

太行山北段柏林城锌多金属矿成因矿物学研究

郭子恺^{1,2,3}, 张聚全^{1,2,3*}, 温雨菁^{1,2,3}, 张龙^{1,2,3}, 张乐民^{1,2,3}, 吴晓贺^{1,2,3}

1. 河北地质大学河北省战略性关键矿产资源重点实验室, 河北 石家庄 050031;

2. 河北省战略性关键矿产研究协同创新中心, 河北 石家庄 050031;

3. 河北地质大学地球科学学院, 河北 石家庄 050031



摘要:柏林城锌多金属矿床位于太行山中生代构造—岩浆—成矿带北段,大河南岩体的东部。通过对矿石中的黄铁矿和闪锌矿进行主微量元素和S同位素分析,探讨了矿床的成矿环境、矿床成因类型和成矿物质来源。柏林城锌多金属矿床的矿体呈似板状和透镜状顺构造带产出,围岩为灰岩。研究结果显示:(1)黄铁矿表现为富铁亏硫, $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}-\text{As}$ 和 $\text{As}-\text{Co}-\text{Ni}$ 图解显示该矿床为岩浆热液成因;(2)黄铁矿 $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值为0.857~0.902,表明其形成于浅部环境;(3)黄铁矿 Co/Ni 比值与闪锌矿 Zn/Fe 、 Zn/Cd 比值均指示该矿床为中温热液型矿床,闪锌矿 $\ln(\text{Ga})/\ln(\text{In})$ 比值进一步指示其为矽卡岩型矿床;(4)黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为5.47‰~8.88‰,表明成矿物质硫来源主要为岩浆热液,并有少量地层硫加入;(5)黄铁矿是重要的载金矿物,其As与Au元素呈正相关关系,显示黄铁矿中金为离子形式的晶格金。综上所述,太行山北段柏林城锌多金属矿床具有矽卡岩型矿床的成矿特征,为浅部形成的中温岩浆热液型矿床。

关键词:黄铁矿;闪锌矿;微量元素;硫同位素;矽卡岩型矿床;成矿指示意义;成因矿物学

中图分类号:P611.1 文献标志码:A 文章编号:1005-2518(2026)01-0128-22 DOI:10.11872/j.issn.1005-2518.2026.01.215

引用格式:郭子恺,张聚全,温雨菁,等.太行山北段柏林城锌多金属矿成因矿物学研究[J].黄金科学技术,2026,34(1):128-149. GUO Ziqi, ZHANG Juquan, WEN Yujing, et al. Research on the Genetic Mineralogy of the Bailincheng Zinc Polymetallic Mine in the Northern Section of the Taihang Mountains[J]. Gold Science and Technology, 2026, 34(1): 128-149.

太行山中生代构造—岩浆—成矿带是我国滨太平洋成矿域的重要组成部分,成矿条件优越,主要由南段和北段2个部分组成,其中南段发育大规模矽卡岩型铁矿,北段发育以石湖金矿床为代表的金矿化和以木吉村铜—钼矿床为代表的斑岩—矽卡岩型矿床(马国玺等,2009)。太行山北段的成矿潜力评价显示区域上具有形成大型斑岩型矿床的潜力,找矿空间巨大(段超等,2016)。太行山北段主要有大河南、王安镇、司格庄、赤瓦屋和麻棚等岩体,是太行山中生代构造—岩浆—成矿带的重要组成部分(张聚全等,2025)。其中,大河南岩体为太行山北段中生代主要侵入岩体,成矿条件优越,然

而在其内部和周围并未发现重要的矿床,其成矿强度不仅与资源潜力评价不符(段超等,2016),而且与南部的王安镇岩体和司格庄岩体相比,已发现的矿化规模明显偏小。因此,开展大河南岩体已有矿化特征研究,对进一步识别岩体的矿化特征和评估矿化潜力具有重要意义。

柏林城锌多金属矿床位于大河南岩体东部,其多金属矿化特征对识别大河南岩体成矿潜力评估具有重要的参考价值。黄铁矿与闪锌矿是各类岩浆热液矿床中重要的金属矿物,其主微量元素能够指示矿床成因的重要信息(刘一浩等,2020;何光武等,2024)。为此,本文对柏林城锌多金属矿床黄铁

收稿日期:2025-07-12;修订日期:2025-09-29

基金项目:国家自然科学基金项目“克拉通内部岩浆—热液成矿系统发育机制研究:以华北克拉通为例”(编号:U2444208)资助

作者简介:郭子恺(2000—),男,河南林州人,硕士研究生,从事成因矿物学研究工作。E-mail:530893706@qq.com

*通信作者:张聚全(1983—),男,河北怀安人,博士,教授,从事矿物学、矿床学和岩石学等教学与研究工作。E-mail:juquan1983@163.com

© Editorial Department of Gold Science and Technology (CC BY-NC-ND)

矿和闪锌矿开展了电子探针、LA-ICP-MS 微量元素和黄铁矿原位S同位素分析,应用成因矿物学方法,进一步探讨了柏林城锌多金属矿的成矿环境、矿床成因、成矿流体来源、Au 元素的赋存状态及成矿指示意义,为大河南岩体区域的多金属矿勘查提供了可靠依据。

1 区域地质背景

柏林城锌多金属矿床位于太行山北段,大河南

岩体东南部,为太行山北段典型岩浆热液型矿床之一(栾卓然等,2024)。该区域先后发现了上明峪一金洞塔金矿、九集庄金矿、孔各庄金矿、大湾锌钼矿和木吉村斑岩型铜钼矿等多个矿床,是华北克拉通中部重要的矿集区(耿洪等,1997)。

柏林城矿区出露地层主要为上元古界青白口系、下古生界寒武系、中生界侏罗系和新生界第四系(图1)。其中,青白口系由下马岭组、长龙山组和景儿峪组组成,为一套浅变质碎屑岩系,与张夏组

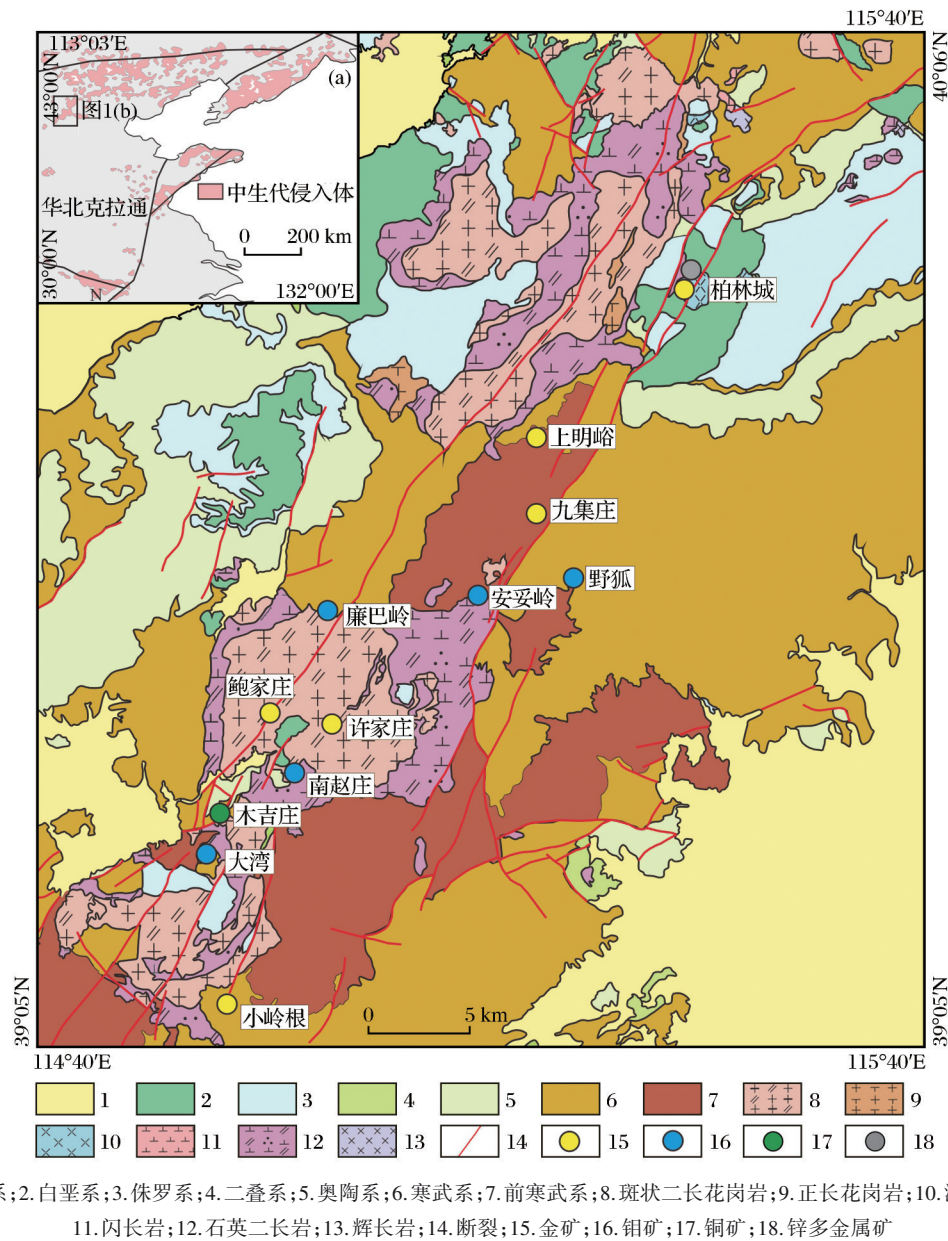


图1 柏林城锌多金属矿床区域地质图
Fig. 1 Regional geological map of the Bailincheng zinc polymetallic deposit

呈断层接触,是矿区的赋矿围岩之一。寒武系仅出露徐庄组和张夏组,分布于矿区中部,局部被第四系覆盖。靠近矿床的地层普遍发生角岩化和大理岩化,倾向W-NWW,倾角为 $70^{\circ}\sim 80^{\circ}$,局部倒转(王霞,2012)。侏罗系主要出露髻髻山组,分布于矿区西部和东部,岩性为灰紫色安山岩和安山质角砾凝灰岩。第四系全新统由冲积、洪积砂砾和残坡积物等组成,沿沟谷和坡地分布。

太行山地区经历了多期次的构造活动,包括早期变质基底褶皱和后期中生代强烈的断裂活动,这些构造活动对柏林城矿区成矿具有重要影响,形成了良好的导矿和容矿构造。NNE向断裂属于大兴安岭—太行山—武陵山断裂系的一部分,其本身及其两侧的次级断裂是岩浆岩和成矿物质的重要通道,对成矿具有重要的控制作用(任树祥等,2002)。上黄旗—乌龙沟大断裂和紫荆关—灵山断裂是区域内2个重要的次级断裂,二者总体走向皆为NE,倾向SE(王霞,2012)。

柏林城矿区内岩浆岩主要为流纹斑岩和花岗岩。其中,流纹斑岩分布于矿区东南部,宽度为30~80 m,具有斑状结构,块状构造。斑晶由钾长石和斜长石组成。基质矿物成分以石英和钾长石为主,还有少量角闪石,具绢云母化、碳酸盐化和绿泥石化蚀变。花岗岩分布于矿区中北部,长轴呈NNE向,长度大于1 150 m,宽度为450 m,出露面积约为 0.4 km^2 。岩体南部外倾,倾角为 $50^{\circ}\sim 65^{\circ}$;北段内倾,倾角为 68° ,岩体多分支。

2 矿床地质特征

矿区内共圈定2个金、锌共生矿体(图2)。矿体产于 F_{15} 断层构造带中,并受其控制。其中,1号矿体分布于矿区南段,呈似板状和透镜状顺构造带产出,长度为163 m,厚度为0.80~10.20 m,平均厚度为4.28 m,走向NNW,倾向SW,倾角为 $45^{\circ}\sim 78^{\circ}$,沿走向及倾向具有分支复合和膨缩现象。1号矿体以金为主,金品位为 $1.45\times 10^{-6}\sim 6.07\times 10^{-6}$,平均金品位为 3.60×10^{-6} ,占全区金资源总储量的98%;锌品位为2.25%~4.51%,平均锌品位为3.83%。2号矿体为金、锌共生矿体,顶板为破碎灰岩或蚀变灰岩,底板为灰岩,走向 $15^{\circ}\sim 20^{\circ}$,倾向NW,平均倾角为

58° ,沿倾向和走向呈“S”形变化。其中,锌品位为2.07%~19.68%,平均锌品位为8.56%;金品位为 $3.20\times 10^{-6}\sim 4.45\times 10^{-6}$,平均金品位为 3.84×10^{-6} ,金资源占全区金资源总储量的2%。

