第 34 卷第 1 期　　地 质 与 资 源　　Vol. 34 No. 1
2025 年 2 月　　GEOLOGY AND RESOURCES　　Feb. 2025
文章编号:1671-1947(2025)01-0052-09　　中图分类号:P618.4　　开放科学标志码(OSID):
DOI: 10.13686/j.cnki.dzyzy.2025.01.006　　文献标志码:A

# 黔西北猪拱塘铅锌矿床分散元素富集规律及其地质意义

吴大文[1],王　军[1],何良伦[1,2],蔡京辰[1],杨　天[1],雷林洋[1],刘　雨[2]
1. 贵州省地质矿产勘查开发局 113 地质大队,贵州 六盘水 553000;
2. 贵州大学 资源与环境工程学院,贵州 贵阳 550025

**摘　要:** 猪拱塘铅锌矿床为黔西北最近查明的一超大型铅锌矿床. 利用电子探针、电感耦合离子质谱等方法分析了猪拱塘铅锌矿床矿石矿物中分散元素的含量及赋存状态,结果表明矿石中含 Ge、Tl、Ga、Cd、In、Se 等多种分散元素. 这些分散元素可能以类质同象的形式赋存在硫化物矿物中,表现为 Cd、Ga、Se、In 等主要富集在闪锌矿中,Tl、Ge 主要富集在方铅矿中. 通过分析矿床闪锌矿中 Cd、Zn/Cd、Ga/In 等值,初步认为猪拱塘铅锌矿床的成因类型可能为"热液沉积改造"型铅锌矿床.
**关键词:** 铅锌矿床;分散元素;赋存状态;富集规律;黔西北

# Enrichment regularity of dispersed elements in Zhugongtang lead-zinc deposit in northwestern Guizhou Province: Geological implication

WU Da-wen[1], WANG Jun[1], HE Liang-lun[1,2], CAI Jing-chen[1], YANG Tian[1], LEI Lin-yang[1], LIU Yu[2]
1. *No.*113 *Geological Brigade*, *Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration*, *Liupanshui* 553000, *Guizhou Province*, *China*;
2. *School of Resources and Environmental Engineering*, *Guizhou University*, *Guiyang* 550025, *China*

**Abstract:** The super large Zhugongtang Pb-Zn deposit is recently identified in northwestern Guizhou Province. The content and occurrence of dispersed elements in the ore minerals of the deposit are analyzed by electron probe microanalyzer (EPMA) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results show that the ores contain multiple dispersed elements including Ge, Tl, Ga, Cd, In and Se, which may occur in sulfide minerals in the form of isomorphism. Specifically, the elements of Cd, Ga, Se and In are mainly enriched in sphalerite, while Tl and Ge mainly in galena. By analyzing the Cd content, Zn/Cd and Ga/In values in sphalerite, it is preliminarily considered that Zhugongtang Pb-Zn deposit may be of hydrothermal sedimentary transformation type genetically.
**Key words:** lead-zinc deposit; dispersed element; occurrence state; enrichment regularity; Guizhou Province

## 0　引言

分散元素主要包括锗(Ge)、镉(Cd)、镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、硒(Se)、碲(Te)、铼(Re)元素[1],主要以伴生形式存在于矿床之中[2]. 近年来对分散元素研究

**收稿日期:**2023-08-25;**修回日期:**2023-12-29. **编辑:**李兰英.
**基金项目:**贵州省科技计划项目"黔西北三维深部电性结构与区内热液矿产控制关系研究"(黔科合支撑[2023]一般 172);贵州省科技计划项目"黔西北猪拱塘铅锌矿成矿流体特征及其对铅锌矿成矿作用的约束研究"(黔科合基础-ZK[2022]一般 081);贵州省地矿局科研项目"黔西北猪拱塘超大型铅锌矿成关键控矿因素与深部成矿预测研究"(黔地矿科合[2024]1 号);贵州省地矿局人才培养团队项目"贵州铅锌矿找矿预测与评价科技创新人才团队"(黔地矿科合[2024]TD001).
**作者简介:**吴大文(1986—),男,主要从事矿产勘查工作,通信地址 贵州省六盘水市钟山区德坞地矿汇景苑 6 号楼,E-mail//694823751@qq.com
**通信作者:**王军(1989—),男,主要从事铅锌矿产勘查工作,通信地址 贵州省六盘水市钟山区德坞地矿汇景苑 6 号楼,E-mail//429251389@qq.com
**引用格式:** 吴大文, 王军, 何良伦, 蔡京辰, 杨天, 雷林洋, 刘雨. 黔西北猪拱塘铅锌矿床分散元素富集规律及其地质意义 [J]. 地质与资源, 2025, 34(1): 52-60.
Wu D W, Wang J, He L L, Cai J C, Yang Tian, Lei L Y, Liu Y. Enrichment regularity of dispersed elements in Zhugongtang lead-zinc deposit in northwestern Guizhou Province: Geological implication [J]. Geology and Resources, 2025, 34(1): 52-60.

取得了一定成果,发现一系列富含分散元素的矿床[3]. 川滇黔地区是全国重要铅锌资源战略接续区之一,这些铅锌矿中富集了大量分散元素[4-9],许多铅锌矿床的分散元素价值甚至超过了铅锌矿床本身，从而使川滇黔地区铅锌矿床中的分散元素成为我国重要的战略矿产资源[5].

以往对黔西北地区矿床特征及成矿机制进行了较多的研究，但对区内铅锌矿床中分散元素的富集特征及规律研究较少. 猪拱塘铅锌床是迄今黔西北发现的首个超大型铅锌矿床，以往仅对矿床的基本地质特征进行了研究[9-13],矿床综合研究程度低. 本文采用电子探针、电感耦合等离子质谱(ICP-MS)等方法对猪拱塘矿床铅锌硫化物矿石中分散元素进行分析，揭示该矿床中分散元素的赋存状态及规律，同时对闪锌矿中的 Cd、Ga/In、Zn/Cd、Ge 等值进行分析,研究其地质意义,以期为猪拱塘铅锌矿床综合研究及黔西北铅锌矿找矿提供依据.

