中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属

刘英超^{1*}, 侯增谦¹, 岳龙龙¹, 马旺², 唐波浪³

1. 中国地质科学院地质研究所, 自然资源部深地动力学重点实验室, 北京 100037;

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083;

3. 江苏南京地质工程勘察院, 南京 210041

* 联系人, E-mail: lychappy@126.com

2021-08-17 收稿, 2021-11-22 修回, 2021-11-23 接受, 2021-12-13 网络版发表

国家自然科学基金(41922022, 41773042, 41773043, 41772088, 41472067)、中国科学院A类战略性先导科技专项(XDA20070304)、中国地质科学院地质研究所基本科研业务费(J2105)和国际地质对比计划(IGCP-662)资助

摘要 沉积岩容矿铅锌矿床主要包括碎屑岩赋矿(clastic-dominated, CD)矿床和密西西比河谷型(Mississippi-Valley type, MVT)矿床两种, 它是世界上Cd、Ga、Ge等关键金属的重要来源, 并具有In、Co、Tl的资源潜力. 中国沉积岩容矿铅锌矿床主要分布在5个成矿区/带, 提供了全国54%的铅锌用量, 但其伴生关键金属的资源潜力和成矿机制尚不清楚. 本文在综述沉积岩容矿铅锌矿床中伴生的主要关键金属和中国沉积岩容矿铅锌矿床的基础上, 详细总结了沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的分布特征和富集机制. 各类关键金属元素在中国沉积岩容矿铅锌矿床中分布不均, 相对地壳丰度, Cd、Ge、In最为富集, Tl、Co有一定富集, Ga的富集程度较低; 从矿床类型上来看, Cd、Ga、Ge、Tl在中国MVT矿床中相对富集, In、Co在CD矿床中相对富集; 从区域分布上来看, 不同元素的富集区带差异很大, 除Cd在5个成矿区/带都有较好富集外, 其他金属在三江带、扬子地台、厂坝成矿带出现不同程度富集. 总结发现, 沉积岩容矿铅锌矿床对所富集关键金属的种类具选择性, 而关键金属在该类矿床中的富集程度也具差异性. 前者主要由关键金属元素同矿床中相关矿物组成元素(主要为Zn和Fe)的地球化学相似性导致, 后者则由关键金属进入赋存矿物的替代形式、成矿流体的物理化学条件、成矿背景导致. 目前, 中国沉积岩容矿铅锌矿床伴生关键金属的研究尚处于起步阶段, 建立相关资源数据库, 深入开展富集成矿机制研究, 厘定不同铅锌成矿区/带关键金属的区域成矿规律是亟须开展的工作.

关键词 沉积岩容矿铅锌矿床, 密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床, 碎屑岩赋矿(CD)铅锌矿床, 关键金属

沉积岩容矿铅锌矿床是指以各类沉积岩为赋矿围岩的一组铅锌矿床, 其通常与盆地卤水有关, 与岩浆作用无直接关系^[1,2]. 它是铅锌资源的重要来源, 供应了全球80%以上和我国54%以上的铅锌用量^[3,4], 同时, 它富集了多种关键金属, 储存了全球90%的Cd(镉)^[5]、30%的Ge(锗)^[6]、除铝土矿Ga(镓)之外的绝大部分Ga^[7], 并伴生In(铟)、Co(钴)、Tl(铊)等元素^[5,8,9]. 在沉积岩容矿铅锌矿床的形成过程中, 这些关键金属通常作为Pb、

Zn的伴生产物存在^[8,10], 并在Pb、Zn选冶时得到大幅富集, 进而获得回收利用价值. 经过矿床学近百年的研究, 人们对沉积岩容矿铅锌矿床中主要可用元素(Pb、Zn)的赋存状态和富集机制已经有了深入理解^[2,11], 但是, 由于伴生的关键金属元素含量过低, 很难被直接观察到, 所以对它们的认识还相对浅显. 近年来, 高新技术的发展使关键金属在新兴产业和国防工业中的不可替代地位逐渐凸显^[12], 关键金属的安全供应已经上升

引用格式: 刘英超, 侯增谦, 岳龙龙, 等. 中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属. 科学通报, 2022, 67: 406–424

Liu Y C, Hou Z Q, Yue L L, et al. Critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 406–424, doi: [10.1360/TB-2021-0838](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0838)

到了多个大国的国家战略高度^[13], 其研究工作也引起了国内外矿床学界的高度重视. 2016年, Marsh等人^[8]初步综述了全球沉积岩容矿铅锌矿床伴生关键金属的基本情况. 但是, 该综述涉及的中国矿床极少, 仅收集了会泽铅锌矿床的信息. 因此, 在国内关键金属矿产资源调查和科学研究开展之初^[14], 全面梳理我国沉积岩容矿铅锌矿床伴生的关键金属情况, 查明这一大类群矿床的关键矿产资源潜力和成矿规律已势在必行. 本文在简要综述沉积岩容矿铅锌矿床中伴生的主要关键金属和中国沉积岩容矿铅锌矿床的基础上, 详细总结了我国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的分布规律, 探讨了沉积岩容矿铅锌矿床关键金属的富集机制, 并针对研究现状提出了未来的工作方向.

1 沉积岩容矿铅锌矿床的分类及伴生的主要关键金属

1.1 沉积岩容矿铅锌矿床的分类

最新的总结性工作^[2]表明, 依据赋矿围岩和矿床成因的差异, 沉积岩容矿铅锌矿床主要划分为两类, 分别为赋存在以碎屑岩为主的沉积岩序列中的同生或近同生的碎屑岩赋矿(clastic-dominated, CD)铅锌矿床和赋存在以碳酸盐岩为主的沉积序列中的后生密西西比河谷型(Mississippi-Valley type, MVT)铅锌矿床.

CD铅锌矿床主要发育在被动陆缘、弧后、大陆裂谷内类似被动陆缘的位置, 赋存在深海相页岩、砂岩、粉砂岩等岩石中, 形成在沉积作用期或成岩作用早期^[2,15]. 实际上, CD矿床和早期分类方案中的喷流沉积型(sedimentary exhalative, SEDEX)铅锌矿床近乎一致, 但是由于后者在命名上限定的成矿方式太过局限(仅为喷流沉积成因), 所以最新的分类方案中以CD代替^[2]. MVT铅锌矿床主要发育在造山带的前陆盆地和褶皱逆冲系中, 少量发育在裂谷中^[16~18], 赋存在早期被动陆缘、大陆弧后、大陆裂谷的浅海相台地碳酸盐岩中, 形成在成岩后的热液活动中^[1,2]. 这两类铅锌矿床均以方铅矿和闪锌矿为主要矿石矿物组合, 有不同程度的黄铁矿和黄铜矿的存在, 并以方解石、白云石为主要非硫化物脉石矿物. 但是, CD矿床还发育菱铁矿、石英、重晶石、磷灰石等, MVT矿床则仅出现少量重晶石、石英、萤石^[1,11]. 在成因上, 二者都是在中低温、中高盐度(约14wt%~30wt% NaCl eq.)的盆地流体作用下完成的^[19,20], 但是CD铅锌矿床成矿温度(约

70~290°C)相对MVT矿床(约70~180°C)更高一些^[1,21].

在传统的分类方案中, 砂岩赋矿(sandstone-hosted, SSH)铅锌矿床^[1,22]也被认为是沉积岩容矿铅锌矿床中的一种. 但实际上, 依据成矿过程, 这些矿床可分别划入CD或MVT矿床之列. 比如, 瑞典Laisvall SSH铅锌矿床具有与MVT矿床一致的成矿过程^[23], 而阿根廷的Aguilar SSH矿床与CD铅锌成矿相似^[24]. 因此, 为了使论述更为清晰, 本文将SSH铅锌矿床分别纳入CD或MVT矿床之中, 不再单独讨论.

1.2 沉积岩容矿铅锌矿床中伴生的主要关键金属

对全球沉积岩容矿铅锌矿床统计显示, 该类矿床中伴生的关键金属主要为Cd、Ga、Ge^[8,25], 一些矿床伴生In^[26], 个别矿床伴生Co^[8,27]和Ti^[5].

Cd是典型的稀散元素, 在地壳中的平均丰度为0.15 ppm^[28](1 ppm=1 µg/g). 20世纪初, Cd在人类的生产生活中应用普遍, 主要用于合金制作、核工业、电子工业和电镀工业等^[29]. 但是, 随着Cd的剧毒属性被揭示^[30,31], 它的应用开始受限, 目前, Cd主要用于镍镉电池制造^[5]. 铅锌矿床是地球上Cd资源的最重要储库, 但不同类型矿床中Cd的富集程度差距较大. 以Cd在闪锌矿中的平均含量来看, 其在MVT矿床中最为富集(>4850 ppm), 在CD矿床中含量较低(2560 ppm), 在其他类型铅锌矿床(如矽卡岩型)中则具中等含量(≤4100 ppm)^[25]. 在这些铅锌矿床中, Cd主要以伴生金属的形式赋存在闪锌矿中, 少数以硫镉矿(CdS)矿物包裹体的形式赋存在次生锌矿物中(如水锌矿、菱锌矿等)^[32,33].

Ga是地壳中平均含量最高的稀散元素(19 ppm^[28]), 广泛应用于含有砷化镓(GaAs)或氮化镓(GaN)的微电子元件中, 服务于航空航天、电信应用、工业和医疗设备等方面^[34,35]. 自然界中Ga的独立矿物至少有9种, 包括硫镓铜矿(CuGaS₂)、硫铜镓矿(Cu₃GaS₄)、羟镓石(Ga(OH)₃)等^[36,37], 但绝大多数Ga以伴生金属的形式存在^[38,39]. Ga可在铝土矿、铅锌矿、煤矿、伟晶岩矿等矿床类型中富集, 但是目前世界上的Ga资源主要产出在前两类矿床中. 其中, 铝土矿产出了世界上80%以上的Ga资源, 铅锌矿床中的Ga资源尚难估算, 但是截至2002年, 世界范围内MVT铅锌矿床中提炼的Ga金属量已达6500 t^[34]. 由于与Zn具有相似的弱亲铜性, 在铅锌矿床中Ga主要富集在闪锌矿中^[39].

Ge在地壳中的平均含量为1.5 ppm^[28], 是重要的半

导体材料,广泛应用于半导体、光纤通讯、红外光学、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域,特别是在红外感光领域具有较高的不可替代性^[5,40]. Ge有20多种独立矿物,比如硫银锗矿(Ag_8GeS_6)、硫铜锗矿($(\text{Cu,Zn})_{11}(\text{Ge,As})_2\text{Fe}_4\text{S}_{16}$)、灰锗矿($\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{GeS}_4$)、锗石(GeO_2)等^[41,42],但其一般都以分散状态分布于其他元素组成的矿物中. 世界上的Ge资源主要在沉积岩容矿铅锌矿床、煤-褐煤矿床、碳酸盐岩交代铅锌铜矿床中产出^[5,40],其中,前两类矿床是全球Ge的最主要来源. 在铅锌矿床中,Ge主要以类质同象固溶体的形式存在于闪锌矿中^[42,43].