3 样品特征及测试方法

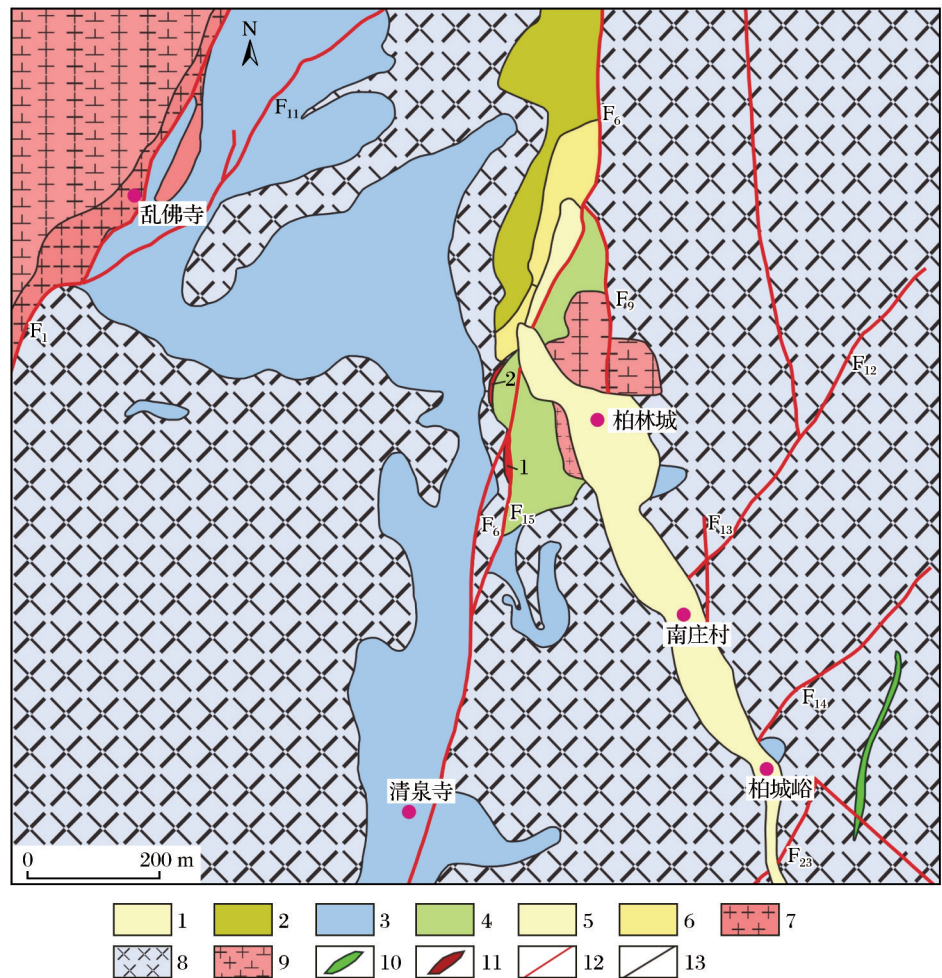
3.1 样品特征

矿石呈灰白或灰绿色,具块状或条带状构造。其中,金属矿物主要由黄铁矿和闪锌矿组成,非金属矿物主要由石英和方解石组成(图3)。黄铁矿一般以集合体出现,团块状构造,大部分为半自形—他形结构,少量为自形结构。黄铁矿有2种类型:一类是与磁铁矿或石英共生的黄铁矿[图3(a)、3(b)],其粒径为1~2 mm,为较早形成的黄铁矿;另一类是与闪锌矿脉共生的黄铁矿[图3(c)],其粒径为4~7 mm,为较晚形成的黄铁矿。闪锌矿为灰黑色,其与乳白色石英呈脉状赋存在矿石中,脉宽为1~10 mm。

根据矿石手标本及镜下矿物组合特征,将黄铁矿成矿过程划分为2个阶段。(1)与早期氧化物(磁铁矿)或石英共生的黄铁矿(Py-1):图4(a)和图4(b)所示为黄铁矿与磁铁矿共生,还存在少量闪锌矿和方解石。黄铁矿矿物粒径为1.7~2.4 mm,其中黄铁矿晶体形态呈自形,磁铁矿和闪锌矿呈他形,且黄铁矿微裂隙发育,磁铁矿与闪锌矿基本无裂隙。图4(c)所示为黄铁矿与石英、方解石共生,方解石与石英呈脉状充填于黄铁矿裂隙之中,其中黄铁矿晶体形态呈自形—半自形,粒径为0.5~1.5 mm,碎裂程度中等。(2)与晚期闪锌矿共生的黄铁矿(Py-2):图4(d)~图4(i)所示为黄铁矿与闪锌矿、石英、方解石共生,黄铁矿矿物粒径大小不一,多数大于 $100\text{ }\mu\text{m}$,晶体形态呈自形—半自形,除图4(f)中的黄铁矿碎裂程度较高之外,其余黄铁矿基本无碎裂。

3.2 测试方法

(1)电子探针分析。依托河北地质大学电子探针测试中心对柏林城锌多金属矿床探针片进行分析,对黄铁矿和闪锌矿进行测试,电子探针仪器型号为JEOLJXA-8230。测试过程中黄铁矿和闪锌矿加速电压为15 kV,磁铁矿加速电压为20 kV,样品测试电流为20 nA,束斑直径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。



1.第四系;2.铁岭组;3.髫髻山组;4.张夏组;5.景儿峪组;6.长龙山组;7.花岗斑岩;8.流纹斑岩;9.斑状花岗闪长岩;10.煌斑岩脉;
11.含金矿化带;12.断层;13.地质界线

图2 柏林城锌多金属矿床矿区地质图

Fig. 2 Geological map of the Bailincheng zinc polymetallic deposit

(2)黄铁矿微量元素测试。微量元素测试工作由合肥工业大学资源与环境工程学院矿床成因与勘查技术研究中心(OEDC)矿物微区分析实验室完成,测试仪器为场发射扫描电镜MIRA3和LA-ICP-MS分析仪。激光剥蚀系统为CetacAnalyte HE, ICP-MS为Agilent 7900。详细的仪器操作条件参见文献(宁思远等,2017;汪方跃等,2017)。黄铁矿微量元素含量利用多个参考玻璃(NIST610、NIST612和BCR-2G)作为多外标无内标的方法进行定量计算(Liu et al,2008)。

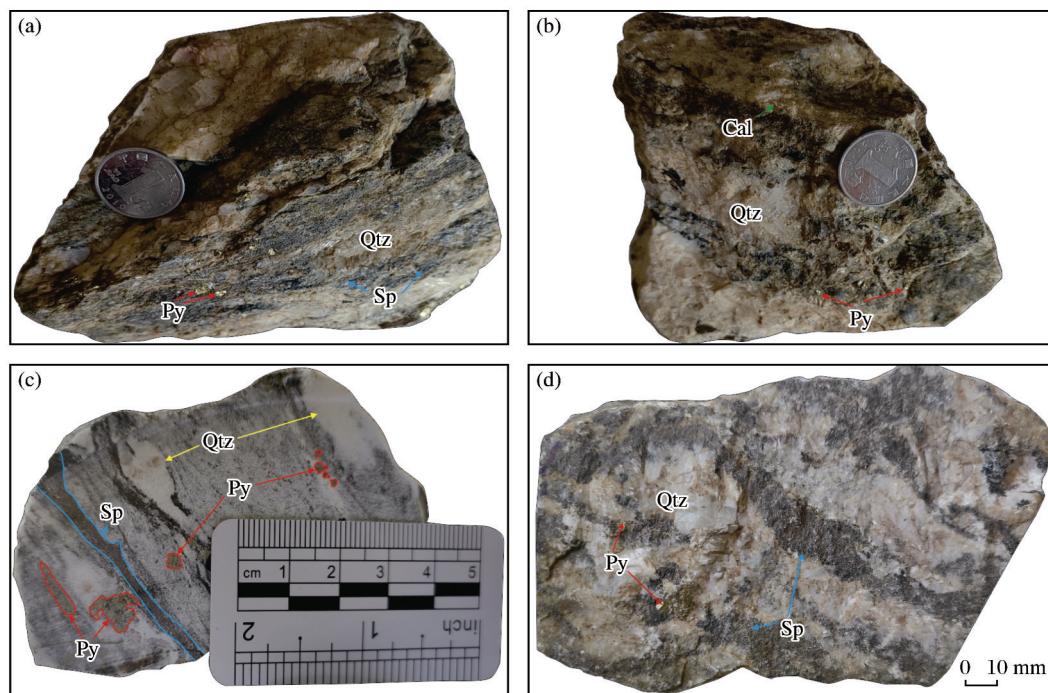
(3)S同位素分析。黄铁矿原位S同位素分析工作由中国地质科学院矿产资源研究所的激光剥蚀多接收杯电感耦合等离子体质谱(LA-MC-ICP-

MS)完成。激光剥蚀系统为Resolution S155, MC-ICP-MS为美国赛默飞世尔 Neptune Plus。黄铁矿样品采用黄铁矿参考物质 Balmat (Crowe et al, 1996)和 YP136, $\delta^{34}\text{S}$ 分析精度在 0.5‰ 以内。

4 结果分析

4.1 黄铁矿电子探针分析

通过电子探针对 4 件黄铁矿样品进行主量元素分析和面扫描。主量元素分析结果如下: $w(\text{S})$ 为 52.30%~54.65%, 平均值为 53.42%; $w(\text{Fe})$ 为 46.11%~47.40%, 平均值为 46.89%; $w(\text{Cr})$ 为 0~0.03%, $w(\text{Co})$ 为 0.05%~0.30%, $w(\text{Ni})$ 为 0~0.02%, $w(\text{Cu})$ 为 0~



(a)、(b)少量黄铁矿与闪锌矿、石英、方解石共生；(c)团块状黄铁矿；(d)闪锌矿脉；Py-黄铁矿；Sp-闪锌矿；Qtz-石英；Cal方解石

图3 柏林城锌多金属矿床矿石手标本照片

Fig. 3 Photographs of hand specimens of ore in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

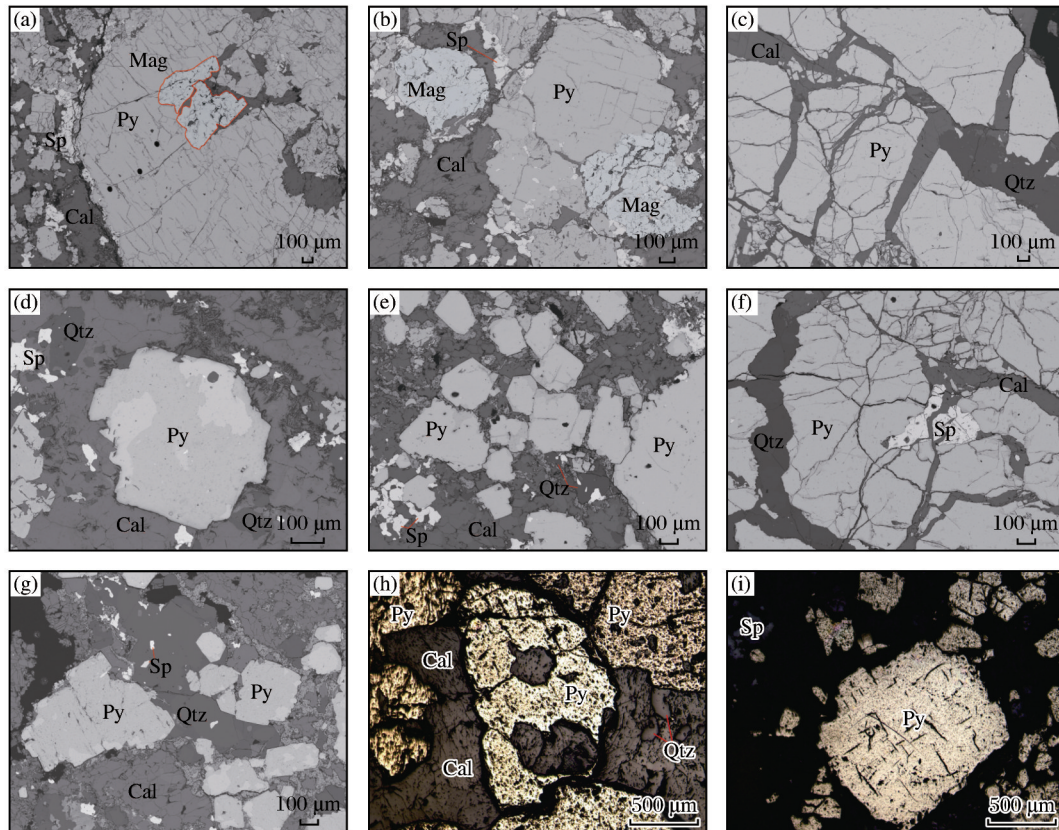
0.03%, $w(\text{Ag})$ 为 0~0.03%, $w(\text{Zn})$ 为 0~0.03%, $w(\text{Au})$ 为 0~0.07%, $w(\text{Pb})$ 为 0~0.19%, $w(\text{As})$ 为 0~0.29%。其中, Py-1 黄铁矿 $w(\text{S})$ 平均值为 53.51%, $w(\text{Fe})$ 平均值为 46.96%, 对比标准黄铁矿主量元素理论值可知其为富铁富硫型; Py-2 黄铁矿 $w(\text{S})$ 平均值为 53.30%, $w(\text{Fe})$ 平均值为 46.74%, 对比理论值可知其为富铁亏硫型, 具体主量数据详见表 1。

选择 Py-1 中较为典型的黄铁矿颗粒进行电子探针元素面扫描(图 5), 主要分析元素为 S、Fe、As、Au、Ag、Cu、Cr、Co、Ni、Bi、Mo、Pb、Sb、Te 和 Zn。其中, S 和 Fe 元素分布较为均匀, 无明显环带现象。As 元素的面扫描图像可见清晰的震荡环带现象, 其 As 元素在边部的含量高于核部。Au 元素均匀地分布在矿物颗粒之中, 无明显的环带或富集现象。其次, 可见 Ag 和 Cu 元素出现在矿物颗粒中, 结合 S 元素的扫描图分析, 应为被黄铁矿包裹的少量黄铜矿。其余扫描元素体现为均匀分布, 无明显异常。

4.2 黄铁矿微量元素分析

对柏林城锌多金属矿床黄铁矿进行微量元素分析, 测试点总数为 14 个, 分别对 As、Co、Ni、Au、

Ag、Cu 和 Zn 等元素进行分析。结合黄铁矿微量元素分析结果(表 2)和不同期次黄铁矿微量元素箱式图(图 6), 对柏林城锌多金属矿床黄铁矿主要微量元素进行分析: (1) As 含量为 $52.04 \times 10^{-6} \sim 11\,662 \times 10^{-6}$ (平均值为 $1\,853.795 \times 10^{-6}$), Py-1 中 As 含量平均值为 $2\,653 \times 10^{-6}$, Py-2 中 As 含量平均值为 788.2×10^{-6} ; Py-1 与 Py-2 的中位数相等, 但 Py-1 的平均值大于 Py-2 的平均值, Py-1 可能为富 As 黄铁矿。(2) Co 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 1\,199 \times 10^{-6}$ (平均值为 424.53×10^{-6}), Py-1 中 Co 含量平均值为 287.3×10^{-6} , Py-2 中 Co 含量平均值为 607.5×10^{-6} ; Py-2 的中位数和平均值略高于 Py-1, 但总体含量较低, 不是富 Co 黄铁矿。(3) Ni 含量为 $1.43 \times 10^{-6} \sim 254.7 \times 10^{-6}$ (平均值为 32.27×10^{-6}), Py-1 中 Ni 含量平均值为 51.7×10^{-6} , Py-2 中 Ni 含量平均值为 6.4×10^{-6} , 总体来看 2 个阶段 Py-1 含量较少。(4) Cu 含量为 $0.02 \times 10^{-6} \sim 5.58 \times 10^{-6}$ 。(5) Zn 含量为 $0.27 \times 10^{-6} \sim 5.34 \times 10^{-6}$ 。(6) Au 含量为 $0 \sim 0.19 \times 10^{-6}$ 。(7) Ag 含量为 $0.01 \times 10^{-6} \sim 13.47 \times 10^{-6}$ 。总体来看, 微量元素中 As 元素丰度较高, 表现为富集特征, Ni、Cu 和 Zn 元素丰度较低, 具有明显的亏