## 1　地质背景

猪拱塘铅锌矿床位于扬子地块西南缘小江、弥勒-师宗、紫云-垭都 3 条深大断裂围限的三角地带北东缘,垭都-蟒硐断裂带北西段(图 1). 铅锌矿体主要呈透镜状、似层状或脉状赋存于 F1、F2 和隐伏 F20、F30 断裂及次级断裂破碎带内,产状与含矿构造基本一致,严格受断裂构造控制,倾角 20~60°. 泥盆系、石炭系及二叠系灰岩、白云岩及白云质灰岩是矿区的赋

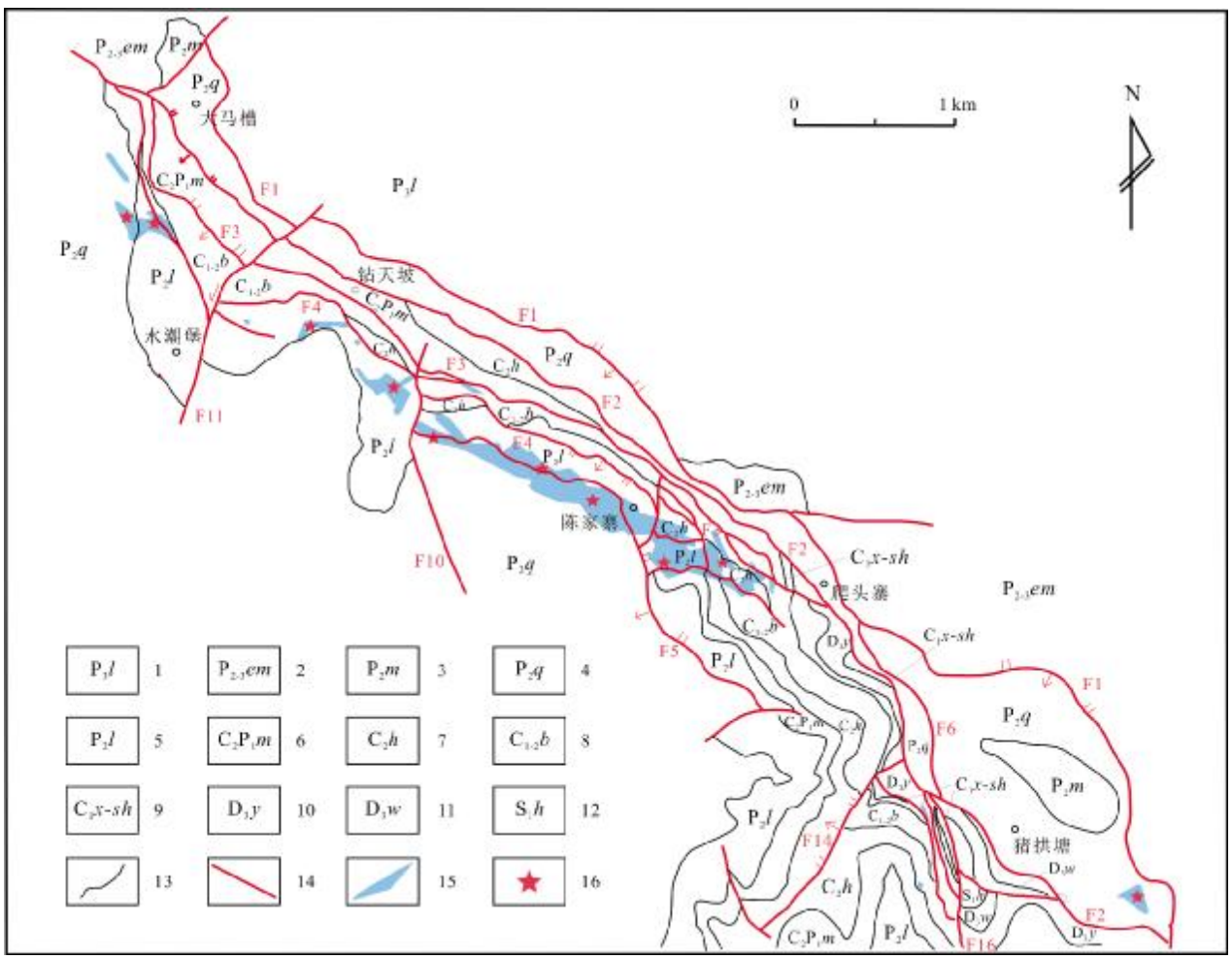


图 1　猪拱塘铅锌矿床地质简图

Fig. 1　Geological sketch map of Zhugongtang Pb-Zn deposit

1—龙潭组(Longtan fm.); 2—峨眉山玄武岩组(basalt of Emeishan fm.); 3—茅口组(Maokou fm.); 4—栖霞组(Qixia fm.); 5—梁山组(Liangshan fm.); 6—马平组(Maping fm.); 7—黄龙组(Huanglong fm.); 8—摆佐组(Baizuo fm.); 9—祥摆-上司组(Xiangbai-Shangsi fm.); 10—尧梭组(Yaosuo fm.); 11—望城坡组(Wangchengpo fm.); 12—韩家店组(Hanjiadian fm.); 13—地层界线(stratigraphic boundary); 14—断层(fault); 15—铅锌矿体平面投影(plane projection of Pb-Zn orebody); 16—样品采集点(sampling site)

矿围岩. 区内矿石主要为铅锌硫化矿石，主要成分为 ZnS、PbS、$FeS_2$，伴生有银、镉、锗、镓等元素. 矿石以自形—半自形晶粒状结构及他形晶粒状结构为主，矿石主要为块状构造、浸染状构造. 矿区探获铅锌金属量达 $327.44\times10^4$ t，矿床 Pb+Zn 平均含量为 9.03%.

## 2 样品采集与测试

本研究共采集 10 件矿区主要矿体中的典型矿石进行分析测试，其中 4 件采自于主矿体Ⅰ-1 中，其余样品分别采集于矿区其他主要矿体之中（图 1）. 样品均为硫化矿石，金属矿物主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿. 矿石为自形、半自形、他形粒状结构，块状、脉状构造（图 2）. 样品采自矿区主要铅锌矿体，代表了全区主要的矿石类型.

