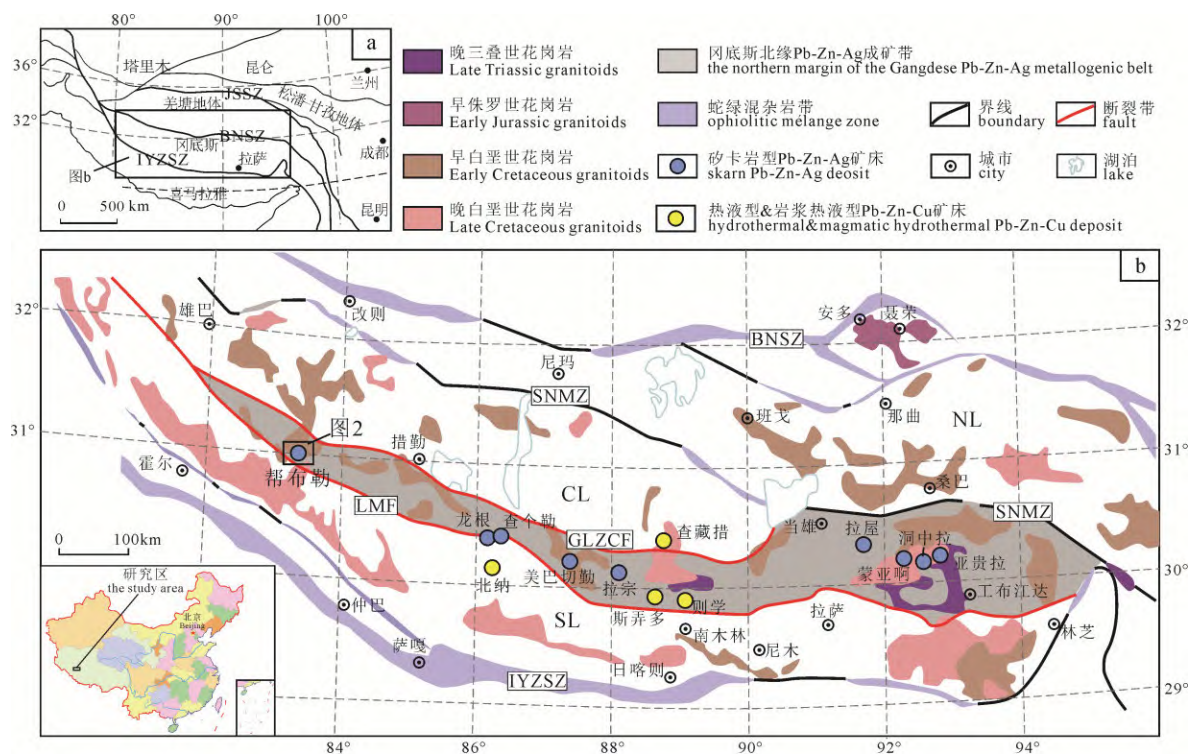
区域内岩浆活动较为强烈, 侵入岩和火山岩在区内广泛出露。侵入岩成岩时代主要集中于白垩纪, 岩性主要为花岗岩类岩石, 包括花岗闪长岩、石英闪长岩、花岗闪长斑岩、二长花岗岩、花岗斑岩等。火山岩主要包括古新统典中组和更新统赛利普组。典中组为安山岩、英安岩、流纹岩等为主的一套中、酸性火山岩组合。赛利普组火山岩以熔岩为主, 夹少量火山碎屑岩(田坎, 2019)。

2 矿床地质特征

帮布勒矿区出露地层较为简单, 由老到新依次为中—上泥盆统查果罗玛组(D_{2-3C})、上石炭—下二叠统拉嘎组(C_2P_1I)及第四系(Q)(图 2)。查果罗玛组主要分布于矿区北部和南部, 主要出露的岩性为灰—深灰色厚层状细粉晶灰岩、泥晶灰岩及白色大理

岩。拉嘎组主要分布在矿区北部及东部, 可分为三个岩性段: 一段($C_2P_1I^1$)岩性为浅灰色、灰绿色中厚层变余凝灰质粉砂岩、流纹质凝灰岩; 二段($C_2P_1I^2$)岩性为灰色中厚层变质钙质粉砂岩、板岩; 三段($C_2P_1I^3$)岩性为灰色、浅灰色中厚层变质含砾砂岩、含砾粉砂岩。第四系多为冲洪积物, 主要由砂、砾石、黏土等堆积组成。

矿区内岩浆岩分布广泛, 主要发育石英斑岩、花岗闪长岩、流纹斑岩及煌斑岩等。其中石英斑岩为矿床的成矿岩体, 也是矿区内主要的岩浆岩, 形态不规则, 在矿区中部出露面积最大并向西延伸出矿区, 与拉嘎组、查果罗玛组等呈侵入关系。南部及北部的石英斑岩多以零星小岩株、岩脉形式出露, 地表形态不规则, 以长条状、椭圆状产出于下拉组灰岩与查果罗玛组砂板岩中。石英斑岩锆石 U-Pb 年龄为 72~74 Ma(未发表数据), 形成于晚白垩世。花岗闪长岩、流纹斑岩及煌斑岩等岩浆岩主要呈小岩株产出, 出露面积较小。花岗闪长岩锆石 U-Pb 年龄为(59.8±0.4) Ma, 表明其形成于古新世, 是矿区最晚侵位的花岗岩(田坎, 2019)。



JSSZ—金沙江缝合带; BNSZ—班公湖—怒江缝合带; LMF—洛巴堆—米拉山断裂带; SNMZ—狮泉河—嘉黎蛇绿混杂岩带;

IYZSZ—印度河—雅鲁藏布江缝合带; GLZCF—噶尔—隆格尔—措麦断裂带; NL—北拉萨地体;

CL—中拉萨地体; SL—南拉萨地体。

JSSZ—Jinshajiang suture zone; BNSZ—Bangong—Nujiang suture zone; LMF—Luobadui—Milashan fault zone; SNMZ—Shiquanhe—Nam Tso melange zone; IYZSZ—India—Yarlung—Tsangpo suture zone; GLZCF—Gar—Lunggar—Zhari Namco fault zone; NL—Northern Lhasa subterranean; CL—Central Lhasa subterranean; SL—Southern Lhasa subterranean.

图 1 青藏高原构造格架(a)及冈底斯—念青唐古拉多金属成矿带铅锌矿床分布图(b, 据 Zhu et al., 2011;

Hou et al., 2015; Gao et al., 2021 修改)

Fig. 1 Tectonic framework of the Qinghai-Tibet Plateau (a) and distribution of ore deposits in the Gangdise-Nyainqentanglha polymetallic metallogenic belt(b, modified from Zhu et al., 2011;

Hou et al., 2015; Gao et al., 2021)

帮布勒矿区地表覆盖较厚,露头面积较少。从地层整体的产状来看,研究区内构造作用较强烈,以褶皱、断层构造变形为主。野外路线地质调查及岩芯编录过程中发现褶皱变形普遍发育在拉嘎组与查果罗玛组地层中,而断层构造以拉嘎组与查果罗玛组之间的滑脱断层最为显著,控制了Ⅱ号矿群的产出,断层之中见矽卡岩化和金属矿化,显示构造与成矿极为密切的关系。

帮布勒矿床的蚀变类型主要为矽卡岩化和角岩化,其次为硅化、碳酸盐化、黏土化等蚀变。其中,矽卡岩化最为发育,且主要发育在石英斑岩与查果罗玛组碳酸盐岩接触带(近端矽卡岩)和拉嘎组砂岩与查果罗玛组碳酸盐岩断层接触带(远端矽卡岩),矽卡岩矿物组合主要包括进变质阶段的石榴子石、辉石、硅灰石和退变质阶段的黑柱石、阳起石、绿帘石、绿泥石等。根据矽卡岩矿物含量的多少又分为石榴子石矽卡岩、辉石-石榴子石矽卡岩、辉石矽卡岩、石榴子石-辉石矽卡岩、硅灰石矽卡岩等。角岩化主要发育在查果罗玛组碳质板岩夹层和拉嘎组碳质板岩中。局部发育弱铅锌矿化。

帮布勒地表发育的铅锌矿体有 2 个,编号分别为 Pb66、Pb73;矿区深部由钻孔揭露的矿体有 18

个,可分为 2 个矿群,即 I 号矿群(编号 I-1~I-10)和Ⅱ号矿群(编号Ⅱ-1~Ⅱ-8)(图 2)。I 号矿群位于矿区北部近 NE-SW 向分布,矿体大致顺层产出,呈似层状、透镜状,局部具分枝复合现象(图 3a)。Ⅱ号矿群位于矿区中部近 NW-SE 向分布,矿体呈透镜状产于查果罗玛组碳酸盐岩与拉嘎组碎屑岩之间的滑脱断层中(图 3b)。

帮布勒铅锌矿床主要矿石矿物为闪锌矿、方铅矿,其他金属矿物包括磁铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、赤铁矿、毒砂等。非金属矿物主要有石榴子石、辉石、阳起石、绿泥石、绿帘石、黑柱石、硅灰石、石英和方解石等。矿区内矿石构造有浸染状构造、脉状构造、块状构造、条带状构造、星点状构造等,以稀疏浸染状构造和脉状构造为主。矿石结构主要包括他形粒状结构、自形-半自形粒状结构、共结边结构、乳浊(乳滴)状结构、交代残余结构等。

3 样品采集与测试方法

本次测试的样品主要采自帮布勒矿区代表近端矽卡岩的 35 号勘探线和代表远端矽卡岩的 18 号勘探线,涉及的钻孔有 ZK3501、ZK3503 和 ZK1801(图 3)。