(a)微裂隙发育的黄铁矿包裹着磁铁矿;(b)黄铁矿与磁铁矿、闪锌矿共生;(c)较碎裂的黄铁矿与石英、方解石共生;(d)~(g)较自形黄铁矿与闪锌矿共生;(h)反射光下石英与方解石、石英共生;(i)反射光下较自形的黄铁矿与闪锌矿共生;

Py-黄铁矿;Sp-闪锌矿;Mag-磁铁矿;Qtz-石英;Cal-方解石

图4 柏林城锌多金属矿床矿石镜下照片

Fig. 4 Microscopic photos of ore in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

损特征。

选择典型的黄铁矿颗粒进行微量元素面扫描分析,主要扫描元素为Ag、As、Au、Bi、Co、Cr、Cu、Pb和Fe(图7)。其中,As和Au元素含量均表现为中心低向边部先升高后降低之后在最边部又升高的特征,因此形成了显著的震荡环带,且环带的位置具有极高的相似性,表明2种元素在矿物中具有一定的相关性。Bi、Co、Cr、Cu和Pb等元素含量具有中间低、边部高的特征,显示为单一环带特征,表明这些元素是后期进入黄铁矿。Fe元素的分布较为均一,无明显特征。

4.3 黄铁矿原位S同位素分析

对柏林城锌多金属矿床样品探针片和光片进行黄铁矿S同位素测试。测试点共15个,结果显示 $\delta^{34}\text{S}$ 值为5.47‰~8.88‰,平均值为6.73‰,极值差为

3.41‰,变化范围极小,S元素来源较为单一,分馏程度较低(李强等,2024),具体分析结果详见表3。

4.4 闪锌矿电子探针

对柏林城锌多金属矿中的闪锌矿进行电子探针分析,测试点共54个,主量元素数据详见表4。其中,Zn含量为56.10%~58.13%,平均值为57.01%;S含量为33.10%~33.83%,平均值为33.49%;Fe含量为6.88%~9.30%,平均值为8.44%;Au含量为0~0.07%,Pb含量为0~0.06%,Te含量为0~0.04%,Cr含量为0~0.04%,Co含量为0~0.04%,Ni含量为0~0.02%,Se含量为0~0.07%,As含量为0~0.04%。与闪锌矿的理论数值[$w(\text{Zn})=67.10\%$, $w(\text{S})=32.90\%$](李胜荣,2008)相比,该闪锌矿亏损锌,富集硫。闪锌矿中的铁含量变化范围较小(6.88%~9.30%),平均值为8.44%。结合闪锌矿镜下照片(图8透射光镜下闪锌矿为红

表1 黄铁矿电子探针分析结果
Table 1 Analysis results of pyrite by electron probe (%)

样品编号	S	Fe	Cr	Co	Ni	As	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	总量	成矿阶段
BLC-2K-1	53.06	47.02	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	100.24	Py-1
BLC-2K-2	53.11	46.93	0.00	0.06	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	100.31	Py-1
BLC-2K-3	53.35	46.85	0.00	0.06	0.00	0.09	0.03	0.00	0.00	0.05	0.00	100.42	Py-1
BLC-2K-4	53.46	46.85	0.01	0.09	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	100.52	Py-1
BLC-2K-5	53.56	46.74	0.01	0.09	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.11	0.00	100.54	Py-1
BLC-2K-6	53.17	46.79	0.00	0.07	0.00	0.05	0.01	0.02	0.00	0.12	0.00	100.25	Py-1
BLC-2K-7	52.80	47.07	0.02	0.09	0.00	0.24	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	100.30	Py-1
BLC-2K-8	53.93	47.40	0.01	0.08	0.01	0.08	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	101.53	Py-1
BLC-2K-9	52.80	46.69	0.00	0.06	0.01	0.29	0.00	0.00	0.01	0.04	0.00	99.89	Py-1
BLC-2K-10	53.20	47.03	0.00	0.08	0.00	0.08	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	100.45	Py-1
BLC-2K-11	53.18	47.09	0.00	0.09	0.00	0.03	0.07	0.00	0.00	0.09	0.03	100.58	Py-1
BLC-2K-12	53.60	47.06	0.00	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	100.86	Py-1
BLC-3K-1	53.65	47.03	0.00	0.10	0.02	0.02	0.02	0.00	0.03	0.01	0.01	100.89	Py-1
BLC-3K-2	53.68	46.92	0.00	0.11	0.00	0.03	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	100.82	Py-1
BLC-3K-3	53.65	47.19	0.00	0.05	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	100.93	Py-1
BLC-3K-4	53.72	47.08	0.00	0.12	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.07	0.00	101.04	Py-1
BLC-3K-5	53.71	47.10	0.01	0.16	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	101.05	Py-1
BLC-3K-6	53.83	46.93	0.00	0.10	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.02	0.00	100.92	Py-1
BLC-6K-7	53.17	46.52	0.00	0.09	0.01	0.06	0.02	0.00	0.02	0.05	0.00	99.94	Py-1
BLC-6K-8	53.55	47.04	0.00	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.19	0.00	100.91	Py-1
BLC-6K-9	53.50	46.75	0.02	0.11	0.01	0.03	0.05	0.00	0.01	0.00	0.01	100.49	Py-1
BLC-6K-10	53.46	46.74	0.00	0.13	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	100.42	Py-1
BLC-6K-11	53.98	46.84	0.01	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.10	0.01	101.03	Py-1
BLC-6K-12	53.68	47.07	0.02	0.10	0.02	0.03	0.02	0.02	0.00	0.07	0.00	101.01	Py-1
BLC-6K-1	53.25	46.79	0.01	0.22	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00	0.13	0.03	100.48	Py-1
BLC-6K-2	53.07	46.81	0.01	0.20	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.12	0.00	100.29	Py-1
BLC-6K-3	53.41	47.00	0.03	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	100.61	Py-1
BLC-6K-4	53.67	46.76	0.01	0.11	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.09	0.01	100.67	Py-1
BLC-6K-5	53.46	46.86	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	100.47	Py-1
BLC-7K-1	53.97	47.36	0.01	0.13	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	101.52	Py-1
BLC-7K-2	54.65	47.40	0.02	0.15	0.00	0.03	0.01	0.00	0.03	0.04	0.00	102.32	Py-1
BLC-7K-3	53.32	46.95	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.01	100.56	Py-1
BLC-7K-4	54.00	47.26	0.00	0.13	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.10	0.00	101.54	Py-1
BLC-7K-5	53.77	46.75	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	100.89	Py-1
BLC-3K-7	53.19	46.74	0.00	0.10	0.01	0.00	0.04	0.00	0.02	0.05	0.00	100.14	Py-2
BLC-3K-8	53.31	46.82	0.02	0.09	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.09	0.00	100.37	Py-2
BLC-3K-9	53.45	47.02	0.00	0.13	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	100.69	Py-2
BLC-3K-10	53.27	46.55	0.00	0.23	0.00	0.07	0.01	0.00	0.00	0.09	0.01	100.21	Py-2
BLC-3K-11	53.97	46.90	0.01	0.18	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.06	0.01	101.14	Py-2
BLC-3K-12	53.19	46.74	0.00	0.11	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	100.10	Py-2
BLC-6K-1	53.48	46.73	0.00	0.16	0.01	0.00	0.03	0.00	0.00	0.04	0.00	100.45	Py-2
BLC-6K-2	52.06	46.11	0.00	0.19	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.04	0.01	98.48	Py-2
BLC-6K-3	51.30	46.29	0.01	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	97.79	Py-2
BLC-6K-4	53.78	46.85	0.00	0.11	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	100.85	Py-2
BLC-6K-5	53.79	46.58	0.00	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01	100.55	Py-2
BLC-6K-6	53.40	46.96	0.03	0.10	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.07	0.02	100.62	Py-2
BLC-6K-7	53.17	46.70	0.02	0.08	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.07	0.02	100.12	Py-2
BLC-6K-8	54.58	46.82	0.00	0.13	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.13	0.00	101.67	Py-2
BLC-6K-9	53.46	47.03	0.01	0.10	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	100.63	Py-2
BLC-6K-10	53.45	46.92	0.00	0.12	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.10	0.00	100.61	Py-2

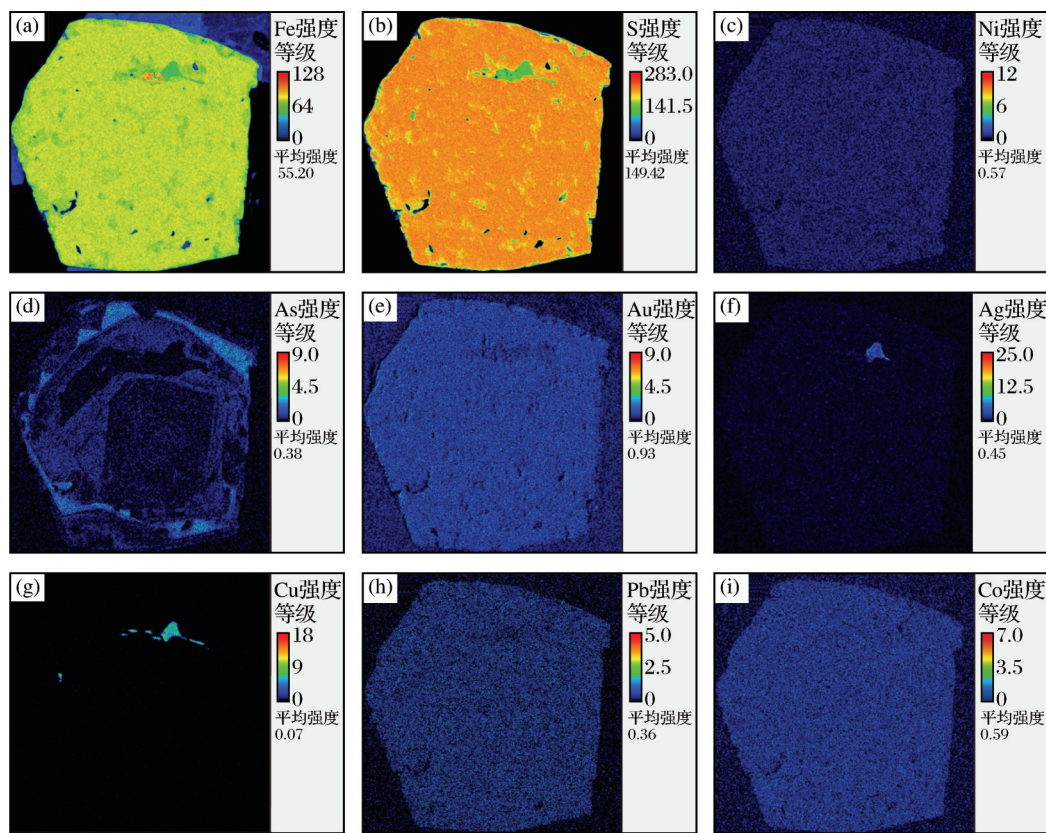


图5 柏林城锌多金属矿床黄铁矿电子探针扫描面图

Fig. 5 Electron probe scanning maps of pyrite in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

褐色)和电子探针数据 $[w(\text{Fe})=6.88\%\sim 9.30\%]$,指示柏林城锌多金属矿中的闪锌矿为铁闪锌矿。

4.5 闪锌矿微量元素分析

对闪锌矿中 Si、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、Ge、As、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Tl、Pb 和 Bi 等元素进行原位分析,测试点共 13 个,结果见表 5。其中, Ga 含量为 $0.08\times 10^{-6}\sim 0.38\times 10^{-6}$, Ge 含量为 $0.03\times 10^{-6}\sim 0.91\times 10^{-6}$, In 含量为 $123.9\times 10^{-6}\sim 174.7\times 10^{-6}$, Ag 含量为 $1.31\times 10^{-6}\sim 6.13\times 10^{-6}$, Cd 含量为 $1574\times 10^{-6}\sim 2\,050\times 10^{-6}$, Co 含量为 $96.4\times 10^{-6}\sim 141.5\times 10^{-6}$, Ni 含量为 $0.07\times 10^{-6}\sim 0.49\times 10^{-6}$, Cu 含量为 $67.5\times 10^{-6}\sim 126.3\times 10^{-6}$, Fe 含量为 $7\,755\times 10^{-6}\sim 8\,186\times 10^{-6}$ 。可以看出,柏林城闪银矿贫 Ga 和 Ge 元素,富集 Cd 和 In 元素。

5 讨论

5.1 成矿环境的指示意义

黄铁矿中 As、Co 和 Ni 等元素可以反映矿床的

成矿环境,对指示矿床成因具有重要意义(Boyle et al, 1973; 陈光远等, 1987)。其中, As 元素为热液中常见的挥发分,能够以类质同象的形式替代 S 元素进入黄铁矿中。前人研究表明, $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值与矿床成矿位置具有密切联系。 $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值可以指示黄铁矿成矿位置,其相关系数为 0.878。当 $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值为 0.863~0.926 时,表明黄铁矿形成于浅部;当 $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值为 0.863~0.846 时,表明形成于中部;当 $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值小于 0.846 时,表明形成于深部(孙杨等, 2024)。由于柏林城黄铁矿 $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 比值为 0.857~0.902[图 9(a)],平均值为 0.877,指示黄铁矿形成于中浅部。

