

# 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\*

石得凤<sup>1</sup>, 陈冬生<sup>2</sup>, 朱云<sup>2</sup>, 李桂贤<sup>2</sup>, 张德贤<sup>3</sup>, 刘洋<sup>1</sup>, 杨仙<sup>1</sup>, 鲁玉龙<sup>1</sup>

(1 湖南科技大学资源环境与安全工程学院, 湖南湘潭 411201; 2 江西省煤田地质局二二三地质队, 江西鹰潭 335000; 3 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室, 湖南长沙 410083)

**摘要** 梅仙丁家山铅锌矿床是闽中新元古代马面山群中多个大中型铅锌多金属矿床的典型代表。本文以丁家山铅锌矿床两类矿石(含磁黄铁矿矿石和含磁铁矿矿石)内的闪锌矿和黄铁矿为研究对象,通过电子探针及LA-ICP-MS微量元素分析技术,揭示二者的微量元素组成和赋存状态,探讨成矿温度及矿床成因方面的重要信息。分析结果显示:闪锌矿内Fe、Mn、Cd、Cu、In、Pb、Bi元素较为富集,两类矿石内的闪锌矿除Fe元素含量相差较大以外(平均值分别为9.3%和1.7%),其他元素含量并无明显差异;电子探针面扫描和LA-ICP-MS剥蚀图像显示元素Mn、Cd、In以类质同象形式存在,而Fe、Cu、Pb、Bi则有类质同象和显微包体2种存在形式。黄铁矿微量元素含量整体较低,元素Co、Ni、Pb、Bi相对富集,Ni、Mn主要以类质同象形式存在,Cu、Co有类质同象替换和显微包体2种形式,Pb、Bi主要以方铅矿包体形式存在。两类矿石中的闪锌矿Zn/Cd比值分别在120~150之间和93~210之间,均指示中温成矿条件。两类闪锌矿内Fe、Cd、Mn元素含量特征与典型矽卡岩型矿床内的闪锌矿相吻合;矿床内硫化物硫同位素组成揭示成矿物质来自于岩浆岩。上述证据共同支持梅仙丁家山铅锌矿床属矽卡岩型矿床。

**关键词** 地球化学;硫化物;LA-ICP-MS微量元素;矿床成因;丁家山铅锌矿;梅仙

中图分类号:P618.42;P618.43

文献标志码:A

## Trace element characteristics of sulfides from Dingjiashan Pb-Zn deposit in Meixian of central Fujian Province and their metallogenic significance

SHI DeFeng<sup>1</sup>, CHEN DongSheng<sup>2</sup>, ZHU Yun<sup>2</sup>, LI GuiXian<sup>2</sup>, ZHANG DeXian<sup>3</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>,  
YANG Xian<sup>1</sup> and LU YuLong<sup>1</sup>

(1 School of Resource Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, Hunan, China; 2 No. 223 Geological Party, Jiangxi Bureau of Coal Field Geology, Yingtan 335000, Jiangxi, China; 3 Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring of Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

### Abstract

The Dingjiashan Pb-Zn deposit in Meixian is a typical representative of many large and medium-sized lead-zinc polymetallic deposits in the Neoproterozoic Mamianshan Group in central Fujian Province. There are two types of ores in the Dingjiashan Pb-Zn deposit, i.e., pyrrhotite-bearing and magnetite-bearing ores. EPMA and LA-ICP-MS were used to reveal the trace element composition and modes of occurrence of sphalerite and pyrite, and then important information concerning the mineralization temperature and the genesis of the deposit was investigated. The analytical results show that sphalerite is relatively enriched in Fe, Mn, Cd, Cu, In, Pb, Bi, and

\* 本文得到江西省煤田地质局2021年科研项目资助

第一作者简介 石得凤,女,1981年生,博士,讲师,矿床地球化学专业。Email:34068027@qq.com

收稿日期 2020-11-10;改回日期 2021-02-17。赵海杰编辑。

there is no significant difference in the content of other trace elements in sphalerite from two types of ore except Fe, whose average values are 9.3% and 1.7% respectively. EPMA elemental mapping and time-resolved laser ablation depth-profiles reveal that Mn, Cd, and In exist in the form of isomorphism in sphalerite, while Fe, Cu, Pb and Bi exist in the form of isomorphism and microscopic inclusion. The content of trace elements in pyrite is generally low, but Co, Ni, Pb, and Bi are relatively concentrated in pyrite. Ni and Mn mainly exist in the form of isomorphism. Cu and Co exist in two forms of isomorphism replacement and microscopic inclusions. Pb and Bi are present in galena inclusions. The Zn/Cd ratios of sphalerite from two types of ores respectively are 120~150 and 93~210 respectively, indicating that the two types of ores were formed at medium temperature. The Fe, Cd, and Mn content characteristics in the two types of sphalerite are consistent with those in typical skarn deposits; the sulfur isotope composition of the sulfide reveals that sulfur in ore-forming material came from the magmatic rock body. The above evidence jointly supports the argument that the Dingjiashan Pb-Zn deposit in Meixian is a skarn deposit.

**Key words:** geochemistry, sulfide, LA-ICP-MS trace elements, deposit genesis, Dingjiashan Pb-Zn deposit, Meixian

武夷山成矿带是中国华东地区三大重要成矿区带之一,呈NNE向横跨福建、江西两省,分为武夷山隆起带(地块)和永梅坳陷带(闽西南-粤东北坳陷带)2个三级构造单元(王辉等,2015;毛建仁等,2010)(图1a),武夷山隆起带又可进一步分为若干隆起和坳陷,各块体在地层组合、构造形态、岩浆建造、物化异常和矿产特征各方面拥有不同特点。毛建仁等(2010)以武夷山成矿带构造演化和岩浆活动为主要依据,将其划分为7个成矿系列。因其独特的区域成矿地质背景和复杂多样的有利成矿条件,武夷山成矿带受到了国内外地质学界及矿业界的广泛关注(陈国栋,2006;毛建仁等,2010;丁建华等,2016)。闽中地区是武夷山成矿带中重要的铜铅锌成矿远景区,其主体位于政和一大埔断裂带以西的前寒武纪变质基底内(图1b)。目前,已在该区内发现80多处铅锌矿床及矿点,其中有近1/3赋存于新元古代马面山群变质基底内,如尤溪梅仙、政和夏山、顺昌山后等大中型铅锌多金属矿田及矿床。这些矿床在产出层位、构造形迹、岩浆活动、围岩蚀变等方面的特征均非常相似,并以尤溪梅仙矿田为典型代表,从而被统称为梅仙式矿床(叶水泉等,1999;丰成友等,2007)。

梅仙矿田内发育有丁家山、经通大队、关兜、岩兜、谢坑等多个大中型铅锌矿床(图2),其中丁家山大型铅锌矿床是梅仙矿田最有代表性的铅锌多金属矿床之一,研究程度也最深。矿物学及岩石学研究表明,该矿床赋矿变质岩内具有矽卡岩所特有的辉

石、钙铁榴石和钙铝榴石(狄永军等,2006;石得凤等,2015),赋矿变质岩的原岩为副变质岩类(张术根等,2012;李秋金等,2016),硫化物硫、铅同位素研究指示具有多种成矿物质来源(丰成友等,2007;张达等,2009;石得凤,2012)。年代学研究显示,丁家山矿区花岗岩侵入时间为(148.9±1Ma)(孙洪涛等,2014),铅锌矿床同成矿期的石英结晶年龄为(146.2±4Ma)(石得凤,2012),二者在误差范围内一致,指示了二者之间密切的成因联系。虽然前期工作取得了重要成果,但是由于成矿作用过程的复杂性和多阶段地质事件的改造,使该矿床的成因类型尚未明确,目前主要有海底喷流沉积-热液叠加改造型(叶水泉等,1999;吴淦国等,2004;丰成友等,2007)、接触交代型(狄永军等,2006;张术根等,2012;虞建平等,2013)2种观点。矿床成因类型的不确定性严重影响了丁家山大型铅锌矿床乃至整个梅仙式矿床的进一步理论研究,也制约了闽中地区同类矿床的勘查找矿工作。因此,明确矿床成因类型是目前梅仙式矿床研究的关键问题。

闪锌矿和黄铁矿是多金属硫化物矿床中的常见矿物,二者的微量元素特征及相关比值可以提供成矿物理化学条件及矿床成因类型等方面的重要信息(严育通等,2012;Chen et al.,2018;Li et al.,2018;傅晓明等,2018;范宏瑞等,2018),因而被广泛应用于多金属硫化物矿床成矿过程的研究。激光剥蚀电感耦合等离子质谱(LA-ICP-MS)分析技术凭借其抗干

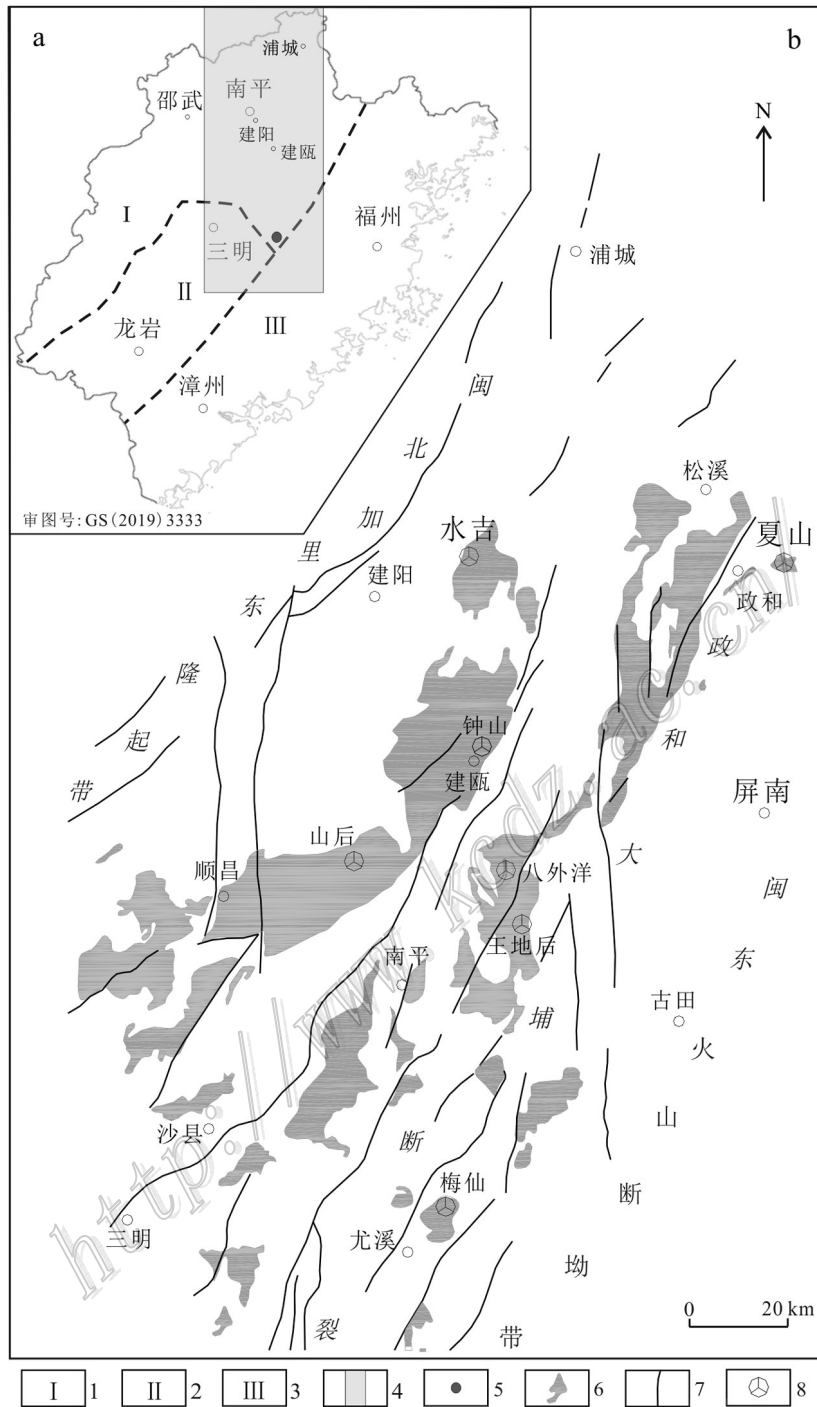


图1 闽中地区位置图(a)和地质构造略图(b)(据张达等,2005;陶建华等,2006;高延光,2007)