本次分析测试均在中国地质科学院矿产综合利用研究所进行，采用 EMPA-1600 型电子探针仪进行观察分析，仪器工作的加速电压为 25 kV，电流为 20 nA，电子束束斑直径小于 1 μm，分析精度 0.1%. 采用 ICP-MS 方法分析 Zn、Ga、Ge、Tl、Cd、In、Re、Se、Pb，测试在 Element 型高分辨等离子质谱仪上进行，仪器分析数据的相对误差优于 10%，绝大多数优于 5%.

图 2 矿石样品构造特征

Fig. 2 Structural characteristics of ore samples

## 3 样品测试结果

### 3.1 电子探针分析结果

单矿物的电子探针分析结果（表 1）显示矿石中的 Te、Re、Se 及 Cd 含量具有开采价值，但是猪拱塘铅锌矿床中仅有 Cd、Se 两种分散元素能达到综合利用要求[10]，测试结果与实际情况不符. 原因可能是电子探针主要用于分析含量大于 0.1%的主量元素，它的仪器检测限是 0.01%~0.05%[14]，检测到高含量的分散元素可能是仪器精度发生峰的重叠干扰；另一种可能是在测试过程中电子束穿插了其他含分散元素较高的矿物，故所测分散元素的含量不能代表实际含量[5].

**表 1 矿床主要金属矿物中分散元素电子探针分析平均含量表**

**Table 1 Average contents of dispersed elements in major metallic minerals by EPMA**

| 样品 | Ga | Te | Ge | Re | Se | Cd | Tl | In |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 方铅矿 | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.60 | 0.08 | 0.02 | - | - |
| 闪锌矿 | - | 0.02 | 0.02 | 0.05 | 0.01 | 0.09 | - | 0.01 |
| 黄铁矿 | - | 0.02 | 0.01 | 0.04 | 0.02 | - | - | - |

含量单位：%.

通过对典型样品矿石的电子探针面扫描分析图（图 3）分析，含量较高的 Ca、Cd、Ge 元素分布图显示其主要赋存在方铅矿中，其他元素含量较低，分布特征不明显，并且在不同物相面扫描中特征不明显. 同时结果显示，矿石中 Ca、Cd、Ge 等面分布均未发现明显高于本底的富集点. 结合矿区以往综合研究及本次薄片系统鉴定成果，认为猪拱塘铅锌矿床中分散元素可能以类质同象的形式存在.

### 3.2 ICP-MS 分析结果

对猪拱塘铅锌矿床原生矿石硫化物中分散元素的含量进行了测定（表 2），结果显示 Cd 元素在矿石中含量为 $3.64\times10^{-6}$~$882\times10^{-6}$，其中在闪锌矿中 $537\times10^{-6}$~$882\times10^{-6}$，平均 $694\times10^{-6}$；在方铅矿中 $3.75\times10^{-6}$~$26.48\times10^{-6}$，平均 $10.59\times10^{-6}$；在黄铁矿中含量均低于 $10\times10^{-6}$. Ga 元素在闪锌矿中含量为 $27\times10^{-6}$~$224\times10^{-6}$，平均 $92.09\times10^{-6}$；在方铅矿及黄铁矿中含量均小于 $5\times10^{-6}$，富集程度较低. Se 元素在矿石中含量普遍较低，在方铅矿及黄铁矿中大多低于检测下限，在闪锌矿中为 $1.82\times10^{-6}$~$2.66\times10^{-6}$，平均 $1.88\times10^{-6}$. In 元素在闪锌矿中含量 $0.89\times10^{-6}$~$10.56\times10^{-6}$，平均 $5.32\times10^{-6}$；在方铅矿