研究表明,黄铁矿与闪锌矿的微量元素与矿床的成矿温度具有密切关系(Large et al, 2009)。黄铁矿微量元素中 Co 和 Ni 元素可以很好地指示黄铁矿的成矿温度,通过研究黄铁矿的 Co 元素和 Co/Ni 比值发现,岩浆热液型黄铁矿 Co 元素含量大于 Ni 元素含量,且 Co/Ni 比值应大于 1 或远大于 1。成矿温

表2 柏林城矿区黄铁矿微量元素分析结果

Table 2 Trace elements analysis results of pyrite in the Bailincheng mining area ($\times 10^{-6}$)

样品编号	Si	Sc	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	成矿阶段
BLC-2K-2	130.3	0.0227	464152	0.06	18.52	0.6648	0.4678	81.66	0.0663	1.561	Py-1
BLC-2K-3	510.3	0.1218	456839	0.01	254.70	1.1480	0.7840	6194.00	0.1272	7.480	Py-1
BLC-3K-1	258.8	0.2299	462727	582.60	5.34	0.5138	0.9346	1274.00	0.0170	0.010	Py-1
BLC-3K-2	107.5	0.4502	462906	606.90	42.63	0.5260	1.1100	1416.00	0.0121	0.007	Py-1
BLC-3K-3	285.0	0.1097	454312	39.90	13.65	5.5800	5.3440	323.40	0.0790	0.278	Py-1
BLC-6K-1	608.0	0.1291	450313	0.20	1.56	1.2030	0.8057	11662.00	0.0979	13.470	Py-1
BLC-6K-2	266.6	0.1464	463755	377.60	36.43	0.4525	0.9451	175.80	0.0233	0.137	Py-1
BLC-6K-3	245.4	0.2374	463234	690.90	40.61	0.0406	0.5691	97.33	0.0517	0.788	Py-1
BLC-6K-4	148.0	0.0217	462068	816.10	16.59	0.7535	0.4403	1421.00	0.1324	4.023	Py-2
BLC-6K-5	336.8	0.1275	463046	267.80	4.00	0.2672	0.2710	631.50	0.0690	0.293	Py-2
BLC-6K-6	306.1	0.2181	463083	429.70	5.11	0.0218	1.1420	599.70	0.1548	0.385	Py-2
BLC-7K-1	121.4	0.3123	462712	1199.00	7.94	0.7454	1.7050	881.70	0.0417	0.020	Py-2
BLC-7K-2	277.0	0.3468	462824	537.00	3.35	0.6277	1.1650	1143.00	0.0698	0.011	Py-2
BLC-7K-3	349.8	0.1818	464041	395.60	1.43	0.3976	1.9410	52.04	0.0853	0.020	Py-2

样品编号	Sn	Sb	Te	W	Au	Tl	Pb	Bi	S	Se	成矿阶段
BLC-2K-2	2.914	0.142	0.0000	0.6591	0.0028	0.3917	0.40	0.1778	535609	0.00	Py-1
BLC-2K-3	4.088	0.603	1.0790	0.0000	0.1275	0.1038	2.46	3.1540	536180	0.00	Py-1
BLC-3K-1	0.630	0.027	0.6513	0.0000	0.0000	0.0008	0.04	0.0285	535129	20.13	Py-1
BLC-3K-2	0.622	0.039	0.0000	0.0000	0.0183	0.0041	0.01	0.0246	534900	18.62	Py-1
BLC-3K-3	0.756	7.400	0.3488	0.0157	0.0165	0.0294	65.58	12.9000	544915	12.31	Py-1
BLC-6K-1	2.335	0.575	0.4814	0.3267	0.1911	0.0707	18.08	3.2080	537374	0.00	Py-1
BLC-6K-2	1.520	0.024	0.0995	0.0000	0.0000	0.0000	0.14	0.0756	535384	0.00	Py-1
BLC-6K-3	2.085	0.023	0.3428	0.7264	0.0000	0.0000	0.05	0.0157	535686	0.00	Py-1
BLC-6K-4	4.197	0.575	1.0120	0.7504	0.0027	3.6540	3.48	6.8180	535504	0.00	Py-2
BLC-6K-5	1.744	0.053	0.5882	0.0000	0.0116	0.2641	0.05	0.0229	535710	0.00	Py-2
BLC-6K-6	0.381	0.031	0.5714	0.0000	0.0142	0.2306	0.02	0.0160	535573	0.00	Py-2
BLC-7K-1	0.560	0.053	0.8172	0.0000	0.0058	0.0007	0.24	0.0578	535062	10.76	Py-2
BLC-7K-2	0.565	0.039	1.3180	0.0000	0.0000	0.0012	0.02	0.0039	535175	37.74	Py-2
BLC-7K-3	0.632	0.043	0.1114	0.0040	0.0034	0.0016	0.15	0.1669	535146	10.55	Py-2

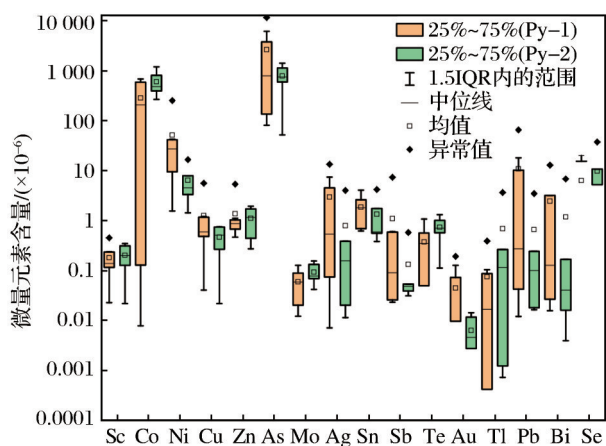


图6 柏林城锌多金属矿床不同期次黄铁矿微量元素箱式图

Fig. 6 Box plots of pyrite trace elements of different periods in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

温度越高,Co元素含量越高(Zhai et al, 2009)。一般来说,高温型黄铁矿的Co元素含量大于 $1\ 000\times$

10^{-6} ,中温型黄铁矿中Co元素含量为 $100\times 10^{-6}\sim 1\ 000\times 10^{-6}$,低温型黄铁矿中Co元素含量小于 100×10^{-6} (刘晓峰等,2025)。柏林城黄铁矿中Co元素含量为 $267.8\times 10^{-6}\sim 1\ 199.0\times 10^{-6}$,平均值为 424.546×10^{-6} ,指示黄铁矿属于中温条件下的产物。结合柏林城黄铁矿Co/Ni图解[图9(b)],Py-1阶段的Co/Ni比值为2.9~109.2,平均比值为30.7;Py-2阶段的Co/Ni比值为49.2~277.2,平均比值为131.5,Py-1和Py-2阶段的Co/Ni比值均大于1,表明其为热液型黄铁矿。

闪锌矿中存在着Fe、Mn、Cd、Ga、Ge、In和Tl等多种类质同像的替代元素,这些元素的含量与其成矿温度密切相关,当闪锌矿富集In、Mn和Fe,亏损Tl、Te、Ge和Ga元素时,表明其为岩浆或火山热液条件下形成的(Cook et al, 2009)。前人研究表明,

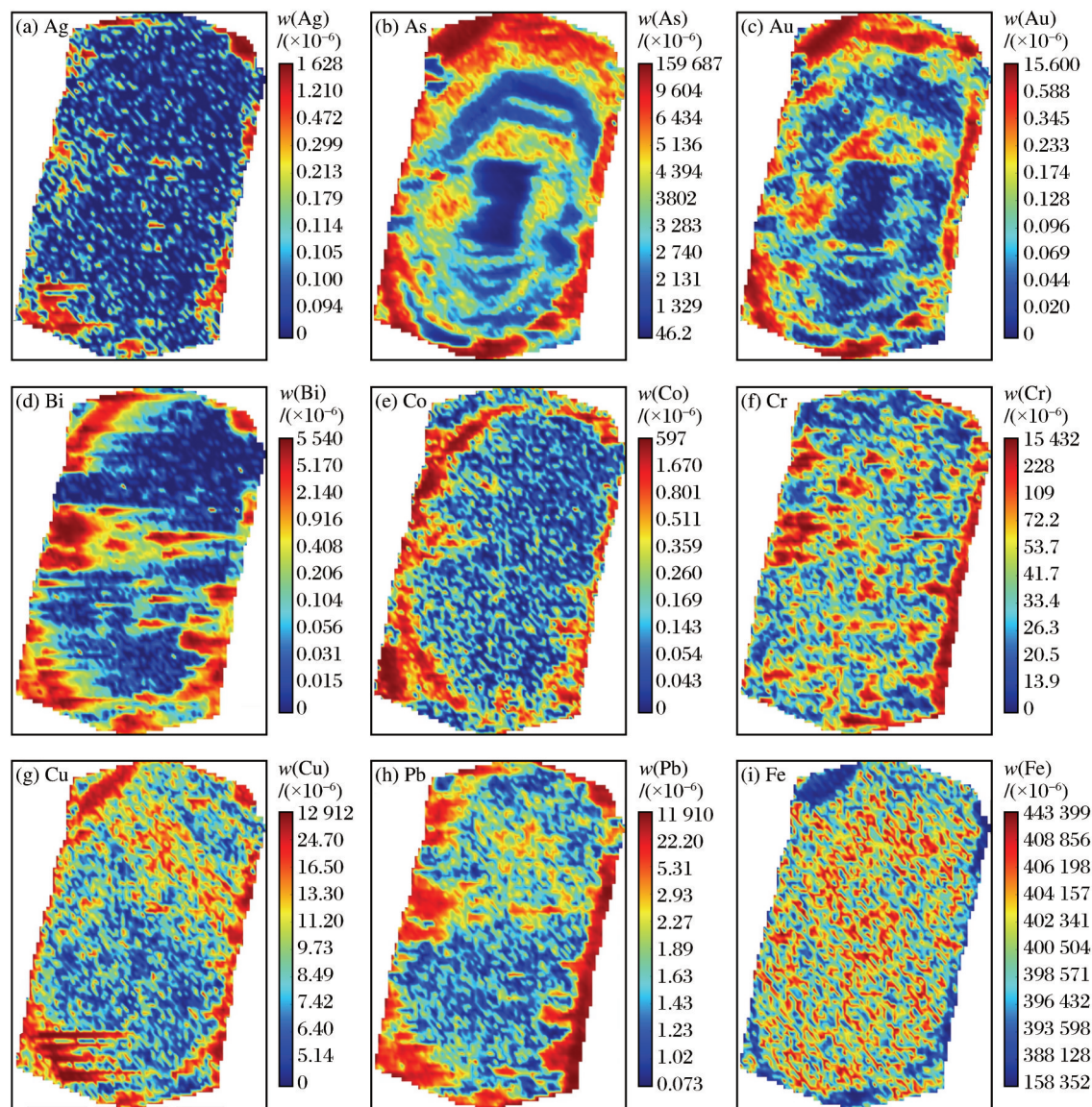


图7 柏林城锌多金属矿床黄铁矿微量元素扫描图

Fig. 7 Scanning maps of trace elements of pyrite in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

闪锌矿中 Zn^{2+} 的位点可以被 Fe^{2+} (及少量Cd、Mn、In和Ga等元素)以固溶体的形式替代,而其温度越高替代效果则越明显,因此Zn和Fe对闪锌矿的成矿温度具有一定的指示意义。当闪锌矿主量元素中Fe含量为10%~20%、Zn含量为40%~50%时,指示其为高温热液型闪锌矿;当Fe含量为3%~10%、Zn含量为50%~60%时,为中温热液型闪锌矿;当Fe含量为1%~3%、Zn含量为60%~67%时,为低温热液型闪锌矿(刘子安等, 2025)。柏林城闪锌矿的Fe含量为6.88%~9.20%,Zn含量为56.10%~58.13%,

显示其为中温热液型闪锌矿。在微量元素中,当Zn/Fe比值小于10时,显示为高温闪锌矿;当Zn/Fe比值为10~100时,显示为中温闪锌矿;当Zn/Fe比值大于100时,显示为高温闪锌矿。柏林城闪锌矿微量元素的Zn/Fe比值为76.69~84.97,平均比值为80.46,指示其为中温型闪锌矿。此外,Keith et al (2014)通过Fe元素含量与成矿温度、成矿压力、硫逸度和氧逸度之间的关系,进一步提出闪锌矿最低流体温度计算公式: $w(\text{Fe})/w(\text{Zn})=0.0013(t)-0.2953$ 。柏林城电子探针数据(表6)显示,柏林城

表3 黄铁矿S同位素测试结果
Table 3 S isotope test results of pyrite (‰)

样品编号	矿物类型	$\delta^{34}\text{S}$	2倍标准误差	成矿阶段
23BLC-10-1-1	黄铁矿	5.47	0.05	Py-1
23BLC-10-1-2	黄铁矿	6.38	0.05	Py-1
23BLC-10-1-3	黄铁矿	8.88	0.04	Py-1
23BLC-10-2-1	黄铁矿	5.77	0.06	Py-1
23BLC-10-2-2	黄铁矿	6.28	0.07	Py-1
23BLC-10-2-3	黄铁矿	6.00	0.07	Py-1
BLC-6K-1-1	黄铁矿	7.37	0.03	Py-1
BLC-6K-1-2	黄铁矿	7.08	0.03	Py-1
BLC-6K-1-3	黄铁矿	7.30	0.03	Py-1
BLC-6K-1-4	黄铁矿	7.24	0.03	Py-1
BLC-6K-1-5	黄铁矿	7.42	0.03	Py-1
BLC-6K-1-6	黄铁矿	5.97	0.04	Py-1
BLC-6K-3-1	黄铁矿	6.84	0.04	Py-2
BLC-6K-3-2	黄铁矿	6.45	0.03	Py-2
BLC-6K-3-3	黄铁矿	6.57	0.03	Py-2

闪锌矿 Fe/Zn 比值为 0.12~0.17(平均值为 0.15),通过 Keith et al(2014)提出的温度计算公式得出,柏林城闪锌矿的最低流体温度为 318~354 °C(平均值为 341 °C),因其实际成矿温度低于最低流体温度,判断柏林城闪锌矿为中高温热液型闪锌矿。