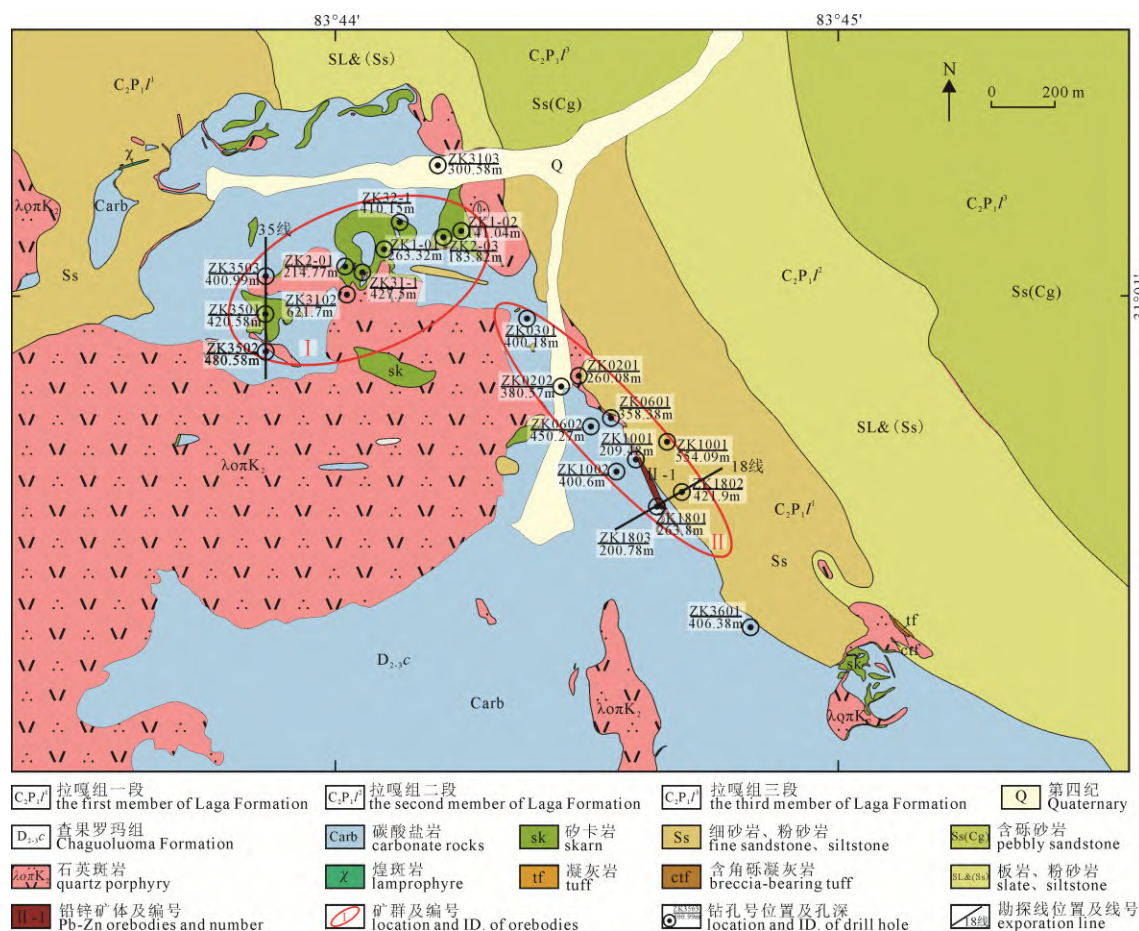


图 2 帮布勒铅锌矿床矿区地质图(据唐菊兴等, 2022 修改)

Fig. 2 Geological map of the Bangbule Pb-Zn deposit (modified from TANG et al., 2022)

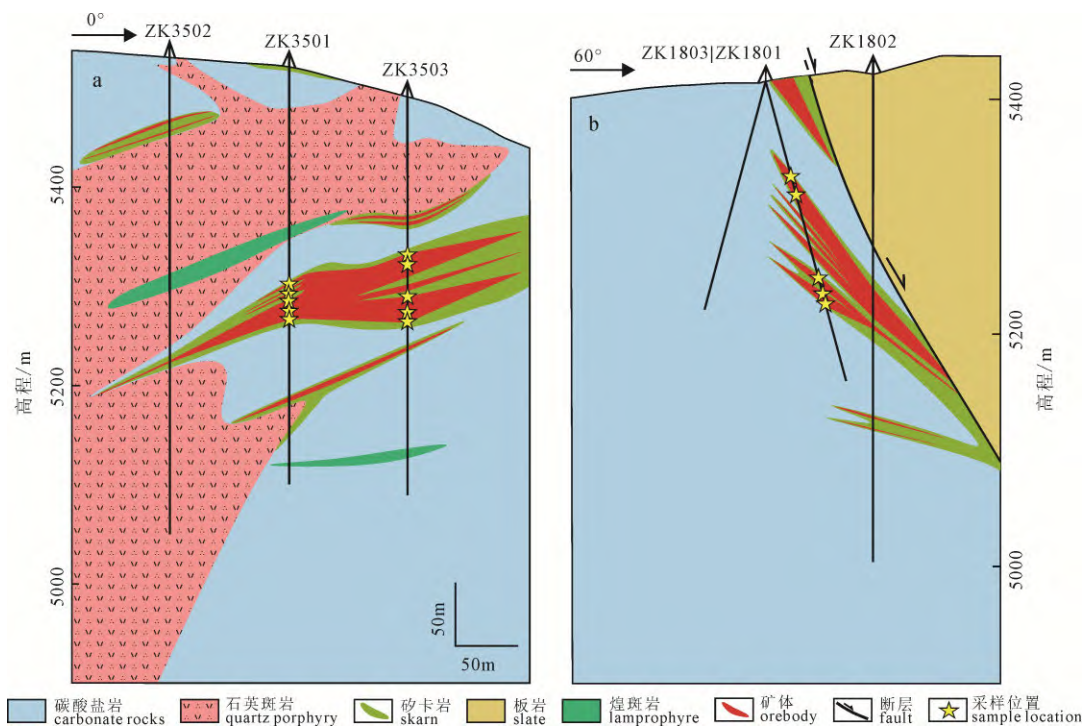


图3 帮布勒铅锌矿床 35 号(a)及 18 号(b)勘探线剖面图(剖面位置详见图 2)

Fig. 3 Geological cross section of No. 35 (a) and No. 18 (b) in the Bangbule Pb-Zn deposit (see Fig. 2 for section location)

挑选典型的样品送至河北省区域地质矿产调查研究所实验室磨制成探针片,而后在透射/反射光学显微镜和扫描电镜下进行显微结构观察(BSE)。最后,挑选具有代表性的闪锌矿样品进行电子探针(EPMA)分析。

电子探针分析测试工作在广州拓岩检测技术有限公司实验室完成。所用仪器型号为 JXA-8230,测试分析过程按照国家微束分析标准执行。分析测试时,加速电压为 15 kV,束流 20 nA,束斑直径为 2 μm 。所有被测样品元素使用 SPI 标准矿物标样进行校正。所有测试数据均进行了 ZAF 校正处理。分析元素为 Zn、S、Fe、Mn、Cd、Pb、Cu、In、Cd、Co、Ag 等。各世代闪锌矿的电子探针(EPMA)分析测试结果统计于表 1。

4 闪锌矿矿相学及化学成分特征

闪锌矿作为帮布勒矿区主要的矿石矿物之一,大量发育于矿床近端及远端矽卡岩之中。根据闪锌矿的颜色、粒度、结构及矿物共生组合关系将闪锌矿划分为 2 个世代。各世代闪锌矿的特征简述如下:

第 I 世代闪锌矿主要发育于矿区北部 I 号矿群,即近端矽卡岩中。其手标本颜色呈暗红色-棕红色(图 4a),显微镜透射光下多呈棕红色(图 4b),少量呈暗黄色,他形粒状,粒径 0.03~2 mm。该世代闪锌矿常与乳滴状黄铜矿共生,并交代他形磁铁矿、磁黄铁矿(图 4b-c,图 5a-b)。该世代闪锌矿中 Zn 含量变化范

围为 49.54%~65.77%,平均含量 59.04%($n=12$); S 含量为 32.92%~34.06%,平均含量 33.55%($n=12$); Fe 含量为 1.38%~14.31%,平均为 6.64%($n=12$); Mn 含量为 0.03%~0.39%,平均为 0.18%($n=12$); Cd 含量为 0.36%~0.63%,平均为 0.42%($n=12$); In 含量为 0~0.11%,平均为 0.05%($n=12$); Pb 含量为 0~0.05%,平均为 0.01%; Cu 含量为 0~0.88%,平均含量 0.12%($n=12$)。整体上,该世代闪锌矿 Fe、Mn、Cu 含量普遍高于其他世代,而 Zn 含量较低。

第 II 世代闪锌矿可分为两类:第一类闪锌矿(II a)在近端和远端矽卡岩中均有发育,在手标本上呈棕黄色(图 4d),显微镜下呈暗黄色(图 4e),半自形粒状,粒径 0.01~0.50 mm。镜下可见该世代闪锌矿主要以浸染状、星点状充填于辉石和石榴子石等矽卡岩矿物间并沿其节理、裂隙进行充填和交代,形成闪锌矿-方铅矿-(黄铜矿)-矽卡岩矿物组合(图 4e-f,图 5c)。第二类闪锌矿(II b)主要分布于矿区中部的 II 号矿群,即远端矽卡岩中。其手标本颜色为黄色-浅黄色(图 4g),呈他粒状,粒径较大(0.5~8.0 mm)。该世代闪锌矿主要以团块状集合体