1—武夷山隆起带;2—永梅拗陷带;3—闽东火山断陷带;4—闽中地区;5—梅仙矿田;6—马面山群;7—断层;8—大型-大中型铅锌矿床  
Fig. 1 Location map (a) and structural sketch map of (b) central Fujian Province(modified after Zhang et al., 2005; Tao et al., 2006; Gao, 2007)

1—Wuyi Mountain uplift zone; 2—Yongmei depression zone; 3—Volcanic fault depression zone in eastern Fujian; 4—Central Fujian Province; 5—Meixian orefield; 6—Mamianshan Group; 7—Fault; 8—Large-medium-sized Pb-Zn deposit

扰能力强、灵敏度高、检出限低等优势,能够准确分析硫化物中的微量元素组成,使闪锌矿、黄铁矿等矿物

的微量元素地球化学特征在矿床学研究中的重要价值得到了充分发挥(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011;

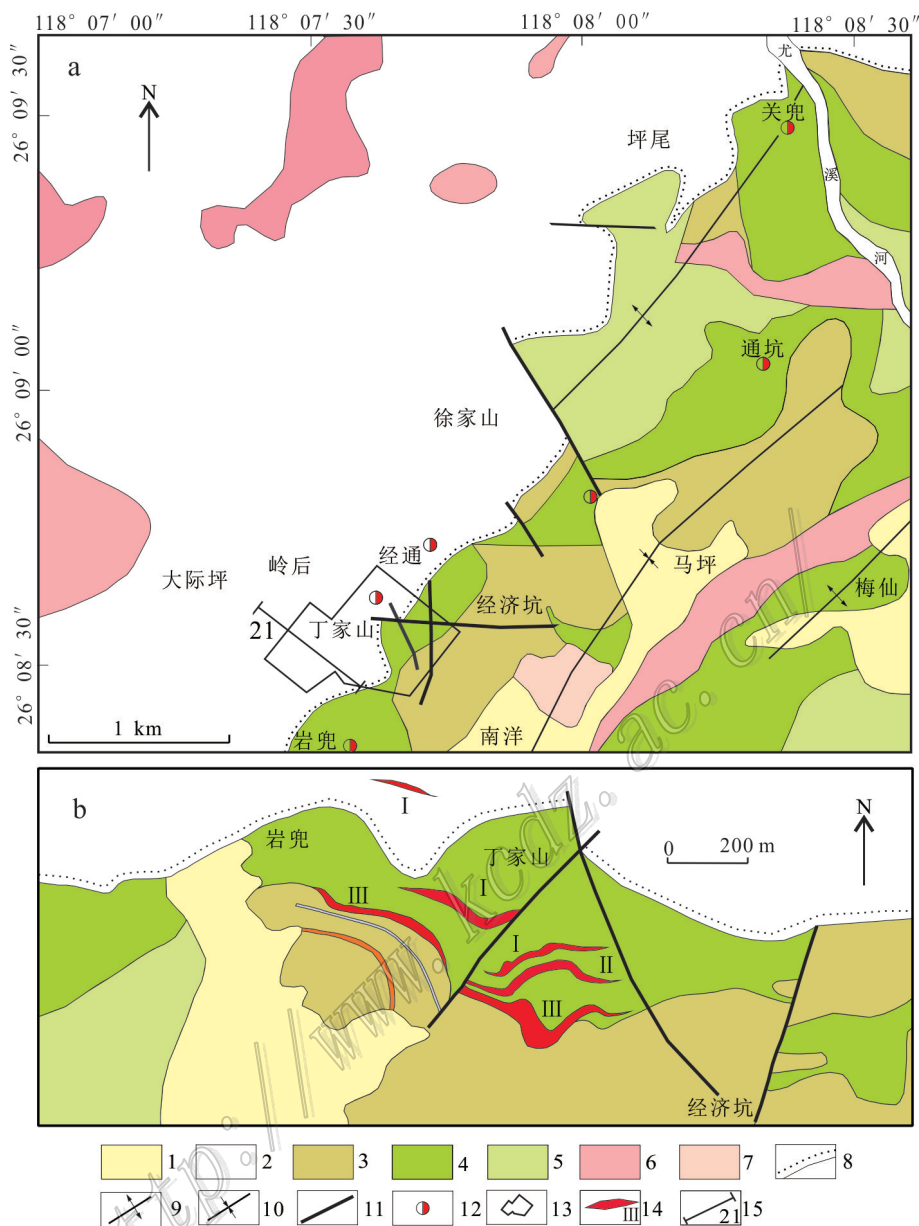


图2 梅仙矿田地质矿产略图(a)和丁家山矿区地质图(b)(据石得凤,2012修改)

1—第四系;2—侏罗系长林组(J<sub>3</sub>c);3—大岭组(Pt<sub>3</sub>d);4—龙北溪组上段(Pt<sub>3</sub><sup>β</sup>);5—龙北溪组中段(Pt<sub>3</sub><sup>β</sup>);6—花岗岩;7—石英斑岩;8—角度不整合界线;9—背斜;10—向斜;11—断层;12—铅锌矿床;13—丁家山铅锌矿区;14—矿体及编号;15—勘探线及其编号

Fig. 2 Sketch map of geology and mineral resources of the Meixian orefield (a) and geological map of the Dingjiashan Pb-Zn deposit (b)(modified after Shi et al., 2012)

1—Quaternary; 2—Jurassic Changlin Formation(J<sub>3</sub>c); 3—Daling Formation(Pt<sub>3</sub>d); 4—Upper Longbeixi Formation(Pt<sub>3</sub><sup>β</sup>); 5—Middle Longbeixi Formation(Pt<sub>3</sub><sup>β</sup>); 6—Granite; 7—Quartz porphyry; 8—Unconformity; 9—Anticline; 10—Syncline; 11—Fault; 12—Pb-Zn deposit; 13—Dingjiashan Pb-Zn ore field; 14—Orebody and its serial number; 15—Exploration line and its serial number

叶霖等,2016;冷成彪等,2017;张辉善等,2018)。

本文在前人研究的基础上,详细描述了梅仙矿田丁家山铅锌多金属矿区的矿床地质、矿石类型和组构特征,在详实的矿物学和矿相学研究基础上,借助LA-ICP-MS分析技术,以闪锌矿和黄铁矿微区微量

元素特征为切入点,查明闪锌矿和黄铁矿的微量元素组成特征及赋存状态,挖掘成矿条件信息,讨论成矿过程和矿床成因类型,以期为丁家山大型铅锌矿床乃至整个闽中地区梅仙式铅锌矿床理论研究及深边部找矿工作提供重要的理论依据。



## 1 地质背景

梅仙矿田位于政和一大浦断裂南端(图1b),区内出露地层包括新元古代马面山群龙北溪组( $Pt_3l$ )及大岭组( $Pt_3d$ )变质岩系、侏罗系梨山组( $J_1l$ )及长林组( $J_3c$ )碎屑岩和火山岩,其中新元古代地层呈天窗形式出露,被侏罗系包围(图2a)。矿田基本构造为一复背斜,轴向 $65^\circ$ ,两端倾伏。背斜核部由龙北溪组构成,两翼由大岭组构成,复背斜内包括岩兜-丁家山、下湖-三港头-根竹园2个次级背斜。矿田内有北东向和北西向2组控岩控矿断裂,多属压扭性断裂,多期次活动特征明显。矿田内侵入岩主要为花岗斑岩和石英斑岩,属燕山期岩浆活动的产物(石得凤,2012;孙洪涛等,2015)。侵入岩主要沿北东方向和北西方向分布,与区内主要构造的走向一致。矿田内有岩兜、丁家山、经通大队、通坑、关兜等铅锌矿床,自北东向南西方向分布在梅仙复背斜次级背斜核部位置。

## 2 矿床地质特征

丁家山铅锌矿床位于梅仙矿田南东部,出露地层主要为新元古代马面山群龙北溪组( $Pt_3l$ )、大岭组( $Pt_3d$ )和上侏罗统长林组( $J_3c$ ),二者呈断层或角度不整合接触(图2a、b)。其中马面山群龙北溪组位于矿区南东方向,岩性包括龙北溪组中段( $Pt_3l^2$ )的云母石英片岩夹薄层大理岩,上段( $Pt_3l^3$ )石榴子石-透辉石-绿帘石系列变质岩夹大理岩团块,大岭组下段( $Pt_3d^1$ )长石云母石英片岩、绢云母片岩,大岭组上段( $Pt_3d^2$ )变质石英砂岩、石英岩、千枚状粉砂岩和千枚岩。上侏罗统长林组( $J_3c$ )岩性包括石英砂岩、泥质粉砂岩、砂砾岩、凝灰质细砂岩、角闪安山岩、安山玄武岩等,底部有一层角砾岩。矿区内断裂构造发育,断裂走向以北东-北北西向为主,多期次活动特征明显。矿区北西方向及南东方向分别有燕山期花岗岩和石英斑岩侵入,矿区内钻孔深部可见花岗斑岩,并有W、Mo矿化,矿区铅锌硫化物矿化主要限制在燕山期酸性侵入岩带夹持地段。

丁家山矿区铅锌矿体主要产出在马面山群龙北溪组上段石榴子石-透辉石-绿帘石系列变质岩内,侏罗系长林组及其与马面山群之间的角度不整合面上也有少量矿体分布(图2b、图3)。马面山群赋矿围

岩内的蚀变包括硅化、绿帘石化、阳起石、绿泥石化、蛇纹石化、碳酸盐化、铅锌矿化和黄铁矿化等;侏罗系长林组内的围岩蚀变则很不均匀,其中在角度不整合界面、断裂破碎带或花岗岩接触带的部位,其蚀变类型、矿物组合与马面山群龙北溪组几乎完全一致。铅锌矿体主要呈层状、似层状、透镜状及脉状产出(图3),矿体延伸长度75~400 m,宽度50~430 m,矿体厚度2.6~22 m。矿石整体具有Zn高Pb低的特征,Zn平均品位5.70%,最高品位达21.39%;Pb平均品位2.04%,最高品位达12.81%,含少量Cu、Ag。矿体走向以北东向-北北西向为主,与区域构造线方向、矿区断裂走向及侵入岩展布方向一致,反映了构造-岩浆侵入-成矿之间的密切联系。