In在地壳中的平均含量为0.25 ppm^[28],它与Ge具有相似的现代工业应用领域,尤其是用于生产ITO(indium tin oxide)靶材(ITO靶材用于生产液晶显示器和平板屏幕)^[40]. In具有亲铜性,通常以 In^{3+} 的形式存在,在硫化物匮乏的情况下,也表现出亲石性^[44,45]. In在自然界中有多种独立矿物,其中最主要的为硫铟铜矿(CuInS_2),但这些独立矿物仅在极为富In的体系中出现^[46,47]. 世界上的In资源主要伴生产出在各类铅锌矿床中,其中,沉积岩容矿铅锌矿床中产出全球18%的In资源,矽卡岩型、块状硫化物型、浅成低温热液型铅锌矿床产出的In资源相对更多(分别产出世界In资源的29.2%、28%、19.9%)^[26,46]. 在这些铅锌矿床中,In无一例外地赋存在闪锌矿中^[33,48].

Co是稀少稀贵金属的一种^[14],在地壳中的平均含量为25 ppm^[28]. Co是制造高温合金、硬质合金、磁性合金和含钴化合物的重要原料,被广泛应用于国防、原子能、航天、电子等工业以及高温磁性合金等高科技领域^[49]. Ti是稀散金属的一种,在地壳中的平均含量为0.85 ppm^[14]. Ti是高新技术领域中主要功能材料的组成部分之一,如超导材料、光纤通讯、辐射闪烁器、 γ -射线检测设备、催化剂等^[5]. 同Cd、Ga、Ge、In相比,虽然沉积岩容矿铅锌矿床中的Co、Ti富集程度较低,但是某些矿床中却表现出了对这两种元素的极高富集. 比如,加拿大的Sullivan和Howards Pass CD铅锌矿床都伴生了极高的Co含量,前者的毒砂中Co含量达到80000~170000 ppm,后者的黄铁矿中Co含量达到4000~10000 ppm^[50,51],而美国密苏里地区Higdon MVT铅锌矿床的Co品位达到了0.14%^[52]. 再比如,在Red Dog CD铅锌矿床中,Ti在闪锌矿和黄铁矿中的平均含量分别达到40.73和448.8 ppm^[53],而在爱尔兰的Lisheen MVT铅锌矿床中,Ti在闪锌矿、方铅矿、黝铜矿中的

平均含量分别高达2200、1200、2100 ppm^[54].

2 中国沉积岩容矿铅锌矿床及伴生的主要关键金属

2.1 中国沉积岩容矿铅锌矿床概述

沉积岩容矿铅锌矿床是中国铅锌资源的重要储库,截至2018年底,国内这类矿床保有铅锌资源储量约为33.5 Mt^[3,55]. 鉴于其重要的资源储库作用,国内对沉积岩容矿铅锌矿床的研究也较为重视. 但是,由于这类矿床地质特征的多样性,多个矿床的成因类型都存有争议,比如研究工作开展较早的凡口铅锌矿床至今仍有CD矿床和MVT矿床之争^[56,57]. 近几年,Leach和Song^[58]对中国沉积岩容矿铅锌矿床进行了系统总结,对一些有争议的矿床进行了成因类型的重新厘定,本文将沿用该最新分类进行讨论.

截至目前,中国主要的沉积岩容矿铅锌矿床超过60个,且多为MVT铅锌矿床,CD铅锌矿床极少(图1)^[58]. 其中,MVT矿床在全国广泛分布(图1),主要以碳酸盐岩为赋矿围岩,以闪锌矿、方铅矿为主要矿石矿物,以黄铁矿为主要脉石硫化物. 但是,金顶和乌拉根两个MVT矿床(图1)以砂岩为主要赋矿围岩^[59,60],火烧云矿床(图1)则以菱锌矿、白铅矿为主要矿石矿物^[61,62]. 这些MVT矿床中,有超大型矿床25个,大型矿床10个,铅锌资源量前3的矿床(火烧云、金顶、厂坝-李家沟)分别列在世界MVT铅锌资源榜的第2~4位^[58]. 中国的CD铅锌矿床分布集中,主要位于华北克拉通狼山成矿区内(图1),其矿体主要赋存在以硅质碎屑岩为主的沉积层序中,以方铅矿、闪锌矿、黄铜矿为主要矿石矿物,以黄铁矿、磁黄铁矿为主要脉石硫化物^[63,64],区内两个主要的CD矿床都属于超大型铅锌矿床^[58].

2.2 中国沉积岩容矿铅锌矿床的时空分布

在全国范围内,中国沉积岩容矿铅锌矿床主要分布在5个成矿区/带,分别为青藏高原的三江成矿带、扬子地台成矿区、塔里木地台西缘成矿带、秦岭造山带的厂坝成矿带、华北克拉通的狼山成矿区(图1). 其中,前4个成矿区/带发育MVT矿床,最后1个成矿区发育CD矿床(图1).

三江铅锌成矿带是近年来国内新确定的沉积岩容矿铅锌成矿带^[65,66],其北西-南东向分布在青藏高原东北缘(图1). 带内代表性矿床包括火烧云、金顶、茶曲

审图号: GS(2021)7984号

图1 中国沉积岩容矿铅锌矿床的分布(据文献[58]修改)。① 三江MVT铅锌成矿带; ② 扬子地台MVT铅锌成矿带; ③ 塔里木地台西缘MVT铅锌成矿带; ④ 厂坝MVT铅锌成矿带; ⑤ 狼山CD铅锌成矿带。I, 川滇黔铅锌矿集区; II, 马元-沐浴河铅锌矿集区; III, 花垣铅锌矿集区; IV, 桂中铅锌矿集区。MVT, 密西西比河谷型矿床; CD, 以碎屑岩为主要围岩的矿床; CRD, 岩浆作用相关碳酸盐岩交代矿床; VHMS, 火山岩容矿块状硫化物矿床。为了区分明确, 图中也展现出了部分成因存有争议的CRD和VHMS矿床

Figure 1 Distribution of sediment-hosted Pb-Zn deposits in China (modified from Ref. [58]). ① Sanjiang MVT Pb-Zn belt; ② Yangtze Block MVT Pb-Zn district; ③ Tarim Craton MVT Pb-Zn belt; ④ Changba MVT Pb-Zn belt; ⑤ Langshan CD Pb-Zn district. I, Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn cluster; II, Mayuan-Muyuhe Pb-Zn cluster; III, Huayuan Pb-Zn cluster; IV, Middle Guilin Pb-Zn cluster. MVT, Mississippi Valley-type deposits; CD, clastic-dominated deposits; CRD, magmatic-related carbonate-replacement deposits; VHMS, volcanic-hosted massive sulfide deposits. Also shown are a few large CRD and VHMS deposits that have been mistakenly classified in the literature as nonmagmatic related

帕查、东莫扎抓、莫海拉亨、赵发勇、厂坝等^[67,68], 提供了全国沉积岩容矿铅锌资源的35%^[58]。虽然有少许争议(如火烧云矿床^[69]), 但这套矿床的成矿时代大致在41 Ma之后^[18,66], 与区域上青藏高原碰撞造山导致的褶皱逆冲推覆构造同期发育^[70,71], 是发育在造山带褶皱逆冲带中受褶冲过程应力转换阶段的张(剪)性构造控制的一套MVT铅锌矿化^[18]。

扬子地台铅锌成矿区发育在青藏高原东侧的扬子地台内(图1), 由数十个MVT铅锌矿床组成, 代表性矿床包括会泽、大梁子、马元、花垣、泗顶、北山

等^[72,73], 提供了全国沉积岩容矿铅锌资源量的30%^[58]。从空间上来看, 区内矿床分别集中分布在4个矿集区, 包括位于新生代青藏高原碰撞造山带前陆变形区的川滇黔矿集区^[66]、位于三叠纪秦岭造山带褶皱逆冲带的马元-沐浴河矿集区^[58]、位于早中生代雪峰山褶皱逆冲带的花垣矿集区^[74]、位于古生代陆内沉积盆地周缘的桂中矿集区(延伸入华夏陆块)(图1)^[75]。从时间上来看, 矿床从新生代(如20.4 Ma)到古生代(如410 Ma)都有发育^[76,77]。所以, 扬子地台这些铅锌矿床应由多期成矿作用在不同的构造背景下形成的。

塔里木地台西缘铅锌成矿带位于青藏高原北侧(图1), 带内重要的矿床包括乌拉根、塔木、卡兰古等^[78,79]. 在时间上, 这套矿床形成在55 Ma左右^[80]; 在空间上, 其位于印度-欧亚大陆碰撞产生的向内陆盆地推进的褶皱逆冲带中^[81,82]. 因此, 这是一套发育在造山带前缘褶皱逆冲带中的MVT铅锌矿化.

厂坝铅锌成矿带位于秦岭造山带中部(图1), 带内发育数十个MVT铅锌矿床, 代表性的包括厂坝-李家沟、毕家山、邓家山、落坝、锡铜沟等^[83,84], 这些矿床均赋存在中泥盆世含蒸发盐的一套台地碳酸盐岩中^[58]. 截至目前, 放射性同位素定年工作获得了从389~220 Ma的成矿年龄^[85,86], 但是, 由于带内铅锌矿床经历了强变形和变质作用, 这些等时线年龄可能并不能代表带内铅锌矿床的真正形成时间^[58], 所以矿床的真正构造背景还有待进一步研究.

狼山成矿区位于华北克拉通北缘, 其内发育了一系列沉积岩容矿CD铅锌矿床(点)(图1), 代表性的为东升庙和炭窑口两个矿床^[64,87]. 这套矿床发育在中元古代或新元古代大陆裂谷边缘的一套深水相沉积中^[88,89], 成矿时代和围岩时代相近.