表 1 帮布勒矿床闪锌矿电子探针(EPMA)分析结果/%
Table 1 Electron probe microprobe analyses /% of sphalerite from the Bangbule Pb-Zn deposit

世代	样品编号	Ge	Ca	S	Pb	Zn	Cu	Co	Fe	Mn	In	Cd	Ag	Total	化学式
第 I 世 代	ZK1801-184.13-c2-01	—	—	33.55	0.02	49.54	0.02	0.01	14.30	0.39	0.11	0.63	—	98.6	(Zn _{0.7243} Fe _{0.2448} Cd _{0.0053} Mn _{0.0068}) _{0.9812} S
	ZK3501-220.28-03	—	—	33.25	—	65.77	0.03	—	1.38	0.03	—	0.42	—	100.9	(Zn _{0.9701} Fe _{0.0238} Cd _{0.0036} Mn _{0.0005}) _{0.9981} S
	ZK3501-230.99-C1-01	—	—	34.00	0.03	64.14	—	0.01	1.17	0.11	0.01	0.36	—	99.8	(Zn _{0.9253} Fe _{0.0198} Cd _{0.0030} Mn _{0.0019}) _{0.9500} S
	ZK3501-242.95-C2-02	—	—	32.92	0.05	65.41	—	0.03	1.99	0.13	—	0.36	—	100.9	(Zn _{0.9744} Fe _{0.0347} Cd _{0.0031} Mn _{0.0024}) _{1.0146} S
	ZK3503-171.06-c2-02	—	—	33.32	—	59.75	0.33	0.01	6.16	0.22	0.03	0.53	—	100.4	(Zn _{0.8794} Fe _{0.1061} Cd _{0.0045} Mn _{0.0038}) _{0.9939} S
	ZK3503-198.13-c1-01	—	—	34.06	—	53.81	0.09	0.01	11.90	0.27	0.08	0.39	—	100.6	(Zn _{0.7747} Fe _{0.2005} Cd _{0.0033} Mn _{0.0046}) _{0.9832} S
	ZK3503-198.13-c3-01	—	—	33.96	—	51.97	—	0.04	13.50	0.36	—	0.39	—	100.2	(Zn _{0.7507} Fe _{0.2283} Cd _{0.0033} Mn _{0.0062}) _{0.9885} S
	ZK3503-216.98-02	—	—	33.56	—	57.79	0.88	0.03	7.97	0.04	0.08	0.37	—	100.7	(Zn _{0.8447} Fe _{0.1364} Cd _{0.0030} Mn _{0.0008}) _{0.9850} S
	ZK3503-216.98-03	0.04	—	33.70	—	58.30	0.06	0.03	7.90	0.17	0.09	0.40	—	100.7	(Zn _{0.8486} Fe _{0.1346} Cd _{0.0034} Mn _{0.0030}) _{0.9895} S
	ZK3503-222.60-c1-01	—	—	33.54	—	61.31	—	0.01	4.92	0.15	0.07	0.42	—	100.4	(Zn _{0.8965} Fe _{0.0842} Cd _{0.0035} Mn _{0.0026}) _{0.9868} S
Sph I	ZK3503-222.60-c2-01	—	—	33.08	—	59.74	0.04	—	4.58	0.16	0.07	0.39	—	98.1	(Zn _{0.9253} Fe _{0.0198} Cd _{0.0030} Mn _{0.0019}) _{0.9500} S
	ZK3503-222.60-c2-02	—	—	33.64	—	60.96	0.03	0.01	3.94	0.14	0.10	0.40	—	99.2	(Zn _{0.8888} Fe _{0.0672} Cd _{0.0034} Mn _{0.0037}) _{0.9701} S
	ZK1801-195.30-c1-01	—	—	33.84	—	64.23	—	0.01	1.90	0.22	—	0.38	—	100.6	(Zn _{0.9309} Fe _{0.0198} Cd _{0.0323} Mn _{0.0037}) _{0.9701} S
	ZK1801-195.30-c1-02	—	0.01	33.29	—	64.79	—	0.01	1.77	0.19	—	0.35	—	100.4	(Zn _{0.9546} Fe _{0.0306} Cd _{0.0030} Mn _{0.0033}) _{0.9915} S
	ZK1801-195.30-c2-01	0.01	—	33.50	—	64.32	—	—	1.85	0.22	—	0.35	—	100.3	(Zn _{0.9415} Fe _{0.0316} Cd _{0.0029} Mn _{0.0039}) _{0.9800} S
	ZK3501-217.07-c1-02	0.01	—	33.12	—	65.44	—	0.01	0.95	0.15	—	0.31	—	100.1	(Zn _{0.9690} Fe _{0.0165} Cd _{0.0027} Mn _{0.0027}) _{0.9908} S
	ZK3501-217.07-c2-01	0.02	—	32.72	0.02	63.78	—	—	2.32	0.13	—	0.30	—	99.3	(Zn _{0.9561} Fe _{0.0408} Cd _{0.0026} Mn _{0.0022}) _{1.0017} S
	ZK3501-217.07-c2-02	—	—	33.57	0.01	63.10	—	0.01	2.37	0.14	—	0.32	—	99.5	(Zn _{0.9219} Fe _{0.0405} Cd _{0.0027} Mn _{0.0023}) _{0.9674} S
	ZK3501-221.39-C2-1	—	0.03	33.65	0.02	64.15	—	—	1.15	0.35	—	0.30	—	99.7	(Zn _{0.9350} Fe _{0.0196} Cd _{0.0025} Mn _{0.0060}) _{0.9632} S
	ZK3501-221.39-C1-01	—	—	33.11	—	63.96	—	0.01	1.23	0.15	—	0.34	—	98.8	(Zn _{0.9474} Fe _{0.0213} Cd _{0.0029} Mn _{0.0026}) _{0.9742} S
Sph IIa	ZK3501-240.57-C1-01	—	—	33.16	—	63.64	—	0.02	1.61	0.11	—	0.39	—	98.9	(Zn _{0.9413} Fe _{0.0279} Cd _{0.0033} Mn _{0.0018}) _{0.9744} S
	ZK3501-240.57-C2-01	—	—	33.29	0.06	63.57	—	0.03	1.91	0.12	0.01	0.37	—	99.4	(Zn _{0.9366} Fe _{0.0330} Cd _{0.0032} Mn _{0.0020}) _{0.9748} S
	ZK3503-155.78-c5-01	—	—	33.04	—	64.06	—	0.01	1.64	0.11	0.01	0.34	—	99.2	(Zn _{0.9508} Fe _{0.0286} Cd _{0.0029} Mn _{0.0019}) _{0.9842} S
	ZK1801-89.98-c1-01	—	—	33.33	—	65.14	—	0.01	1.24	0.12	—	0.36	—	100.2	(Zn _{0.9585} Fe _{0.0214} Cd _{0.0031} Mn _{0.0020}) _{0.9850} S
	ZK1801-89.98-c1-02	—	—	33.34	0.05	64.54	—	—	1.27	0.12	—	0.34	—	99.7	(Zn _{0.9493} Fe _{0.0218} Cd _{0.0029} Mn _{0.0020}) _{0.9761} S
	ZK1801-89.98-c2-02	—	—	33.26	—	63.98	—	0.01	1.50	0.20	—	0.36	—	99.3	(Zn _{0.9435} Fe _{0.0258} Cd _{0.0031} Mn _{0.0034}) _{0.9759} S
	ZK1801-109.18-c1-01	—	—	33.25	—	64.18	—	—	1.39	0.13	—	0.36	—	99.3	(Zn _{0.9466} Fe _{0.0240} Cd _{0.0031} Mn _{0.0023}) _{0.9761} S
	ZK1801-109.18-c1-02	—	—	33.43	—	63.81	—	—	1.47	0.13	—	0.38	—	99.2	(Zn _{0.9361} Fe _{0.0253} Cd _{0.0032} Mn _{0.0022}) _{0.9668} S
	ZK1801-109.18-c2-01	—	—	33.25	—	64.26	—	—	1.46	0.13	—	0.38	—	99.5	(Zn _{0.9480} Fe _{0.0252} Cd _{0.0032} Mn _{0.0022}) _{0.9786} S
	ZK1801-109.18-c2-03	—	—	33.19	0.12	65.44	—	0.01	1.41	0.13	—	0.39	—	100.7	(Zn _{0.9670} Fe _{0.0244} Cd _{0.0033} Mn _{0.0022}) _{0.9970} S
第 II 世 代	ZK1801-174.91-c1-01	—	0.01	32.97	—	64.11	—	0.01	1.54	0.10	—	0.39	—	99.1	(Zn _{0.9535} Fe _{0.0267} Cd _{0.0034} Mn _{0.0018}) _{0.9825} S
	ZK1801-174.91-c1-02	—	—	33.18	0.05	63.78	—	—	1.09	0.07	0.01	0.37	—	98.5	(Zn _{0.9428} Fe _{0.0188} Cd _{0.0031} Mn _{0.0013}) _{0.9661} S
	ZK1801-174.91-c2-01	—	—	33.37	—	64.21	—	—	1.88	0.17	—	0.38	—	100.0	(Zn _{0.9438} Fe _{0.0324} Cd _{0.0033} Mn _{0.0030}) _{0.9825} S
	ZK1801-174.91-c2-02	—	—	33.39	—	64.72	—	—	1.28	0.09	—	0.36	—	99.9	(Zn _{0.9507} Fe _{0.0220} Cd _{0.0030} Mn _{0.0016}) _{0.9773} S
	ZK1801-189.95-01	0.01	—	32.99	0.03	64.18	—	—	1.72	0.12	—	0.35	—	99.4	(Zn _{0.9540} Fe _{0.0299} Cd _{0.0030} Mn _{0.0021}) _{0.9890} S
	ZK1801-189.95-02	—	—	33.39	—	63.90	—	0.01	1.75	0.14	—	0.38	—	99.6	(Zn _{0.9385} Fe _{0.0301} Cd _{0.0032} Mn _{0.0024}) _{0.9742} S
	ZK1801-89.98-c1-01	—	—	33.33	—	65.14	—	0.01	1.24	0.12	—	0.36	—	100.2	(Zn _{0.9585} Fe _{0.0214} Cd _{0.0031} Mn _{0.0020}) _{0.9850} S
	ZK1801-89.98-c1-02	—	—	33.34	0.05	64.54	—	—	1.27	0.12	—	0.34	—	99.7	(Zn _{0.9493} Fe _{0.0218} Cd _{0.0029} Mn _{0.0020}) _{0.9761} S
	ZK1801-89.98-c2-02	—	—	33.26	—	63.98	—	0.01	1.50	0.20	—	0.36	—	99.3	(Zn _{0.9435} Fe _{0.0258} Cd _{0.0031} Mn _{0.0034}) _{0.9759} S
	ZK1801-109.18-c1-01	—	—	33.25	—	64.18	—	—	1.39	0.13	—	0.36	—	99.3	(Zn _{0.9466} Fe _{0.0240} Cd _{0.0031} Mn _{0.0023}) _{0.9761} S