矿石内金属矿物主要有闪锌矿、磁黄铁矿、磁铁矿、黄铁矿、方铅矿、黄铜矿等,钻孔岩芯显示在接近花岗岩体的位置,存在辉钼矿和白钨矿。根据金属矿物组合可将矿石主要分为两类,第一类矿石以磁黄铁矿和闪锌矿为主要矿物,另含部分黄铁矿、黄铜矿和少量磁铁矿,几乎不见方铅矿,下文中统称为含磁黄铁矿矿石;此类矿石多呈条带状和块状(图4a),闪锌矿富含沿解理及粒间线状分布的磁黄铁矿包体和黄铜矿客晶(图4b、c)。第二类矿石以磁铁矿和闪锌矿为主要矿物,另含部分黄铁矿和方铅矿,可见少量磁黄铁矿和黄铜矿,下文中统称为含磁铁矿矿石;此类矿石多呈块状、脉状和网脉状构造(图4d),闪锌矿中只有黄铜矿客晶,含量有多有少(图4e、f),但完全没有磁黄铁矿包体。两类矿石内均可见半自形-他形粒状结构、包含结构、充填结构、交代结构、固溶体分离结构等;两类矿石内均含有黄铁矿,多呈自形-半自形独立晶体存在(图4g、h)。矿区围岩蚀变有绿帘石化、硅化、阳起石化、绿泥石化、蛇纹石化、碳酸盐化等。新元古代马面山群龙北溪组作为主要赋矿地层,局部可见明显的揉皱(图4i)。

笔者曾通过系统的网格状采样和机械台上矿物体积分数测定,对磁铁矿、磁黄铁矿等典型矿物进行富集型异常填图。在进行研究的116件矿石样品中,含磁铁矿矿石为63件,约占矿石总量的54%,磁铁矿在此类矿石内的平均含量约为31%;含磁黄铁矿矿石为30件,约占矿石总量的26%,磁黄铁矿在此类矿石内的平均含量约为39%。虽然两类矿石矿物组成具有显著差异,但是空间分布上并没有明显界线,围岩类型也没有明显差异,均为龙北溪组上段地层内的石榴子石-透辉石-绿帘石系列变质岩。

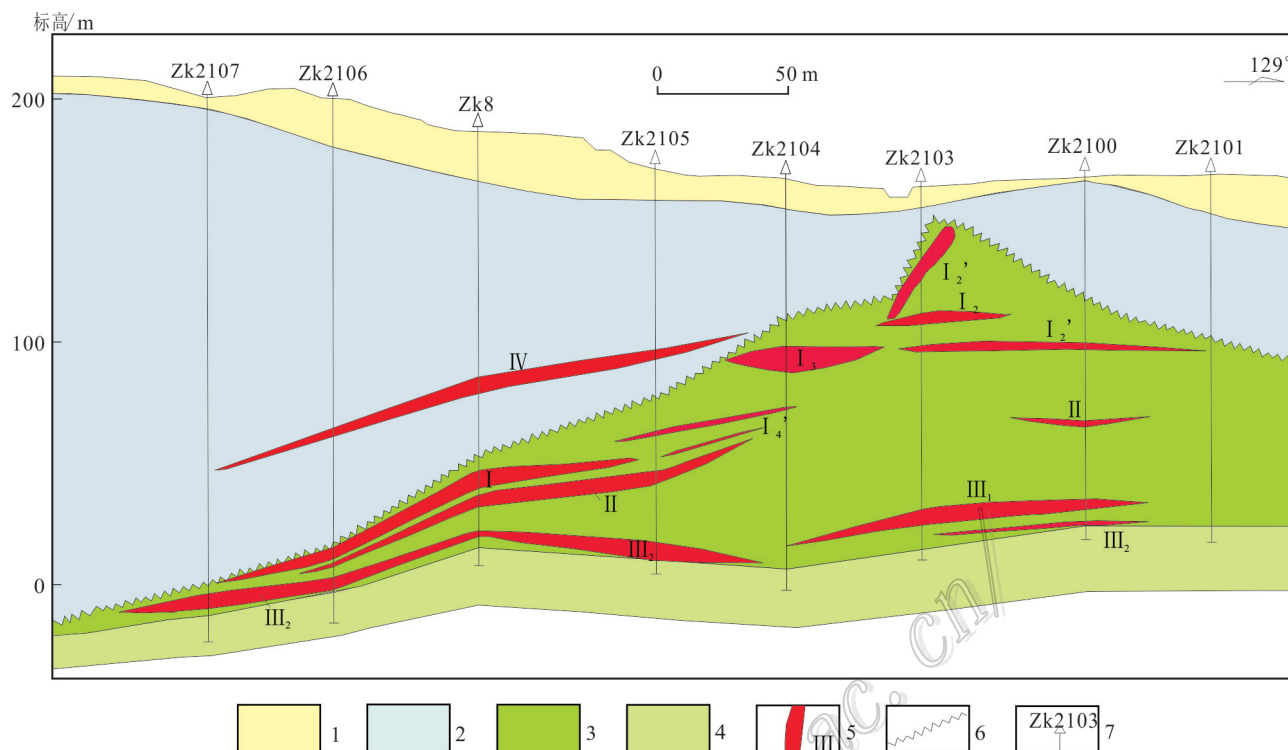


图3 丁家山铅锌矿区21号勘探线剖面图(据华东有色地勘局,2007)

1—第四系;2—侏罗系长林组;3—新元古代马面山群龙北溪组上段;4—新元古代马面山群龙北溪组中段;  
5—矿体及编号;6—角度不整合界线;7—钻孔及编号

Fig. 3 Geological section along No. 21 exploration line of the Dingjiashan Pb-Zn deposit(modified after East China Geological Exploration Bureau, 2007)

1—Quaternary; 2—Jurassic Changlin Formation; 3—Upper Longbeixi Formation of Neoproterozoic Mamiashan Group; 4—Middle Longbeixi Formation of Neoproterozoic Mamiashan Group; 5—Orebody and its number; 6—Unconformity; 7—Drill hole and its serial number

### 3 样品采集及分析测试方法

样品产自丁家山矿区不同中段的采场和坑道内(表1),将矿石样品制作成光片后,在光学显微镜下进行详实的矿相学观察,然后对闪锌矿和黄铁矿进行电子探针成分分析和典型矿物颗粒线、面扫描;在此基础上,选取典型样品和典型矿物颗粒进行LA-ICP-MS微量元素成分分析。电子探针及LA-ICP-MS分析均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进行,其中电子探针型号为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%。测试元素包括S、Zn、Fe、Mn、Cd,校正方法采用ZAF。LA-ICP-MS激光剥蚀系统为Cetac Analyte HE, ICP-MS为Analytik Jena PlasmaQuant MS Ellite。激光

剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进入ICP之前通过一个T型接头混合。每个测试点分析数据包括30 s的空白信号、40 s的样品信号及20 s的吹扫信号。本次测试共完成7件样品113个测点分析,测试元素包括:Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Au、Pb、Tl、Bi。实验过程中激光的波长为193 nm,束斑直径为35 μm,激光脉冲频率为5 Hz,脉冲能量密度为2.5 J/m<sup>2</sup>。实验采用美国地质勘探局标准样品MASS1和GSE-1G为外标来进行校正,闪锌矿和黄铁矿分别采用Zn、Fe含量(EPMA测试数据)作为内标元素进行校正,数据处理(包括对样品和空白信号的选择、仪器灵敏度漂移校正、元素含量计算)采用Glitter4.4.4完成,硫化物微量元素测试精度优于10%,详细分析流程参见Cook等(2009)和Danyushovsky等(2011)。



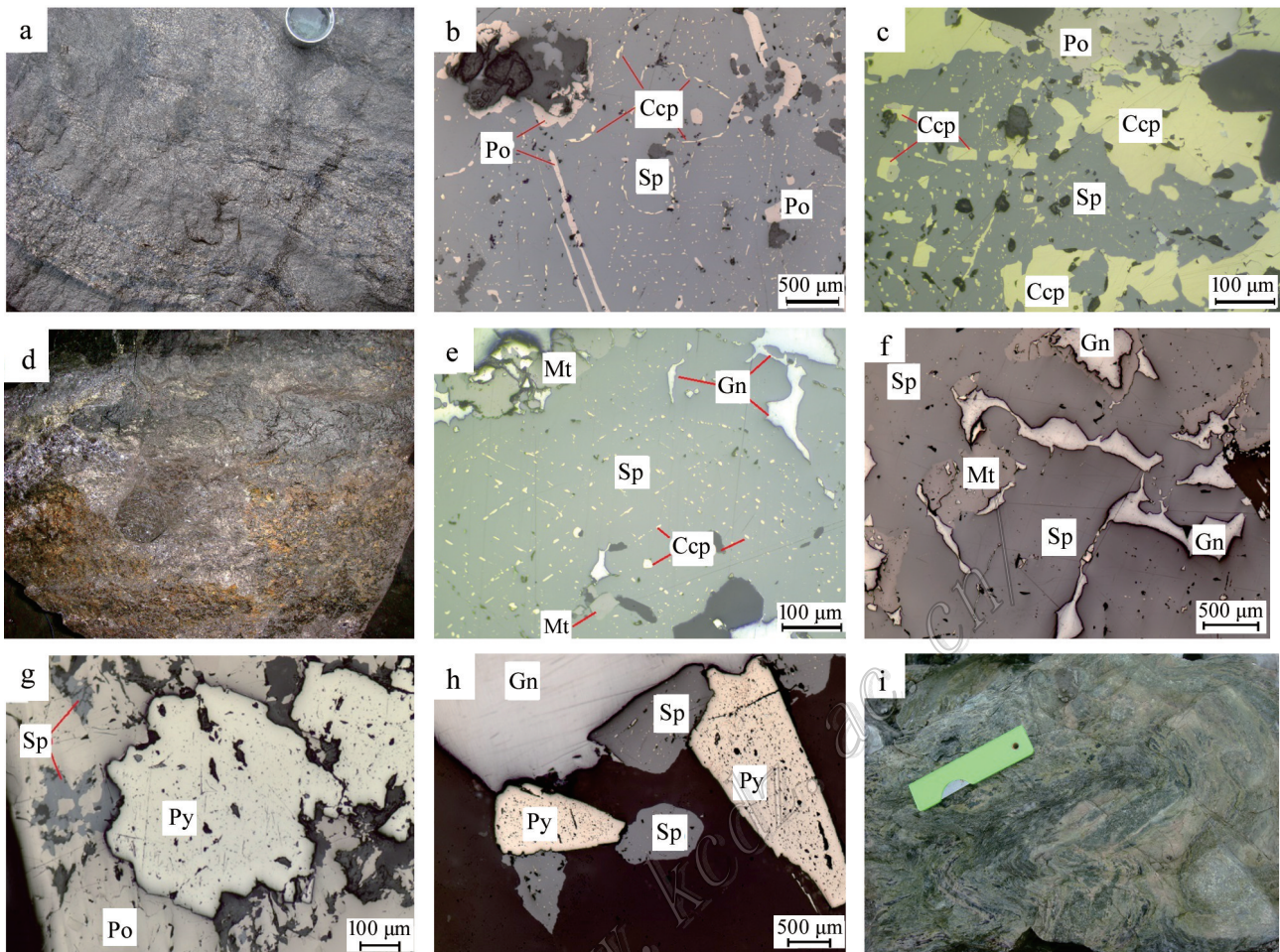


图4 丁家山铅锌矿床矿相图

- a. 条带状含磁黄铁矿矿石; b. 含磁黄铁矿矿石内的闪锌矿富含黄铜矿客晶; c. 含磁黄铁矿矿石内富含黄铜矿客晶的闪锌矿; d. 含磁铁矿矿石;  
e. 含磁铁矿矿石内富含黄铜矿客晶的闪锌矿; f. 含磁铁矿矿石内几乎不含任何客晶的闪锌矿; g. 含磁黄铁矿矿石内的黄铁矿;  
h. 含磁铁矿矿石内的黄铁矿; i. 发生强烈变形的围岩