2.3 中国沉积岩容矿铅锌矿床伴生关键金属资源的分布特征

2.3.1 Cd资源

Cd在中国沉积岩容矿铅锌矿床中的报道较多. 统

计显示, 其在闪锌矿中的平均含量为0.14~17374.13 ppm(表1), 但主要介于1186.99~3811.74 ppm之间(50%置信区间; 表1, 图2(a); 下同), 相对于在地壳中的平均丰度, Cd在闪锌矿中的富集系数极高(16200, 中值, 下同). 相比较于闪锌矿, Cd在方铅矿和黄铁矿中的平均含量低1~2个数量级, 分别主要在15.90~850.00和5.00~700.00 ppm之间(表1, 图2(a)). Cd在矿石中的品位则从8.62~4012.00 ppm不等(表1), 主体在218.77~725.72 ppm之间(表1, 图2(a)), 相对于平均地壳丰度, 富集系数为2635. 总体来看, 闪锌矿中Cd含量高的矿床, 矿石Cd品位也相对高, 二者具正相关性(图2(b), (c)). 由于铅锌矿床中Cd主要赋存在闪锌矿中^[32,33], 同时矿石Cd品位数据很少, 所以本文主要依据闪锌矿Cd含量展开讨论.

从闪锌矿Cd的富集情况来看(图2(b)), 三江带和扬子地台MVT铅锌矿床最具Cd资源潜力(图3). 在三江带, 闪锌矿Cd平均含量大于1895 ppm(表S1, 图2(b)), 并且, 在金顶矿床达到了17374.13 ppm, 远超国内其他矿床; 资源量数据也表明, 金顶矿床探明Cd储量约17万吨, 达到了大型矿床规模^[90]. 在扬子地台, Cd在闪锌矿中的平均含量大于892 ppm(表S1, 图2(b)), 并发育了Cd含量居前十位矿床的70%(图2(b)); 同时, 在牛角塘矿床中也已探明Cd储量为5299.14 t, 达到大型规模^[32]. 厂坝成矿带MVT矿床闪锌矿Cd的平均含量介于849~2870 ppm之间, 表明该成矿带也较高富集Cd. 尚未有报道塔里木

图2 中国沉积岩容矿铅锌矿床中Cd含量. (a) Cd含量箱形图, n 为矿床数. (b) 闪锌矿Cd含量柱状图. *代表CD矿床, 其他为MVT矿床. 除赤普矿床外, 所有矿床Cd含量都大于地壳平均丰度. (c) 矿石Cd含量柱状图. Cd含量都大于地壳平均丰度; 图例同(b)

Figure 2 Cd contents in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China. (a) Box diagram of Cd content. n is the number of deposits. (b) Histogram of Cd contents in sphalerite. * means the CD deposit, and others are MVT deposits. The contents for all deposits are higher than that of the crust except for Chipu deposit. (c) Histogram of Cd contents in ore. The contents of all deposits are higher than that of the crust. The legend is the same as that in (b)

表1 中国沉积岩容矿铅锌矿床主要关键金属的含量

Table 1 Contents of the main critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China

关键金属	矿物	矿床数量	含量(ppm)						相对地壳平均 丰度富集系数	地壳平均 丰度(ppm)
			平均值	最小值	1分位值	中值	3分位值	最大值	中值	
Cd	闪锌矿	35	3448.60	0.14	1186.99	2430.00	3811.74	17374.13	16200	0.15
	方铅矿	23	439.83	4.45	14.90	80.00	850.00	1850.67	533	
	黄铁矿	15	419.30	0.63	5.00	44.05	700.00	1833.33	294	
	矿石	12	734.36	8.62	218.77	395.29	725.72	4012.00	2635	
Ga	闪锌矿	26	42.42	2.19	6.82	22.32	54.28	253.80	1.2	19
	方铅矿	14	68.99	0.09	1.00	14.30	121.67	265.00	0.8	
	黄铁矿	9	3.83	0.08	0.68	1.46	2.88	20.00	0.1	
	矿石	6	12.74	2.26	4.71	11.00	20.16	27.33	0.6	
Ge	闪锌矿	29	96.64	1.90	23.41	44.88	100.00	583.40	29.9	1.50
	方铅矿	17	2030.34	0.08	1.20	5.09	1421.67	10482.00	3.4	
	黄铁矿	11	10.91	0.66	1.01	4.12	17.00	47.00	2.7	
	矿石	6	36.18	10.50	13.96	33.59	62.10	63.33	22.4	
In	闪锌矿	32	17.39	0.07	1.10	3.72	16.65	124.40	14.9	0.25
	方铅矿	11	29.81	0.00	0.06	0.30	40.00	145.00	1.2	
	黄铁矿	9	0.68	0.01	0.04	0.18	1.60	2.00	0.7	
	矿石	6	1.55	0.34	0.50	0.74	3.00	4.00	3.0	
Co	闪锌矿	20	48.36	0.07	1.85	7.75	75.55	242.30	0.3	25
	方铅矿	9	173.34	0.05	20.00	143.34	319.00	393.80	5.7	
	黄铁矿	21	558.94	0.13	12.00	110.00	750.00	3259.89	4.4	
	矿石	9	16.43	1.74	8.77	14.76	20.00	36.20	0.6	
Tl	闪锌矿	18	10.48	0.36	1.53	3.85	4.47	123.50	4.5	0.85
	方铅矿	4	9.37	4.09	5.20	6.44	13.54	20.50	7.6	
	黄铁矿	8	125.40	0.01	3.09	7.97	232.38	516.27	9.4	
	矿石	5	25.43	2.94	7.30	17.00	46.20	53.70	20.0	

地台西缘MVT铅锌矿床中闪锌矿的Cd含量, 但是其矿石Cd品位较低(8.62~219.6 ppm, 表S1), 推测其富集程度较弱(图2(c)). 相比较于MVT铅锌矿床, 狼山成矿区CD铅锌矿床中闪锌矿Cd的平均含量为1207 ppm, 富集程度大致与厂坝成矿带相当(图2(b)). 总体来看, Cd在中国MVT铅锌矿床中的富集程度相对CD矿床要高得多(图2(b)), 同世界上MVT矿床Cd的富集程度相当, 但是中国CD矿床对Cd的富集程度相对世界矿床低^[25].

2.3.2 Ga资源

中国沉积岩容矿铅锌矿床中Ga数据相对较少(表1), 且仅集中在MVT矿床中. 已有的报道显示, Ga在这些矿床的矿石中品位都较低, 介于2.26~27.33 ppm之间

(表1), 有2个矿床品位高于Ga在地壳中的平均丰度(19 ppm, 图4(a)), 但富集系数仅为1左右(表S1). 从统计数据来看, Ga在中国MVT矿床中多存在于闪锌矿和方铅矿中. 闪锌矿中Ga的平均含量介于2.194~253.8 ppm, 主要在6.82~54.28 ppm之间, 相对地壳Ga的平均含量, 有半数矿床富集系数大于1(图4(b)), 但富集系数中值仅为1.2(表1). 方铅矿中Ga含量介于0.095~265 ppm(表1), 主要介于1.00~121.67 ppm之间, 虽然同样有半数矿床Ga含量高于地壳Ga平均含量(图4(c)), 但富集系数中值仅为0.8(表1). 在大部分矿床中, 闪锌矿Ga含量同方铅矿Ga含量具正相关关系(图4(b), (c)). 黄铁矿中Ga含量(0.08~20 ppm, 表1)多低于地壳Ga平均丰度, 对矿床

图3 中国沉积岩容矿铅锌成矿区/带关键金属富集程度对比。线条粗细代表富集强弱；断线代表由于数据少或分析方法误差大，判断存在一定误差；无线条代表无数据

Figure 3 Comparison of enrichment degree of critical metals in different sediment-hosted Pb-Zn districts/belts in China. The thickness of lines indicates the degree of enrichment. The broken line indicates that there might be a judgement error due to less data or a large error in the analytical method. There are no lines where no data are available

Ga富集无贡献。

从闪锌矿Ga富集程度来看(图4(b)), 厂坝成矿带和扬子地台MVT铅锌矿床最具资源潜力(图3)。在厂坝成矿带, 闪锌矿Ga平均含量为73.71 ppm, 且在锡铜沟矿床达到250 ppm(表S1); 在扬子地台, 闪锌矿Ga平均含量为33.63 ppm, 且在茂租矿床达到100 ppm(表S1), 同时富乐矿床Ga资源量达到177 t^[91]。三江带矿床中Ga数据较少, 但在赵发勇矿床闪锌矿中Ga含量也达到了127.56 ppm(表S1), 显示了一定的资源潜力。由于无相关数据, 塔里木地台MVT矿床和狼山成矿区CD矿床的资源潜力尚无法判断。从统计数据来看, 各矿床方铅矿Ga含量反映的信息与闪锌矿相似(图4(b), (c))。与世界上的MVT矿床相比(闪锌矿Ga含量在0.02~500 ppm之间, 平均约为58 ppm^[7]), 中国MVT铅锌矿床中Ga含量与之相当。

2.3.3 Ge资源

中国沉积岩容矿铅锌矿床对Ge的报道也仅集中在MVT铅锌矿床。总体而言, Ge在这些MVT矿床中都有一定程度的富集。它在矿石(图4(d))中的品位介于10.5~63.44 ppm之间(表1), 相对地壳的平均含量(1.5 ppm), 富集系数中值为22.4。在闪锌矿中, Ge平均含量介于1.9~583.4 ppm之间, 相对地壳平均含量, 富集系数中值为29.9(表1)。在一些矿床的方铅矿和黄铁矿中也检测到了Ge(表S1), 且部分矿床的检测值较高(最

高为10482 ppm, 拉拢拉铅锌矿床, 表S1)。其中, 方铅矿中的这些高含量数据都是通过电子探针分析获得的, 由于已有研究认为这种分析方法对方铅矿中Ge的检测存在较大误差^[92], 故本文不再对方铅矿Ge进行讨论。Ge在黄铁矿中的含量相对于闪锌矿低1个数量级(1.01~17 ppm, 表1, 图4(f)), 对矿床Ge的富集贡献度不高。

从闪锌矿的富Ge程度来看(图4(e)), 扬子地台铅锌矿床最具Ge的资源潜力(图3), 其Ge含量介于20.79~583.4 ppm之间(表S1), 相对于地壳的平均丰度, 富集系数均值达到91.7, 并且, 已探明区内富乐矿床Ge资源量为329 t^[91]。厂坝带和三江成矿带也表现出一定的潜力(图3)。在厂坝成矿带, 闪锌矿Ge含量介于1.9~72.4 ppm之间, 总体较扬子地台低, 但相对于地壳的平均丰度, 其富集系数均值也达到了19.2。在三江带, 闪锌矿Ge含量介于5.45~79.09 ppm之间, 相对于地壳丰度, 平均富集系数为21.2。截至目前, 关于塔里木地台内的MVT矿床和狼山成矿区CD矿床, 尚无对Ge的报道, 富集程度不详。从闪锌矿中Ge含量来看, 中国MVT矿床与世界上MVT矿床中Ge的含量(在闪锌矿中从几个ppm到几千个ppm不等^[8])相当。但是, 从已报道的资源量来看, 中国MVT矿床中Ge资源量极为突出。截至目前, 在世界上Ge资源量超过100 t的MVT矿床中, 中国扬子地台铅锌矿占据了75%, 包括猪拱塘(330 t)、会泽