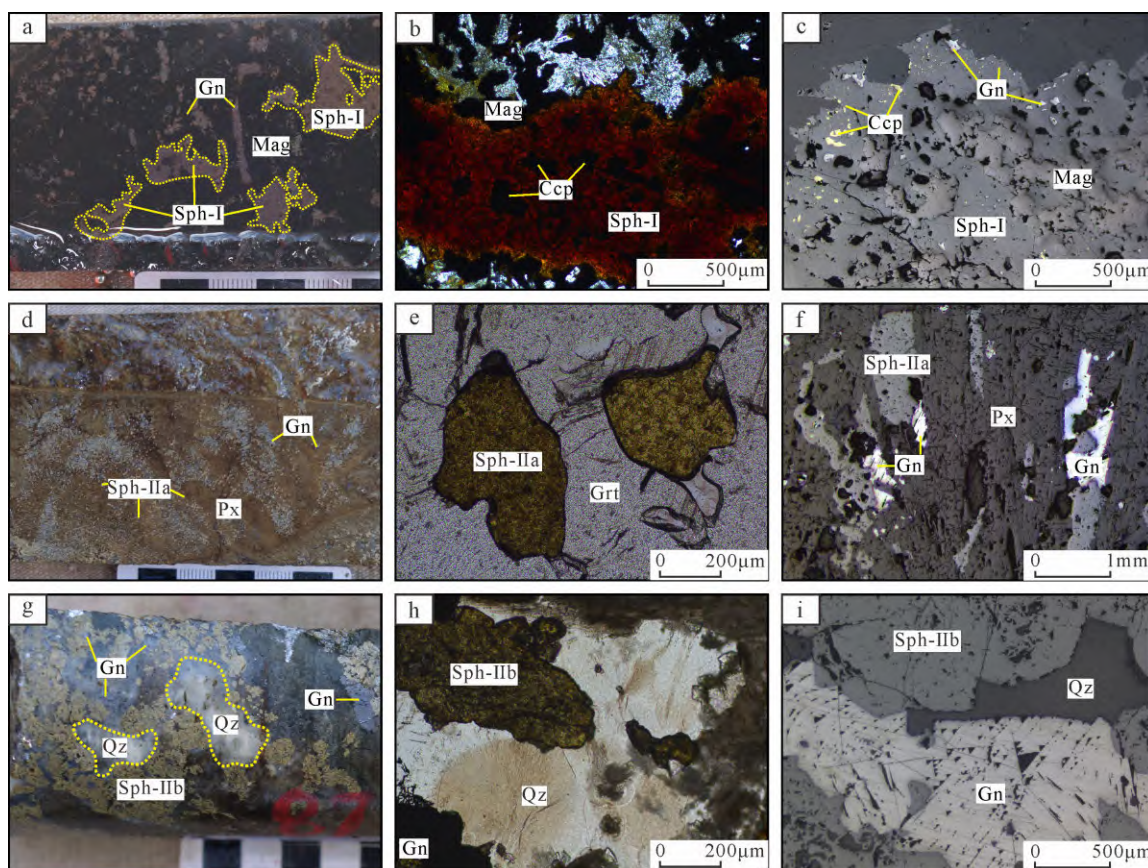
注: “—”表示低于检测限值(BDL)。

产于铅锌矿石中, 其矿物组合为闪锌矿-方铅矿-(黄铜矿)-石英(图 4h-i, 图 5d)。第二类闪锌矿(Ⅱb)中 Zn 含量变化范围为 63.78%~65.44%, 平均含量 64.33%($n=13$); S 含量为 32.97%~33.43%, 平均 33.26%($n=13$); Fe 含量为 1.09%~1.88%, 平均 1.46%($n=13$); Mn 含量为 0.07%~0.20%, 平均 0.13%($n=13$); Cd 含量为 0.34%~0.39%, 平均 0.37%($n=13$); In 含量为 0~0.01%, 平均为 0.001%($n=13$); Pb 含量为 0~0.11%, 平均含量为 0.02%。第Ⅱ世代闪锌矿中第一类闪锌矿(Ⅱa)和第二类闪锌矿(Ⅱb)在颜色、产状、粒径大小及矿物共生组合上均有所区别, 但化学成分上未见明显差异。第Ⅱ世代闪锌矿相比于第Ⅰ世代闪锌矿 Fe、Mn 含量明显偏低, Zn 含量较高。

5 讨论

5.1 Fe、Mn、Cd 元素赋存状态

类质同象是微量元素最重要的存在形式之一, 该过程主要受电负性、极化性、化学键性质、流体化学成分、配位体(Cl^- 、 HS^- 、 S^{2-})、成矿温度、压力及介质 pH 值等因素的共同影响(赵振华, 1992; 韩吟文和马振东, 2003)。帮布勒矿床闪锌矿中除了主要成分 Zn、S 外, Fe、Cd、Mn 元素含量相对富集。大量研究表明 Fe 在高温、低氧逸度条件下主要呈二价, 而 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 具有相似的配位数、电负性及离子半径等地球化学参数(刘英俊等, 1984; 刘铁庚等, 2010a)(表 2), 因而可以互相进行类质同象换。除此之外, 温度是影响类质同象换的另外



a—第Ⅰ世代暗红色-红棕色闪锌矿呈浸染状产出于磁铁矿中; b—单偏光下第Ⅰ世代闪锌矿呈棕红色(透射光);

c—第Ⅰ世代闪锌矿与磁铁矿共存, 且闪锌矿中乳滴状、不规则状黄铜矿出溶(反射光);

d—第Ⅱ世代(IIa)棕黄色闪锌矿与方铅矿呈浸染状产出于辉石中; e—第Ⅱ世代(IIa)闪锌矿在石榴子石裂隙中发育, 偏光镜下呈暗黄-浅黄色(透射光); f—第Ⅱ世代(IIa)闪锌矿、方铅矿在透辉石裂隙中发育(反射光); g—第Ⅱ世代(IIb)浅黄色闪锌矿与方铅矿呈团块状

产出; h—第Ⅱ世代(IIb)闪锌矿偏光镜下呈暗黄色(透射光); i—第Ⅱ世代(IIb)闪锌矿与方铅矿共结边结构(反射光);

Sph—闪锌矿; Gn—方铅矿; Ccp—黄铜矿; Mag—磁铁矿; Px—辉石; Grt—石榴子石; Qz—石英。

a—disseminated Sph-I that coexists with magnetite is dark red-reddish brown; b—Sph-I is dark red (transmitted light); c—Sph-I and magnetite coexist, and the exsolution of emulsion droplet like chalcopyrite in sphalerite (reflected light); d—disseminated Sph-IIa fills in the fissure in pyroxene (polished section); e—dark yellow Sph-IIa fills in the fissure of garnet (transmitted light); f—Sph-IIa fills in the fissure of pyroxene (reflected light); g—light yellow Sph-IIb and galena (polished section); h—Sph-IIb is dark-yellow (transmitted light); i—Sph-IIb interaction with galena along the tangent (reflected light); Sph—sphalerite; Gn—galena; Ccp—chalcopyrite; Mag—magnetite;

Px—pyroxene; Grt—Garnet; Qz—quartz.