Mt—磁铁矿; Gn—方铅矿; Sp—闪锌矿; Py—黄铁矿; Po—磁黄铁矿; Ccp—黄铜矿

Fig. 4 Microphotograph of ores from the Dingjiashan Pb-Zn deposit

- a. Banded pyrrhotite-bearing ore; b. Sphalerite in pyrrhotite-bearing ore, rich in chalcopyrite chadacryst; c. Sphalerite rich in chalcopyrite chadacryst in pyrrhotite-bearing ore; d. Magnetite-containing ore; e. Sphalerite rich in chalcopyrite chadacryst in magnetite-bearing ore; f. Sphalerite containing almost no chadacryst in magnetite-containing ore; g. Pyrite in pyrrhotite-containing ore; h. Pyrite in magnetite-containing ore; i. Strongly deformed surrounding rock

Mt—Magnetite, Gn—Galena, Sp—Sphalerite, Py—Pyrite, Po—Pyrrhotite, Ccp—Chalcopyrite

## 4 分析结果

### 4.1 闪锌矿

闪锌矿共有7件样品65个测点的测试数据(表2),微量元素组成具有如下特征:

(1) 同一样品内闪锌矿Fe、Co、Cu、In、Pb、Bi及其他微量元素含量变化小;但是在不同矿石样品之

间,部分元素含量有一定波动。

(2) 闪锌矿内Fe、Mn、Cd、Cu、In元素相对较为富集,含磁黄铁矿和含磁铁矿矿石内的 $w(\text{Fe})$ 平均值分别为9.3%和1.7%,差距较大; $w(\text{Mn})$ 平均值分别为 $3884 \times 10^{-6}$ 和 $4457 \times 10^{-6}$ , $w(\text{Cd})$ 元素平均含量分别为 $5062 \times 10^{-6}$ 和 $4876 \times 10^{-6}$ , $w(\text{In})$ 平均值分别为 $207 \times 10^{-6}$ 和 $301 \times 10^{-6}$ 。两类闪锌矿内Cu元素含量平均值虽然差别不大,但相比而言,含磁黄铁矿矿

表1 样品编号、采样位置及矿石手标本特征

Table 1 Sampling number, sampling location and characteristics of hand specimens

样品编号	采样位置	标本描述	矿石类型	测试矿物
90PD15-8	90中段15号平硐	致密块状闪锌矿-磁黄铁矿-黄铜矿矿石		闪锌矿
70C4-14	70中段4号采场	致密块状磁黄铁矿-闪锌矿-黄铜矿矿石		黄铁矿
50C1-6	50中段1号采场	致密块状磁黄铁矿-闪锌矿矿石	含磁黄铁矿矿石	闪锌矿
30C1-21	30中段1号采场	条带状微细粒磁黄铁矿-闪锌矿矿石		闪锌矿+ 黄铁矿
90CM3-1	90中段3号穿脉	致密块状闪锌矿-磁铁矿-方铅矿矿石		闪锌矿
70C4-1	70中段4号采场	致密块状中细粒闪锌矿-方铅矿-磁铁矿-黄铜矿矿石	含磁铁矿矿石	闪锌矿+ 黄铁矿
30C1-11	30中段1号采场	斑杂状中细粒黄铁矿-闪锌矿-磁铁矿-方铅矿矿石		闪锌矿+ 黄铁矿

表2 丁家山铅锌矿区闪锌矿微量元素组成

Table 2 Trace element composition of sphalerite from the Dingjiashan Pb-Zn deposit

矿石类型	样品编号	计算值	w(B)/%				w(B)/10 <sup>-6</sup>								
			Zn	Fe	Mn	Cu	Cd	In	Co	Ag	Pb	Bi	As	Se	Cr
含 磁 黄 铁 矿 矿 石	90PD15-8 (n=10)	最小值	55	8.5	1592	144	4499	266	462	1.3	0.3	0.5	BD	BD	65
		最大值	57	9.6	3424	*7673	5173	284	534	21	*921	27	32	44	1672
		平均值	57	8.9	2792	2166	4907	274	497	6.9	94	3.9	-	-	812
		标准偏差	1.0	0.6	579	2634	214	5.8	20	7.0	291	8.3	-	-	669
	70C4-14 (n=10)	最小值	55	9.1	3987	81	5199	146	164	1.0	BD	0.03	BD	BD	BD
		最大值	56	10.2	4918	*6248	5505	154	199	6.1	*2423	72	43	BD	398
		平均值	55	9.8	4609	757	5353	148	180	2.3	-	8.9	-	-	-
		标准偏差	0.7	0.5	321	1931	104	2.9	11	1.8	-	22	-	-	-
	30C1-21 (n=6)	最小值	55	9.1	3998	240	4907	133	BD	3.1	4.4	4.4	BD	BD	-
		最大值	58	9.9	5077	1446	5123	141	14	7.8	18	15	48	BD	-
		平均值	55	9.2	4364	571	5022	138	-	6.1	14	11	-	-	-
		标准偏差	0.9	0.6	383	450	75.2	2.9	-	1.6	5.4	3.4	-	-	-
	50C1-6 (n=10)	最小值	55	9.1	1160	115	4710	193	BD	2.3	0.3	0.7	BD	BD	BD
		最大值	57	10.2	7203	*2254	5246	273	7.3	17	115	*286	82	BD	BD
		平均值	56	9.4	3963	672	4950	240	-	7.3	21	32	-	-	-
		标准偏差	0.8	0.5	1874	777	158	29	-	4.8	36	89	-	-	-
90CM3-1 (n=10)	最小值	63	0.7	2496	38	4167	79	42	0.99	BD	BD	BD	BD	31	
	最大值	66	3.1	2903	45	4586	86	47	10	*131	0.6	46	38	463	
	平均值	64	1.7	2760	42	4429	83	44	3.0	-	-	-	-	168	
	标准偏差	1.1	0.7	141	2	113	2.2	1.3	3.0	-	-	-	-	154	
70C4-1 (n=10)	最小值	63	0.7	6129	336	5207	637	BD	3.6	0.3	0.4	BD	BD	BD	
	最大值	66	3.1	8692	1567	5555	748	6.1	20	3.8	3.8	40	75	142	
	平均值	64	1.7	7685	617	5364	677	-	6.1	1.3	1.2	-	-	-	
	标准偏差	1.1	0.7	861	405	112	43	-	4.9	1.1	1.0	-	-	-	
30C1-11 (n=9)	最小值	63	1.6	3958	82	4658	120	137	BD	BD	0.1	BD	BD	324	
	最大值	65	1.9	3150	408	4952	128	178	*528	52	*1689	99	BD	648	
	平均值	64	1.8	2756	389	4829	124	160	-	-	242	-	-	450	
	标准偏差	0.5	0.1	427	128	103	2.5	12	-	-	638	-	-	173	

注: Zn、Fe为电子针数据,其他元素均为LA-ICP-MS数据;带“\*”者为异常高值;“BD”表示低于检测限;“-”表示因数据低于检测限而无法计算平均值和标准偏差。



石闪锌矿内Cu异常高值更多,这与矿相学观察中发现此类矿石内的闪锌矿中黄铜矿“病毒”更加发育相符合。

(3) 闪锌矿内Co、Ag、Pb、Bi元素含量较低,除少数异常高值之外,上述元素在两类矿石内的含量并无明显差异,平均值均在 $n \times 10^{-6}$ 左右。另外,Pb元素和Bi元素异常高值几乎全部同步出现,暗示二者之间的紧密联系。

(4) 两类闪锌矿内V、Cr、Ni、Ge、Mo、Sn、Sb、Te、Au等元素含量非常低,绝大多数均低于检测限,

#### 4.2 黄铁矿

黄铁矿共有5件样品48个测点的测试数据(表3),微量元素组成具有如下特征:

(1) 黄铁矿微量元素含量整体较低,在同一样品内,Co、Cu、Pb、Bi元素出现多个异常高值,Mn、Ni元素含量波动范围均比较狭窄,数值较为稳定;但是在不同矿石之间,上述元素及其他微量元素含量有一定变化。

(2) 黄铁矿内Co、Ni、Pb、Bi元素相对较为富集,

含磁黄铁矿矿石和含磁铁矿矿石内黄铁矿中 $w(\text{Co})$ 平均值分别为 $1186 \times 10^{-6}$ 和 $645 \times 10^{-6}$ ;平均 $w(\text{Ni})$ 分别为 $19 \times 10^{-6}$ 和 $63 \times 10^{-6}$ 。两类黄铁矿Co/Ni值分别为92和12.7,含磁黄铁矿矿石明显高于含磁铁矿矿石;除个别异常高值之外,两类闪锌矿中的 $w(\text{Pb})$ 平均值分别为 $6.1 \times 10^{-6}$ 和 $964 \times 10^{-6}$ , $w(\text{Bi})$ 分别为 $4.1 \times 10^{-6}$ 和 $117 \times 10^{-6}$ ;Pb、Bi在两类元素间显示显著的正相关关系。

(3) 黄铁矿内Mn、Cu元素含量相对较低,在多个测点中的含量低于检测限。其中,含磁黄铁矿矿石闪锌矿的 $w(\text{Mn})$ 在 $4.3 \times 10^{-6} \sim 71 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 $33 \times 10^{-6}$ , $w(\text{Cu})$ 除1个异常高值( $544 \times 10^{-6}$ )之外,均在 $1.4 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ 之间,平均值为 $7.8 \times 10^{-6}$ 。含磁铁矿矿石闪锌矿 $w(\text{Mn})$ 在 $5.6 \times 10^{-6} \sim 5439 \times 10^{-6}$ 之间变化,平均值为 $902 \times 10^{-6}$ ,远高于含磁黄铁矿矿石内的黄铁矿; $w(\text{Cu})$ 在 $8.0 \times 10^{-6} \sim 1035 \times 10^{-6}$ 之间波动,平均值为 $198 \times 10^{-6}$ 。