图4 中国沉积岩容矿铅锌矿床Ga、Ge、In含量。(a)~(c) 矿石、闪锌矿、方铅矿Ga含量柱状图。(d)~(f) 矿石、闪锌矿、黄铁矿Ge含量柱状图。(g)~(i) 矿石、闪锌矿、方铅矿In含量柱状图。*代表CD矿床, 其他为MVT矿床。(a)~(c)的图例同(b); (d)~(f)的图例同(e); (g)~(i)的图例同(h)。(d), (e) 所有矿床Ge含量都高于地壳平均丰度含量; (g)~(i) 所有矿床In含量都高于地壳平均丰度

Figure 4 Ga, Ge, and In contents in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China. (a)~(c) Histogram of Ga contents in ore, sphalerite, and galena. (d)~(f) Histogram of Ge contents in ore, sphalerite, and pyrite. (g)~(i) Histogram of In contents in ore, sphalerite, and galena. * means the CD deposits and others are MVT deposits. The legends of (a)~(c) are the same as that of (b); the legends of (d)~(f) are the same as that of (e); the legends of (g)~(i) are the same as that of (h). The Ge contents for all deposits in (d) and (e) are higher than that of the crust; the In contents for all deposits in (g)~(i) are higher than that of the crust

(517 t)、五指山(150 t)、大梁子(160 t)等^[5]。

2.3.4 In资源

In在中国沉积岩容矿铅锌矿床中有较多报道(表1),其矿石In品位介于0.343~4 ppm之间(图4(g)),相对地壳平均丰度(0.25 ppm)的富集系数介于1.37~16之间(表1)。In在闪锌矿中的含量主要介于1.1~16.65 ppm之间,相对于地壳In的富集系数中值为14.9(表1),且有26个矿床In含量高于地壳的平均含量(图4(h))。方铅矿中In的存在也被报道了,其含量主要在0.06~40.00 ppm之间(表1),相对于地壳含量的富集系数中值为1.2(表1),并有6个矿床In含量高于地壳平均浓度(图4(i))。虽然也有对黄铁矿中In的报道,但是多数都低于In克拉克值(0.01~2.00 ppm, 表1),黄铁矿对矿床In的富集基本无贡献。

从矿石和闪锌矿In的富集程度来看,中国沉积岩容矿铅锌矿床表现出了一定的In资源潜力(图3)。其中,在三江带,有5个矿床的闪锌矿In含量高于地壳含量(图4(h)),且富集系数在137~498之间(表S1),显示出了In的高度富集。在扬子地台,11个矿床闪锌矿中In含量介于0.57~75.49 ppm之间(表S1),相对于地壳平均含量富集系数在2~302之间。在厂坝成矿带,闪锌矿In含量介于1.00~37.55 ppm之间(表S1),相对于地壳平均丰度的富集系数在4~150之间。在狼山成矿区,其矿石In含量介于3~4 ppm之间,相对于地壳In平均浓度的富集系数在12~16,且其矿石中In的富集程度高于扬子地台和秦岭造山带内的部分矿床(图4(g))。需要注意的是,不同的分析方法获得的In含量或许存在较大差异,由于In在沉积岩容矿铅锌矿床中的含量总体偏低,所以针对矿石的ICP-MS分析或者针对单矿物的LA-ICP-MS分析获得的数据更具可信性。三江带和厂坝成矿带单矿物中的In数据多来自电子探针分析,所以相关结果需要进一步进行验证(图3)。就现有矿石数据而言,中国CD矿床较MVT矿床In更为富集(图4(g)),而同世界矿床相比,中国CD矿床中In含量较低(世界CD矿床中In品位介于0~1867 ppm不等^[26]),但在MVT矿床中含量较高(世界MVT矿床中In品位介于0~15.4 ppm不等^[8,26])。

2.3.5 Co、Tl资源

由于以往对沉积岩容矿铅锌矿床中Co、Tl的认识较少,故二者数据较少,相关工作都集中在MVT铅锌矿床中(表S1)。

总体来看(图5(a)),中国MVT矿床矿石中Co的品位不高,介于1.74~36.20 ppm之间(表1),仅有邓家山和卡

兰古两个矿床品位超过地壳平均丰度(25 ppm),但富集系数仅在1.4左右(表S1)。Co在闪锌矿、方铅矿、黄铁矿中(图5(a))的平均含量分别为48.36、173.34、558.94 ppm(表1),中值分别为7.75、143.34、110.00 ppm(表1),所以,Co可能主要赋存在黄铁矿中,部分赋存在方铅矿中,在闪锌矿中很少,这也是各个矿床铅锌矿石中Co含量较低的原因。这种情况直接导致了对Co资源量估算的难度,因为在铅锌矿床中,黄铁矿并不在矿床资源评价范围内,且不同矿床中黄铁矿的发育程度也存在较大差距。因此,本文对不同矿带Co资源潜力的评价也极为粗略。从这3种主要硫化物Co含量的情况来看(图5(b)~(d)),青藏高原三江带可能最具Co潜力(图3)。如果以黄铁矿Co含量为比较对象(图5(b)),在超过Co地壳丰度的矿床中,有5个发育在三江带;对比方铅矿或闪锌矿Co含量,也具有类似的规律(图5(c), (d))。扬子地台和厂坝成矿带也具有一定的Co资源潜力,其中,扬子地台有3个矿床的黄铁矿Co含量超过了地壳丰度,全国MVT矿床黄铁矿和闪锌矿Co含量最高的矿床都位于厂坝成矿带内(图5(b), (d))。

Tl在中国MVT铅锌矿床矿石中的品位介于2.94~53.7 ppm之间(表1, 图5(e), (f)),相对于Tl在地壳中的平均丰度,富集系数在3.5~63.2之间。与Co相似,Tl在MVT矿床中的富集矿物尚不明确。Tl在闪锌矿、方铅矿中富集程度较低、在黄铁矿中的富集程度最高,其在3种硫化物中含量的平均值分别为10.48、9.37、125.40 ppm,而中值分别为3.85、6.44、7.87 ppm(表1, 图5(e))。富集矿物的不确定性同样导致了铅锌矿床中Tl资源量估算的难度。就矿石的Tl品位来看(图5(f)),三江带、扬子地台和厂坝成矿带都具有一定的Tl潜力,其中,三江带金顶矿床和扬子地台会泽矿床的资源潜力最为突出,这一判断得到了金顶矿床已探明的Tl资源量(8167 t^[90])的佐证。对比闪锌矿、方铅矿、黄铁矿中Tl的含量(图5(g)~(i)),三江带Tl的资源潜力更为突出一些(图3),其中,厂坝矿床发育了闪锌矿中最高的Tl含量(平均达145.29 ppm),金顶矿床发育了黄铁矿中最高的Tl含量(平均达515.27 ppm),且二者均远高于其他矿床同类矿物,表明在三江带内至少具有较好的Tl潜在富集条件。此外,扬子地台多个矿床闪锌矿、方铅矿、黄铁矿都表现出了Tl富集(表S1, 图5(g)~(i)),秦岭造山带银母寺矿床黄铁矿Tl的平均含量也达到了450 ppm(表S1, 图5(h)),表现出了Tl的极好富集,所以这两个成矿带也具有较好的Tl资源潜力。

图5 中国沉积岩容矿铅锌矿床(仅含MVT铅锌矿床)Co、Tl含量。(a) Co含量箱型图。(b)~(d) 黄铁矿、方铅矿、闪锌矿Co含量柱状图。(e) Tl含量箱型图。(f)~(i) 矿石、闪锌矿、黄铁矿、方铅矿Tl含量柱状图。 n 为矿床数量。所有图例同(b)

Figure 5 Co and Tl contents in sediment-hosted Pb-Zn deposits (MVT deposits only) in China. (a) Box diagram of Co contents. (b)~(d) Histogram of Co contents in pyrite, galena, and sphalerite. (e) Box diagram of Tl contents. (f)~(i) Histogram of Tl contents in ore, sphalerite, pyrite and galena. n is the number of deposits. The legends in Figure 5 are all the same as that of (b)

3 沉积岩容矿铅锌矿床伴生关键金属的富集机制

从前人研究及本文来看,沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的富集机制具有两个主要特征.

3.1 沉积岩容矿铅锌矿床对关键金属的选择性富集

通过对沉积岩容矿铅锌矿床的梳理可以发现,对于关键金属,沉积岩容矿铅锌矿床并非兼容并包,而是选择性地富集了Cd、Ga、Ge、In、Co、Tl等几种元素.实际上,这种选择性富集主要是由沉积岩容矿铅锌矿床的矿物组合及关键金属元素的物理化学性质决定的,包括两种情况.

第一,主要矿石矿物对关键金属的富集.这种情况涉及的元素主要为传统认识较多的Cd、Ga、Ge、In.总体来看,这4种元素的物理、化学性质都与Zn具有较多的相似性.其中,Cd和Zn属于同一族,二者具有相似的离子半径和相似的四面体共价半径与构造类型,且都为亲硫元素^[93];Ga、In都具有与Zn相似的(弱)亲铜性^[39,44];Ge具有与Zn相似的亲硫性^[42].相似的物理化学性质导致这些关键金属元素在不同的地质环境下都会发生同Zn相似的地球化学行为^[93],而体现在沉积岩容矿铅锌矿床中,就是这些元素会以类质同象的方式替代Zn沉淀在闪锌矿中.其中,Cd会以直接替代Zn的方式沉淀($\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$)^[32,33],Ga则通过以Ga+Ag(或Cu、Ge、In或Sn中的某种原子)共同替代两个Zn的方式沉淀^[33].Ge在闪锌矿中的赋存价态及替代机制一直存在较大争议,曾经报道的包括以 Ge^{2+} 或 Ge^{4+} 简单替代 $\text{Zn}^{2+}(\pm \text{Fe}^{2+})$ (如 $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ ^[33,94]、 $\text{Ge}^{4+} + \square(\text{空位}) \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ ^[95]、 $\text{Ge}^{4+} + \square(\text{空位}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ ^[96])或者以 Ge^{4+} 结合Cu或Ag耦合替代 Zn^{2+} 的各种机制(如 $2\text{Cu}^{+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Ge}^{4+} \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ ^[97]、 $\text{Ge}^{4+} + 2\text{Ag}^{+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ ^[98]、 $\text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^{+} \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ ^[95]).In则有3种可能的替代机制^[33,48]: (1) $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$; (2) $\text{Cu}^{+}/\text{Ag}^{+} + \text{In}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$; (3) $\text{In}^{3+} + \text{Sn}^{3+} + \square(\text{空位}) \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$.但是,无论是何种替代方式,这些地球化学行为都导致了闪锌矿对上述四类关键金属的富集.