也有部分学者认为当矿床中存在闪锌矿+黄铁矿的矿物组合,且闪锌矿为铁闪锌矿时,Zn/Cd 比值也可作为地质温度计来限制矿床的形成温度(Kullerud, 1953; 李季霖等, 2017)。通过镜下观察发现,柏林城锌多金属矿中存在黄铁矿+闪锌矿的矿物组合,且闪锌矿为铁闪锌矿(电子探针数据中显示闪锌矿 Fe 元素含量大于 6%)。因此,柏林城闪锌矿微量元素中 Zn/Cd 比值也可以用来指示成矿温度。前人研究表明,其中当 Zn/Cd 比值大于 500 时,显示为高温型闪锌矿;当 Zn/Cd 比值为 250~500 时,显示为中温型闪锌矿;当 Zn/Cd 比值低于 250 时,显示为低温型闪锌矿(刘子安等, 2025)。柏林城锌多金属矿中 Zn/Cd 比值为 320~419,平均值为 377.16,指示闪锌矿为中温条件下的产物。

综上所述,柏林城锌多金属矿闪锌矿的 $w(\text{Fe})$ 、 $w(\text{Zn})$ 、Zn/Fe 比值和 Zn/Cd 比值均显示为中温热液型特征,表明该矿床的形成受岩浆—热液作用的显著影响。

5.2 矿床成因类型

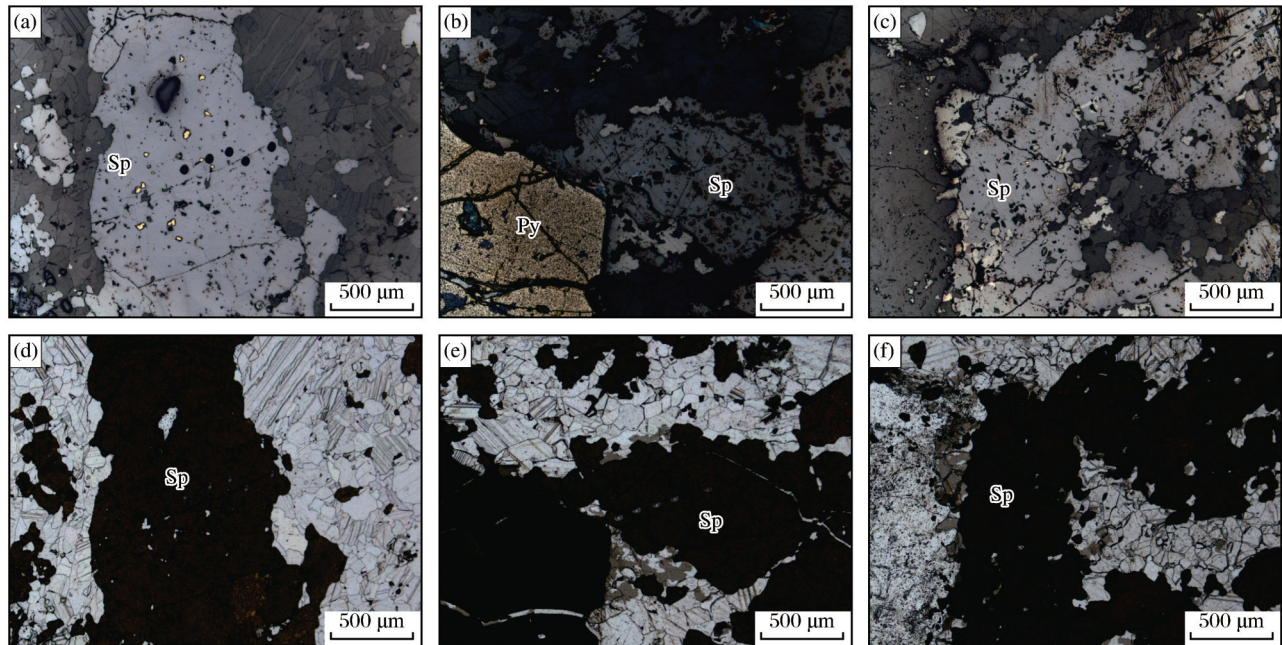
黄铁矿为重要的载金矿物之一,具有 As、Co、Ni、Au、Ag、Cu、Zn、Pb、Sb、Te 和 Mo 等多种微量元素,这些微量元素对矿床成因具有重要的指示意义(史磊等, 2024; 刘晓峰等, 2025)。其中,As、Co 和 Ni 元素含量在不同成因的矿床中存在差异性。前人研究表明,黄铁矿中的 Fe^{2+} 可以被 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 以类质同象的形式替代,形成 CoS_2 和 NiS_2 ,使得黄铁矿的晶胞参数增加。而类质同象作用的程度,与温度密不可分,高温条件下有利于类质同象作用的发生。其次, FeS_2 与 CoS_2 可形成连续的固溶体,与 NiS_2 形成不连续的固溶体。在火山热液型和岩浆热液型矿床中,因成矿温度较高, Co^{2+} 大量地以类质同象的形式替代 Fe^{2+} ,而 Ni 为不连续的固溶体,对 Fe^{2+} 替代有限,所以火山热液型和岩浆热液型矿床具有 Co/Ni 比值高的特点(严育通等, 2012; 李成禄等, 2018)。As 元素则以类质同象的形式替代黄铁矿中的 S 元素,且 As 元素为低温元素,通常富集于地表附近(陈光远, 1989)。

通过对柏林城黄铁矿 As-Co-Ni 三角分布图[图 9(d)]进行分析,除 4 个点位于火山(岩浆)热液型和卡林型重合区域外,其余点均位于火山(岩浆)热液型,判断其为火山(岩浆)热液型。研究表明, $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ -As 比值也可以指示矿床的成矿类型(严育通等, 2012; 卢飞等, 2023),柏林城黄铁矿 $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ -As 图解[图 9(c)]表明,柏林城黄铁矿为富铁亏硫型,此外 As 元素含量所有投点位置均位于岩浆热液型区域内,指示其为岩浆热液型矿床。前人研究表明,Fe/S 比值也可以指示矿床的成因类型。在热液成因形成的黄铁矿中,S 元素的来源缺乏,往往形成的黄铁矿为富铁亏硫型。黄铁矿标准的 $w(\text{Fe})$ 和 $w(\text{S})$ 值分别为 46.55% 和 53.45%,Fe/S 比值为 0.87%(蒋梦同等, 2017; 寸小妮等, 2023)。通过计算发现,柏林城 Fe/S 比值为 0.857%~0.902%,平均比值为 0.877%。柏林城矿区中 45 个点的 Fe/S 比值大于 0.87%,判断其为富 Fe 亏 S 型,反映其为热液型黄铁矿。综上所述,柏林城黄铁矿主微量元素含量特征指示其为岩浆热液型矿床。

根据闪锌矿中 Ga/In 比值也可以对矿床成因类型进行判别(唐攀科等, 2018; 李家辉等, 2025)。前人研究表明, Ga 与 Al 元素具有相似的地球化学特

表 4 闪锌矿电子探针测试结果
Table 4 Test results of sphalerite electron probe (%)

样品编号	Au	S	Pb	Ag	Te	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Cu	As	Se	总量
BLC-3K	0.01	33.41	0.00	0.00	0.03	0.00	8.57	0.01	0.00	56.28	0.03	0.00	0.03	98.37
BLC-3K	0.03	33.48	0.00	0.00	0.00	0.01	8.05	0.00	0.00	57.09	0.00	0.00	0.00	98.67
BLC-3K	0.00	33.58	0.00	0.00	0.00	0.00	8.75	0.02	0.00	56.46	0.00	0.00	0.01	98.83
BLC-3K	0.00	33.48	0.00	0.00	0.01	0.02	7.74	0.04	0.01	57.08	0.31	0.00	0.00	98.68
BLC-3K	0.00	33.58	0.04	0.00	0.00	0.00	9.30	0.01	0.00	56.29	0.00	0.00	0.00	99.22
BLC-3K	0.00	33.22	0.00	0.00	0.00	0.01	8.56	0.00	0.00	56.99	0.00	0.00	0.01	98.79
BLC-3K	0.02	33.64	0.00	0.00	0.00	0.00	8.16	0.02	0.01	57.05	0.00	0.01	0.00	98.91
BLC-3K	0.01	33.40	0.02	0.00	0.03	0.00	8.49	0.02	0.00	56.10	0.83	0.02	0.00	98.91
BLC-3K	0.00	33.54	0.02	0.00	0.01	0.00	8.81	0.02	0.01	56.26	0.00	0.00	0.00	98.66
BLC-3K	0.00	33.46	0.00	0.00	0.00	0.00	7.66	0.00	0.00	56.99	0.00	0.00	0.00	98.11
BLC-5K	0.01	33.55	0.00	0.00	0.02	0.00	8.52	0.01	0.00	56.94	0.00	0.00	0.01	99.05
BLC-5K	0.00	33.71	0.01	0.00	0.00	0.00	8.95	0.02	0.00	56.64	0.00	0.00	0.01	99.33
BLC-5K	0.03	33.62	0.00	0.00	0.00	0.02	8.69	0.01	0.00	56.95	0.00	0.00	0.01	99.32
BLC-5K	0.00	33.59	0.00	0.00	0.00	0.01	9.03	0.05	0.02	56.54	0.00	0.00	0.00	99.22
BLC-5K	0.00	33.43	0.00	0.00	0.01	0.00	8.54	0.03	0.01	56.59	0.00	0.00	0.00	98.62
BLC-5K	0.00	33.46	0.00	0.00	0.00	0.01	8.49	0.03	0.00	56.76	0.00	0.02	0.00	98.76
BLC-5K	0.05	33.46	0.06	0.00	0.00	0.01	8.46	0.03	0.00	57.14	0.00	0.00	0.00	99.22
BLC-5K	0.00	33.61	0.00	0.00	0.02	0.00	8.98	0.02	0.00	56.88	0.00	0.00	0.03	99.53
BLC-5K	0.03	33.56	0.00	0.00	0.00	0.00	8.65	0.02	0.00	57.08	0.00	0.00	0.02	99.36
BLC-5K	0.04	33.49	0.00	0.00	0.00	0.00	8.55	0.02	0.00	57.18	0.00	0.00	0.00	99.28
BLC-5K	0.00	33.46	0.00	0.00	0.00	0.00	8.56	0.02	0.01	57.41	0.00	0.00	0.00	99.46
BLC-5K	0.00	33.79	0.05	0.00	0.02	0.00	8.51	0.03	0.00	57.07	0.00	0.02	0.00	99.49
BLC-5K	0.00	33.49	0.00	0.00	0.02	0.00	8.65	0.04	0.01	56.96	0.00	0.02	0.00	99.18
BLC-5K	0.00	33.50	0.00	0.00	0.00	0.00	8.91	0.02	0.00	56.88	0.00	0.00	0.00	99.31
BLC-5K	0.00	33.52	0.00	0.00	0.00	0.00	8.80	0.03	0.00	56.73	0.03	0.00	0.00	99.12
BLC-5K	0.00	33.51	0.00	0.00	0.00	0.00	8.95	0.02	0.00	56.74	0.00	0.02	0.00	99.23
BLC-5K	0.00	33.51	0.00	0.00	0.01	0.00	8.56	0.03	0.01	56.98	0.00	0.00	0.00	99.09
BLC-5K	0.06	33.46	0.02	0.00	0.01	0.00	8.72	0.00	0.00	56.59	0.00	0.00	0.00	98.86
BLC-5K	0.01	33.45	0.01	0.00	0.00	0.01	8.93	0.04	0.00	56.68	0.00	0.00	0.01	99.12
BLC-6K	0.00	33.59	0.00	0.00	0.00	0.01	8.52	0.01	0.00	56.87	0.00	0.00	0.00	98.99
BLC-6K	0.00	33.82	0.00	0.00	0.00	0.01	8.78	0.03	0.02	56.58	0.00	0.01	0.00	99.24
BLC-6K	0.00	33.27	0.00	0.00	0.00	0.00	7.60	0.02	0.00	58.08	0.00	0.00	0.03	99.00
BLC-6K	0.00	33.47	0.00	0.00	0.01	0.00	8.95	0.01	0.00	56.79	0.00	0.02	0.00	99.25
BLC-6K	0.07	33.41	0.03	0.00	0.00	0.04	8.66	0.00	0.00	57.01	0.00	0.02	0.00	99.23
BLC-6K	0.00	33.39	0.00	0.00	0.01	0.01	8.32	0.02	0.00	57.62	0.00	0.00	0.00	99.37
BLC-6K	0.00	33.50	0.02	0.00	0.00	0.00	8.85	0.01	0.00	57.30	0.00	0.00	0.00	99.67
BLC-6K	0.01	33.40	0.01	0.00	0.00	0.00	8.85	0.03	0.01	56.56	0.00	0.00	0.00	98.85
BLC-6K	0.00	33.51	0.00	0.00	0.00	0.00	8.06	0.02	0.00	57.19	0.25	0.04	0.00	99.09
BLC-6K	0.02	33.63	0.00	0.00	0.00	0.02	8.74	0.02	0.00	56.66	0.00	0.02	0.00	99.11
BLC-6K	0.00	33.37	0.00	0.00	0.00	0.01	8.88	0.00	0.00	56.61	0.00	0.01	0.00	98.87
BLC-6K	0.00	33.50	0.02	0.00	0.04	0.00	8.57	0.02	0.00	56.99	0.00	0.00	0.00	99.13
BLC-6K	0.00	33.83	0.00	0.00	0.00	0.01	8.84	0.04	0.00	56.67	0.00	0.00	0.01	99.40
BLC-6K	0.00	33.11	0.00	0.00	0.00	0.00	8.46	0.01	0.00	56.84	0.00	0.00	0.00	98.41
BLC-6K	0.00	33.52	0.03	0.00	0.00	0.02	8.59	0.01	0.01	57.04	0.00	0.03	0.00	99.25
BLC-6K	0.00	33.76	0.00	0.00	0.00	0.01	9.02	0.03	0.01	56.55	0.18	0.00	0.07	99.62
BLC-6K	0.03	33.66	0.00	0.00	0.00	0.01	9.01	0.00	0.00	57.25	0.00	0.00	0.00	99.97
BLC-6K	0.04	33.62	0.02	0.00	0.00	0.00	8.04	0.03	0.00	57.61	0.00	0.01	0.00	99.36
BLC-6K	0.02	33.52	0.01	0.00	0.00	0.01	8.43	0.02	0.01	57.74	0.00	0.00	0.03	99.79
BLC-6K	0.00	33.36	0.06	0.00	0.00	0.00	8.39	0.00	0.00	57.44	0.00	0.00	0.00	99.25
BLC-7K	0.00	33.15	0.00	0.00	0.02	0.01	7.04	0.02	0.00	58.13	0.00	0.00	0.00	98.37
BLC-7K	0.06	33.32	0.00	0.00	0.01	0.00	7.02	0.03	0.00	58.02	0.00	0.03	0.00	98.49
BLC-7K	0.00	33.30	0.04	0.00	0.00	0.00	7.04	0.02	0.01	57.97	0.00	0.00	0.00	98.39
BLC-7K	0.01	33.25	0.02	0.00	0.03	0.01	6.88	0.02	0.00	57.78	0.00	0.00	0.00	98.01
BLC-7K	0.00	33.10	0.04	0.00	0.00	0.02	6.95	0.02	0.01	57.86	0.00	0.00	0.00	98.00