(4) 黄铁矿内Zn、Ge、Tl、Cd、As、Ag等元素的含量均非常低,绝大多数都低于检测限。

表3 丁家山铅锌矿区黄铁矿微量元素组成

Table 3 Trace element composition of pyrite from the Dingjiashan Pb-Zn deposit

矿石类型	样品编号(样品数)	计算值	$w(\text{B})/\%$		$w(\text{B})/10^{-6}$											
			Fe	Co	Ni	Co/Ni	Pb	Bi	Mn	Cu	Zn	Ge	Tl	Cd	As	Ag
含磁黄铁矿矿石	70C4-1 (n=10)	最小值	45	786	BD	99	0.2	0.29	BD	1.4	BD	BD	BD	BD	BD	BD
		最大值	47	1662	16.7	188	*259	26	57	8.8	BD	4.1	0.03	BD	34	*8.17
		平均值	47	1199	-	-	28	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-
		标准偏差	0.5	282	-	-	81	7.9	-	-	-	-	-	-	-	-
	30C1-11 (n=10)	最小值	45	17	BD	0.02	BD	BD	BD	BD	BD	BD	0.01	1.6	BD	BD
		最大值	47	*4931	846	285	41	10.7	8689	*544	BD	BD	0.02	12	142	0.84
		平均值	46	1172	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		标准偏差	0.5	1995	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含磁铁矿矿石	70C4-14 (n=10)	最小值	46	3.1	48	0.07	126	13.7	7.5	8	BD	BD	0.01	BD	BD	0.17
		最大值	47	*1083	178	8.9	*7615	892	4048	*668	3724	7.6	0.35	37	-	*96.1
		平均值	47	298	122	2.5	1526	245	-	172	-	4.5	0.12	-	-	12.612
		标准偏差	0.4	318	44	2.8	2235	248	-	257	-	1.7	0.12	-	-	29.455
	30C1-21 (n=6)	最小值	45	12.7	4.7	0.33	3.42	2.7	5.6	BD	BD	2.7	BD	BD	BD	0.169
		最大值	47	*5672	53	147	*2515	287	3962	*1035	984	7.6	0.16	15	306	29.58
		平均值	46	784	39	21	1165	80	671	-	-	-	-	-	-	6.257
		标准偏差	0.5	1776	6.5	46	845	94	1272	-	-	-	-	-	-	8.531
50C1-6 (n=10)	最小值	46	537	BD	28	0.14	0.02	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	BD	
	最大值	47	1180	40	100	18	8.4	5438	BD	BD	BD	BD	BD	58	1.3	
	平均值	46	903	-	-	7.7	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	
	标准偏差	0.4	407	-	-	8.8	3.2	-	-	-	-	-	-	-	-	

注: Fe为电子探针数据,其他元素均为LA-ICP-MS数据;带“\*”者为异常高值;“BD”表示低于检测限;“-”表示因数据低于检测限而无法计算平均值和标准偏差。

## 5 讨论

### 5.1 微量元素的赋存形式

黄铁矿、闪锌矿等硫化物内的微量元素的含量及分布(尤其是以类质同象替换形式存在的微量元素)是重要的标型特征,能够反映成矿环境的物理化学条件,指示矿床成因类型(王仁奎,1989)。

#### 5.1.1 闪锌矿

在两类矿石内闪锌矿的LA-ICP-MS时间分辨率剖面图中,Mn、Fe、Cd、In的信号曲线均整体平缓(图5a、b),表明这几类元素在两类矿石内的闪锌矿中具有相同的赋存形式,即主要以类质同象形式存在。在电子探针面扫描图像(图6a~d)中,Cd、Mn元

素分布均匀,而Fe元素可见明显的小范围富集;在与之对应的线扫描图(图7a)中,Fe元素有一个异常凸起,与面扫描图像中的Fe富集区域几乎完全对应,矿相学观察证明其为磁黄铁矿。

两类闪锌矿内Cu元素含量波动较大,异常高值可以达到背景值的几十倍,说明闪锌矿内有富铜矿物包体。以上情况与矿相学观察时在闪锌矿内发现大量黄铜矿“病毒”的事实相吻合,其中含磁黄铁矿矿石内的闪锌矿内黄铜矿“病毒”更为发育。此外,含磁黄铁矿矿石中的闪锌矿内Pb、Bi元素含量不仅高于含磁铁矿矿石内的闪锌矿,而且在时间分辨率剖面图上,两类元素曲线波动很大(图5a),暗示Pb、Bi可能主要以矿物包体(如方铅矿)的形式存在。

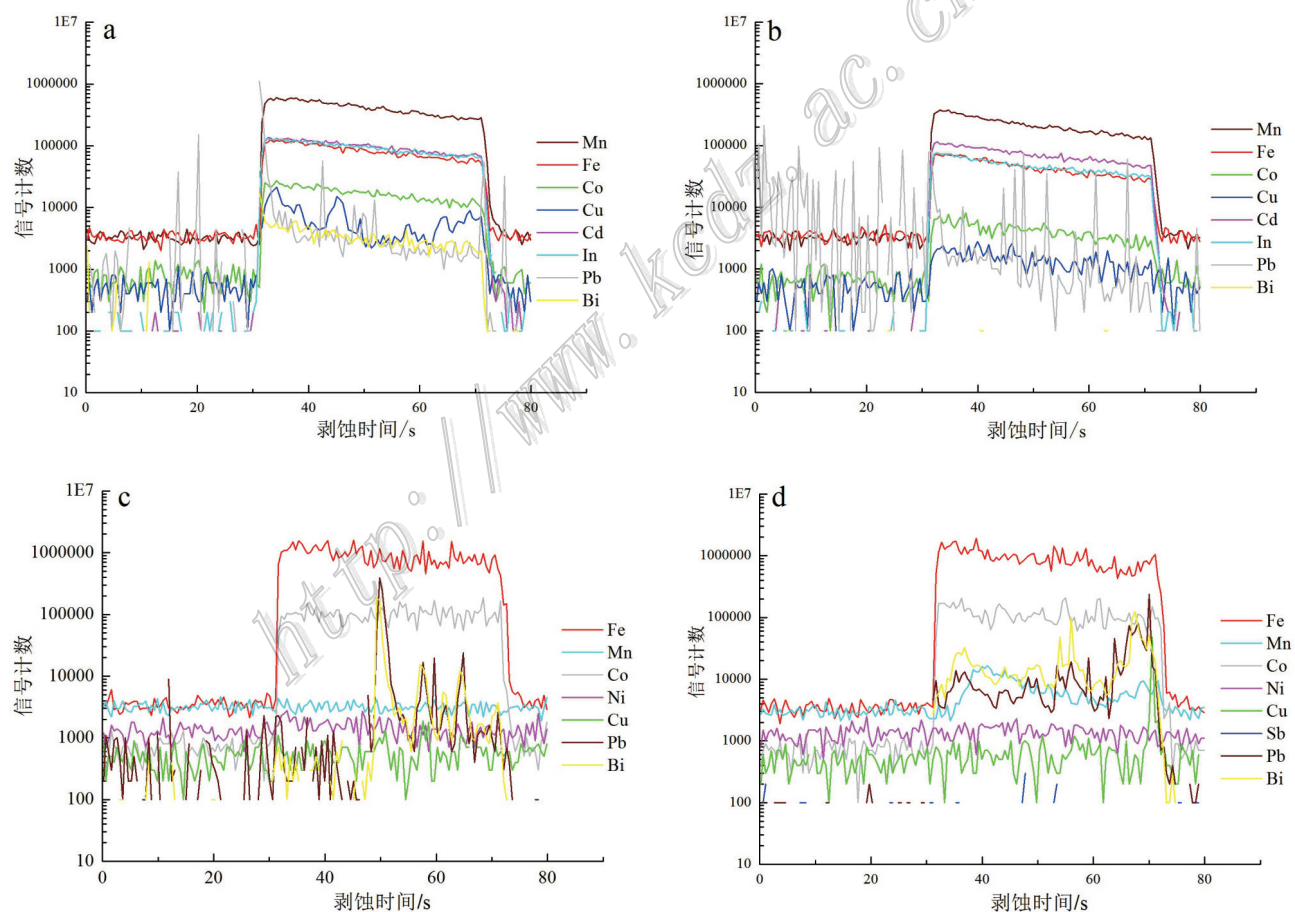


图5 丁家山铅锌矿区闪锌矿与黄铁矿 LA-ICP-MS 剥蚀曲线

a. 含磁黄铁矿矿石内的高Fe闪锌矿(70C4-14号样6号测试点); b. 含磁铁矿矿石内的低Fe闪锌矿(90CM3-1号样6号测试点); c. 含磁黄铁矿矿石内的黄铁矿(70C4-14号样9号测试点); d. 含磁铁矿矿石内的黄铁矿(70C4-1号样2号测试点)

Fig. 5 Time-resolved laser ablation depth-profiles of sphalerite and pyrite from the Dingjiashan Pb-Zn deposit

a. High Fe sphalerite in pyrrhotite-bearing ore (No.6 test point in 70C4-14); b. Low Fe sphalerite in magnetite-bearing ore (No. 6 test point in 90CM3-1); c. Pyrite in pyrrhotite-bearing ore (No. 9 test point in 70C4-14); d. Pyrite in magnetite-bearing ore (No. 2 test point in 70C4-1)

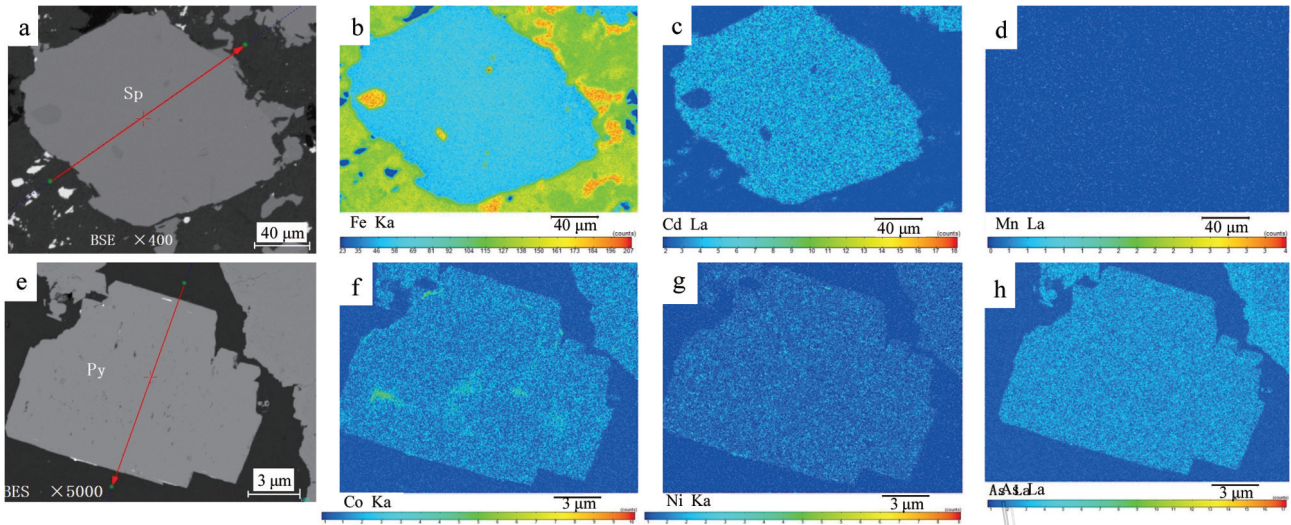


图6 丁家山铅锌矿区闪锌矿与黄铁矿电子探针面扫描图  
 a~d: 含磁黄铁矿矿石内的高Fe闪锌矿(90PD15-8); e~h: 含磁铁矿矿石内的黄铁矿(30C1-11)  
 Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿

Fig. 6 EMPA elemental mapping of sphalerite and pyrite from the Dingjiashan Pb-Zn deposit  
 a~d. High Fe sphalerite in pyrrhotite-bearing ore (90PD15-8); e~h. Pyrite in magnetite-bearing ore (30C1-11)  
 Py—Pyrite; Sp—Sphalerite