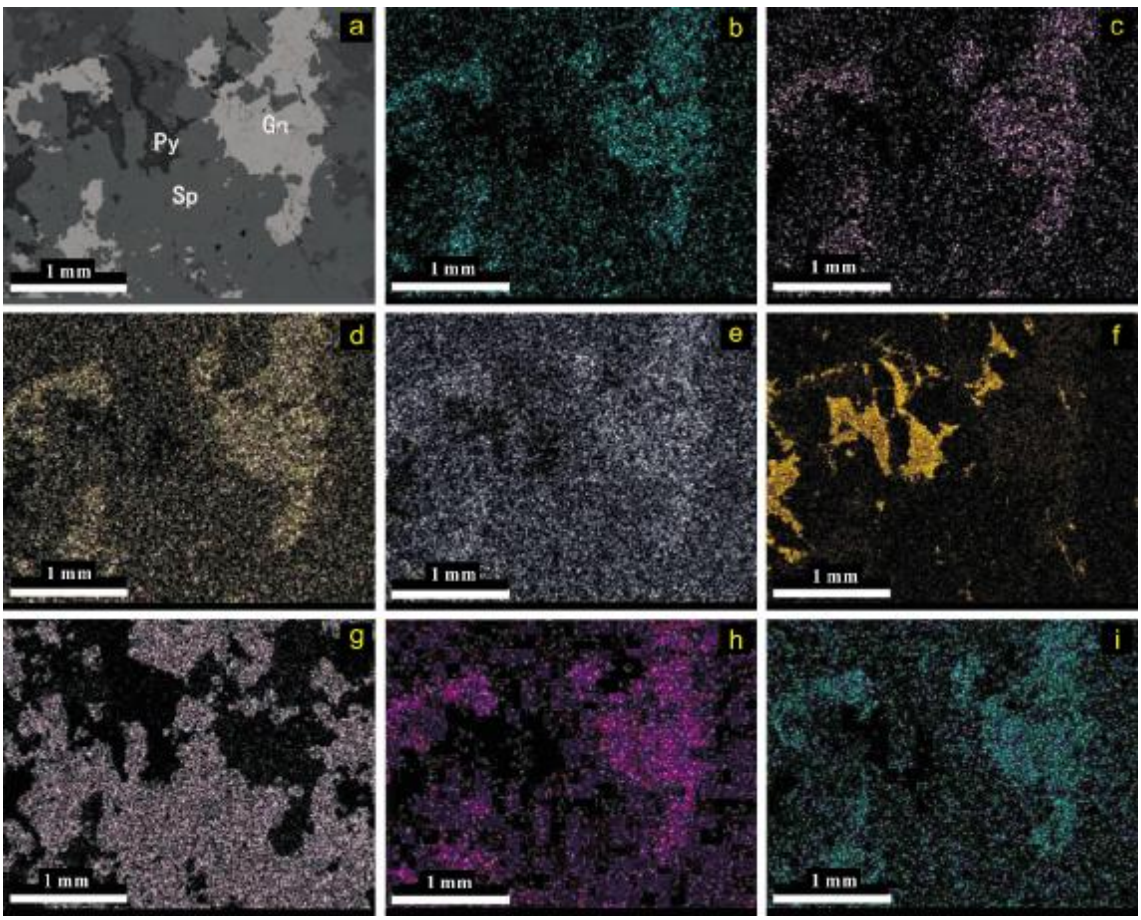


图 3　猪拱塘原生矿石电子探针面分析图

Fig. 3　EPMA surface scanning analysis images of Zhugongtang Pb-Zn ore deposit

a—面扫描区背散射(BSE)照片(backscattered electron image of surface scanning area); b— Ga 面扫描分布图(distribution of Ga); c— Ge 面扫描分布图( distribution of Ge); d— Cd 面扫描分布图(distribution of Cd); e— In 面扫描分布图(distribution of In); f— Te 面扫描分布图(distribution of Te); g— Re 面扫描分布图(distribution of Re); h— Se 面扫描分布图(distribution of Se); i— Tl 面扫描分布图(distribution of Tl); Sp—闪锌矿(sphalerite); Gn—方铅矿(galena); Py—黄铁矿(pyrite)

及黄铁矿中为 $0.156\times10^{-6}$~$0.831\times10^{-6}$,平均 $0.391\times10^{-6}$. Ge 元素在闪锌矿中含量 $0.116\times10^{-6}$~$1.26\times10^{-6}$, 平均 $0.326\times10^{-6}$;在方铅矿中为 $0.562\times10^{-6}$~$2.683\times10^{-6}$,平均 $1.291\times10^{-6}$; 在黄铁矿中为 $1.02\times10^{-6}$~$2.51\times10^{-6}$, 平均 $1.81\times10^{-6}$. Tl 元素在闪锌矿中含量 $0.144\times10^{-6}$~$2.652\times10^{-6}$, 平均 $0.682\times10^{-6}$; 在方铅矿中为 $3.46\times10^{-6}$~$8.82\times10^{-6}$,平均 $6.32\times10^{-6}$;在黄铁矿中为 $0.263\times10^{-6}$~$0.689\times10^{-6}$, 平均 $0.472\times10^{-6}$. Re 元素在矿石中含量 $0.001\times10^{-6}$~$0.008\times10^{-6}$,各矿物之间差异不明显. Te 在矿石中的含量均小于 $0.1\times10^{-6}$,在矿石中未富集.

综合来看, 矿石中的 Cd、Ge、Ga、In、Se、Tl 等分散元素在不同矿物中存在不同程度的富集. Cd、Ga、Se、In 主要富集在闪锌矿中, Tl 主要富集在方铅矿中, Ge 在黄铁矿及方铅矿中较为富集. 但是, 根据分散元素地球化学性质, 黄铁矿中的分散元素可能与 TFe、Zn、Pb、As 等元素有关[3].

为了更有效地对比矿石硫化物中分散元素富集特征, 将本次测试的主要元素的平均含量与地壳克拉克值进行了比较(表 3). 从结果来看, Ga、Cd、In、Se 在闪锌矿中的富集系数远远大于在方铅矿和黄铁矿中的富集系数,并且 Cd 的富集系数最大,达 3 470 倍. Tl 在方铅矿中的富集系数为 14.04,分别是闪锌矿、黄铁矿中富集系数的 9.2 倍、13.4 倍, Tl 元素富集在方铅矿中特征明显. Ge 元素在闪锌矿、方铅矿和黄铁矿中的富集系数分别为 0.22、0.86 和 1.21, 富集系数均不高, 相对富集在方铅矿与黄铁矿中. Re 在闪锌矿、方铅矿

表 2 猪拱塘铅锌矿床原生矿石硫化物分散元素及主成矿元素含量

**Table 2 Contents of sulfide dispersed element and major metallogenic elements in primary ores of Zhugongtang Pb-Zn deposit**