(a)、(b)、(c)为反射光下的闪锌矿;(d)、(e)、(f)为透射光下的闪锌矿;Sp-闪锌矿;Py-黄铁矿

图8 柏林城锌多金属矿床铁闪锌矿镜下照片

Fig. 8 Microscopic photograph of sphalerite in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

征,可以进行类质同象替代。因此,在岩浆活动过程中,Ga元素通常富集在云母和长石等含有Al元素的矿物晶格之中,使岩浆热液中Ga元素亏损;而In元素离子半径远大于Al元素,难以替代Al元素,导致In元素富集于岩浆期后热液中(司荣军等,2006)。因此,当Ga/In比值小于1时,矿床成因类型属于与岩浆热液有关的矿床。柏林城锌多金属矿的闪锌矿微量元素分析数据显示,闪锌矿中Ga元素含量较低($0.08 \times 10^{-6} \sim 0.38 \times 10^{-6}$),平均值为 0.21×10^{-6} ;In元素含量为 $123.9 \times 10^{-6} \sim 174.7 \times 10^{-6}$,平均值为 154.6×10^{-6} ;Ga/In比值均小于1,显示其为岩浆热液成矿的特点。结合 $\ln(\text{Ga})/\ln(\text{In})$ 图解(图10)可以看出,柏林城锌多金属矿的闪锌矿均落在矽卡岩型区域上,且与其他类型矿床不重合。综上所述,判断柏林城锌多金属矿具有矽卡岩型矿床的特征。

5.3 成矿流体来源

黄铁矿中S同位素可以很好地指示成矿流体的来源(沈渭洲,1987;Zoheir et al,2023;蔡雨霏等,2025)。其中,S元素有4种稳定同位素: ^{36}S 、 ^{34}S 、 ^{33}S 和 ^{32}S ,其丰度分别为0.02%、4.21%、0.75%和95.02%。S同位素的计算方式为 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$,参照标准为

Cannon Diablo Troilite(张宏飞等,2012)。研究表明, ^{34}S 主要有3种来源:(1)若 $\delta^{34}\text{S}$ 值位于0的附近且为正值,则 ^{34}S 与花岗岩类侵入体有关,S元素可能来源于侵入体,为地幔硫。(2)若 $\delta^{34}\text{S}$ 值在20‰附近,则S元素的来源与海水或海相蒸发岩有关,为海水硫。(3)若 $\delta^{34}\text{S}$ 值为5‰~15‰,S元素来源为围岩或混合源,为混合硫(宗雯等,2022;Holley et al,2024)。除此之外,一些学者认为还有一种为沉积硫,也称为生物硫, $\delta^{34}\text{S}$ 通常为负值(赵静,2017;Meng et al,2022)。

将柏林城黄铁矿S同位素值与自然界S同位素值进行对比综合分析[图11(a)],柏林城黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+5.47‰~+8.88‰,平均值为6.73‰,显示为正向偏离陨硫硫。Py-1黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化相对较大,为+5.47‰~+8.88‰[图11(b)],显示出重硫的特征。Py-2黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较为稳定,均位于6‰~7‰,表明此阶段S元素的来源较为稳定且单一,几乎没有外来物质参与其中。柏林城黄铁矿S同位素值总体变化范围为0‰~10‰,S分异较小,显示正向偏离陨硫硫的特征,且图11(b)显示其具有塔式效应,指示深源S的特征(李胜荣,2008;俞

表5 闪锌矿微量元素测试结果
Table 5 Test results of sphalerite trace elements ($\times 10^{-6}$)

样品编号	Si	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
BLC-7K-1	40.96	2.80	0.06	0.58	0.09	12.65	855.4	8 303	137.10	0.28	86.39	658 041	0.19
BLC-7K-1	29.23	5.33	0.11	0.61	0.03	4.73	847.3	8 112	136.50	0.13	85.81	658 369	0.29
BLC-7K-1	28.48	2.96	0.14	0.62	0.05	3.96	790.8	8 005	133.60	0.07	96.87	658 549	0.21
BLC-7K-2	52.81	6.78	0.05	0.94	0.03	7.78	696.6	7 755	96.42	0.39	75.97	658 914	0.38
BLC-7K-2	43.65	4.55	0.02	0.11	0.07	8.20	744.9	7 968	99.95	0.49	69.19	658 644	0.20
BLC-7K-2	40.83	5.13	0.07	0.46	0.02	14.90	767.8	8 116	103.00	0.17	67.52	658 465	0.16
BLC-7K-2	38.44	1.92	0.04	0.17	0.06	8.33	750.6	8 152	107.10	0.34	72.29	658 440	0.11
BLC-7K-2	32.17	2.38	0.08	0.25	0.05	8.66	755.9	8 072	116.00	0.37	251.50	658 400	0.08
BLC-7K-3	37.54	1.60	0.15	0.28	0.06	1.38	714.0	8 299	137.60	0.49	182.30	657 827	0.23
BLC-7K-3	39.49	4.14	0.11	0.35	0.05	1.58	684.9	8 293	136.40	0.16	167.60	657 978	0.31
BLC-7K-3	41.38	6.40	0.01	0.16	0.08	8.10	706.0	8 319	138.90	0.21	306.30	657 828	0.34
BLC-7K-3	33.80	27.41	0.05	0.34	0.10	8.51	757.7	8 448	141.50	0.21	87.16	657 838	0.13
BLC-7K-3	41.31	2.08	0.14	0.37	0.02	1.01	722.3	8 576	141.40	0.16	92.69	657 717	0.10
样品编号	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	Tl	Pb	Bi	S
BLC-7K-1	0.24	0.23	0.42	1.94	1 644	163.3	1.80	0.03	0.13	0.00	0.55	0.34	330 706
BLC-7K-1	0.45	0.04	0.27	1.90	1 574	160.4	1.60	0.04	0.12	0.01	0.46	0.64	330 669
BLC-7K-1	0.16	0.24	0.08	1.96	1 645	156.6	1.95	0.16	0.00	0.00	1.51	2.41	330 578
BLC-7K-2	0.44	0.17	0.52	3.39	1 746	137.5	1.90	0.11	0.00	0.01	2.08	2.00	330 498
BLC-7K-2	0.20	0.40	0.37	1.64	1 718	133.2	1.81	0.09	0.10	0.00	0.63	0.39	330 560
BLC-7K-2	0.50	0.45	0.41	1.54	1 686	123.9	1.73	0.11	0.06	0.00	0.67	0.56	330 602
BLC-7K-2	0.03	0.16	0.82	1.83	1 698	133.4	1.71	0.09	0.13	0.01	0.81	1.02	330 590
BLC-7K-2	0.35	0.41	0.84	5.41	1 582	142.7	1.72	0.47	0.11	0.05	7.13	5.71	330 613
BLC-7K-3	0.55	0.51	0.38	3.51	2 050	174.7	1.86	0.15	0.12	0.04	6.43	7.02	330 554
BLC-7K-3	0.91	0.25	0.82	4.82	1 954	169.9	1.65	0.30	0.00	0.03	6.69	8.73	330 545
BLC-7K-3	0.69	0.47	0.98	6.13	1 850	171.8	1.72	0.47	0.22	0.12	12.15	12.66	330 588
BLC-7K-3	0.34	0.31	0.74	2.34	1 786	168.5	1.74	0.09	0.16	0.02	0.71	0.85	330 695
BLC-7K-3	0.03	0.24	0.35	1.31	1 893	173.9	1.78	0.09	0.20	0.00	0.69	0.58	330 633

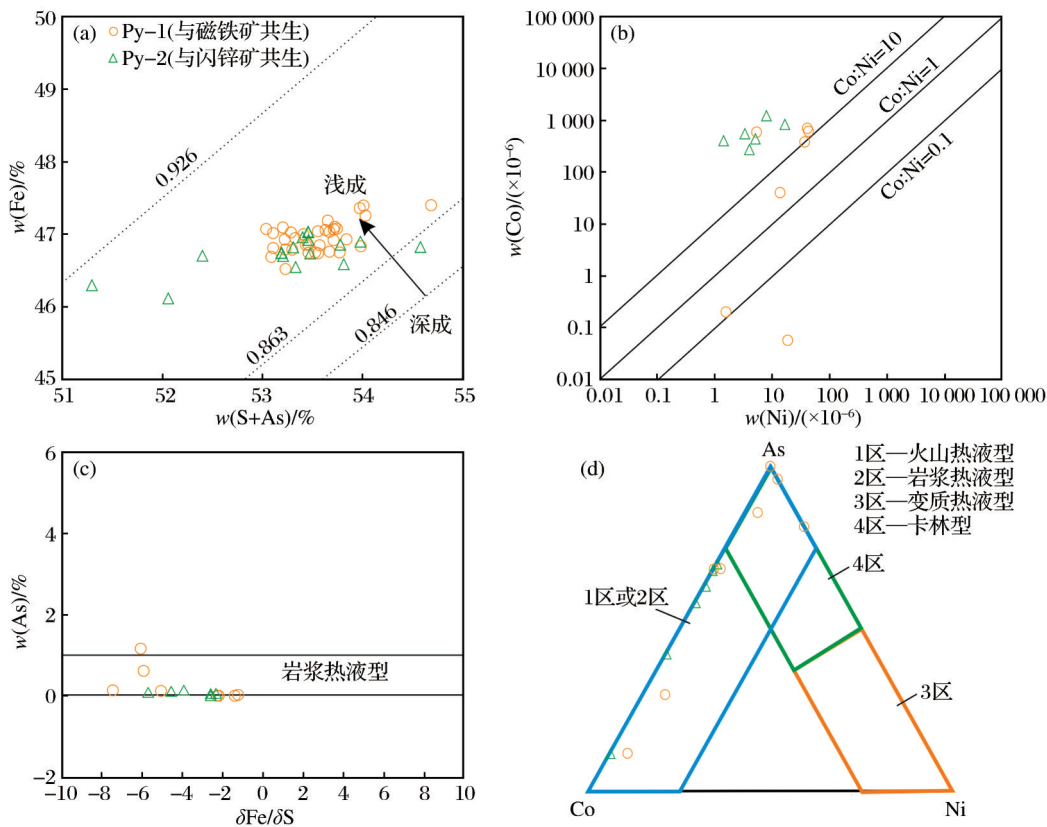
军真等,2024;郑博等,2025)。以上结果显示,柏林城锌多金属矿的成矿物质来源具有深源岩浆硫的同位素特征,表明柏林城黄铁矿成矿物质为岩浆(火山)热液来源。

为进一步验证数据的可靠性,本文收集与柏林城锌多金属矿位于同一区域上的王安镇矿集区(黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 0.15‰)、木吉村(斑岩型黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 0.233‰ ;矽卡岩型黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 0.5‰)、镰巴岭(黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 0.15‰)和孔各庄(黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 1.64‰)等矿床中的S同位素(黄克海,2004;王霞,2012;Dong et al,2013;聂飞等,2014),通过对比分析发现,柏林城黄铁矿中 $\delta^{34}\text{S}$ 值略高于同区域中其他矿床的 ^{34}S 值[图 11(a)],

因此认为深源岩浆硫可能并非柏林城黄铁矿唯一的 $\delta^{34}\text{S}$ 来源,还可能混入了一部分地层硫,使得柏林城黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值更加正向偏离于同区域矿床中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值。结合矿床成因类型判别可知,柏林城锌多金属矿床具有矽卡岩型矿床的特征,表明在其侵入碳酸盐地层时,岩浆硫与地层硫混合,使得黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值发生变化,因此在成矿过程中除了岩浆硫外,地层硫也对其进行改造,从而表现为多源混合的结果,但其整体仍表现为岩浆硫的特征,与柏林城黄铁矿的S同位素测试结果相吻合。

5.4 黄铁矿中金的赋存状态

前人研究表明,黄铁矿是重要的载金矿物(Steadman et al,2021;何虎军等,2023),Au 以自然



(a) $\text{Fe}/(\text{S}+\text{As})$ 图解(孙杨等,2024);(b) Co/Ni 比值图解(Wang et al,2021);(c) $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ -As含量相关图解(闫巧娟等,2016);(d) As-Co-Ni三角分布图(严育通等,2012)

图9 柏林城锌多金属矿床黄铁矿主微量元素分析图

Fig. 9 Analysis diagram of major and trace elements of pyrite in the Bailincheng zinc polymetallic deposit

金或离子形式存在于黄铁矿的晶格之中(Wang et al, 2021; 张翼翔等, 2025)。在柏林城黄铁矿微量元素相关性图解中, Au与Te元素之间不具有相关性[图12(b)], 说明在柏林城黄铁矿中Au可能不是以含金碲化物的形式存在, 这与Au-Sb图解[图12(c)]和Au-Ag图解[图12(d)]相似, 均不具备相关性。在As-Au图解[图12(a)]中显示, Au与As之间存在正相关性, 这与黄铁矿微量元素面扫描分析(图7)中As、Au环带具有相似性的特点相吻合, 表明Au主要以含金碲化物的形式出现。其次, 在As-Au图解中, 所有点位均位于 Au^{+1} 区域中, 即图12(a)红色线条下方区域, 显示柏林城中Au元素并非以 Au^0 存在, 而是以离子形式存在于黄铁矿矿物的晶格之中。