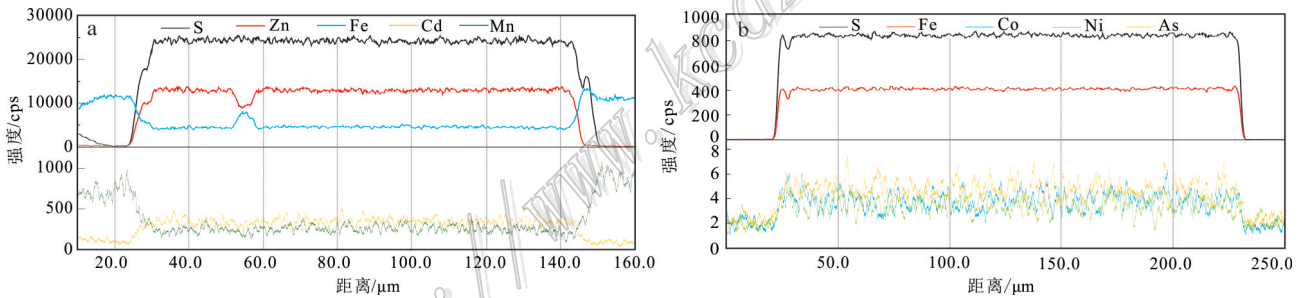


图7 丁家山铅锌矿区闪锌矿(a)与黄铁矿(b)电子探针线扫描图

a. 闪锌矿; b. 黄铁矿; 矿物颗粒及扫描方向见图6a、c背散射图像中红色箭头所示

Fig. 7 EMPA line scanning image of sphalerite (a) and pyrite (b) from the Dingjiashan Pb-Zn deposit

a. Sphalerite; b. Pyrite. The mineral particles and scanning direction are shown by the red arrows in the backscattered images in Fig. 6 a and c

5.1.2 黄铁矿

丁家山矿区两类矿石内黄铁矿的Ni、Mn元素含量均比较稳定,在时间分辨率图上的分配形式也与Fe元素保持一致(图5c、d),表明Ni、Mn元素均以类质同象替换形式存在。Co、Cu两类元素虽然在时间分辨率图、电子探针线扫描及面扫描图上分布比较均匀,但是在部分样品内出现了多个异常高值,说明二者具有类质同象和矿物包体两种存在形式。Pb、Bi元素在两类黄铁矿内均呈明显的大幅度同步波动趋势,说明除了以类质同象形式存在以外,还有部分Pb、Bi元素以包体形式存在;Pb元素含量明显高于

Bi元素,说明包体矿物可能为方铅矿,在方铅矿包体内,Bi元素以类质同象形式替换部分Pb元素。

综上所述,丁家山矿区闪锌矿内相对较富集的Mn、Cd、In等元素均以类质同象替换形式存在,而Fe、Cu、Pb、Bi三类元素则有类质同象替换和微细粒矿物包体两类存在形式。黄铁矿内的Ni、Mn以类质同象替代形式存在,Cu、Co、Pb有类质同象替换和矿物包体两种存在形式。

5.2 成矿温度

黄铁矿的Co/Ni值具有重要的成矿温度指示意义(盛继福等,1999),但丁家山矿区黄铁矿48个测



点中, 13 个测点的 Ni 元素含量低于检测限; 而 Co 元素又有多个异常高值, 暗示部分 Co 是以矿物包体形式存在的。基于上述原因, 本文认为丁家山矿区黄铁矿 Co/Ni 值不宜作为成矿温度的判断依据。

对闪锌矿而言, 高温条件有利于  $Fe^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $In^{3+}$  等与  $Zn^{2+}$  离子半径较接近的元素在闪锌矿内富集, 而  $Cd^{2+}$ 、 $Cu^{+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $Ge^{4+}$  等与  $Zn^{2+}$  离子半径相差较远的元素, 则只能在温度降低、流体富含这些元素的情况下在闪锌矿内富集, 并通过成对替代的方式进入闪锌矿, 如  $Cu^{+} + In^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ 、 $2Cu^{+} + Ge^{4+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}$  等 (Shannon, 1976; 韩照信, 1994; 周家喜等, 2009; Frenzel, 2016), 因此, Zn/Cd 比值可以作为成矿温度的指标, 其中 Zn/Cd 值 > 500 指示高温, Zn/Cd 值在 250 左右指示中温, Zn/Cd 值 < 100 指示低温 (袁波等, 2014)。丁家山矿区两类矿石内闪锌矿的 Zn/Cd 值分别集中在 120~150 之间和 93~210 之间 (石得风, 2019), 这两个温度范围非常接近, 几乎全部指示中温成矿条件。笔者在以往研究中, 根据闪锌矿和方铅矿矿物对地质温度计计算出含磁铁矿型矿石成矿温度在 236.2~460.8°C 之间; 通过六方磁黄铁矿成因矿物学特征研究得出含磁黄铁矿矿石结晶温度在 322~304°C 之间 (石得风, 2012)。以上证据共同表明丁家山铅锌矿床形成于中温条件。

### 5.3 矿床成因指示

关于丁家山铅锌矿区的成因类型, 一直存在较大争议。目前主要有接触交代型矿床 (闽西地质队, 1977; 狄永军等, 2006; 张术根等, 2011; 2012) 和块状

硫化物矿床 (徐克勤等, 1996; 吴淦国等, 2004; 张生辉等, 2005; 丰成友等, 2007) 两种观点。已有研究表明, 块状硫化物矿床 (包括 VMS 型和 SEDEX 型) 内的闪锌矿贫 Cd、Ge、Ga, 富 Fe、Sn、In 和 Ga, 如广东大宝山 (SEDEX 型) 和云南澜沧老厂 (VMS 型); MVT 型铅锌矿床内的闪锌矿富集 As、Tl、Cd 和 Ge 等元素, 且变化范围较大 (如贵州牛角塘、云南会泽铅锌矿床); 岩浆热液型矿床富集 Fe、Co、Mn、In、Sn, 贫 Cd、Ga、Ge (如云南白牛厂铅锌银多金属矿床), 远端矽卡岩型矿床则富集 Fe、Mn 和 Co, 贫 In 和 Sn (如云南核桃坪和芦子园铅锌矿床) (Ye et al., 2011)。

丁家山矿区含磁黄铁矿和含磁铁矿两类矿石内的闪锌矿相对富集 Fe、Mn、Cd、Cu、In, 贫 Ge、As、Ag、Te、Tl 等元素, 这种富集特征明显不同于 MVT 型矿床。丁家山矿区两类矿石内的闪锌矿  $w(Mn)$  平均值为分别为  $3884 \times 10^{-6}$  和  $4457 \times 10^{-6}$ , 与矽卡岩型矿床 (如云南核桃坪铅锌矿  $w(Mn)$  介于  $601 \times 10^{-6}$ ~ $5766 \times 10^{-6}$  之间) 和块状硫化物矿床 (SEDEX 型如白牛厂  $w(Mn) = 2439 \times 10^{-6}$ ~ $6537 \times 10^{-6}$ ; VMS 型如云南老厂  $w(Mn) = 2626 \times 10^{-6}$ ~ $4111 \times 10^{-6}$ ) 均比较接近; 两类闪锌矿的  $w(Cd)$  平均值分别为  $5062 \times 10^{-6}$  和  $4876 \times 10^{-6}$ , 与矽卡岩型矿床 (如云南核桃坪  $w(Cd) = 3991 \times 10^{-6}$ ~ $6995 \times 10^{-6}$ ) 接近, 而明显低于块状硫化物矿床 (SEDEX 型如白牛厂  $w(Cd) = 5256 \times 10^{-6}$ ~ $8564 \times 10^{-6}$ , VMS 型如云南老厂  $w(Cd) = 8306 \times 10^{-6}$ ~ $9600 \times 10^{-6}$ ) (Ye et al., 2011)。此外, 丁家山矿区两类矿石中闪锌矿的  $w(Fe)$  分别为 1.7% 和 9.3%, 明显低于块状硫

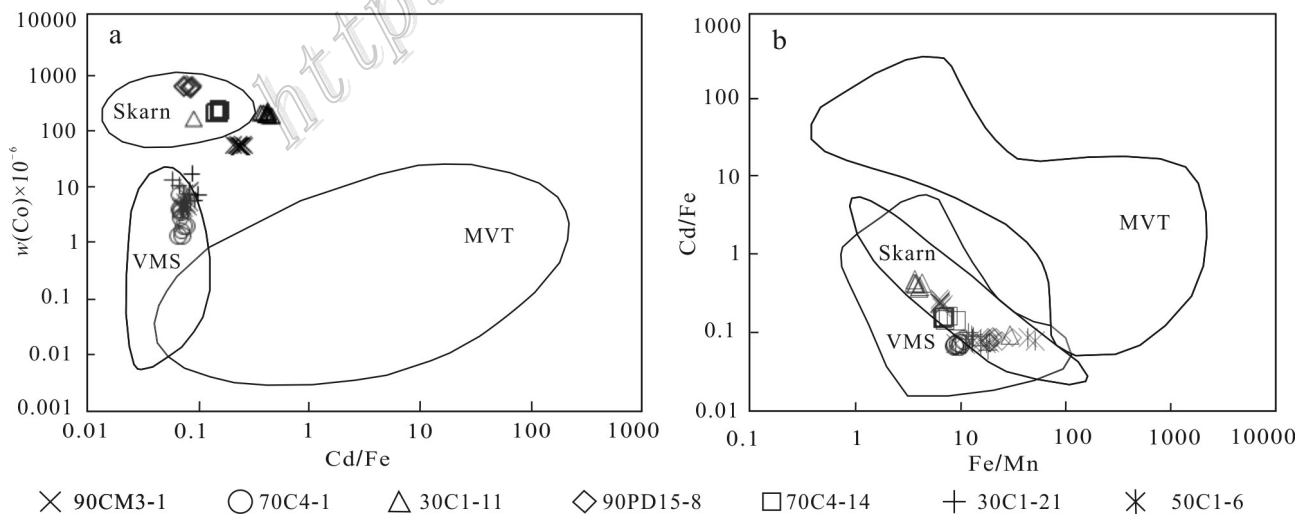


图 8 闪锌矿 Cd/Fe-Co、Fe/Mn-Cd/Fe 成因图解 (底图来自 Ye et al., 2011)

Fig. 8 Sphalerite Cd/Fe-Co and Fe/Mn-Cd/Fe deposit genesis diagram (base map from Ye et al., 2011)



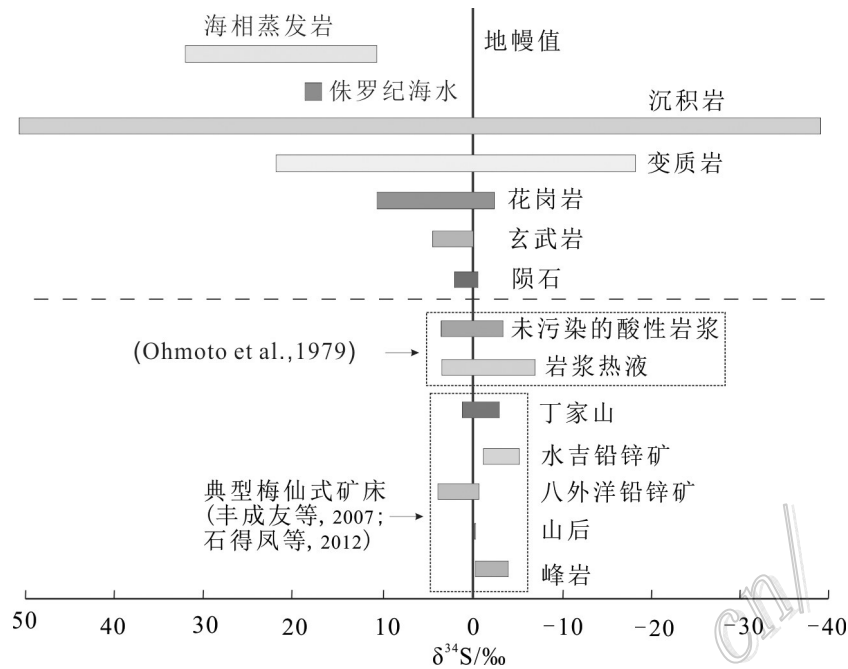


图9 丁家山等梅仙式矿床硫化物硫同位素组成(虚线以上底图据Hoefs, 2002)