| 序号 | 测试对象 | Zn | Ga | Ge | Tl | Cd | In | Re | Se | Pb | Fe |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 闪锌矿 | 537164 | 84.4 | 0.162 | 0.546 | 825 | 2.64 | 0.006 | 1.82 | 18726 | 107730 |
| 2 | 闪锌矿 | 513742 | 56.5 | 0.284 | 0.524 | 654 | 5.72 | 0.004 | 2.64 | 7206 | 57390 |
| 3 | 闪锌矿 | 563812 | 72.6 | 0.306 | 2.652 | 736 | 4.14 | 0.002 | 1.65 | 6984 | 409690 |
| 4 | 闪锌矿 | 482736 | 224 | 0.116 | 0.634 | 568 | 6.78 | 0.001 | 1.78 | 26585 | 48180 |
| 5 | 闪锌矿 | 478561 | 167 | 0.254 | 0.351 | 692 | 0.89 | 0.007 | 1.32 | 18365 | 65980 |
| 6 | 闪锌矿 | 549863 | 48 | 1.26 | 0.268 | 747 | 7.66 | 0.006 | 1.72 | 8467 | 233120 |
| 7 | 闪锌矿 | 567864 | 70.8 | 0.132 | 0.247 | 669 | 5.43 | 0.008 | 2.61 | 5968 | 155930 |
| 8 | 闪锌矿 | 472545 | 80.6 | 0.37 | 0.163 | 882 | 1.82 | 0.002 | 2.23 | 1924 | 290690 |
| 9 | 闪锌矿 | 438654 | 72.4 | 0.154 | 0.564 | 731 | 10.56 | 0.003 | 1.06 | 3385 | 93260 |
| 10 | 闪锌矿 | 536742 | 86.2 | 0.286 | 0.144 | 618 | 9.46 | 0.007 | 2.66 | 7791 | 100110 |
| 11 | 闪锌矿 | 483654 | 28.7 | 0.495 | 1.78 | 537 | 3.88 | 0.004 | 1.38 | 12648 | / |
| 12 | 闪锌矿 | 526746 | 179 | 0.228 | 0.246 | 642 | 2.54 | 0.006 | 1.84 | 5527 | / |
| 13 | 闪锌矿 | 498653 | 27 | 0.201 | 0.752 | 721 | 7.65 | 0.003 | 1.79 | 8064 | / |
| 14 | 方铅矿 | 4820 | 0.006 | 0.562 | 8.82 | 15.2 | 0.267 | 0.001 | — | 545006 | / |
| 15 | 方铅矿 | 3896 | 0.045 | 1.364 | 7.48 | 13.5 | 0.362 | 0.003 | — | 687324 | / |
| 16 | 方铅矿 | 4465 | 0.204 | 2.18 | 6.59 | 5.94 | 0.486 | 0.001 | — | 723536 | / |
| 17 | 方铅矿 | 5632 | 0.166 | 0.786 | 3.46 | 6.78 | 0.575 | 0.006 | — | 465782 | / |
| 18 | 方铅矿 | 3654 | 0.388 | 0.625 | 7.21 | 8.82 | 0.831 | 0.007 | — | 638924 | / |
| 19 | 方铅矿 | 658 | 1.246 | 2.683 | 3.64 | 4.28 | 0.156 | 0.005 | — | 782103 | / |
| 20 | 方铅矿 | 762 | 0.082 | 0.747 | 5.37 | 3.75 | 0.725 | 0.002 | — | 547816 | / |
| 21 | 方铅矿 | 1265 | 0.363 | 1.381 | 7.98 | 26.48 | 0.468 | 0.006 | — | 663892 | / |
| 22 | 黄铁矿 | 4620 | 0.642 | 1.67 | 0.524 | 7.84 | 0.265 | 0.005 | 0.26 | 629 | / |
| 23 | 黄铁矿 | 5932 | 0.598 | 1.52 | 0.463 | 7.69 | 0.237 | 0.002 | 0.48 | 398 | / |
| 24 | 黄铁矿 | 4760 | 0.732 | 2.36 | 0.519 | 5.86 | 0.374 | 0.007 | 0.51 | 7705 | / |
| 25 | 黄铁矿 | 6694 | 0.264 | 2.51 | 0.263 | 3.64 | 0.179 | 0.004 | — | 546 | / |
| 26 | 黄铁矿 | 8754 | 1.245 | 1.78 | 0.375 | 5.89 | 0.164 | 0.007 | — | 872 | / |
| 27 | 黄铁矿 | 4490 | 0.824 | 1.02 | 0.689 | 9.21 | 0.385 | 0.003 | — | 584 | / |

注:“—”为未检出,“/”为未检. 含量单位:$10^{-6}$(质量分数).

表 3　猪拱塘铅锌矿床原生矿石硫化物分散元素含量及参数

**Table 3　Contents and parameters of sulfide dispersed elements in primary ores of Zhugongtang Pb-Zn deposit**

| 项目 | 测试对象 | 样品数 | Ga | Ge | Tl | Cd | In | Re | Se | Ga/In | Zn/Cd |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 矿石 | 闪锌矿 | 13 | 92.09 | 0.33 | 0.68 | 694.00 | 5.32 | 0.0045 | 1.88 | 17.31 | 737.17 |
| | 方铅矿 | 8 | 0.31 | 1.29 | 6.32 | 10.59 | 0.48 | 0.0039 | — | 0.65 | 292.34 |
| | 黄铁矿 | 6 | 0.72 | 1.81 | 0.47 | 6.69 | 0.27 | 0.0047 | 0.42 | 2.68 | 878.40 |
| 地壳丰度 | | | 15 | 1.5 | 0.45 | 0.2 | 0.1 | 0.0004 | 0.05 | | |
| 富集系数 | 闪锌矿 | | 6.14 | 0.22 | 1.52 | 3470.00 | 53.21 | 11.35 | 37.69 | | |
| | 方铅矿 | | 0.02 | 0.86 | 14.04 | 52.97 | 4.84 | 9.69 | — | | |
| | 黄铁矿 | | 0.05 | 1.21 | 1.05 | 33.44 | 2.67 | 11.67 | 8.33 | | |
| 比值 | 闪锌矿/方铅矿 | | 294.70 | 0.25 | 0.11 | 65.51 | 11.00 | 1.17 | — | | |
| | 闪锌矿/黄铁矿 | | 128.35 | 0.18 | 1.45 | 103.76 | 19.90 | 0.97 | — | | |
| | 方铅矿/黄铁矿 | | 0.44 | 0.71 | 13.38 | 1.58 | 1.81 | 0.83 | 4.52 | | |

注:原始数据来自表 2;地壳丰度引自文献[15]. 元素含量单位为 $10^{-6}$(质量分数).

和黄铁矿中的富集系数分别为 11.35、9.69 和 11.67,富集系数差异不大,加之其含量较低,富集特征不明显.

## 4　讨论

分散元素的载荷矿物具有专属性，其在铅锌矿床中主要以类质同象的形式赋存于硫化物中，一方面这与分散元素具有亲硫等多重地球化学性质有着密切的关系,另一方面是由于分散元素地球化学参数(原子半径、离子半径等)与 Zn、Pb 等元素多具有相似性[1,16-17],通过分析矿区矿石中分散元素的含量特征，发现在闪锌矿、黄铁矿及方铅矿中分散元素富集与赋存存在一定的规律性. 闪锌矿、方铅矿及黄铁矿中分散元素赋存特征阐述如下.

### 4.1　元素富集规律

(1)闪锌矿

主要富含 Cd、Ga、In、Se 等分散元素，其中 Cd 的含量相对最高(表 2),其地壳丰度富集系数达 3470,其余的 Ga、In、Se 富集系数分别为 6.14、53.21、37.69（表 3). 采用 LA-ICP 测试数据为基础,本研究以闪锌矿中多个元素为变量计算它们之间的相关系数，获得闪锌矿中各成矿元素的相关系数矩阵（表 4). 通过分析各成矿元素之间的关系，讨论闪锌矿中分散元素的赋存形式.