图 4 帮布勒铅锌矿床不同世代闪锌矿产出特征

Fig. 4 Characteristics of Sphalerite in different generations in the Bangbule Pb-Zn deposit

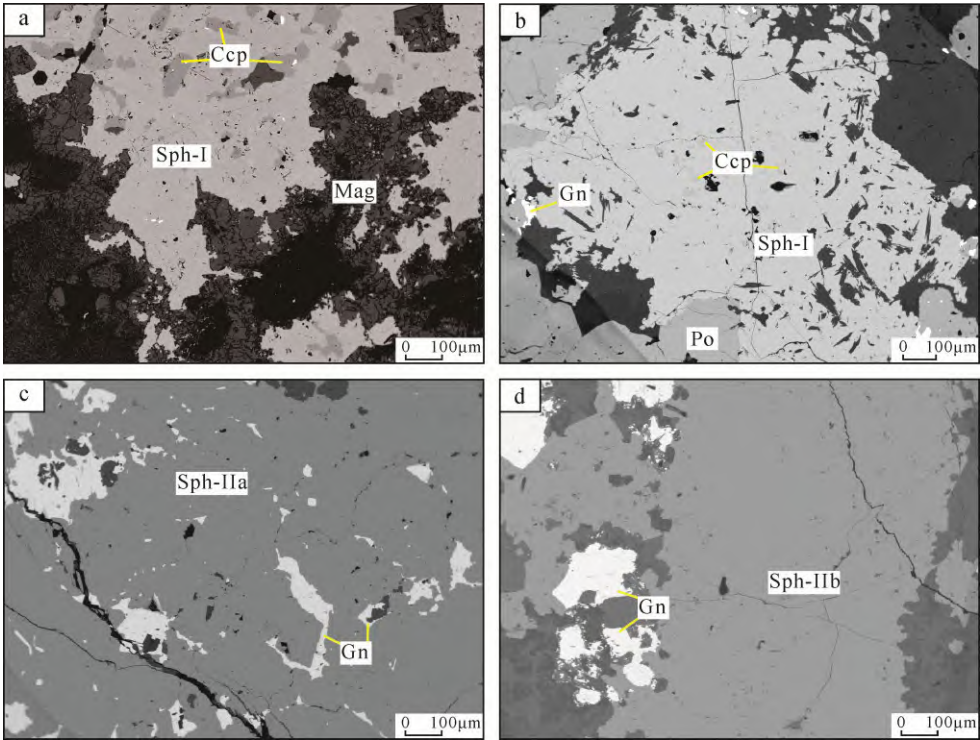
一个主要原因, 高温条件下类质同象替换相比低温条件下更容易发生(张茂富等, 2016; 石得凤等, 2019)。帮布勒矿床闪锌矿中 Fe 与 Zn 元素呈现出明显的负相关关系(相关系数 $R_{Fe-Zn}^2=0.97$)(图 6a), 表明 Fe 是以类质同象的形式置换 Zn 元素。Mn 与 Zn 的线性负相关关系(图 6b), 同样表明 Mn 也是以类质同象形式置换 Zn 进入闪锌矿矿物晶格。

Cd 在闪锌矿内的富集受成矿环境因素的影响较为显著, 早期普遍认为闪锌矿中 Cd 元素主要以类质同象的形式替换 Zn 元素(郭承基, 1965)。近年来, 学者对 Cd 元素的赋存状态做了详细的研究, 提出 Cd 主要以类质同象的形式置换 Fe 而不是 Zn(刘铁庚等, 2010a, b), 而且在不同温度条件下, Cd 元素可以对 Zn、Fe 进行选择性的替换(邵平等, 2020)。高温条件下 Fe 大量置换 Zn, 但随着闪锌矿形成温度逐渐降低, 四次配位的 Fe^{2+} 在四面体中逐渐开始不稳定, 由 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转移, 从而逃离闪锌矿晶格。同

时, Cd^{2+} 的电负性、晶格能、电离势等更接近 Fe^{2+} , 从而置换 Fe^{2+} 而进入闪锌矿晶格(刘铁庚等, 2010a, 邵平等, 2020)。帮布勒矿床闪锌矿中 Cd 含量从第 I 世代到第 II 世代逐渐降低, 表明第 I 世代闪锌矿中 Cd 主要以类质同象 Zn 元素为主。在第 II 世代闪锌矿中(IIb), 其形成温度相对较低(图 7), Cd 元素主要以类质同象置换 Fe 而进入矿物晶格(图 6c, d)。

5.2 对流体演化的指示

前人研究表明闪锌矿中 Fe、Zn、Cd、In、Ga、Ge 等微量元素含量与温度、氧化还原条件及流体成分有关(Cook et al., 2009; Frenzel et al., 2016; Bauer et al., 2019; Zhang et al., 2022)。因此, 闪锌矿中 Fe 的含量及 Zn/Fe 和 Zn/Cd 比值可用来指示矿物形成时的温度(卢焕章, 1975; 刘英俊等, 1984; 余琼华等, 1987; 刘铁庚等, 2010a, b)。帮布勒铅锌矿床中闪锌矿中 Fe 含量为 0.95%~14.30%, 平均为 3.26%($n=36$), 其中部分第 I 世代闪锌矿中 Fe 的



a—第 I 世代闪锌矿呈港湾状发育于磁铁矿中, 闪锌矿中可见乳滴状、不规则状黄铜矿出溶; b—第 I 世代闪锌矿与磁黄铁矿共存; c—第 II 世代(IIa)闪锌矿与方铅矿共存; d—第 II 世代(IIb)闪锌矿与方铅矿共生, 可见闪锌矿与方铅矿共边结构。Po—磁黄铁矿。
a—Sph-I is developed in magnetite in the form of the harbor and milky drop and irregular chalcopyrite exsolution can be seen in sphalerite; b—Sph-I coexists with pyrrhotite; c—Sph-IIa and galena coexist closely; d—Sph-IIb and galena are symbiotic, and they have a common border structure. Po—pyrrhotite.

图 5 帮布勒铅锌矿床不同世代闪锌矿的背散射电子(BSE)图像

Fig. 5 Backscattered electron (BSE) images of different generations of sphalerite in the Bangbule Pb-Zn deposit

表 2 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 的主要地球化学参数(刘英俊等, 1984; 刘铁庚等, 2010a)

Table 2 The main geochemical parameters of Zn^{2+} , Fe^{2+} and Cd^{2+} (LIU et al., 1984; LIU et al., 2010a)

元素	配位数	电负性	原子半径/nm	离子半径/nm	共价半径/nm	电离势/eV	离子电位	晶格能 U
Zn^{2+}	4	1.6	1.333	0.74	1.25	9.391	2.700	-857.9
Fe^{2+}	4	1.7	1.241	0.74	1.17	7.870	2.700	-837.4
Cd^{2+}	4	1.7	1.490	0.97	1.481	8.991	8.991	-827.2

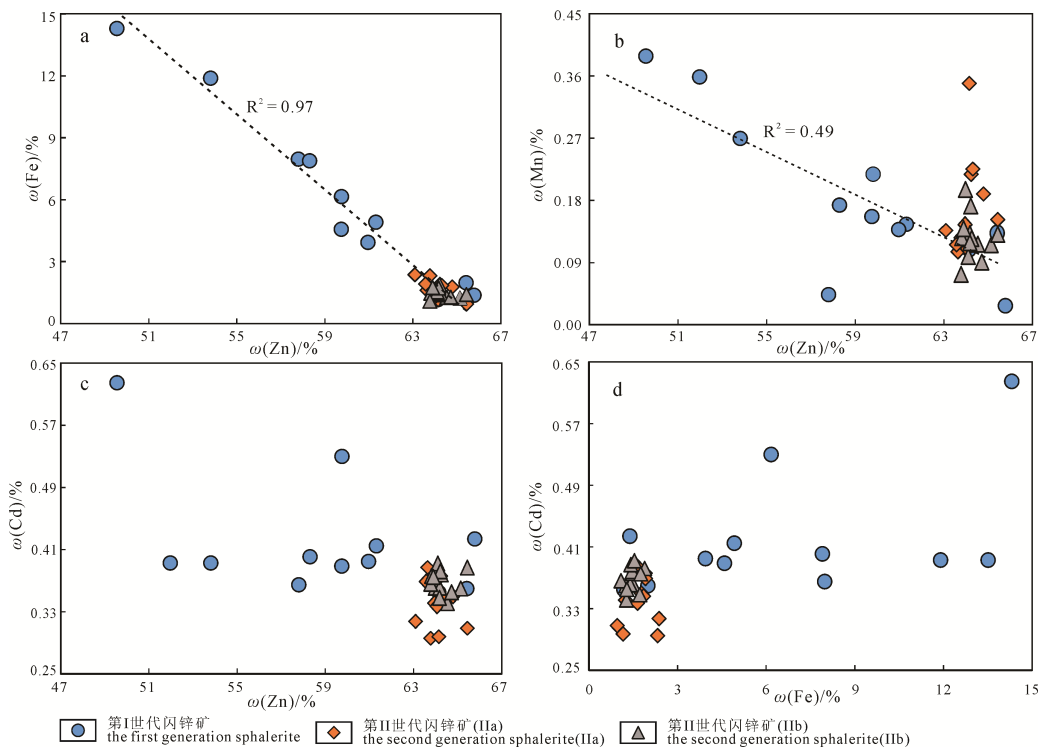


图 6 帮布勒铅锌矿床中闪锌矿 Fe-Zn(a)、Mn-Zn(b)、Cd-Zn(c)及 Cd-Fe(d)关系图
Fig. 6 Diagrams showing relationships of the Fe-Zn(a), Mn-Zn(b), Cd-Zn(c) and Cd-Fe(d) sphalerites from the Bangbule Pb-Zn deposit

含量超过 10.5%, 表明矿区存在高温型铁闪锌矿, 指示成矿温度可能大于 300 ℃(刘英俊等, 1984)。根据 Fe 的含量计算得出第 I 世代到第 II 世代闪锌矿中的 FeS 含量分别为 9.88%~22.52%、1.71%~3.73%, 对应的成矿温度大致为 160~314 ℃、138~157 ℃(图 7), 指示第 I 世代到第 II 世代闪锌矿成矿温度逐渐降低。同时, 帮布勒铅锌矿床中第 I 世代闪锌矿多数测点 Zn/Fe 值小于 10, 反映了第 I 世代闪锌矿成矿温度普遍较高; 而第 II 世代闪锌矿测点 Zn/Fe 比值均落在 10~100 内, 表明其成矿温度在 150~250 ℃之间(表 3)。

前人开展的流体包裹体测温结果显示帮布勒矿床石英-硫化物阶段成矿温度为 180~380 ℃(张众, 2012)和 189~290 ℃(田坎等, 2018), 本次闪锌矿温度计估算结果与前人结果基本一致, 表明估算结果可靠性较高, 且均指示帮布勒矿床闪锌矿形成于中-高温环境。