Fig. 9 Sulfur isotopic composition of sulfide from the Dingjiashan and other Meixian-type deposits (base map above the dotted line is from Hoefs, 2002)

化物矿床闪锌矿的 $w(\text{Fe})$ 值(SEDEX型如白牛厂11.9%~17.1%; VMS如老厂12.2%~15.4%),而与典型矽卡岩矿床闪锌矿Fe元素含量范围非常吻合(如核桃坪2.0%~11.5%之间)。

矿区内含磁黄铁矿矿石和含磁铁矿矿石除闪锌矿Fe元素含量差距较大以外,空间分布并无明显界线,且围岩类型、其他微量元素特征及成矿温度无显著差别,在闪锌矿Cd/Fe-Co和Fe/Mn-Cd/Fe成因图解上未出现分区现象(图8a, b),以上证据说明两类矿石应该是在同一次成矿作用下形成的;造成两类矿石矿物组合及Fe元素含量差异的原因,需要进一步深入研究。

闽中地区新元古代马面山群作为区内众多铅锌多金属矿床的赋矿地层,其内Pb、Zn、Cu、Ag等元素丰度值普遍很高,即使丰度值稍低一些的大岭组内,也有铅锌矿点分布(高延光, 2007)。其中丁家山矿区新元古代地层内的Pb元素丰度分别为克拉克值和区域背景值的100倍和47倍(华东地质勘探局807队, 1993)。由此可见,新元古代马面山群不仅仅是丁家山及整个梅仙式矿床的主要赋矿地层,还可能是铅锌的重要来源。丁家山铅锌矿床赋矿围岩为新元古代马面山群龙北溪组上段的石榴子石-绿帘石-

透辉石系列变质岩,狄永军等(2006)证实这套岩石内的辉石具有远端矽卡岩辉石特征,张术根等(2012)通过系统的变质原岩恢复,查明这套变质岩的原岩为钙质泥岩、钙质泥质粉砂岩、钙质粉砂质泥岩、泥灰岩等富钙质岩类;孙洪涛等(2014)通过LA-IPC-MS锆石U-Pb年代学研究得到丁家山矿区花岗斑岩侵入时间为(148.9±1.4)Ma,笔者通过石英流体包裹体Rb-Sr年代学研究,得到同成矿期石英结晶年龄为(146.15±3.95)Ma(石得凤, 2012),二者在误差范围内一致,明确指示了燕山期中酸性侵入岩与铅锌矿体之间密切的成因联系。由此可以肯定丁家山马面山群龙北溪组内的石榴子石-绿帘石-透辉石系列变质岩是上述富钙质沉积岩类与燕山期中酸性侵入岩之间发生接触交代作用形成的矽卡岩(张术根等, 2012)。

结合梅仙地区地质特征和矿化特征可以推测,闽中地区新元古代地层在加里东期因大规模区域变质作用引发剧烈褶皱变形,梅仙复背斜可能就形成于这次褶皱变形作用。印支末期,新元古代区域变质岩中的韧性剪切带叠加了浅层次的脆性变形,断层活动发育。燕山早中期,随着东南沿海大面积火山喷发,梅仙地区中酸性侵入岩广泛发育,在丁家山

矿区东西两侧侵入形成花岗斑岩岩株及石英斑岩岩脉。中酸性侵入岩与龙北溪组上段富钙质变质岩发生接触交代变质作用,并萃取了地层中的部分成矿物质后形成矽卡岩型铅锌多金属矿床。

## 6 结 论

(1) 丁家山矿区闪锌矿内Fe、Mn、Cd、Cu、In元素相对较为富集,Co、Ag、Pb、Bi元素含量较低,其中Mn、Cd、In等元素均以类质同象替换形式存在,而Fe、Cu、Pb、Bi三类元素则有类质同象替换和矿物包体两种存在形式。黄铁矿微量元素含量整体较低,Co、Ni、Pb、Bi元素相对较为富集,Ni、Mn主要以类质同象替换形式存在,Cu、Co、Pb、Bi有类质同象替换和矿物包体两种形式。

(2) 丁家山铅锌矿床含磁黄铁矿矿石和含磁铁矿矿石内闪锌矿的Zn/Cd值分别集中在120~150之间和93~210之间,2个温度范围非常接近,均揭示中温成矿环境。

(3) 闪锌矿微量元素组成和含量特征与典型矽卡岩型矿床相似,硫化物硫同位素组成揭示成矿物质内的硫来自于岩浆,各项证据均表明丁家山铅锌矿床属典型的矽卡岩型矿床。

## References

Chen G D. 2006. Thinking and suggestion for mineral resources perambulation in main metallogenic belt in East China[J]. Resources Survey and Environment, 27(4): 251-254(in Chinese with English abstract).

Chen F C, Deng J, Wang Q F, Li G J, Shu Q H, Yang C H, Liu J Y and Xu R. 2018. The source and evolution of ore fluids in the Heiniuwa gold deposit, Baoshan block, Sanjiang region: Constraints from sulfide trace element, fluid inclusion and stable isotope studies[J]. Ore Geology Reviews, 95:725-745.

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.

Di Y J, Wu G G, Zhang D, Yu X Q, Lin D Y, Shi J J, Zang W S, Zhang

X X and Wang Q F. 2006. Composition characteristics of pyroxenes from Pb-Zn deposits in central Fujian Province and their genetic significance[J]. Mineral Deposits, 25(2): 14-25(in Chinese with English abstract).

Ding J H, Fan J F, Yin J N and Liu Y L. 2016. Geological characteristics and mineral resource potential of the Wuyishan Cu-Pb-Zn polymetallic metallogenic belt[J]. Acta Geologica Sinica, 90(7): 1573-1550(in Chinese with English abstract).

East China Geological Exploration Bureau 807 Team. 1993. Geological survey report of Meixian Pb-Zn deposit in Youxi County, Fujian Province[R]. Internal report(in Chinese).

Elswick E R, Morton J B, Wamer M C, Sins D B and Morton J. 2000. Sulfur and strontium isotopic composition of massive barites at Red Dog, Alaska[A]. In: 2000 Annual Meeting Geological Society of America[C]. Abstracts with Programs-Geological Society of America. 32(7): 281.

Fan H R, Li X H, Zuo Y B, Chen L, Liu S, Hu F F and Feng K. 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): 3479-3496(in Chinese with English abstract).

Feng C Y, Feng Y D, Zhang D Q, She H Q, Li D X, Li J W and Dong Y J. 2007. Sulfur and lead isotope tracing for sources of ore-forming material and ore-forming age of the Meixian-style Pb-Zn(-Ag) deposits in the Central Fujian rift, southeast China[J]. Acta Geologica Sinica, 81(7): 906-916(in Chinese with English abstract).

Frenzel M, Hirsch T and 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.

Fu X M, Zhang D X, Dai T G and Gao J F. 2018. Trace element record of pyrite from diverse deposits—Examples from the Dabaoshan polymetallic deposit of northern Guangdong, South China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 42(3): 505-519(in Chinese with English abstract).

Gao Y G. 2007. Metallogenic regularities and assessment of lead, zinc and copper polymetal mineral resources in the central Fujian Province (thesis for Ph.D)[D]. Supervisor: Wu G G. Beijing: China University of Geosciences. 1-159(in Chinese with English abstract).

Han Z X. 1994. The typomorphic characteristic of the sphalerite in the Qinling Devonian system lead-zinc metallogenic belt[J]. Journal of Xi'an College of Geology, 16(1): 12-17(in Chinese with English abstract).

Hoefs J. 2002. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Maritime Press.1-260(in Chinese).

Leng C B and Qi Y Q. 2017. Genesis of the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn orefield in Jiangxi: Constraint from in-suit LA-ICPMS analyses of minor and trace elements in sphalerite and galena[J]. Acta Geo-

- logica Sinica, 91(10): 2256-2272(in Chinese with English abstract).
- Li Q J, Li J M and Wang F. 2016. Comparison of ore-bearing metamorphic rock series in the Meixian Pb-Zn ore field in central Fujian Province and its deep prospecting potential[J]. *Journal of Geology*, 40(2): 234-242(in Chinese with English abstract).
- Li R C, Chen H Y, Xia X P, Yang Q, Danyushevsky L V and Lai C. 2018. Using integrated in-situ sulfide trace element geochemistry and sulfur isotopes to trace ore-forming fluids: Example from the Mina Justa IOCG deposit (southern Perú) [J]. *Ore Geology Reviews*, 101:165-179.
- Mao J R, Zhao X L, Ye H M, Hu Q, Liu K and Yang F. 2010. Structure-magma-metallogenesis and evolution of Wuyishan metallogenic belt[J]. *Mineral Deposits*, 29(S1):18-19(in Chinese).
- Mo J L, Zhang S G and Li K L. 2015. Comparison of the genesis of the Dingjiashan lead-zinc deposit from the characteristics of the ore-bearing horizon[J]. *Acta Geologica Sinica*, (S1): 51(in Chinese).
- Ohmoto H and Rye R O. 1979. Isotope of sulfur and carbon[A]. In: Bernes H L(ed.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits edition*[C]. New York: John Wiley and Sons. 509-567.
- Peng R M and Zhai Y S. 2004. The characteristics of hydrothermal exhalative mineralization of the Langshan-Zhaertai belt, Inner Mongolia, China[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 257-268(in Chinese with English abstract).
- Schwartz M O. 2000. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a polluting element[J]. *International Geology Review*, 42(5): 445-469.
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5):751-767.
- Shen J F, Li Y and Fan S Y. 1999. A study of minor elements in minerals from polymetallic deposits in the central part of the Da Hinggan Mountains[J]. *Mineral Deposits*, 18(2): 153-160(in Chinese with English abstract).
- Shi D F. 2012. Study on metallogenesis, metallogenic mechanism and regularities of Dingjiashan Pb-Zn ore district(thesis for Ph.D)[D]. Supervisor: Zhang S G. Central South University. 1-128(in Chinese with English abstract).
- Shi D F, Zhang S G, Han S L and Xu Z F. 2013. Isotope geochemistry of Dingjiashan Pb-Zn deposit in central Fujian Province and its geological significance[J]. *Mineral Deposits*, 32(5): 1003-1010(in Chinese with English abstract).
- Su Y Q. S-isotope characteristics of ore in Shuiji Pb-Zn mine and the genesis[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 7(4):85-97(in Chinese with English abstract).
- Sun H T, Wang Q L, Lei R X, Chen S Z, Chen G and Wu C Z. 2014. LA-ICP-MS zircon U-Pb age, petrogenesis and metallogenic effect for porphyry granites from the Meixian Pb-Zn deposit in the central Fujian rift, southeast China[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 44(2): 527-539(in Chinese with English abstract).
- Tao J H and Hu M A. 2006. Ore potential of the Meso-and Cenoproterozoic Dongyan Formation in central Fujian[J]. *Geology in China*, 33(2):418-426(in Chinese with English abstract).
- The Western Geological Party of Fujian. 1977. Evaluation report of Dingjiashan, Fengyan, Guandou[R]. Internal Report(in Chinese).
- Wang H, Feng C Y, Zhao Y M and Chen R S. 2015. Type and isotope chronology of tungsten deposits in northern Fujian Province[J]. *Acta Geologica Sinica*, 89(S1):196-197(in Chinese).
- Wang R K. 1989. *Genetic mineralogy of the earth and universe*[M]. Hefei: Anhui Publishing House. 100-108(in Chinese).
- Wu G G, Zhang D, Peng R M, Wu J S, Gao T J, Chen B L, Wang Q F, Di Y J and Zhang X X. 2004. Study on the evolution regularity of mineralization ages in southeastern China[J]. *Earth Science Frontiers*, 11(1): 237-247(in Chinese with English abstract).
- Xu K Q, Wang H N, Zhou J P and Zhu J C. 1996. A discussion on the exhalative sedimentary massive sulfide deposits of south China[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2(3):241-256(in Chinese with English abstract).
- Yan Y T, Li S R, Jia B J, Zhang N and Yan L N. 2012. Composition typomorphic characteristics and statistic analysis of pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. *Earth Science Frontiers*, 19(4):214-226(in Chinese with English abstract).
- Yang K J, Xue L P, Chen X S, Yang D B and Yang Y F. 2016. Proof of Sedex genesis of Mengxing Pb-Zn deposit in western Yunnan and some prospecting ideas[J]. *Mineral Resources and Geology*, 30(3): 366-370(in Chinese with English abstract).
- 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, 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(4): 188-217.
- Ye S Q, Ni D P and Wu Z Q. 1999. Meixian-type massive sulfide deposits in Fujian Province[J]. *Volcanology & Mineral Resources*, 3(20):172-180(in Chinese with English abstract).
- Yu J P, Li G X, Liu X H and Xu Z F. 2013. Rare earth element(REE) geochemistry of Dingjiashan lead-zinc ore district[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 31(3): 368-379(in Chinese with English abstract).
- Yu Z H, Zhu X Y, Tong S Y, Song J Y, Wang D B and Wei Z G. 2008. Study on characteristics of S, Pb isotopes of the Pb-Zn deposits, Au deposits in Xicheng area and their metallogenic relationship[J]. *Mineral Resources and Geology*, 22(3): 196-203(in Chinese with English abstract).