Cd 和 Zn 都属于亲硫元素，镉的硫化矿物是硫镉矿(CdS). CdS 和 ZnS 相同,为闪锌矿型四面体配位,并且两者的离子半径相近，因而矿石中的镉大概率会以类质同象方式置换闪锌矿中的锌而存在于闪锌矿中[18]. 但是根据分析结果显示,猪拱塘铅锌矿床闪锌矿中 Zn 与 Cd 不具有明显的相关关系(图 4a),甚至呈现一定的正相关性,说明 Cd 不太可能代替 Zn 进入闪锌矿中. 另外，由于 $Cd^{2+}$与 $Fe^{2+}$具有相类似的化学条件,并且闪锌矿中 Cd 与 Fe 的相关性系数为-0.82(图 4b),具明显的负相关性,说明 Cd 可能以类质同象的形式取代 Fe 进入闪锌矿. 刘铁庚等[19]通过收集 58 个矿床或地区的闪锌矿样品进行分析，结果也验证了该观点. 同时由于 Cd 与 Ga、Tl、In、Se、Pb 等均出现一定的负相关性，说明 Cd 进入闪锌矿中的方式具有多样性,其可能代替 Ga、In 等进入闪锌矿中.

Ga 是硫化物矿床中富集的典型金属元素，Ga 在 6 配位时的离子半径与 Zn 元素接近，并且 Ga 的电子结构与 Zn 类似. 通过相关性系数分析，Ga 与 Zn 呈负相关(图 4c),相关系数为-0.17,表明其可能代替 Zn 进入闪锌矿晶格. 另一方面研究[3]表明，Ga 与 Cd 在富集成矿过程中具有相似的地球化学行为，Ga 可能以 $Ga_2S_3$ 等形式与 ZnS 类质同象. 再者通过分析矿石中分散元素相关性得知，Ga 与 Ge、Tl、In、Cd 等多

表 4 猪拱塘铅锌矿床闪锌矿中元素相关系数矩阵表

**Table 4 Correlation coefficient matrix of elements in sphalerite of Zhugongtang Pb-Zn deposit**

| 元素 | Zn | Ga | Ge | Tl | Cd | In | Re | Se | Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zn | 1 | | | | | | | | |
| Ga | -0.17 | 1 | | | | | | | |
| Ge | 0.23 | -0.35 | 1 | | | | | | |
| Tl | 0.14 | -0.26 | -0.02 | 1 | | | | | |
| Cd | 0.02 | -0.26 | 0.12 | -0.17 | 1 | | | | |
| In | -0.07 | -0.28 | 0.11 | -0.11 | -0.24 | 1 | | | |
| Re | 0.47 | -0.03 | 0.14 | -0.46 | -0.08 | -0.11 | 1 | | |
| Se | 0.51 | -0.12 | -0.10 | -0.37 | -0.01 | 0.06 | 0.29 | 1 | |
| Pb | -0.11 | 0.56 | -0.16 | 0.05 | -0.34 | -0.19 | -0.06 | -0.25 | 1 |

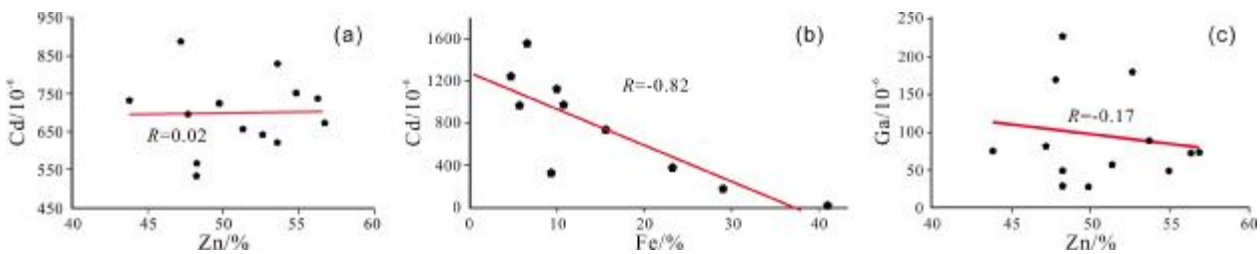


图 4 闪锌矿中 Cd、Ga、Zn、Fe 关系图

Fig. 4 Relationship diagrams of Cd, Ga, Zn and Fe in sphalerite

种元素呈现负相关关系，显示出闪锌矿中 Ga 可能以类质同象形式替代其他元素进入闪锌矿晶格，出现此消彼长现象.

In 的电子构型为 $4d^{18}5s^2sp^1$，容易失去 3 个电子而形成 3 价阳离子，其离子半径与 $Zn^{2+}$ 较为接近. 根据刘英俊等[15]的研究，In 在硫化物中最易进入四面体配位的闪锌矿晶格中. 矿石中 In 与 Zn 呈负相关(表 4)，相关系数为–0.07，虽相关性并非十分明显，但也可初步说明 In 可能代替 Zn 进入闪锌矿晶格. 另外，In 与 Ga、Cd、Pb 的相关性系数分别为–0.28、–0.24、–0.34，负相关性明显，其有可能置换 Ga、Cd、Pb 等元素后进入闪锌矿晶格中.

闪锌矿中 Se 含量较低，与 Zn 呈正相关，相关系数为 0.51，表明其与 Zn 不存在替代关系. Se 与 S 都位于第Ⅵ主族，有相似的电子层结构，地球化学参数相近[15]，能与硫反应生成硫化物，Se 可能替代闪锌矿中的 S. 另外，Se 与 Ga、Cd 均出现负相关性，说明 Se 可能与 Ga、Cd 发生互换反应从而进入闪锌矿.

(2)方铅矿

方铅矿和闪锌矿是共生矿物，方铅矿中含有一定量的 Ge、Tl、Cd. 通过分析各成矿元素之间的关系，讨论方铅矿中分散元素的赋存形式.