空间上, 帮布勒铅锌矿床中的闪锌矿化学成分也存在着差异, 矿区北部代表近端矽卡岩(35 号勘探线)闪锌矿中 Fe 的平均含量为 4.08%, 部分闪锌矿的成分可达富铁闪锌矿端员(Fe > 10%), Zn 的平均含量为 61.61%; 矿区南东区域远端矽卡岩(18 号勘探线)闪锌矿中 Fe 的平均含量为 1.53%, Zn 的平均含量为 64.35%, 表明成矿热液流体自北西向南东方向运移, 运移过程中成矿温度逐渐降低。根据矽卡岩矿床蚀变、矿化分带模式, 低温成矿流体在

表 3 闪锌矿 Zn/Fe 比值与成矿温度关系
Table 3 Relationship between Zn/Fe ratios of sphalerite and ore-forming temperature

Zn/Fe	成矿温度/℃	数据来源
<10	250~300 中高温	余琼华等(1987)
10~100	150~250 中温	
>100	<150 低温	

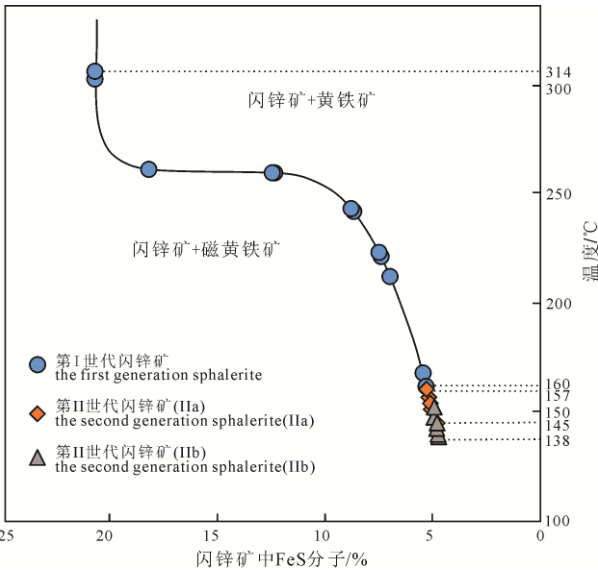
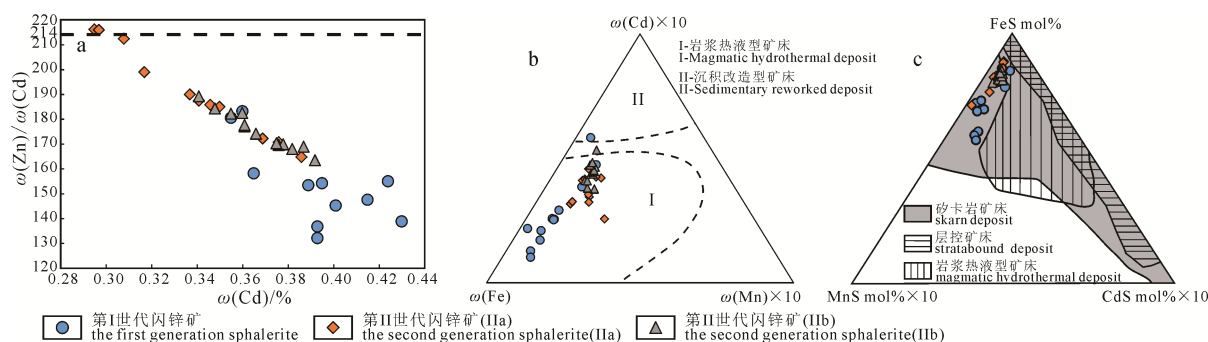


图 7 帮布勒铅锌矿床闪锌矿中 FeS 含量与温度关系
(据卢焕章, 1975)

Fig. 7 Relationship between FeS content and temperature in sphalerite of the Bangbule Pb-Zn deposit (after LU, 1975)



a—闪锌矿 Zn/Cd-Cd 图解; b—不同类型闪锌矿 Cd-Fe-Mn 角图(底图据 Zhang, 1987);
c—不同类型矿床闪锌矿 FeS-MnS-CdS 三角图(底图据 Shen et al., 2020)。

a—Zn/Cd-Cd diagram for sphalerites; b—Cd-Fe-Mn triangular diagram of different types for sphalerite (after Zhang, 1987);
c—FeS-MnS-CdS triangular diagram of different types for sphalerite (after Shen et al., 2020)。

图 8 帮布勒铅锌矿床闪锌矿成因判别图解

Fig. 8 Genetic discrimination diagram of sphalerite in the Bangbule Pb-Zn deposit

运移至外围沉积岩地层中的张性空间时, 往往会沉淀出大量方铅矿和闪锌矿而形成高品位 Manto 型矿体(Meinert et al., 2005)。因此, 结合流体性质和运移方向, 本文认为帮布勒矿床南东方向具有寻找 Manto 型高品位矿体的潜力。

此外, 不同成因类型的铅锌矿床具有截然不同的流体性质和物理化学条件, 致使主矿物晶格内微量元素的含量具有系统性差异(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Lockington et al., 2014; Frenzel et al., 2016; 徐卓彬等, 2017; 刘程爱等, 2021; 王皓宇等, 2021; Xing et al., 2022)。例如: 火山沉积型矿床中闪锌矿 Zn/Cd 值为 417~531, 沉积变质矿床和以碳酸盐岩中的层状矿床闪锌矿 Zn/Cd 值为 252~330, VMS 型矿床闪锌矿 Zn/Cd 值为 290~417, 火山热液矿床和岩浆热液矿床中闪锌矿 Zn/Cd 值则为 104~214(Jonasson and Sangster, 1978)。帮布勒铅锌矿床闪锌矿 Zn/Cd 比值范围为 112~216, 位于热液矿床区间内(图 8a), 更接近岩浆热液矿床的特征。前人根据不同类型铅锌矿床中闪锌矿成分特征建立了 Cd-Fe-Mn、FeS-MnS-CdS 闪锌矿成因类型判别图解(Zhang, 1987; Shen et al., 2020), 帮布勒矿床 2 个世代闪锌矿均位于靠近 Fe 端元的岩浆热液型矿床区域中(图 8b, c)。因此闪锌矿部分主量元素特征可以作为判断帮布勒成因类型的有效手段, 加之对成矿温度的反映, 亦说明闪锌矿对于帮布勒矿床的勘查和评价具有一定的指示意义。

6 结论

通过对帮布勒铅锌矿床闪锌矿矿物化学的初步研究, 结合矿床地质特征得出以下结论:

(1) 帮布勒铅锌矿床中闪锌矿可划分为 2 个世代, 从第 I 世代到 II 世代, 闪锌矿颜色由暗红色-棕红色逐渐变为浅黄色, 第 I 世代闪锌矿矿物组合为闪

锌矿-方铅矿-磁铁矿 ± 黄铜矿, 第 II 世代闪锌矿可进一步分为两类: 第一类闪锌矿(II a)矿物组合为闪锌矿-方铅矿-(黄铜矿)-矽卡岩矿物; 第二类闪锌矿(II b)为闪锌矿-方铅矿-(黄铜矿)-石英。

(2) 帮布勒铅锌矿床闪锌矿中 Fe、Mn 主要以类质同象的形式置换 Zn 元素; 而 Cd 元素在第 I 世代及第 II 世代早期闪锌矿(II a)中主要以类质同象的形式置换 Zn 元素, 在第 II 世代晚期闪锌矿(II b)中主要以类质同象置换 Fe 而进入矿物晶格中。

(3) 闪锌矿 Fe、FeS 含量及 Zn/Fe 比值均表明, 成矿流体自北西向南东运移过程中温度逐渐降低, 表明帮布勒矿床南东方向具有寻找 Manto 型高品位矿体的潜力。

致谢: 感谢西藏自治区地质矿产勘查开发局第六地质大队在野外工作中给予大力支持; 感谢项目组成员在野外的帮助; 感谢几位匿名审稿专家及编辑老师提出的宝贵意见及建议。在此致以衷心的感谢!

Acknowledgements:

This study was supported by Tibet Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development (No. 202119), MNR Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences (No. ZS2101), and Central Public-interest Scientific Institution Basal Research Fund (No. KK2017).

参考文献:

- 高顺宝. 2015. 西藏冈底斯西段铜铁多金属成矿作用与找矿方向[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 高一鸣, 陈毓川, 唐菊兴, 李超, 李新法, 高明, 蔡志超. 2011. 西藏工布江达县亚贵拉铅锌铜矿床辉钼矿 Re-Os 测年及其地质意义[J]. 地质通报, 30(7): 1027-1036.
- 郭承基. 1965. 稀有元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社.
- 韩吟文, 马振东. 2003. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社.