第二,主要脉石矿物对关键金属的富集.这种情况涉及的元素主要为传统认识较少的Co和Tl.相比于上述4种元素,Co和Tl的物理化学性质更多的同矿床中某些脉石矿物组成元素具相似性.比如Co,它具有亲硫、亲铁双重属性,可以形成钴的砷化物、硫化物、硫砷化物,也可以类质同象替代 Mn^{4+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、

Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等^[99].因此,Co在沉积岩容矿铅锌矿床中能以独立矿物的形式存在,如在美国的Higdon铅锌矿床中,载钴矿物为硫铜钴矿和硫钴镍矿^[52].但是,更多地,Co与脉石矿物中的黄铁矿密切相关^[51](图5(a)),部分矿床与脉石矿物中的毒砂相关^[50].推测出现这种现象的原因是,Co与Fe化学性质的相似性^[8]所致.再比如Tl,它具有亲硫和亲石属性,地球化学性质与Fe相似^[100],所以,在沉积岩容矿铅锌矿床中它可以类质同象取代进入到黄铁矿中^[100],也可以纳米级矿物(如lafossaite: TlAsS_2 或lorandite: TlCl)存在于黄铁矿中^[101],从而导致了Tl在这类矿床中的富集.

3.2 关键金属在沉积岩容矿铅锌矿床中的差异性富集

关键金属在沉积岩容矿铅锌矿床中的差异性富集是本文获得另外一个重要认识,主要包括三方面.

第一,不同类型关键金属在沉积岩容矿铅锌矿床中的差异性富集.从研究来看,虽然上述几种关键金属元素在沉积岩容矿铅锌矿床中都有一定富集,但其富集程度却差异很大(表1).比如,Cd在其富集矿物——闪锌矿中相对地壳平均丰度的富集系数可达上万(16200),在矿石中的富集系数也达上千(2635),但是其他元素的相对富集系数却都低很多,从几到几十不等(表1).这种富集差异的出现,或许同沉积岩容矿铅锌矿床成矿流体对相关元素的携带能力有关,但是,其更直接的原因可能在于这些元素进入其富集矿物的方式.比如,Cd进入闪锌矿的方式是Cd与Zn的直接替代^[32,33],毋庸置疑,这种替代方式是最高效的,可以使流体中的Cd最大程度地进入闪锌矿中.在实际矿床中,Cd在闪锌矿中的含量可高达13.2%^[33].但是,除Cd之外,包括Ga、Ge、In在内的3种元素基本都是通过结合其他离子来共同替代 Zn^{2+} 而进入到闪锌矿中,这种情况下,其他离子的行为成为影响这些关键金属富集的重要因素.在成矿流体中,这些共同替代的离子(如Ag、Cu、Sn等^[33,48])本身已经属于微量元素^[102],因此,搭配它们进入到闪锌矿中的相关关键金属元素的量自然也会受到限制.

第二,相同关键金属在不同类型的沉积岩容矿铅锌矿床之间差异性富集.对比MVT和CD两种矿床可以发现,每种关键金属在这两种矿床中的富集程度都不同,其中,Cd、Ga、Ge、Tl在MVT矿床中相对富集,In、Co则在CD矿床中相对富集^[8,25].比如,从Cd来看,

世界上的MVT矿床闪锌矿中Cd含量是CD矿床的近2倍^[25],中国矿床的这种差距更为突出,在大多数矿床中,二者的差距为2~10倍(图2(b));而从In来看,在世界上,其在CD矿床中的品位介于0~1867 ppm不等,在CD矿床中的资源量更是超过了16.4万吨^[26],但在MVT矿床中,其品位介于0~15.4 ppm之间,且由于资源量较少而并不被关注^[8,26],在中国,In在CD矿床矿石中的品位也明显高于MVT矿床(图4(g)).从目前对这些关键金属的地球化学性质的理解来看,成矿流体温度和成分的差异或在这种差异性富集中发挥了作用.比如,Cd在铅锌矿床中的富集程度受到温度影响,温度越低,Cd的富集程度越高^[25,103];温度同样是控制Ga在闪锌矿中富集的主要因素,温度越低,Ga的富集程度越高^[97].In和Co则相反,温度越高,In的富集程度则可能越高^[46],Co在热液流体中的溶解度则越大^[104].而对比MVT和CD铅锌矿床不难发现^[21],总体而言,前者成矿流体温度(约70~180°C)多低于后者(约70~290°C),因此,低温富集的Cd、Ga在MVT矿床中更为突出,高温富集的In、Co在CD矿床中更为突出.此外,对比MVT和CD两种矿床的矿物组合可以发现,相比于MVT矿床,CD矿床产出了更多的黄铁矿、黄铜矿、毒砂等,即CD矿床的成矿流体中更富集Fe、Cu、As等元素,而这些元素同样是影响相关关键金属富集的关键元素.比如,Cd在铅锌矿床中的富集程度还受到流体中Fe含量的影响,Fe含量高会在一定程度上抑制Cd在闪锌矿中的富集^[25,103],因此Cd在流体中Fe含量较高的CD矿床中富集程度相对低.再比如,In进入闪锌矿时需要的共同替代离子主要为Cu⁺和Sn³⁺^[33,48],所以其在流体中Cu含量相对高的CD矿床中富集程度更高.此外,Co可以形成独立的砷化物、硫砷化物等^[99],即Co可以充分利用CD矿床流体中的As固定在矿物相中,所以,其在CD矿床中的富集程度相对高.

第三,相同关键金属在不同地区沉积岩容矿铅锌矿床中的差异性富集.通过系统分析中国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属资源的分布特征不难发现,这些关键金属的富集多在成矿区/带尺度内具有相似性,而并非仅在带内某个矿床出现,但是,在不同成矿区/带中的富集程度却存在极大差异(图3).其中,Cd在全国都有较好富集,但在青藏高原三江带和扬子地台最为突出;Ge在扬子地台最为富集,在厂坝成矿带和三江带次之;In和Co在三江带最为富集,在扬子地台和厂坝成矿带次之;Tl在三江带、扬子地台和厂坝成矿带都

有一定富集;Ga在厂坝成矿带和扬子地台最为富集,在三江带次之.这种在区域尺度上的关键金属的富集差异性必定同其成矿背景有着密切关系.实际上,前人在这方面也获得了一定认识.比如,Wen等人^[103,105]根据扬子地台铅锌矿床闪锌矿的Zn/Cd比值和Cd同位素研究提出,扬子地台特殊的地质背景(地台边缘+峨眉山火山岩省)和地层特征(盖层+基底)是该区MVT矿床Cd超常富集的重要原因.但是,扬子地台铅锌矿床的赋矿碳酸盐岩极度亏损Ge($\sim 10 \times 10^{-9}$),不太可能成为Ge的来源^[103].这种富集差异性的更深入认识还需要进一步研究.

4 存在的主要问题和展望

通过上述论述可以发现,国内对沉积岩容矿铅锌矿床伴生的关键金属已经开展了部分工作,但是对其认识还存在很大不足,无论是对其资源潜力的探索还是成矿理论的研究都需要进一步展开.具体而言,还有如下关键问题需要解决.

(1) 中国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的“家底”尚未摸清.目前,中国沉积岩容矿铅锌矿床关键金属的储量评价工作极弱,除个别矿床有一些品位和储量数据外,大部分矿床都为空白.一些矿床虽然有对其主要硫化物微量元素的分析,但若想将其转换为相应的品位和储量,还需要进一步的工作.更为重要的是,目前报道的这些硫化物微量元素数据主要是基于电子探针和LA-ICP-MS两种方法获得的,其中电子探针分析所得数据精度不高,在此基础上进行储量评估,将会出现较大误差.因此,在未来的工作中,依据目前矿床矿物中微量元素的分析情况,选择精度较高的LA-ICP-MS数据对中国沉积岩容矿铅锌矿床关键金属的品位和储量进行分析、总结,建立相关数据库,是展开国内相关矿床关键金属研究工作的第一步.

(2) 关键金属在沉积岩容矿铅锌矿床中的成矿机制和富集机制尚不明确.所谓的成矿机制至少包括成矿的源、运、储三方面.目前,虽然矿床学界已针对部分关键金属进行了相关研究,但尚未形成一个完整的体系.而且,研究工作多止步于元素在矿床中赋存状态的揭露,对其来源、活化-迁移(运)、富集(储)的过程涉及较少,认识也较少.对成矿机制认识的欠缺进一步导致了对这些关键金属富集机制认识的困难,相关成矿规律的探讨更是难以进行.所以,选择合适的研究对象,对不同关键金属在沉积岩容矿铅锌矿床中成矿机

制和富集机制的深入探讨,是未来工作的第二步。

(3) 中国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的区域成矿规律和找矿方向尚未确定。中国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的成矿存在明显的区域性,这种现象的出现反映了区域成矿规律的存在,而对这种成矿规律的探索将是下一步找矿方向确定的依据。所以,针对不同的铅锌成矿区/带和不同的关键金属进行区域成矿规律研究,是未来工作的第三步。

5 结论

世界范围内,沉积岩容矿铅锌矿床可划分为CD和MVT铅锌矿床两类,这类矿床主要富集Cd、Ga、Ge等关键金属,并有In、Co、Tl等的伴生富集。Cd、Ga、Ge、In等以类质同象替代的方式存在于这类矿床的闪锌矿中,Co、Tl的存在形式和富集矿物不甚明确,但多与黄铁矿密切相关。

中国沉积岩容矿铅锌矿床以MVT矿床为主,CD矿床为辅,分布在5个铅锌成矿区/带。它对关键金属的富集具有不均一性。总体而言,相对地壳丰度,它最为富集Cd、Ge、In, Tl、Co次之, Ga最弱。在成矿类型上, MVT矿床相对富集Cd、Ga、Ge、Tl, CD矿床相对富

集In、Co。在成矿区带上,青藏高原三江带较为富集Cd、In、Co、Tl,对Ge、Ga有一定富集;扬子地台较为富集Cd、Ge、Ga,对In、Co、Tl有一定富集;厂坝成矿带较为富集Ga,对Cd、Ge、In、Co、Tl有一定富集;塔里木地台西缘对Cd有一定富集;狼山成矿区较为富集In,对Cd有一定富集。

沉积岩容矿铅锌矿床关键金属的富集机制体现了两方面特征:其一为沉积岩容矿铅锌矿床对所富集的关键金属种类具有选择性,这种选择性从表象上是由于矿石矿物和脉石矿物对不同关键金属的富集能力导致的,从根本上是由于关键金属元素同矿床中相关矿物组成元素(主要为Zn和Fe)的物理化学性质的相似性导致的;其二为关键金属在该类矿床中体现出差异性富集,这种差异性是由关键金属进入赋存矿物的替代方式、成矿流体的物理化学条件、成矿背景条件导致的。