Ge 在铅矿中的含量最高达 $2.683\times10^{-6}$，与闪锌矿相比，Ge 在该矿床中更倾向于富集在方铅矿中(表3). 根据表 5 显示，Ge 与 Pb 呈明显的正相关，相关系数为 0.85，说明 Ge 并非直接代替 Pb 进入方铅矿晶格中. Ge 的次外电子层共 18 个电子，为典型的铜型离子，容易失去价电子而形成 $Ge^{4+}$. 在强还原条件下，$Ge^{4+}$容易被还原成 $Ge^{2+}$，$Ge^{2+}$的离子半径（0.073 nm）与 $Zn^{2+}$(0.074 nm)十分接近，所以 $Ge^{2+}$容易以类质同象进入四面体配位的闪锌矿晶格中. 方铅矿中 Ge 与 Zn、Zn 与 Pb 均呈负相关，相关系数分别为–0.43、–0.37，Ge 可能与 Zn 发生类质同象作用后与 Zn 一起进入方铅矿晶格中.

表 5　猪拱塘铅锌矿床方铅矿中元素相关系数矩阵表

**Table 5　Correlation coefficient matrix of elements in galena of Zhugongtang Pb-Zn deposit**

| 元素 | Zn | Ga | Ge | Tl | Cd | In | Re | Pb |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zn | 1 | | | | | | | |
| Ga | -0.55 | 1 | | | | | | |
| Ge | -0.37 | 0.71 | 1 | | | | | |
| Tl | 0.17 | -0.51 | -0.34 | 1 | | | | |
| Cd | -0.04 | -0.22 | -0.19 | 0.69 | 1 | | | |
| In | 0.07 | -0.39 | -0.58 | 0.00 | -0.18 | 1 | | |
| Re | -0.14 | 0.43 | -0.07 | -0.30 | 0.18 | 0.30 | 1 | |
| Pb | -0.43 | 0.64 | 0.85 | 0.06 | 0.02 | -0.42 | 0.00 | 1 |

Tl 主要富集在方铅矿中,高出闪锌矿 1 个数量级. Tl 具亲硫性，在低温热液硫化物成矿的高硫环境中，其地球化学性质与 Pb、Zn、Fe、Sn 等相似. 但是 Tl 与 Zn、Pb 相关性不明显(表 5),其代替 Zn、Pb 进入方铅矿晶格的可能性小. 同时，根据 Tl 与 Ga、Ge 呈负相关,相关系数分别为-0.51、-0.34,由此可以推测 Tl 可能替代 Ga、Ge，进而 Ga、Ge 替代 Zn 进入方铅矿晶格中.

Cd 在方铅矿中也有一定程度的富集,但其富集系数远小于其在闪锌矿中的富集系数,加之 Zn 与 Pb 呈明显负相关,推测可能 Cd 是与 Zn 等元素一起进入方铅矿晶格中.

(3)黄铁矿

黄铁矿中的分散元素与闪锌矿、方铅矿相比仅 Ge的含量相对较高,其他元素的含量普遍偏低. Ge 具亲铁性，其 4 价 $Ge^{4+}$的离子半径（0.053 nm）与 $Fe^{3+}$(0.067 nm)相近，Ge 可以 8 次配位置换赤铁矿和针铁矿中的 $Fe^{3+}$，以 6 次配位置换磁铁矿中的 $Fe^{3+}$而进入这些矿物[5]. 黄铁矿中的分散元素可能与 TFe、Zn、Pb 等元素有关[3].

### 4.2　地质意义

分散元素作为一类特殊的微量元素，特别是在闪锌矿中的 Cd、Ga/In、Zn/Cd、Ge 等的值具有一定的指示意义. 刘英俊等[15]认为闪锌矿中 Cd 的含量随温度的降低而富集. 猪拱塘铅锌矿床闪锌矿中 Cd 的平均含量为 $694\times10^{-6}$，Cd 含量偏低,显示矿床具有一定的中高温特征. 根据以往资料显示，不同成因类型的铅锌矿床具有不同的 Ga/In 值，猪拱塘铅锌矿床闪锌矿中 Ga/In>10，暗示猪拱塘铅锌矿床具有层控型铅锌矿床特征. 矿床闪锌矿中 Zn/Cd>500,暗示成矿温度达到中高温[15]. 另外闪锌矿中 Ge 含量小于 $5\times10^{-6}$ 时被认为有热液作用[20]. 猪拱塘铅锌矿床闪锌矿中 Ge 含量均小于 $1\times10^{-6}$，含量普遍较低，暗示矿床成因与热液有关. 综上，初步推测猪拱塘铅锌矿床的成因可能属于“热液沉积改造”型矿床.

## 5　结论

(1)猪拱塘铅锌矿床中未发现分散元素独立矿物,分散元素可能以类质同象的形式赋存于金属硫化物中.

(2)猪拱塘铅锌矿床中分散元素富集呈现一定的规律性,表现为 Ga、Cd、In、Se 等主要富集在闪锌矿中,Ge、Tl 等主要富集在方铅矿中，黄铁矿中分散元素含量低，Re、Te 元素在闪锌矿、方铅矿及黄铁矿中富集规律不明显.

(3)成对替代可能是分散元素置换方式和富集机制,分散元素可能以代替 Zn、Fe、S 等或者相互发生置换进入铅锌硫化物中.

(4)猪拱塘铅锌矿床闪锌矿中 Cd、Zn/Cd、Ga/In 等值暗示了矿床成矿过程中经历了热液作用，使其在沉积后遭受破坏,铅锌矿床的成因类型可能为“热液沉积改造”型.

## 参考文献(References):

[1]涂光炽，高振敏，胡瑞忠，等. 分散元素地球化学性质及成矿机制[M]. 北京：地质出版社，2004：1-40.
Tu G C, Gao Z M, Hu R Z, et al. Geochemical properties and metallogenic mechanism of dispersed elements[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2004: 1-40. (in Chinese)

[2]顾雪祥，王乾，付绍洪，等. 分散元素超常富集的资源与环境效应：研究现状与发展趋势[J]. 成都理工大学学报(自然科学版)，2004，31(1)：15-21.
Gu X X, Wang Q, Fu S H, et al. Resources and environmental effects of abnormal enrichment of dispersed elements: Research situation and tendency[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2004, 31(1): 15-21.

[3]周家喜，黄智龙，周国富，等. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报，2009，29(4)：471-480.

Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, et al. The occurrence states and regularities of dispersed elements in Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2009, 29(4): 471-480.