- 黄瀚霄, 李光明, 曾庆高, 刘波, 段志明, 董随亮, 张晖, 张丽. 2012. 西藏查个勒铅锌矿床成矿时代研究及地质意义[J]. 中国地质, 39(3): 750-759.
- 纪现华. 2013. 西藏纳如松多铅锌矿床地质地球化学特征与成因机制研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京).
- 刘程爱, 易立文, 鲁安怀, 谷湘平, 于娟, 张圆圆, 李秋平. 2021. 青海虎头崖多金属矿床矿石矿物标型特征与成因[J]. 矿物学报, 41(6): 610-622.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋. 2010a. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化[J]. 中国地质, 37(5): 1457-1468.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 王兴理. 2010b. 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, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社: 218-266.
- 卢焕章. 1975. 闪锌矿地质温度计和压力计[J]. 地质地球化学, (2): 6-9.
- 邵平, 石得风, 资锋. 2020. 闪锌矿内的 Cd 元素对 Fe、Zn 元素的选择性替换特征[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 35(2): 27-32.
- 石得风, 陈新跃, 刘建平, 黄敏. 2019. 闽中丁家山铅锌多金属矿床闪锌矿中 Fe、Cd、Mn 元素赋存特征及其地质意义[J]. 岩石矿物学杂志, 38(2): 230-240.
- 唐菊兴, 丁帅, 孟展, 胡古月, 高一鸣, 谢富伟, 李壮, 袁梅, 杨宗耀, 陈国荣, 李于海, 杨洪钰, 付燕刚. 2016. 西藏林子宗群火山岩中首次发现低硫化型浅成低温热液型矿床——以斯弄多银多金属矿为例[J]. 地球学报, 37(4): 461-470.
- 唐菊兴, 王根厚, 王海勇, 王勇. 2022. “冈底斯西段帮布勒研究区成矿规律与找矿方向研究项目” 成果报告[R]. 西藏: 西藏地勘局第六地质大队.
- 田坎, 郑有业, 高顺宝, 姜军胜, 徐净, 张永超. 2019. 西藏冈底斯西段帮布勒 Pb-Zn-Cu 矿床晚白垩世岩浆岩成因及意义[J]. 地球科学, 44(6): 1905-1922.
- 田坎, 郑有业, 高顺宝, 伍登浩, 姜晓佳. 2018. 西藏帮布勒砂卡岩型 Pb-Zn-Cu-Fe 矿床流体来源及演化: 来自流体包裹体及稳定同位素的制约[J]. 大地构造与成矿学, 42(6): 1027-1045.
- 田坎. 2019. 西藏帮布勒铅锌铜铁矿床地质地球化学特征及成因研究[D]. 武汉: 中国地质大学.
- 王皓宇, 叶霖, 胡宇思, 韦晨, 李珍立, 黄智龙, 双燕. 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.
- 王立强, 顾雪祥, 程文斌, 唐菊兴, 钟康惠, 刘晓吉. 2010. 西藏蒙亚啊铅锌矿床 S、Pb 同位素组成及对成矿物质来源的示踪[J]. 现代地质, 24(1): 52-58.
- 王振武, 吴运军, 高顺宝, 郑有业, 姜晓佳, 姜军胜, 张永超. 2018. 综合物探在西藏仲巴县帮布勒地区找矿中的应用和意义[J]. 地质科技情报, 37(6): 202-210.
- 徐卓彬, 邵拥军, 杨自安, 刘忠法, 王文兴, 任兴民. 2017. 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[J]. 岩石矿物学杂志, 36(3): 360-370.
- 余琼华, 李若黔, 冯祖同. 1987. 南岭地区铅锌矿床中闪锌矿的标型特征[C]//矿相学论文集. 成都: 全国第一届矿相学学术讨论会.
- 张茂富, 周宗桂, 熊索菲, 宫勇军, 陈国林, 李行. 2016. 云南会泽铅锌矿床闪锌矿化学成分特征及其指示意义[J]. 岩石矿物学杂志, 35(1): 111-123.
- 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): 64-66.
- 张天栋, 刘忠法, 邸洪飞, 张俊柯, 陈可, 邵拥军. 2021. 湘南宝山铜铅锌多金属矿床闪锌矿元素地球化学特征及其对成矿的制约[J]. 矿产勘查, 12(8): 1716-1726.
- 张众. 2012. 西藏措勤地区铁矿床地质特征及成因分析——尼雄、帮布勒矿床为例[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 赵振华. 1992. 微量元素地球化学[J]. 地球科学进展, 7(5): 65-66.

References:

- BAUER M E, BURISCH M, OSTENDORF J, KRAUSE J, FRENZEL M, SEIFERT T, GUTZMER J. 2019. Trace element geochemistry of sphalerite in contrasting hydrothermal fluid systems of the Freiberg district, Germany: insights from LA-ICP-MS analysis, near-infrared light microthermometry of sphalerite-hosted fluid inclusions, and sulfur isotope geochemistry[J]. Mineralium Deposita, 54(2): 237-262.
- COOK N J, CIOBANU C L, PRING A, SKINNER W, SHIMIZU M, DANYUSHEVSKY L, SAINI-EIDUKAT B, MELCHER F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73(16): 4761-4791.
- FRENZEL M, HIRSCH T, GUTZMER J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis[J]. Ore Geology Reviews, 76: 52-78.
- FRENZEL M, VOUDOURIS P, COOK N J, CIOBANU C L, GILBERT S, WADE B P. 2022. Evolution of a hydrothermal ore-forming system recorded by sulfide mineral chemistry: a case study from the Plaka Pb-Zn-Ag Deposit, Lavrion, Greece[J]. Mineralium Deposita, 57(3): 417-438.
- GADD M G, LAYTON-MATTHEWS D, PETER J M, PARADIS S J. 2015. The world-class Howard's pass SEDEX Zn-Pb district, Selwyn Basin, Yukon. Part I: trace element compositions of pyrite record input of hydrothermal, diagenetic, and metamorphic fluids to mineralization[J]. Mineralium Deposita, 51: 319-342.
- GAGNEVIN D, MENUGE J F, KRONZ A, BARRIE C, BOYCE J. 2014. Minor elements in layered sphalerite as a record of fluid origin, mixing, and crystallization in the Navan Zn-Pb ore deposit, Ireland[J]. Economic Geology, 109(6): 1513-1528.
- GAO Shun-bao, CHEN Xin, ZHANG Yong-chao, ZHENG You-ye, LONG Tao, WU Song, JIANG Xiao-jia. 2021. Timing and genetic link of porphyry Mo and skarn Pb-Zn mineralization in the Chagele deposit, Western Nyainqentanglha belt, Tibet[J]. Ore Geology Reviews, 129: 103929.
- GAO Shun-bao. 2015. Copper-Iron polymetal metallogenic regu-

- larity and election of target areas in the western of Gangdise metallogenic belt, Tibet[D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan)(in Chinese with English abstract).
- GAO Yi-ming, CHEN Yu-chuan, TANG Ju-xing, LI Chao, LI Xin-fa, GAO Ming, CAI Zhi-chao. 2011. Re-Os dating of molybdenite from the Yaguila porphyry molybdenum deposit in Gongbo'gyamda area, Tibet, and its geological significance[J]. Geological Bulletin of China, 30(7): 1027-1036(in Chinese with English abstract).
- GUO Cheng-ji. 1965. Rare element geochemistry[M]. Beijing: Science Press(in Chinese).
- HAN Ri, Qin Ke-zhang, GROVES D I, HUI Kai-xuan, LI Zhen-zhen, ZOU Xin-yu, LI Guang-ming, SU Shi-qiang. 2022. Ore-formation at the Halasheng Ag-Pb-Zn deposit, northeast Inner Mongolia as revealed by trace-element and sulfur isotope compositions of ore-related sulfides[J]. Ore Geology Reviews, 144: 104853.
- HAN Yin-wen, MA Zhen-dong. 2003. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- HOU Zeng-qian, DUAN Lian-feng, LU Yong-jun, ZHENG Yuan-chuan, ZHU Di-cheng, YANG Zhi-ming, YANG Zhu-sen, WANG Bao-di, PEI Ying-ru, ZHAO Zhi-dan, MCCUAIG T C. 2015. Lithospheric architecture of the Lhasa Terrane and its control on ore deposits in the Himalayan-Tibetan Orogen[J]. Economic Geology, 110(6): 1541-1575.
- HUANG Han-xiao, LI Guang-ming, ZENG Qing-gao, LIU Bo, DUAN Zhi-ming, DONG Sui-liang, ZHANG Hui, ZHANG Li. 2012. Geochronology of the Chagele Pb-Zn deposit in Tibet and its significance[J]. Geology in China, 39(3): 750-759(in Chinese with English abstract).
- JI Xian-hua. 2013. Study on geology, geochemistry and genesis of Narusongduo lead-zinc deposit, Tibet[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing)(in Chinese with English abstract).
- JONASSON I R, SANGSTER D F. 1978. Zn: Cd ratios for sphalerites separated from some Canadian sulphide ore samples[J]. Paper-Geological Survey of Canada, 78(1B): 195-201.
- KEITH M, HAASE K M, SCHWARZ-SCHAMPERA U, KLEMD R, PETERSEN S, BACH W. 2014. Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents[J]. Geology, 42(8): 699-702.
- KELLEY K D, LEACH D L, JOHNSON C A. 2004. Ridley. Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the Red Dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: implications for ore formation[J]. Economic Geology, 99: 1509-1532.
- LIU Cheng-ai, YI Li-wen, LU An-huai, GU Xiang-ping, YU Juan, ZHANG Yuan-yuan, LI Qiu-ping. 2021. Typomorphic characteristics and genesis of ore minerals in Hutouya polymetallic deposit, Qinghai Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 41(6): 610-622(in Chinese with English abstract).
- LIU Tie-geng, YE Lin, ZHOU Jia-xi, SHAO Shu-xun. 2010a. The variation of Fe and Cd correlativity in sphalerite with the variation of the mineral color[J]. Geology in China, 37(5): 1457-1468(in Chinese with English abstract).
- LIU Tie-geng, YE Lin, ZHUN Jia-xi, WANG Xing-li. 2010b. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 30(2): 179-184(in Chinese with English abstract).
- LIU Ying-jun, CAO Li-ming, LI Zhao-lin, WANG He-nian, CHU Tong-qing, ZHANG Jing-rong. 1984. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press: 218-266(in Chinese).
- LOCKINGTON J A, COOK N J, CIOBANU C L. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits[J]. Mineralogy and Petrology, 108(6): 873-890.
- LU Huan-zhang. 1975. Zinc blende geological thermometer and pressure gauge[J]. Geology and Geochemistry, (2): 6-9(in Chinese).
- PFÄFF K, HILDEBRANDT L H, LEACH D L, JACOB D E, MARKL G. 2010. Formation of the Wiesloch Mississippi Valley-type Zn-Pb-Ag deposit in the extensional setting of the Upper Rhinegraben, SW Germany[J]. Mineralium Deposita, 45(7): 647-666.
- PFÄFF K, KOENIG A, WENZEL T, RIDLEY I, HILDEBRANDT L H, LEACH D L, MARKL G. 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis[J]. Chemical Geology, 286: 118-134.
- ROTTIER B, KOUZMANOV K, WALLE M, BENDEZU R, FONTBOTE L. 2016. Sulfide replacement processes revealed by textural and LA-ICP-MS trace element analyses: Example from the early mineralization stages at Cerro de Pasco, Peru[J]. Economic geology and the bulletin of the Society of Economic Geologists, 111(6): 1347-1367.
- SHAO Ping, SHI De-feng, ZI Feng. 2020. Study on selective replacement characteristics of Fe and Zn by Cd in sphalerite[J]. Journal of Hunan University of Science and Technology(Natural Science Edition), 35(2): 27-32(in Chinese with English abstract).
- SHEN Can, GU Xiang-ping, YANG Bin, ZHANG De-xian, WANG Zhi-lin, SHU Zheng-xiang, DICK J, LU An-huai. 2020. Mineralogical characteristics and photocatalytic properties of natural sphalerite from China[J]. Journal of Environmental Sciences, 89(3): 156-166.
- SHI De-feng, CHEN Xin-yue, LIU Jian-ping, HUANG Min. 2019. Modes of occurrence of Fe, Cd, Mn in sphalerite from the Dingjiashan lead-zinc ore district in central Fujian Province and their geological significance[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 38(2): 230-240(in Chinese with English abstract).
- TANG Ju-xing, DING Shuai, MENG Zhan, HU Gu-yue, GAO Yi-ming, XIE Fu-wei, LI Zhuang, YUAN Mei, YANG Zong-yao, CHEN Guo-rong, LI Yu-hai, YANG Hong-yu, FU Yan-gang. 2016. The first discovery of the low sulfidation epithermal deposit in Linzizong volcanics, Tibet: A case study of the Sinongduo Ag polymetallic deposit[J]. Acta Geoscientica Sinica, 37(4): 461-470(in Chinese with English abstract).
- TANG Ju-xing, WANG Gen-hou, WANG Hai-yong, WANG YONG. 2022. Report on the Results of Research on Metallogenic Regularity and Prospecting Direction of the Bangbule Mining Area in the Western of Gangdise Metallogenic, Tibet[R]. No.6 Geological Party, Tibet Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development, Lhasa, Tibet(in Chinese).