目前,针对中国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属的研究尚处于起步阶段,建立中国沉积岩容矿铅锌矿床中关键金属资源数据库,深入探讨其成矿机制和富集机制,厘定不同铅锌成矿带关键金属的区域成矿规律是未来亟须开展的工作。

致谢 感谢中国地质科学院地质研究所宋玉财和杨志明研究员、中国科学院地球化学研究所朱传威副研究员提出的大量建设性修改意见。图1涉及的中国地图经自然资源部地图技术审查中心审查,审图号为GS(2021)7984号。

参考文献

- 1 Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. *Econ Geol*, 2005, 100: 561–607
- 2 Leach D L, Bradley D C, Huston D, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits in Earth history. *Econ Geol*, 2010, 105: 593–625
- 3 Zhang C Q, Rui Z Y, Chen Y C, et al. The main successive strategic bases of resources for Pb-Zn deposits in China (in Chinese). *Geol China*, 2013, 40: 248–272 [张长青, 芮宗瑶, 陈毓川, 等. 中国铅锌矿资源潜力和主要战略接续区. *中国地质*, 2013, 40: 248–272]
- 4 Monecke T, Petersen S, Hannington M D, et al. The minor element endowment of modern sea-floor massive sulfides and comparison with deposits hosted in ancient volcanic successions. In: Verplanck P L, Hitzman M W, eds. *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits*. Knoxville: Society of Economic Geologists, 2016. 245–306
- 5 Wen H J, Zhu C W, Du S J, et al. Gallium (Ga), germanium (Ge), thallium (Tl) and cadmium (Cd) resources in China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 3688–3699 [温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 等. 中国镓锗铊镉资源. *科学通报*, 2020, 65: 3688–3699]
- 6 Melcher F, Buchholz O. Germanium. In: Gunn G, ed. *Critical Metals Handbook*. West Sussex: John Wiley and Sons, Ltd, 2014. 177–203
- 7 Foley N K, Jaskula B W, Kimball B E, et al. Gallium. In: Schulz K J, DeYoung J H Jr, Seal II R R, et al., eds. *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. US Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. H1–H35
- 8 Marsh E E, Hitzman M W, Leach D L. Critical elements in sediment-hosted deposits (clastic-dominated Zn-Pb-Ag, Mississippi Valley-type Zn-Pb, sedimentary rock-hosted Stratiform Cu, and carbonate-hosted Polymetallic Deposits): A review. In: Verplanck P L, Hitzman M W, eds. *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits: Reviews in Economic Geology*. Littleton: Society of Economic Geologists, 2016, 18: 307–321
- 9 Goodfellow W, Lydon J. Sedimentary exhalative (SEDEX) deposits. In: Goodfellow W D, ed. *Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods*. Toronto: Geological Association of

- Canada, Mineral Deposits Division, 2007, 5: 163–183
- 10 Ye L, Wei C, Hu Y S, et al. Geochemistry of germanium and its resources reserves (in Chinese). *Miner Depos*, 2019, 38: 711–728 [叶霖, 韦晨, 胡宇思, 等. 锗的地球化学及资源储备展望. *矿床地质*, 2019, 38: 711–728]
 - 11 Wilkinson J J. Sediment-hosted zinc-lead mineralization: Processes and perspectives. In: Holland H D, Turekian K K, eds. *Treatise on Geochemistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier, 2014. 219–249
 - 12 Council N R. Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy. Washington DC: National Academies Press, 2008. 1–245
 - 13 British Geological Survey. Risk List 2015—Current Supply Risk Index for Chemical Elements or Element Groups Which Are of Economic Value. Technical Report, 2015. 1–11
 - 14 Zhai M G, Wu F Y, Hu R Z, et al. Critical metal mineral resources: Current-research status and scientific issues (in Chinese). *Bull Natl Nat Sci Found China*, 2019, 33: 106–111 [翟明国, 吴福元, 胡瑞忠, 等. 战略性关键金属矿产资源: 现状与问题. *中国科学基金*, 2019, 33: 106–111]
 - 15 Emsbo P, Seal R R, Breit G N, et al. Sedimentary Exhalative (Sedex) Zinc-lead-silver Deposit Model. US Geological Survey Scientific Investigations Report, 2010-5070-N, 2010. 1–57
 - 16 Bradley D C, Leach D L. Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands. *Miner Depos*, 2003, 38: 652–667
 - 17 Song Y C, Hou Z Q, Liu Y C, et al. Mississippi Valley-type (MVT) Pb-Zn deposits in the Tethyan domain: A review (in Chinese). *Geol China*, 2017, 44: 664–689 [宋玉财, 侯增谦, 刘英超, 等. 特提斯域的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床. *中国地质*, 2017, 44: 664–689]
 - 18 Liu Y C, Hou Z Q, Yang Z S, et al. Geology and chronology of the Zhaofayong carbonate-hosted Pb-Zn ore cluster: Implication for regional Pb-Zn metallogenesis in the Sanjiang belt, Tibet. *Gondwana Res*, 2016, 35: 15–26
 - 19 Leach D L, Marsh E, Emsbo P, et al. Nature of hydrothermal fluids at the shale-hosted red dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska. *Econ Geol*, 2004, 99: 1449–1480
 - 20 Polito P A, Kyser T K, Golding S D, et al. Zinc deposits and related mineralization of the Burketown mineral field, including the world-class Century Deposit, Northern Australia: Fluid inclusion and stable isotope evidence for basin fluid sources. *Econ Geol*, 2006, 101: 1251–1273
 - 21 Basuki N I. A review of fluid inclusion temperatures and salinities in Mississippi Valley-type Zn-Pb deposits: Identifying thresholds for metal transport. *Explor Min Geol*, 2002, 11: 1–17
 - 22 Bjørlykke A, Sangster D. An overview of sandstone lead deposits and their relation to red-bed copper and carbonate-hosted lead-zinc deposits. In: Skinner B J, ed. *Seventy-Fifth Anniversary Volume*. Lancaster: Economic Geology Publishing Company, 1981. 179–213
 - 23 Saintilan N J, Spangenberg J E, Samankassou E, et al. A refined genetic model for the Laisvall and Vassbo Mississippi Valley-type sandstone-hosted deposits, Sweden: Constraints from paragenetic studies, organic geochemistry, and S, C, N, and Sr isotope data. *Miner Depos*, 2016, 51: 639–664
 - 24 Gemmell J B, Zantop H, Meinert L D. Genesis of the Aguilar zinc-lead-silver deposit, Argentina contact metasomatic vs. sedimentary exhalative. *Econ Geol*, 1992, 87: 2085–2112
 - 25 Schwartz M O. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a polluting element. *Int Geol Rev*, 2000, 42: 445–469
 - 26 Werner T T, Mudd G M, Jowitt S M. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geol Rev*, 2017, 86: 939–956
 - 27 Slack J F, Kimball B E, Shedd K B. Cobalt. In: Schulz K J, DeYoung J H Jr, Seal II R R, et al., eds. *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. US Geological Survey Professional Paper 1802, 2018. F1–F40
 - 28 Schulz K J, DeYoung J H Jr, Bradley D C, et al. Critical mineral resources of the United States—An introduction. In: Schulz K J, DeYoung J H Jr, Seal II R R, et al., eds. *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. US Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. A1–A14
 - 29 Li S T, Yuan Y, Zhu X Y. Cadmium resources in lead and zinc mines in China (in Chinese). *Geol Rev*, 2013, 59: 278–280 [李顺庭, 袁莹, 祝新友. 中国铅锌矿山中镉的资源现状. *地质论评*, 2013, 59: 278–280]
 - 30 Larison J R, Likens G E, Fitzpatrick J W, et al. Cadmium toxicity among wildlife in the Colorado Rocky Mountains. *Nature*, 2000, 406: 181–183
 - 31 Smaoui-Damak W, Rebai T, Berthet B, et al. Does cadmium pollution affect reproduction in the clam *Ruditapes decussatus*? A one-year case study. *Comp Biochem Physiol C-Toxicol Pharmacol*, 2006, 143: 252–261
 - 32 Ye L, Pan Z P, Li C Y, et al. The present situation and prospects of geochemical researches on cadmium (in Chinese). *Acta Petrol Miner*, 2005, 24: 339–348 [叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 镉的地球化学研究现状及展望. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24: 339–348]
 - 33 Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 4761–4791
 - 34 Moskalyk R R. Gallium: The backbone of the electronics industry. *Miner Eng*, 2003, 16: 921–929