对于黄铁矿中金以离子形式存在, 前人持有不同的见解。Simon et al (1999)认为 Au^{+} 通过替代 Fe^{2+} 而存在于黄铁矿中, 另一些学者认为 Au^{+} 离子半径

大于 Fe^{2+} 离子半径, 因此不能直接取代 Fe^{2+} , 而是占据黄铁矿晶格的空隙(Fleet et al, 1997; Palenik et al, 2004)。在柏林城黄铁矿中, Fe与Au元素之间具有一定的相关性[图12(e)], 因此 Au^{+} 可能是替代黄铁矿中的 Fe^{2+} 。在As与Au元素有密切关系的情况下, 对于As与Au元素的耦合机制存在几种不同的模型, 其中得到最广泛认可的模型是在扭曲的八面体位置(Au比Fe半径大)以 Au^{+} 替代 Fe^{2+} , 在四面体结构位置以As替代S(Deditius et al, 2014)。

5.5 成矿指示意义

柏林城锌多金属矿共圈定2个矿体, 均产于断层构造带中。其中, 1号矿体以金为主, 呈板状和透镜状顺断层构造带产出; 2号矿体为金锌共生矿体, 沿倾向和走向呈“S”型产出。其中, 矿石类型以金矿石和锌矿石为主。金矿石主要为含金褐铁矿, 矿石中金属矿物以黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿和自然金为主, 非金属矿物则以方解石和石英为

表6 闪锌矿的成矿温度计算结果
Table 6 Calculated results of metallogenic temperature of sphalerite

样品编号	Fe	Zn	$w(\text{Fe})/w(\text{Zn})$	成矿温度	样品编号	Fe	Zn	$w(\text{Fe})/w(\text{Zn})$	成矿温度
BLC-3K-1	8.57	56.28	0.15	344.33	BLC-5K-18	8.72	56.59	0.15	345.72
BLC-3K-2	8.05	57.09	0.14	335.64	BLC-5K-19	8.93	56.68	0.16	348.32
BLC-3K-3	8.75	56.46	0.15	346.34	BLC-6K-1	8.52	56.87	0.15	342.39
BLC-3K-6	7.74	57.08	0.14	331.46	BLC-6K-2	8.78	56.58	0.16	346.50
BLC-3K-7	9.30	56.29	0.17	354.25	BLC-6K-3	7.60	58.08	0.13	327.82
BLC-3K-8	8.56	56.99	0.15	342.72	BLC-6K-4	8.95	56.79	0.16	348.44
BLC-3K-9	8.16	57.05	0.14	337.21	BLC-6K-5	8.66	57.01	0.15	344.00
BLC-3K-10	8.49	56.10	0.15	343.63	BLC-6K-6	8.32	57.62	0.14	338.23
BLC-3K-11	8.81	56.26	0.16	347.66	BLC-6K-7	8.85	57.30	0.15	345.94
BLC-3K-13	7.66	56.99	0.13	330.55	BLC-6K-8	8.85	56.56	0.16	347.45
BLC-5K-1	8.52	56.94	0.15	342.20	BLC-6K-9	8.06	57.19	0.14	335.61
BLC-5K-2	8.95	56.64	0.16	348.70	BLC-6K-10	8.74	56.66	0.15	345.73
BLC-5K-3	8.69	56.95	0.15	344.51	BLC-6K-11	8.88	56.61	0.16	347.77
BLC-5K-4	9.03	56.54	0.16	349.96	BLC-6K-12	8.57	56.99	0.15	342.85
BLC-5K-5	8.54	56.59	0.15	343.27	BLC-6K-13	8.84	56.67	0.16	347.14
BLC-5K-6	8.49	56.76	0.15	342.21	BLC-6K-14	8.46	56.84	0.15	341.58
BLC-5K-7	8.46	57.14	0.15	341.09	BLC-6K-15	8.59	57.04	0.15	342.99
BLC-5K-8	8.98	56.88	0.16	348.53	BLC-6K-16	9.02	56.55	0.16	349.82
BLC-5K-9	8.65	57.08	0.15	343.66	BLC-6K-17	9.01	57.25	0.16	348.26
BLC-5K-10	8.55	57.18	0.15	342.14	BLC-6K-18	8.04	57.61	0.14	334.52
BLC-5K-11	8.56	57.41	0.15	341.91	BLC-6K-19	8.43	57.74	0.15	339.42
BLC-5K-12	8.51	57.07	0.15	341.91	BLC-6K-20	8.39	57.44	0.15	339.54
BLC-5K-13	8.65	56.96	0.15	343.93	BLC-7K-1	7.04	58.13	0.12	320.37
BLC-5K-14	8.91	56.88	0.16	347.67	BLC-7K-2	7.02	58.02	0.12	320.22
BLC-5K-15	8.80	56.73	0.16	346.51	BLC-7K-3	7.04	57.97	0.12	320.59
BLC-5K-16	8.95	56.74	0.16	348.46	BLC-7K-5	6.88	57.78	0.12	318.80
BLC-5K-17	8.56	56.98	0.15	342.67	BLC-7K-6	6.95	57.86	0.12	319.51

注:计算公式为 $w(\text{Fe})/w(\text{Zn})=0.0013(t)-0.2953$

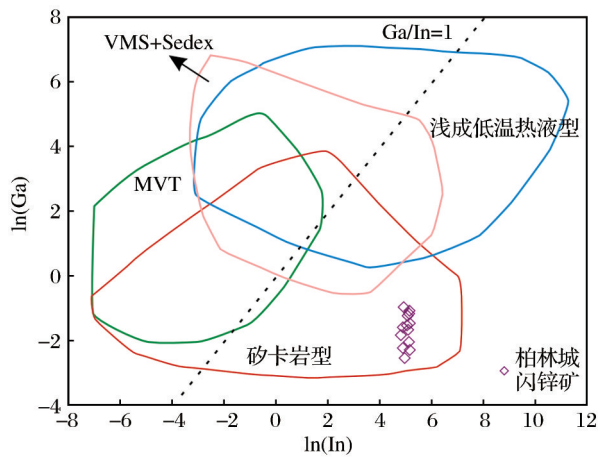


图10 柏林城锌多金属矿床闪锌矿 $\ln(\text{Ga})/\ln(\text{In})$ 图解
(底图据李家辉等,2025)

Fig. 10 $\ln(\text{Ga})/\ln(\text{In})$ diagram of sphalerite in the Bailincheng zinc polymetallic deposit (base map according to Li et al, 2025)

主; 锌矿石中金属矿物主要为菱锌矿、磁铁矿、黄铁矿和褐铁矿, 非金属矿物以方解石、绿帘石和石英为主。由于2个矿体受断裂控制, 其成因认识尚不明确。因此, 通过对柏林城锌多金属矿的成矿环境、矿床成因和成矿流体来源进行研究, 进一步证实该矿床与矽卡岩型矿床的成矿特征一致。

通过对比同区域中木吉村铜铅矿发现, 柏林城锌多金属矿与其具有相似的区域成矿特征, 表明二者的元素分带也可能具有一定的相似性。木吉村铜铅矿核心区元素组合为Cu-Mo-Au, 中部为Fe-Cu, 外围则为Pb-Zn-Ag, 为斑岩型矿床经典的“中心式金属分带”模式(马国玺等, 2009; 曲凯等, 2014)。柏林城锌多金属矿与其具有相似的成矿特征, 且通过矿床中矿石类型发现, 其金属组合主要为Zn和Au这2种中低温元素, 结合元素缺位补位的找矿思

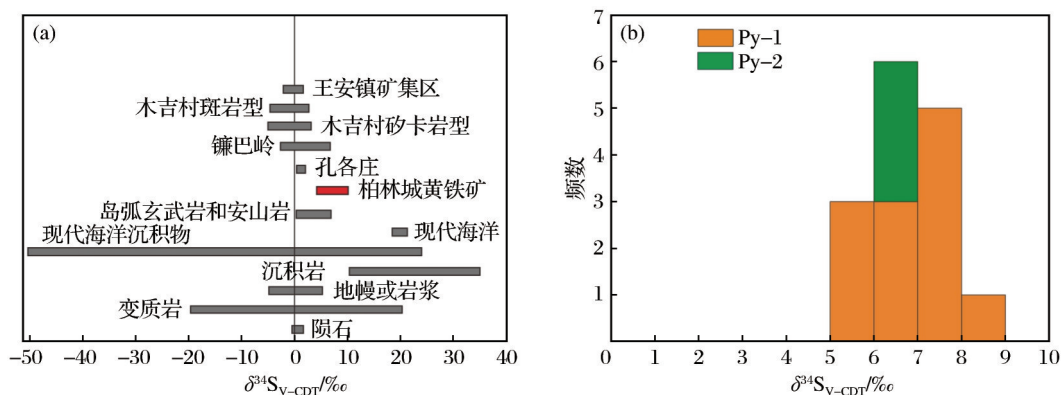


图 11 柏林城锌多金属矿床黄铁矿 S 同位素组成图(a)(底图据聂飞等, 2014; Yuan et al, 2019)和 S 同位素频数分布直方图(b)

Fig. 11 S isotope composition diagram of pyrite(a) (base map according to Nie et al, 2014; Yuan et al, 2019) and S isotope frequency distribution histogram(b) in Bailincheng zinc polymetallic deposit

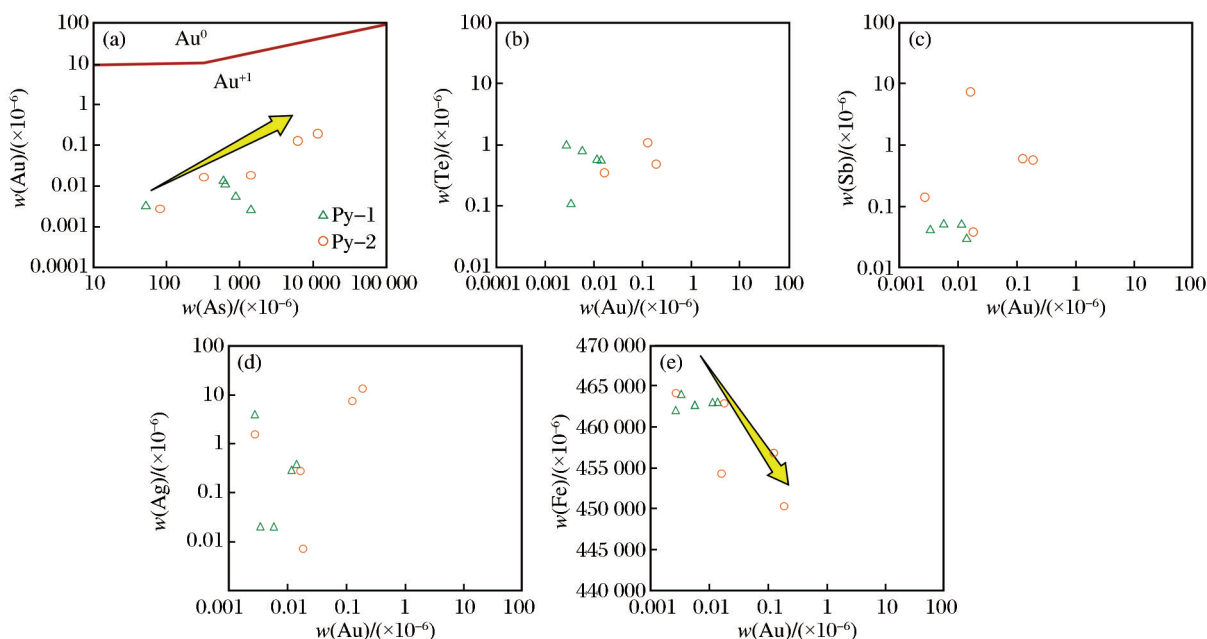


图 12 柏林城锌多金属矿床不同组合黄铁矿微量元素含量及相关性(底图据 Wang et al, 2021)

Fig. 12 Trace element content and correlation of pyrite in different combinations of the Bailincheng zinc polymetallic deposit (base map according to Wang et al, 2021)

路,认为在深部可能存在高温铜钼矿床,同时在远端的围岩中也可能存在低温的Pb-Zn-Ag矿化。

6 结论

(1)柏林城黄铁矿中Au与As元素含量具有正相关关系,指示Au主要以离子晶格金的形式存在于黄铁矿内。

(2)通过对柏林城锌多金属矿床黄铁矿与闪

锌矿进行主微量元素含量研究发现,黄铁矿表现为富铁亏硫,平均As含量为 $1\,853.795 \times 10^{-6}$ 、Ni含量为 32.27×10^{-6} ,显示其为岩浆热液成因;闪锌矿中 $\ln(\text{Ga})/\ln(\text{In})$ 比值显示其具有矽卡岩型矿床的特征。

(3)黄铁矿原位S同位素含量为 $+5.47\% \sim +8.88\%$,表明硫源主要为岩浆硫,同时混合了少量地层硫。

(4)综上,柏林城锌多金属矿床为浅部形成的

中温岩浆热液型矿床。

参考文献 (References):