- nese).
- TIAN Kan, ZHENG You-ye, GAO Shun-bao, WU Deng-hao, JIANG Xiao-jia. 2018. Fluid source and evolution of the Bangbule skarn Pb-Zn-Cu-Fe deposit in Tibet: Constraints from fluid inclusions and stable isotopes[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 42(6): 1027-1045(in Chinese with English abstract).
- TIAN Kan, ZHENG You-ye, GAO Shun-bao, JIANG Jun-sheng, XU Jing, ZHANG Yong-chao. 2019. Petrogenesis and geological implications of Late Cretaceous intrusion from Bangbule Pb-Zn-Cu deposit, western Gangdese, Tibet[J]. *Earth Science*, 44(6): 1905-1922(in Chinese with English abstract).
- TIAN Kan. 2019. Study on geological and geochemical characteristics and genesis of Bangbule Pb-Zn-Cu-Fe deposit, Western Gangdese, Tibet[D]. Wuhan: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- WANG Chang-ming, YANG Li-fei, LEON B, NOREEN E J, CHEN Jing-yuan, DU Bin. 2017. Mineralization processes at the giant Jinding Zn-Pb deposit, Lanping Basin, Sanjiang Tethys Orogen: Evidence from in situ trace element analysis of pyrite and marcasite[J]. *Geological Journal*, 53(4): 1279-1294.
- WANG Hao-yu, YE Lin, HU Yu-si, WEI Chen, LI Zhen-li, HUANG Zhi-long, SHUANG Yan. 2021. Trace element characteristics in sphalerites from the Laochangping Pb-Zn deposit in the Southeastern Chongqing[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(6): 623-634(in Chinese with English abstract).
- WANG Li-qiang, GU Xue-xiang, CHENG Wen-bin, TANG Ju-xing, ZHONG Kang-hui, LIU Xiao-ji. 2010. Sulfur and lead isotope composition and tracing for the sources of ore-forming materials in the Mengya'a Pb-Zn deposit, Tibet[J]. *Geoscience*, 24(1): 52-58(in Chinese with English abstract).
- WANG Li-qiang, TANG Ju-xing, BAGAS L, WANG Yong, LIN Xin, LI Zhuang, LI Yu-bin. 2017. Early Eocene Longmala skarn Pb-Zn-Cu deposit in Tibet, China: Geochemistry, fluid inclusions, and H-O-S-Pb isotopic compositions[J]. *Ore Geology Reviews*, 88: 99-115.
- WANG Zhen-wu, WU Yun-jun, GAO Shun-bao, ZHENG You-ye, JIANG Xiao-jia, JIANG Jun-sheng, ZHANG Yong-chao. 2018. Application and significance of integrated geophysical prospecting in Bangbule area, Zhongba County, Tibet[J]. *Geological Science and Technology Information*, 37(6): 202-210(in Chinese with English abstract).
- MEINERT L D, DIPPLE G M, NICOLESCU S. 2005. World skarn deposits[J]. *Society of Economic Geologists*: 299-336.
- XING Bo, MAO Jing-wen, XIAO Xiao-niu, LIU Huan, ZHANG Cai, GUO Sheng, LI Hong-yu, HUANG Wu-yan, LAI C. 2022. Metallogenic discrimination by sphalerite trace element geochemistry: An example from the Fengyan Zn-Pb deposit in central Fujian, SE China[J]. *Ore Geology Reviews*, 141: 104651.
- XU Zhuo-bin, SHAO Yong-jun, YANG Zi-an, LIU Zhong-fa, WANG Wen-xing, REN Xing-min. 2017. LA-ICP-MS analysis of trace elements in sphalerite from the Huanggangliang Fe-Sn deposit, Inner Mongolia, and its implications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(3): 360-370(in Chinese with English abstract).
- YANG Zong-yao, ZHAO Xiao-yan, HU Gu-yue, WANG Ying, RAN Feng-qin, HUANG Yi-ru, WU Xin, HAO Jin-yue, XIAO Hong-tian. 2020. Geology, geochronology, and geochemistry of the Sinongduo Ag-Pb-Zn deposit in the Gangdese metallogenic belt: Implications of intermediate sulfidation mineralization in the Linzizong volcanic succession[J]. *Ore Geology Reviews*, 127: 103796.
- LIN Ye, COOK N J, CIOBANU C L, LIU Yu-ping, ZHANG Qian, LIU Tie-geng, GAO Wei, YANG Yu-long, 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(4): 188-217.
- YU Qiong-hua, LI Ruo-qian, FENG Zu-tong. 1987. Typomorphic characteristics of sphalerite in lead-zinc deposits in Nanling area[C]//Collection of papers on mineralogy. Chengdu: The first National Symposium on Mineralogy(in Chinese).
- ZHANG Mao-fu, ZHOU Zong-gui, XIONG Suo-fei, GONG Yong-jun, CHEN Guo-lin, LI Hang. 2016. A typomorphic study of sphalerite from the Huize lead-zinc deposit, Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(1): 111-123(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Qian. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits[J]. *Geology and Geochemistry*, (9): 64-66(in Chinese).
- ZHANG Tian-dong, LIU Zhong-fa, DI Hong-fei, ZHANG Jun-ke, CHEN Ke, SHAO Yong-jun. 2021. Geochemical characteristics of sphalerite from the Baoshan deposit in southern Hunan and its implications for Cu-Pb-Zn-Ag polymetallic oreforming mechanism[J]. *Mineral Exploration*, 12(8): 1716-1726(in Chinese with English abstract).
- ZHANG Wen-dong, YOU Hai-tao, LI Bin, ZHAO Kui-dong, CHEN Xiao-dong, ZHU Lei. 2022. Ore-forming processes of the Qixiashan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, South China: Constraints from sulfide trace elements and sulfur isotopes[J]. *Ore Geology Reviews*, 143: 104786.
- ZHANG Zhong. 2012. Study on the geological characteristics and the genesis of iron deposits in Cuoqin area of Tibet: Nixiong, Bangbulor deposit as an example[D]. Wuhan: China University of Geosciences(Wuhan)(in Chinese with English abstract).
- ZHAO Zhen-hua. 1992. Trace element geochemistry[J]. *Advance in Earth Sciences*, 7(5): 65-66(in Chinese).
- ZHUANG Liang-liang, SONG Yu-cai, LIU Ying-chao, FARD M, HOU Zeng-qian. 2019. Major and trace elements and sulfur isotopes in two stages of sphalerite from the world-class Angouran Zn-Pb deposit, Iran: Implications for mineralization conditions and type[J]. *Ore Geology Reviews*, 109: 184-200.
- ZHU Di-cheng, ZHAO Zhi-dan, NIU Yao-ling, MO Xuan-xue, CHUNG Sun-lin, HOU Zeng-qian, WANG Li-qiang, WU Fu-yuan. 2011. The Lhasa Terrane: Record of a microcontinent and its histories of drift and growth[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1-2): 241-255.