[4]司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 等. 云南省富乐铅锌多金属矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征[J]. 矿物岩石, 2006, 26(1): 75-80.
Si R J, Gu X X, Pang X C, et al. Geochemical character of dispersed element in sphalerite from Fule Pb-Zn polymetal deposit, Yunnan Province[J]. Mineralogy and Petrology, 2006, 26(1): 75-80.

[5]宋丹辉, 韩润生, 王峰, 等. 黔西北青山铅锌矿床构造控矿机理及其对深部找矿的启示[J]. 中国地质, 2024, 51(2): 399-425.
Song D H, Han R S, Wang F, et al. 2024. Structural ore-controlling mechanism of the Qingshan lead-zinc deposit in northwestern Guizhou, China and its implications for deep prospecting[J]. Geology in China, 51(2): 399-425.

[6]王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 等. 康滇地轴东缘典型铅锌矿床伴生分散元素镉锗镓赋存状态与富集规律研究[J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 286-294.
Wang Q, An Y L, Gu X X, et al. The research of occurrence state and enrichment law of associated dispersed elements Gd, Ge and Ga of typical lead-zinc deposits in the eastern edge of Kangdian Axis, China[J]. Earth and Environment, 2010, 38(3): 286-294.

[7]陈随海, 程赫明, 文德潇, 等. 贵州筲箕湾铅锌矿床硫化物中 Tl-Cd-Ga 富集机制及地质意义[J]. 矿物学报, 2012, 32(3): 425-431.
Chen S H, Chen H M, Wen D X, et al. Enrichment mechanisms and implications of Tl-Cd-Ga in sulfides of Shaojiwan Pb-Zn deposit, Guizhou Province, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2012, 32(3): 425-431.

[8]张羽旭, 朱传威, 付绍洪, 等. 川滇黔地区铅锌矿床中锗的富集规律研究[J]. 矿物学报, 2012, 32(1): 60-64.
Zhang Y X, Zhu C W, Fu S H, et al. A study on the enrichment regularity of ispersed elements Ge in Pb-Zn deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2012, 32(1): 60-64.

[9]周家喜, 朱祥坤, 黄智龙, 等. 黔西北板板桥铅锌矿床 S-Zn-Pb 同位素地球化学特征[J]. 矿物学报, 2013, 33(S2): 1031.
Zhou J X, Zhu X K, Huang Z L, et al. S-Zn-Pb isotope geochemical characteristics of Banbanqiao lead-zinc deposit in northwest Guizhou Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(S2): 1031. (in Chinese)

[10]何良伦, 吴大文, 赵锋, 等. 贵州赫章猪拱塘超大型铅锌矿床地质特征与找矿模型及找矿方向[J]. 贵州地质, 2019, 36(2): 101-109.
He L L, Wu D W, Zhao F, et al. Geological characteristics, exploration model and prospecting direction of the Zhugongtang ultra-large Pb-Zn deposit in Guizhou Province[J]. Guizhou Geology, 2019, 36(2): 101-109.

[11]吴大文, 何良伦, 蔡京辰, 等. 贵州赫章县猪拱塘铅锌矿床主矿体地质特征及找矿标志[J]. 贵州地质, 2019, 36(4): 299-306.
Wu D W, He L L, Cai J C, et al. Main orebody characteristics and ore-prospecting symbols of Zhugongtang lead-zinc deposit in Hezhang, Guizhou[J]. Guizhou Geology, 2019, 36(4): 299-306.

[12]吴大文, 周丽芳, 何良伦, 等. 贵州猪拱塘铅锌矿床铅锌元素赋存状态研究[J]. 矿产勘查, 2019, 10(12): 2936-2942.
Wu, D W, Zhou L F, He L L, et al. Occurrence of Pb and Zn elements in the Zhugongtang lead-zinc deposit, Guizhou[J]. Mineral Exploration, 2019, 10(12): 2936-2942.

[13]蔡京辰, 吴大文, 王军, 等. 黔西北猪拱塘矿区北西向断裂构造演化与控矿[J]. 矿产勘查, 2021, 12(8): 1743-1749.
Cai J C, Wu D W, Wang J, et al. Structural evolution of NW direction faults in Zhugongtang ore district, northwest Guizhou Province, China[J]. Mineral Exploration, 2021, 12(8): 1743-1749.

[14]李斌之. 微区分析技术电子探针的原理应用与溯源[J]. 计量与测试技术, 2011, 38(3): 26-28.
Li B Z. The principle and application of microbeam electronic probe analysis technique and its traceability[J]. Metrology & Measurement Technique, 2011, 38(3): 26-28.

[15]刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 360-420.
Liu Y J, Chao L M, Li Z L, et al. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 360-420. (in Chinese)

[16]王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 等. 四川大梁子铅锌矿床分散元素镉、锗、镓的富集规律[J]. 沉积与特提斯地质, 2010, 30(1): 78-84.
Wang Q, An Y L, Gu X X, et al. Enrichment of the dispersed elements Cd, Ge and Ga in the Daliangzi lead-zinc deposit, Huidong, Sichuan[J]. Sedimentary Geology and Tethyan Geology, 2010, 30(1): 78-84.

[17]涂光炽, 高振敏. 分散元素成矿机制研究获重大进展[J]. 中国科学院院刊, 2003, 18(5): 358-361.
Tu G C, Gao Z M. Ore-forming mechanism of the dispersed elements[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2003, 18(5): 358-361.

[18]刘铁庚, 张乾, 叶霖, 等. 自然界中 ZnS-CdS 完全类质同象系列的发现和初步研究[J]. 中国地质, 2004, 31(1): 40-45.
Liu T G, Zhang Q, Ye L, et al. Discovery of the complete isomorphous series of ZnS-CdS in nature and its preliminary study[J]. Geology in China, 2004, 31(1): 40-45.

[19]刘铁庚, 叶霖, 沈能平, 等. 闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系[J]. 矿物学报, 2015, 35(1): 51-55.
Liu T G, Ye L, Shen N P, et al. Cd content in sphalerite with different color[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2015, 35(1): 51-55.

[20]司荣军. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005: 115-130.
Si R J. Ore deposit geochemistry of the Fule dispersed element-polymetallic deposit, Yunnan Province[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2005: 115-130.