- 35 Wang L, Liu J. Gallium: From the backbone of electronic industry to full blooming (in Chinese). *Chin J Chem Educ*, 2019, 40: 1–12 [王磊, 刘静. 从电子工业“脊梁”到全面开花的镓元素. *化学教育*, 2019, 40: 1–12]
- 36 Kamona A F, Lévêque J, Friedrich G, et al. Lead isotopes of the carbonate-hosted Kabwe, Tsumeb, and Kipushi Pb-Zn-Cu sulphide deposits in relation to Pan African orogenesis in the Damaran-Lufilian Fold Belt of Central Africa. *Miner Depos*, 1999, 34: 273–283
- 37 Chetty D, Frimmel H E. The role of evaporites in the genesis of base metal sulphide mineralisation in the Northern Platform of the Pan-African Damara Belt, Namibia: Geochemical and fluid inclusion evidence from carbonate wall rock alteration. *Miner Depos*, 2000, 35: 364–376
- 38 Dai S F, Ren D Y, Li S S. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Junagar, Inner Mongolia, North China (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2006, 51: 177–185 [代世峰, 任德贻, 李生盛. 内蒙古准格尔超大型镓矿床的发现. *科学通报*, 2006, 51: 177–185]
- 39 Vershkovskaya O V. Gallium. In: Vlasov K A, ed. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits. Volume I. Geochemistry of Rare Elements*. Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1966. 437–458
- 40 Shanks III W C P, Kimball B E, Tolcin A C, et al. Germanium and indium. In: Schulz K J, DeYoung J H Jr, Seal II R R, et al., eds. *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. US Geological Survey Professional Paper 1802, 2017. 11–126
- 41 Tu G Z, Gao Z M, Hu R Z, et al. *The Geochemistry and Ore-forming Mechanism of the Dispersed Elements* (in Chinese). Beijing: Geological Publishing House, 2004. 1–424 [涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 2004. 1–424]
- 42 Höll R, Kling M, Schroll E. Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geol Rev*, 2007, 30: 145–180
- 43 Moskalyk R R. Review of germanium processing worldwide. *Miner Eng*, 2004, 17: 393–402
- 44 Smith I C, Carson B L, Hoffmeister F. *Trace Metals in the Environment: Volume 5—Indium*. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers, 1978. 1–552
- 45 Jenner F E, O'Neill H S. Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochem Geophys Geosyst*, 2012, 13: Q02005
- 46 Schwarz-Schampera U M H P. *Indium: Geology, Mineralogy, and Economics*. Berlin: Springer, 2002. 1–257
- 47 Andersen J C, Stickland R J, Rollinson G K, et al. Indium mineralisation in SW England: Host parageneses and mineralogical relations. *Ore Geol Rev*, 2016, 78: 213–238
- 48 Ciobanu C L, Cook N J, Utsunomiya S, et al. Focussed ion beam-transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations. *Ore Geol Rev*, 2011, 42: 6–31
- 49 Zhao J X, Li G M, Qin K Z, et al. A review of the types and ore mechanism of the cobalt deposits (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2019, 64: 2484–2500 [赵俊兴, 李光明, 秦克章, 等. 富含钴矿床研究进展与问题分析. *科学通报*, 2019, 64: 2484–2500]
- 50 Ethier V G, Campbell F A, Both R A, et al. Geological setting of the Sullivan orebody and estimates of temperatures and pressure of metamorphism. *Econ Geol*, 1976, 71: 1570–1588
- 51 Goodfellow W D, Lydon J W, Turner R J. Geology and genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) zinc-lead-silver sulphide deposits. *Geol Assoc Can Spec Paper*, 1993, 40: 201–251
- 52 Parra L A. Rediscovering southeast Missouri Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits: The cobalt-nickel enriched Higdon deposit, Madison and Perry counties. Master Dissertation. Carbondale: Southern Illinois University Carbondale, 2010
- 53 Kelley K D, Leach D L, Johnson C A, et al. Textural, compositional, and sulfur isotope variations of sulfide minerals in the red dog Zn-Pb-Ag deposits, Brooks Range, Alaska: Implications for ore formation. *Econ Geol*, 2004, 99: 1509–1532
- 54 Wilkinson J J, Eyre S L, Boyce A J. Ore-forming processes in Irish-type carbonate-hosted Zn-Pb deposits: Evidence from mineralogy, chemistry, and isotopic composition of sulfides at the Lisheen Mine. *Econ Geol*, 2005, 100: 63–86
- 55 US Geological Survey. *Mineral Commodity Summaries 2020*. Washington DC: US Geological Survey, 2020
- 56 Zhu X Y, Wang J B, Liu S B, et al. Metallogenetic age of Mississippi valley type Pb-Zn deposit in Fankou, Guangdong: Evidence from SHRIMP U-Pb zircon dating of diorite (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2013, 87: 167–177 [祝新友, 王京彬, 刘慎波, 等. 广东凡口MVT铅锌矿床成矿年代——自辉绿岩锆石SHRIMP定年证据. *地质学报*, 2013, 87: 167–177]
- 57 Deng J, Chen X M, Yang L Q, et al. Study on the erupting center of mineralizing fluids in the Fankou superlarge Pb-Zn ore deposit in northern Guangdong Province (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2000, 16: 528–530 [邓军, 陈学明, 杨立强, 等. 粤北凡口超大型铅锌矿床矿化流体喷溢中心的确定. *岩石学报*, 2000, 16: 528–530]
- 58 Leach D L, Song Y C. Sediment-Hosted Zinc-Lead and Copper Deposits in China. In: Chang Z S, Goldfarb R J, eds. *Mineral Deposits of China*. Lancaster: Society of Economic Geologists, 2019. 325–409
- 59 Zhu X Y, Wang J B, Liu Z R, et al. Geologic characteristics and the genesis of the Wulagen lead-zinc deposit, Xinjiang, China (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2010, 84: 694–702 [祝新友, 王京彬, 刘增仁, 等. 新疆乌拉根铅锌矿床地质特征与成因. *地质学报*, 2010, 84: 694–702]
- 60 Song Y, Hou Z, Xue C, et al. New mapping of the world-class Jinding Zn-Pb deposit, Lanping Basin, Southwest China: Genesis of ore host rocks and records of hydrocarbon-rock interaction. *Econ Geol*, 2020, 115: 981–1002
- 61 Wu Z Y, Song Y C, Hou Z Q, et al. The world-class Huoshayun nonsulfide zinc-lead deposit, Xinjiang, NW China: Formation by supergene

- oxidization of a Mississippi Valley-type deposit (in Chinese). *Earth Sci*, 2019, 44: 1987–1997 [吴志旂, 宋玉财, 侯增谦, 等. 新疆火烧云超大型非硫化物铅锌矿床: 发生表生氧化的密西西比河谷型矿床. *地球科学*, 2019, 44: 1987–1997]
- 62 Li H, Xu X W, Borg G, et al. Geology and geochemistry of the giant Huoshaoyun zinc-lead deposit, Karakorum Range, northwestern Tibet. *Ore Geol Rev*, 2019, 106: 251–272
 - 63 Peng R M, Zhai Y S, Wang Z G, et al. Characteristics and exploration of submarine sedex deposits in the Langshan-Zhaertai ore concentration area, Inner Mongolia (in Chinese). *Miner Depos*, 2006, 25: 221–224 [彭润民, 翟裕生, 王志刚, 等. 内蒙古狼山-渣尔泰山矿集区海底喷流成矿特征与勘查. *矿床地质*, 2006, 25: 221–224]
 - 64 Peng R M, Zhai Y S, Wang Z G. Ore controlling synchronous faults of mesoproterozoic Dongshengmiao and Jiashengpan Sedex-type ore deposits, Inner Mongolia (in Chinese). *Earth Sci-J China Univ Geosci*, 2000, 25: 404–453 [彭润民, 翟裕生, 王志刚. 内蒙古东升庙、甲生盘中元古代SEDEX矿床同生断裂活动及其控矿特征. *地球科学-中国地质大学学报*, 2000, 25: 404–453]
 - 65 Hou Z Q, Song Y C, Li Z, et al. Thrust-controlled, sediments-hosted Pb-Zn-Ag-Cu deposits in eastern and northern margins of Tibetan orogenic belt: Geological features and tectonic model (in Chinese). *Miner Depos*, 2008, 27: 420–441 [侯增谦, 宋玉财, 李政, 等. 青藏高原碰撞造山带Pb-Zn-Ag-Cu矿床新类型: 成矿基本特征与构造控矿模型. *矿床地质*, 2008, 27: 420–441]
 - 66 Song Y C, Liu Y C, Hou Z Q, et al. Sediment-hosted Pb-Zn deposits in the Tethyan domain from China to Iran: Characteristics, tectonic setting, and ore controls. *Gondwana Res*, 2019, 75: 249–281
 - 67 Xue C, Zeng R, Liu S, et al. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review. *Ore Geol Rev*, 2007, 31: 337–359
 - 68 Liu Y C, Yang Z S, Tian S H, et al. Fluid origin of fluorite-rich carbonate-hosted Pb-Zn mineralization of the Himalayan-Zagros collisional orogenic system: A case study of the Mohailaheng deposit, Tibetan Plateau, China. *Ore Geol Rev*, 2015, 70: 546–561
 - 69 Dong L H, Xu X W, Fan Y B, et al. Discovery of the Huoshaoyun super-large exhalative-sedimentary carbonate Pb-Zn deposit in the western Kunlun area and its great significance for regional metallogeny (in Chinese). *Xinjiang Geol*, 2015, 33: 41–50 [董连慧, 徐兴旺, 范廷宾, 等. 喀喇昆仑火烧云超大型喷流-沉积成因碳酸盐型Pb-Zn矿的发现及区域成矿学意义. *新疆地质*, 2015, 33: 41–50]
 - 70 Spurlin M S, Yin A, Horton B K, et al. Structural evolution of the Yushu-Nangqian region and its relationship to syncollisional igneous activity, east-central Tibet. *Geol Soc Am Bull*, 2005, 117: 1293–1317
 - 71 Li Y, Wang C, Zhao X, et al. Cenozoic thrust system, basin evolution, and uplift of the Tanggula Range in the Tuotuohe region, central Tibet. *Gondwana Res*, 2012, 22: 482–492
 - 72 Han R S, Zou H J, Hu B, et al. Features of fluid inclusions and sources of ore-forming fluid in the Maoping carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag-Ge) deposit, Yunnan, China (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2007, 23: 2109–2118 [韩润生, 邹海俊, 胡彬, 等. 云南毛坪铅锌(银、锗)矿床流体包裹体特征及成矿流体来源. *岩石学报*, 2007, 23: 2109–2118]
 - 73 Zhou Y, Duan Q F, Chen Y C, et al. C, O, H, S, Pb and Sr isotope constraints on the metals sources of Huayuan Pb-Zn deposits in western Hunan (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2016, 90: 2786–2802 [周云, 段其发, 陈毓川, 等. 湘西花垣铅锌矿田成矿物质来源的C、O、H、S、Pb、Sr同位素制约. *地质学报*, 2016, 90: 2786–2802]
 - 74 Yang S X, Lao K T. Geological characteristics and ore indicators of lead-zinc deposits in northwestern Hunan, China (in Chinese). *Geol Bull China*, 2007, 26: 899–908 [杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志. *地质通报*, 2007, 26: 899–908]
 - 75 Hu M A, Xu B J, Cao X Z, et al. Control significance of geological surface for Pb-Zn ore deposits in Guizhong depression. *Earth Sci-J China Univ Geosci*, 2005, 30: 353–358 [胡明安, 徐伯骏, 曹新志, 等. 地质界面对桂中凹陷区铅锌矿床的控制意义. *地球科学-中国地质大学学报*, 2005, 30: 353–358]
 - 76 Liu Y, Qi L, Gao J, et al. Re-Os dating of galena and sphalerite from lead-zinc sulfide deposits in Yunnan Province, SW China. *J Earth Sci*, 2015, 26: 343–351
 - 77 Duan Q F, Cao L, Zeng J K, et al. Rb-Sr dating of sphalerites from Shizishan Pb-Zn deposit in Huayuan Ore concentration area, western Hunan, and its geological significance (in Chinese). *Earth Sci-J China Univ Geosci*, 2014, 39: 977–986 [段其发, 曹亮, 曾健康, 等. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿Rb-Sr定年及地质意义. *地球科学-中国地质大学学报*, 2014, 39: 977–986]
 - 78 Xue C, Chi G, Li Z, et al. Geology, geochemistry and genesis of the Cretaceous and Paleocene sandstone- and conglomerate-hosted Urogen Zn-Pb deposit, Xinjiang, China: A review. *Ore Geol Rev*, 2014, 63: 328–342
 - 79 Wang S L, Wang D B, Zhu X Y, et al. Ore-fluid geochemistry of Tamu-Kala Pb-Zn deposit in Xinjiang (in Chinese). *Geol-Geochem*, 2002, 30: 34–39 [王书来, 汪东波, 祝新友, 等. 新疆塔木-卡兰古铅锌矿床成矿流体地球化学特征. *地质地球化学*, 2002, 30: 34–39]
 - 80 Wang Y, Zhang Z, Zhang S, et al. Palaeogene sediment-hosted Pb-Zn deposits in SE Asia: The Urogen example. *Int Geol Rev*, 2017, 59: 2065–2077
 - 81 Zhang Z W, Peng J T, Xiao J F, et al. Regional metallotectonics of the lead-zinc deposits zone in southwestern margin of the Tarim plate (in Chinese). *Bull China Soc Mineral Petrol Geochem*, 2009, 28: 318–329 [张正伟, 彭建堂, 肖加飞, 等. 塔西南缘沉积岩层控型铅-锌矿带区域构造控矿作用. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, 28: 318–329]