- Yuan B, Mao J W, Yan X H, Wu Y, Zhang F and Zhao L L. 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).
- Zhang D, Wu G G, Peng R M, Wu J S, Di Y J, Zhang X X and Wang Q F. 2005. Paleotectonic setting of the Dongyan Formation of the Mamianshan Goup in central Fujian Province, southeast China[J]. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 310-320(in Chinese with English abstract).
- Zhang D, Wu G G, Di Y J, Yu X Q, Peng R M and Huang H J. 2009. Geochemistry and paleo-tectonic environment of Fengyan Pb-Zn ore deposit in Meixian, central Fujian Province[J]. *Journal of Geomechanics*, 15(1):20-35(in Chinese with English abstract).
- Zhang H S, Li Y G, Quan S C, Hong J, Sun C, Li J X, Yang X Y and Zhou J X. 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): 2295-2311(in Chinese with English abstract).
- Zhang S H, Shi J J, Di Y J and Yu X Q. 2005. The geological characteristics of the massive sulfide Pb-Zn mineral deposits in the central Fujian rift and its implications for deposit exploration[J]. *Geoscience*, 19(3):375-384(in Chinese with English abstract).
- Zhang S G, Shi D F, Han S L and Li G X. 2011. Genetic mineralogical study of pyrrhotite in the Dingjiashan Pb-Zn ore district, Fujian Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 31(3): 11-17(in Chinese with English abstract).
- Zhang S G, Shi D F and Han S L. 2012. Recovery of Mamianshan formation metamorphic rocks and its associations with Pb-Zn mineralization in Meixian, Youxi, Fujian Province[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 43(8):3104-3113 (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 Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(4):471-480(in Chinese with English abstract).
- Yuan B, Mao J W, Yan X H, Wu Y, Zhang F and Zhao L L. 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.
- 范宏瑞, 李兴辉, 左亚彬, 陈蕾, 刘尚, 胡芳芳, 冯凯. 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):3479-3496.
- 丰成友, 丰耀东, 张德全, 余宏全, 李大新, 李进文, 董英君. 2007. 闽中梅仙式铅锌银矿床成矿物质来源的硫、铅同位素示踪及成矿时代[J]. *地质学报*, 81(7): 906-916.
- 傅晓明, 张德贤, 戴塔根, 高剑锋. 2018. 不同成因类型矿化中黄铁矿微量元素地球化学记录—以广东大宝山多金属矿床为例[J]. *大地构造与成矿学*, 42(3):505-519.
- 高延光. 2007. 闽中地区铅锌铜多金属矿成矿规律及资源潜力评价(博士论文)[D]. 导师: 吴淦国. 北京: 中国地质大学. 1-159.
- 韩照信. 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征[J]. *西安工程学院学报*, 16(1): 12-17.
- 华东地质勘探局 807 队. 1993. 福建省尤溪县梅仙铅锌矿普查地质报告[R]. 内部报告.
- 冷成彪, 齐有强. 2017. 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICPMS 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): 2256-2272.
- 李秋金, 李金梅, 王芳. 2016. 闽中梅仙铅锌矿田赋矿变质岩系对比及深部找矿前景[J]. *地质学刊*, 40(2):234-242.
- 毛建仁, 叶海敏, 赵希林, 胡青, 刘凯, 杨芳. 2010. 武夷山成矿带构造-岩浆-成矿作用与演化[J]. *矿床地质*, 29(S1):18-19.
- 闽西地质队. 1977. 丁家山、峰岩、关兜等矿点评价报告[R]. 内部报告.
- 莫金龙, 张术根, 李凯林. 2015. 从赋矿层位特征对比丁家山铅锌矿床成因[J]. *矿物学报*, (S1):51.
- 彭润民, 翟裕生. 2004. 内蒙古狼山-渣尔泰山中元古代被动陆缘热水喷流成矿特征[J]. *地学前缘*, 11(1):257-268.
- 盛继福, 李岩, 范书义. 1999. 大兴安岭中段铜多金属矿床矿物微量元素研究[J]. *矿床地质*, 18(2): 153-160.
- 石得凤. 2012. 福建尤溪丁家山铅锌矿床成因、成矿机理及成矿规律研究(博士论文)[D]. 导师: 张术根. 长沙: 中南大学. 1-128.
- 石得凤, 张术根, 韩世礼, 徐忠发. 2013. 闽中丁家山铅锌矿床同位素地球化学及其地质意义[J]. *矿床地质*, 32(5):1003-1010.
- 苏友庆. 1992. 福建水吉铅锌矿床矿石硫铅同位素特征及矿床成因[J]. *地质找矿论丛*, 7(4):85-97.
- 孙洪涛, 王秋玲, 雷如雄, 陈世忠, 陈刚, 吴昌志. 2014. 闽中裂谷带梅仙铅锌矿区花岗岩的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 年龄、成因及成矿效应[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 44(2):527-539.
- 陶建华, 胡明安. 2006. 闽中地区中新元古代东岩组地层的含矿性研究[J]. *中国地质*, 33(2):418-426.
- 王辉, 丰成友, 赵一鸣, 陈润生. 2015. 闽北钨矿类型与同位素地质年代学[J]. *地质学报*, 89(s1): 196-197.
- 王仁奎. 1989. 地球与宇宙成因矿物学[M]. 合肥: 安徽出版社. 100-108.
- 吴淦国, 张达, 彭润民, 吴建设, 高天钧, 陈柏林, 汪群峰, 狄永军, 张祥信. 2004. 东南沿海成矿带矿床形成的时间演化规律研究[J].

#### 附中文参考文献

- Hoefs J. 2002. 稳定同位素地球化学[M]. 刘季花译. 北京: 海洋出版社. 1-260.
- 陈国栋. 2006. 华东地区重点成矿区带实现矿产资源勘查突破的思考与建议[J]. *资源调查与环境*, 27(4): 251-254.
- 狄永军, 吴淦国, 张达, 余心起, 林东燕, 石建基, 藏文拴, 张祥信, 汪群峰. 2006. 闽中地区铅锌矿床辉石成分特征及其成因意义[J]. *矿床地质*, 25(2):14-25.
- 丁建华, 范建福, 阴江宁, 刘亚玲. 2016. 武夷山 Cu-Pb-Zn 多金属成



- 地学前缘, 11(1): 237-247.
- 徐克勤, 王鹤年, 周建平, 朱金初. 1996. 论华南喷流-沉积块状硫化物矿床[J]. 高校地质学报, 2(3): 241-256.
- 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 张娜, 闫丽娜. 2012. 中国不同成因类型金矿床的黄铁矿成分标型特征及统计分析[J]. 地学前缘, 19(4): 214-226.
- 杨开军, 薛力鹏, 陈贤胜, 杨定炳, 杨永富. 2016. 滇西勐兴铅锌矿床 Sedex 成因论证及找矿思路[J]. 矿产与地质, 30(3): 366-370.
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Leonid D. 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.
- 叶水泉, 倪太平, 吴志强. 1999. 福建省梅仙式块状硫化物矿床[J]. 火山地质与矿产, 3(20): 172-180.
- 虞建平, 李桂秀, 刘小胡, 徐忠发. 2013. 丁家山铅锌矿床稀土元素地球化学特征研究[J]. 中国稀土学报, 31(3): 368-379.
- 俞中辉, 祝新友, 童随友, 宋建治, 汪东波, 卫治国. 2008. 西成地区铅锌矿、金矿硫铅同位素特征及成矿关系的研究[J]. 矿产与地质, 22(3): 196-203.
- 袁波, 毛景文, 闫兴虎, 吴越, 张锋, 赵亮亮. 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.
- 张达, 吴淦国, 彭润民, 吴建设, 狄永军, 张祥信, 汪群峰. 2005. 闽中地区马面山群东岩组变质岩形成的古构造环境研究[J]. 地学前缘, 12(1): 310-320.
- 张达, 吴淦国, 狄永军, 余心起, 彭润民, 黄火剑. 2009. 闽中梅仙峰岩铅锌矿床地球化学特征及其古构造环境[J]. 地质力学学报, 15(1): 20-35.
- 张辉善, 李艳广, 全守村, 洪俊, 孙超, 李建星, 杨晓勇, 周家喜. 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): 2295-2311.
- 张生辉, 石建基, 狄永军, 余心起. 2005. 闽中裂谷块状硫化物型铅锌矿床的地质特征及找矿意义[J]. 现代地质, 19(3): 375-384.
- 张术根, 石得凤, 韩世礼, 李桂秀. 2011. 福建丁家山铅锌矿区磁黄铁矿成因矿物学特征研究[J]. 矿物岩石, 31(3): 11-17.
- 张术根, 石得凤, 韩世礼. 2012. 福建尤溪梅仙地区马面山群变质岩原岩恢复及其与铅锌成矿的关系[J]. 中南大学学报(自然科学版), 43(8): 3104-3113.
- 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.

<http://www.kcdz.ac.cn/>