- 82 Sobel E R, Chen J, Heermance R V. Late Oligocene-Early Miocene initiation of shortening in the southwestern Chinese Tian Shan: Implications for Neogene shortening rate variations. *Earth Planet Sci Lett*, 2006, 247: 70–81
- 83 Gu Z H, Zhao H G, Zhou Y Z, et al. Geological characteristics and origin of Changba-Lijiagou lead-zinc deposit from western Qinling Mountains, China (in Chinese). *J Grad Sun Yat-sen Univ (Nat Sci Med)*, 2007, 3: 40–46 [古志宏, 赵俊茹, 周永章, 等. 西秦岭厂坝-李家沟铅锌矿床地质特征和成因分析. 中山大学研究生学刊(自然科学与医学版), 2007, 3: 40–46]
- 84 Li C X, Chen S J. Discussion on geological characteristics and prospecting direction of deep margin of Luoba lead-zinc deposit (in Chinese). *Gansu Metall*, 2008, 30: 39–42 [李成鑫, 陈少军. 洛坝铅锌矿床地质特征及深边部找矿方向探讨. 甘肃冶金, 2008, 30: 39–42]
- 85 Ma G, Beaudoin G, Qi S, et al. Geology and geochemistry of the Changba SEDEX Pb-Zn deposit, Qinling orogenic belt, China. *Miner Depos*, 2004, 39: 380–395
- 86 Hu Q Q, Wang Y T, Wang R Y, et al. Ore-forming time of the Erlihe Pb-Zn deposit in the Fengxian-Taibai ore concentration area, Shaanxi Province: Evidence from the Rb-Sr isotopic dating of sphalerites (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2012, 28: 258–266 [胡乔青, 王义天, 王瑞廷, 等. 陕西省凤太矿集区二里河铅锌矿床的成矿时代: 来自闪锌矿Rb-Sr同位素年龄的证据. 岩石学报, 2012, 28: 258–266]
- 87 Gao Z F, Zhu X K, Gao W G, et al. Fe isotopic characteristics of the Dongshengmiao and the Tanyaokou polymetallic sulfide deposits in Inner Mongolia and their metallogenic significance (in Chinese). *Acta Geol Sin*, 2016, 90: 352–367 [高兆富, 朱祥坤, 高文革, 等. 内蒙古东升庙和炭窑口多金属硫化物矿床铁同位素地球化学特征及其成矿指示意义. 地质学报, 2016, 90: 352–360]
- 88 Peng R M, Zhai Y S, Han X F, et al. Magmatic hydrothermal overprinting in the Mesoproterozoic Dongshengmiao deposit, Inner Mongolia: Geological and fluid inclusion evidences. *Acta Petrol Sin*, 2007, 23: 145–152
- 89 Zhai M, Hu B, Zhao T, et al. Late Paleoproterozoic-Neoproterozoic multi-rifting events in the North China Craton and their geological significance: A study advance and review. *Tectonophysics*, 2015, 662: 153–166
- 90 Xue C J, Chen Y C, Yang J M, et al. Jinding Pb-Zn deposit: Geology and geochemistry (in Chinese). *Miner Depos*, 2002, 21: 270–277 [薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 金顶铅锌矿床地质-地球化学. 矿床地质, 2002, 21: 270–277]
- 91 Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China. *Miner Depos*, 2017, 52: 675–686
- 92 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 (in Chinese). *Acta Miner Sin*, 2012, 32: 60–64 [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. 矿物学报, 2012, 32: 60–64]
- 93 Tu G Z, Gao Z M. Ore-forming mechanism of the dispersed elements (in Chinese). *Bull Chin Acad Sci*, 2003, 18: 358–361 [涂光炽, 高振敏. 分散元素成矿机制研究获重大进展. 中国科学院院刊, 2003, 18: 358–361]
- 94 Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geol Rev*, 2011, 39: 188–217
- 95 Belissant R, Muñoz M, Boiron M C, et al. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 177: 298–314
- 96 Cook N, Etschmann B, Ciobanu C, et al. Distribution and substitution mechanism of Ge in a Ge-(Fe)-bearing sphalerite. *Minerals*, 2015, 5: 117–132
- 97 Johan Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite: An example of coupled substitution with copper. *Mineral Petrol*, 1988, 39: 211–229
- 98 Belissant R, Boiron M C, Luais B, et al. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 126: 518–540
- 99 Liu Y J, Cao L M, Li Z L, et al. Geochemistry of Element (in Chinese). Beijing: Science Press, 1984. 1–548 [刘英俊, 曹厉明, 李兆麟, 等. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984. 1–548]
- 100 Jiang K, Yan Y F, Zhu C W, et al. The research on distributions of thallium and cadmium in the Jinding lead-zinc deposit, Yunnan Province (in Chinese). *Bull Miner Petrol Geochem*, 2014, 33: 753–758 [姜凯, 燕永锋, 朱传威, 等. 云南金顶铅锌矿床中铊、镉元素分布规律研究. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33: 753–758]
- 101 Fan Y, Zhou T, Yuan F, et al. Geological and geochemical constraints on the genesis of the Xiangquan Tl-only deposit, eastern China. *Ore Geol Rev*, 2014, 59: 97–108
- 102 Wilkinson J J, Stoffell B, Wilkinson C C, et al. Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science*, 2009, 323: 764–767
- 103 Wen H J, Zhou Z B, Zhu C W, et al. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals (in Chinese). *Acta Petrol Sin*, 2019, 35: 4–24 [温汉捷, 周正兵, 朱传威, 等. 稀散金属超常富集的主要科学问题. 岩石学报, 2019, 35: 4–24]
- 104 Liu W, Borg S J, Testemale D, et al. Speciation and thermodynamic properties for cobalt chloride complexes in hydrothermal fluids at 35–440°C and 600 bar: An *in-situ* XAS study. *Geochim Cosmochim Acta*, 2011, 75: 1227–1248

-
- 105 Wen H, Zhu C, Zhang Y, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Sci Rep*, 2016, 6: 2045–2322
-

补充材料

表S1 中国沉积岩容矿铅锌矿床伴生关键金属相关数据

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属”

Critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China

Yingchao Liu^{1*}, Zengqian Hou¹, Longlong Yue¹, Wang Ma² & Bolang Tang³

¹ Key Laboratory of Deep-Earth Dynamics of Ministry of Natural Resources, Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;

² School of Earth Science and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China;

³ Jiangsu Nanjing Institute of Geo-Engineering Investigation, Nanjing 210041, China

* Corresponding author, E-mail: lychappy@126.com

Sediment-hosted Pb-Zn deposits are mainly comprised of Mississippi Valley-type (MVT) deposits situated in carbonate-dominated sedimentary rocks and clastic-dominated (CD) deposits located in siliciclastic-dominated sequences. They are significant sources of critical metals such as cadmium, gallium, and germanium, as well as indium, cobalt, and thallium. In China, sediment-hosted Pb-Zn deposits are found in 5 metallogenic belts/districts, namely the Sanjiang belt, the Yangtze Block district, the Tarim Craton district, the Changba belt, and the Langshan belt. They provide 54% of China's Pb-Zn resources, but their resource endowment and the metallogenic characteristics of these associated critical metals remain unclear. After briefly reviewing the main critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits and sediment-hosted Pb-Zn deposits in China, this review summarizes the distribution and enrichment mechanisms of critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China and recommends future research. These critical metals are unevenly enriched in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China. Compared to the crustal elemental abundances, Cd, Ge, and In are the most enriched, Tl and Co have lower enrichment degrees, and Ga has the lowest enrichment degree. Cd, Ga, Ge, and Tl are rich in MVT deposits, while In and Co are rich in CD deposits. In all five sediment-hosted Pb-Zn belts/districts, Cd is relatively abundant. However, other critical metals are enriched to a different degree in each belt/district. In terms of distribution, Cd is well enriched in all five sediment-hosted Pb-Zn belts/districts, particularly in the Sanjiang belt of the Qinghai-Tibet Plateau, and the Yangtze Block district; Ge is most abundant in the Yangtze Block district, followed by the Changba belt in the Qinling orogenic belt, and Sanjiang belt; In and Co are enriched in the Sanjiang belt, followed by the Yangtze Block district and the Changba belt; Tl is enriched in the Sanjiang belt, the Yangtze Block district, and the Changba belt; and, Ga is most enriched in the Changba belt and Yangtze Block, followed by the Sanjiang belt. Based on these characteristics, two enrichment mechanisms are occurring in sediment-hosted Pb-Zn deposits. First, sediment-hosted Pb-Zn deposits are selective for the enrichment of critical metals, and second, the degrees of enrichment of critical metals in these deposits are different. The first enrichment mechanism results from the similarity in physicochemical properties between the critical metal elements and dominant elements (such as Zn and Fe) in the ore and gangue sulfides (such as sphalerite and pyrite). The second mechanism is associated with substitution forms of critical metal elements and host minerals, as well as physicochemical conditions and tectonic conditions of the deposits and tectonomagmatic processes throughout geological history. Research into critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China abounds in the Yangtze platform Pb-Zn metallogenic belt and MVT Pb-Zn deposits; however, this research is still in the pipeline. A database of critical metal resources hosted by sediment-hosted Pb-Zn deposits in China is urgently needed, as is comprehensive research into the metallogenic mechanism of different critical metals, and the determination of the regional metallogenic regularity of these critical metals.

sediment-hosted Pb-Zn deposit, Mississippi Valley-type (MVT) Pb-Zn deposit, clastic-dominated (CD) Pb-Zn deposit, critical metals

doi: [10.1360/TB-2021-0838](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0838)