- Boyle R W, Jonasson I R, 1973. The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2(3): 251-296.
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al, 2009. Trace and minor elements in sphalerite: a LA-ICPMS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- Crowe D E, Vaughan R G, 1996. Characterization and use of isotopically homogeneous standards for *in situ* laser microprobe analysis of $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios [J]. *American Mineralogist*, 81(1/2): 187-193.
- Deditius A P, Reich M, Kesler S E, et al, 2014. The coupled geochemistry of Au and As in Pyrite from hydrothermal ore deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644-670.
- Dong G C, Santosh M, Li S R, et al, 2013. Mesozoic magmatism and metallogenesis associated with the destruction of the North China Craton: evidence from U-Pb geochronology and stable isotope geochemistry of the Mujicun porphyry Cu-Mo deposit [J]. *Ore Geology Reviews*, 53: 434-445.
- Fleet M E, Mumin A H, 1997. Gold-bearing arsenian Pyrite and marcasite and arsenopyrite from Carlin Trend gold deposits and laboratory synthesis [J]. *American Mineralogist*, 82(1/2): 182-193.
- Holley E A, Jilly-Rehak C, Fulton A A, et al, 2024. Trace element zonation in carlin-type Pyrite: tracking ore-forming processes at the nanoscale [J]. *Economic Geology*, 119(5): 1139-1169.
- Keith M, Haase K M, Schwarz-Schampera U, et al, 2014. Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents [J]. *Geology*, 42(8): 699-702.
- Kullerud G, 1953. The FeS-ZnS system—a geological thermometer [D]. Oslo, Norway: Mineralogisk-Geologisk Museum.
- Large R R, Danyushevsky L, Hollit C, et al, 2009. Gold and trace element zonation in Pyrite using a laser imaging technique: implications for the timing of gold in orogenic and carlin-style sediment-hosted deposits [J]. *Economic Geology*, 104(5): 635-668.
- Liu Y S, Hu Z C, Gao S, et al, 2008. *In situ* analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard [J]. *Chemical Geology*, 257(1/2): 34-43.
- Meng L, Lan C Y, Zhan Q, et al, 2022. Origin of the Shanggong gold deposit, the southern margin of the North China Craton: Constraints from Rb-Sr ages of sericite, and trace elements and sulfur isotope of Pyrite [J]. *Ore Geology Reviews*, 142: 104728.
- Palenik C S, Utsunomiya S, Reich M, et al, 2004. “Invisible” gold revealed: Direct imaging of gold nanoparticles in a Carlin-type deposit [J]. *American Mineralogist*, 89(10): 1359-1366.
- Simon G, Huang H, Penner-Hahn J E, et al, 1999. Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian Pyrite [J]. *American Mineralogist*, 84(7/8): 1071-1079.
- Steadman J A, Large R R, Olin P H, et al, 2021. Pyrite trace element behavior in magmatic-hydrothermal environments: an LA-ICPMS imaging study [J]. *Ore Geology Reviews*, 128: 103878.
- Wang K X, Zhai D G, Liu J J, et al, 2021. LA-ICP-MS trace element analysis of Pyrite from the Dafang gold deposit, South China: implications for ore genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 139: 104507.
- Yuan M W, Li L, Li S R, et al, 2019. Mineralogy, fluid inclusions and S-Pb-H-O isotopes of the Erdaokan Ag-Pb-Zn deposit, Duobaoshan metallogenic belt, NE China: Implications for ore genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 113: 103074.
- Zhai W, Sun X M, Sun W D, et al, 2009. Geology, geochemistry, and genesis of Axi: a Paleozoic low-sulfidation type epithermal gold deposit in Xinjiang, China [J]. *Ore Geology Reviews*, 36(4): 265-281.
- Zoheir B, Holzheid A, Zeh A, et al, 2023. The Sukari gold deposit, Egypt: geochemical and geochronological constraints on the ore genesis and implications for regional exploration [J]. *Economic Geology*, 118(4): 719-744.
- 蔡雨霏, 张才龙, 陈超, 等, 2025. 河北省岭东金矿地质特征与成因探讨 [J]. *黄金科学技术*, 33(3): 511-527.
- 蔡玉飞, 张才龙, 陈超, 等, 2025. Discussion on geological characteristics and genesis of Lingdong gold deposit in Hebei Province [J]. *Gold Science and Technology*, 33(3): 511-527.
- 陈光远, 1989. 胶东金矿成因矿物学与找矿 [M]. 重庆: 重庆出版社.
- Chen Guangyuan, 1989. Genetic mineralogy and prospecting of Jiaodong gold deposit [M]. Chongqing: Chongqing Publishing House.

- 陈光远,孙岱生,张立,等,1987.黄铁矿成因形态学[J].现代地质,1(1):60-76.Chen Guangyuan, Sun Daisheng, Zhang Li, et al, 1987. Morphogenesis of Pyrite[J]. Geoscience, 1(1):60-76.
- 寸小妮,薛玉山,王瑜亮,等,2023.陕西龙头沟金矿黄铁矿标型特征及其找矿意义[J].黄金科学技术,31(1):64-77.Cun Xiaoni, Xue Yushan, Wang Yuliang, et al, 2023. Typomorphic characteristics and prospecting significance of Pyrite in Longtougou gold deposit, Shaanxi Province[J]. Gold Science and Technology, 31(1):64-77.
- 段超,毛景文,谢桂青,等,2016.太行山北段木吉村髻髻山组安山岩锆石 U-Pb 年龄和 Hf 同位素特征及其对区域成岩成矿规律的指示[J].地质学报,90(2):250-266. Duan Chao, Mao Jingwen, Xie Guiqing, et al, 2016. Zircon U-Pb geochronological and Hf isotope study on Tiaojishan volcanic formation, Mujicun, north Taihang Mountain and implications for regional metallogeny and magmatism[J]. Acta Geologica Sinica, 90(2):250-266.
- 耿洪,仲崇强,1997.太行山北段九集庄金矿地质特征[J].黄金地质,(4):43-48. Geng Hong, Zhong Chongqiang, 1997. Geological characteristics of jiujizhuang gold deposit in north part of Taihangshan[J]. Gold Geology, (4):43-48.
- 何光武,蔡明海,胡鹏飞,等,2024.桂西北箭猪坡铅—锌—铋多金属矿床成因:来自闪锌矿微量、稀土元素及氢氧同位素的证据[J].地质通报,43(2):246-257. He Guangwu, Cai Minghai, Hu Pengfei, et al, 2024. The genesis of the Jianzhupo Pb-Zn-Sb polymetallic deposit in northwestern Guangxi: evidence from the characteristics of trace elements, rare earth elements, and hydrogen and oxygen isotopes of sphalerite[J]. Geological Bulletin of China, 43(2):246-257.
- 何虎军,田冲,张文高,等,2023.黔西南架底金矿床载金黄铁矿成矿物质来源和成矿机制探讨:来自原位硫同位素的证据[J].大地构造与成矿学,47(4):791-800. He Hujun, Tian Chong, Zhang Wengao, et al, 2023. Source of ore-forming materials and mineralization mechanism of gold-bearing Pyrite in the Jiadi gold deposit, southwestern Guizhou: evidence from in situ sulfur isotope[J]. Geotectonica et Metallogenia, 47(4):791-800.
- 黄克海,2004.河北省易县孔各庄金矿成矿地质特征及成矿机制[D].长沙:中南大学. Huang Kehai, 2004. Metallogenic geological characteristics and metallogenic mechanism of Konggezhuang gold deposit in Yixian County, Hebei Province[D]. Changsha: Central South University.
- 蒋梦同,邵拥军,冯玉龙,等,2017.湖南老鸦巢铅锌矿床黄铁矿微区成分特征[J].南方金属,(2):32-34. Jiang Mengtong, Shao Yongjun, Feng Yulong, et al, 2017. Micro area composition characteristics of Pyrite in the Laoyachao Pb-Zn deposit in Hunan Province[J]. Southern Metals, (2):32-34.
- 李成禄,李胜荣,徐文喜,等,2018.黑龙江省嫩江县永新碛金矿床黄铁矿标型特征及稳定同位素研究[J].矿物岩石地球化学通报,37(1):75-86. Li Chenglu, Li Shengrong, Xu Wenxi, et al, 2018. Typomorphic characteristics and stable isotopes of Pyrite from the Yongxin tellurium-gold deposit in Heilongjiang Province[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 37(1):75-86.
- 李季霖,章永梅,顾雪祥,等,2017.云南西邑 MVT 型铅锌矿床地质特征与硫化物电子探针分析[J].地质与勘探,53(1):23-34. Li Jilin, Zhang Yongmei, Gu Xuexiang, et al, 2017. Geological characteristics of sulfides of the Xiyi MVT-type Pb-Zn ore deposit in Yunnan and EPMA analysis of the sulfides[J]. Geology and Exploration, 53(1):23-34.
- 李家辉,程文斌,郎兴海,等,2025.四川冕宁泸沽 Fe-Sn 矿床磁铁矿和闪锌矿元素地球化学特征及对矿床成因的约束[J].矿物岩石,45(4):59-76. Li Jiahui, Cheng Wenbin, Lang Xinghai, et al, 2025. Elemental geochemical characteristics of magnetite and sphalerite in the Lugu Fe-Sn deposit in Mianning County of Sichuan Province, and their constraints on the genesis of the deposit[J]. Mineralogy and Petrology, 45(4):59-76.
- 李强,赵兴齐,陈擎,等,2024.柴西缘英东地区上油砂山组黄铁矿与砂岩型铀矿化关系研究[J].大地构造与成矿学,48(6):1274-1285. Li Qiang, Zhao Xingqi, Chen Qing, et al, 2024. Relationship between Pyrite and sandstone-type uranium mineralization in the Shangyoushashan formation in the Yingdong area, western Qaidam Basin[J]. Geotectonica et Metallogenia, 48(6):1274-1285.
- 李胜荣,2008.结晶学与矿物学[M].北京:地质出版社. Li Shengrong, 2008. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House.
- 刘晓峰,次琼,吴松,等,2025.西藏罗布真浅成低温热液型矿床地质特征及金银赋存状态[J].黄金科学技术,33(1):1-18. Liu Xiaofeng, Ci Qiong, Wu Song, et al, 2025. Geological characteristics and occurrence state of gold and silver in the Luobuzhen epithermal deposit in Xizang[J]. Gold Science and Technology, 33(1):1-18.
- 刘一浩,薛春纪,赵云,等,2020.我国热液金矿中黄铁矿的载金性研究[J].现代地质,34(1):1-12. Liu Yihao, Xue

- Chunji, Zhao Yun, et al, 2020. Research on auriferous Pyrite in hydrothermal gold deposits, China[J]. *Geoscience*, 34(1): 1-12.
- 刘子安, 王达, 马国桃, 等, 2025. 西藏扎西康梯铅锌银矿床金属硫化物微量元素特征及指示意义[J]. *现代地质*, 39(1): 115-132. Liu Zian, Wang Da, Ma Guotao, et al, 2025. Characteristics and significance of trace elements in metal sulfides from the Zhaxikang Sb-Pb-Zn-Ag deposit, Xizang[J]. *Geoscience*, 39(1): 115-132.
- 卢飞, 吕新彪, 杨帅, 等, 2023. 陕西省庞家河金矿黄铁矿标型特征及对深部找矿的启示[J]. *中国地质*, 50(1): 277-288. Lu Fei, Lü Xinbiao, Yang Shuai, et al, 2023. Typomorphic characteristics of Pyrites in the Pangjiahe gold deposit, Shaanxi Province and indication for deep ore prospecting[J]. *Geology in China*, 50(1): 277-288.
- 栾卓然, 马国玺, 李谦谦, 等, 2024. 太行山北段赤瓦屋铜钼矿及外围地-物-化-遥综合信息找矿靶区预测[J]. *中国地质*, 51(4): 1139-1160. Luan Zhuoran, Ma Guoxi, Li Qianqian, et al, 2024. Characteristics of the Chiwawu Cu-Mo deposit in the northern section of Taihang Mountains and the prediction of prospecting target area using geological, geophysical, geochemical and remote integrated information[J]. *Geology in China*, 51(4): 1139-1160.
- 马国玺, 陈志宽, 陈立景, 等, 2009. 木吉村铜(钼)矿床地质特征[J]. *河北地质*, (2): 2-11. Ma Guoxi, Chen Zhikuan, Chen Lijing, et al, 2009. Geological characteristics of Mujicun copper (molybdenum) deposit[J]. *Hebei Geology*, (2): 2-11.
- 聂飞, 董国臣, 王霞, 等, 2014. 太行山北段王安镇矿集区Fe-Cu-Mo多金属矿床S-Pb同位素特征及其意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 33(6): 847-853. Nie Fei, Dong Guochen, Wang Xia, et al, 2014. Isotope characteristics of lead and sulfur in Fe-Cu-Mo polymetallic deposits, Wanganzhen ore concentrated area, northern Taihang Mountain, and its implication[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(6): 847-853.
- 宁思远, 汪方跃, 薛维栋, 等, 2017. 长江中下游铜陵地区宝山岩体地球化学研究[J]. *地球化学*, 46(5): 397-412. Ning Siyuan, Wang Fangyue, Xue Weidong, et al, 2017. Geochemistry of the Baoshan pluton in the Tongling Region of the Lower Yangtze River Belt[J]. *Geochimica*, 46(5): 397-412.
- 曲凯, 董国臣, 李胜荣, 等, 2014. 太行山木吉村斑岩铜(钼)矿床岩石地球化学、Sr-Nd-Pb同位素特征及其地质意义[J]. *现代地质*, 28(3): 449-460. Qu Kai, Dong Guochen, Li Shengrong, et al, 2014. Lithogeochemistry and Sr-Nd-Pb isotopic characteristics of mujicun porphyry Cu-Mo deposit in Taihang Mountains and their significances[J]. *Geoscience*, 28(3): 449-460.
- 任树祥, 张崇山, 2002. 河北省大河南矿集区地质特征及找矿[J]. *前寒武纪研究进展*, 25(增刊1): 184-189. Ren Shuxiang, Zhang Chongshan, 2002. Geological characteristics and prospecting of Dahanan ore concentration area in Hebei Province[J]. *North China Geology*, 25(Suppl. 1): 184-189.
- 沈渭洲, 1987. 稳定同位素地质[M]. 北京: 原子能出版社. Shen Weizhou, 1987. Stable isotope geology[M]. Beijing: Atomic Energy Press.
- 史磊, 王西荣, 宁霄峰, 等, 2024. 山东南吕—欣木金矿床金的赋存状态及富集机制[J]. *黄金科学技术*, 32(1): 41-54. Shi Lei, Wang Xirong, Ning Xiaofeng, et al, 2024. Occurrence state and enrichment mechanism of gold in Nanlü-Xinmu gold deposit, Shandong Province[J]. *Gold Science and Technology*, 32(1): 41-54.
- 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 等, 2006. 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*, 26(1): 75-80. Si Rongjun, Gu Xuexiang, Pang Xucheng, et al, 2006. Geochemical character of dispersed element in sphalerite from Fule Pb-Zn polymetal deposit, Yunnan Province[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 26(1): 75-80.
- 孙杨, 周敖日格勒, 谢富伟, 等, 2024. 西藏龙玛拉矽卡岩型铅锌多金属矿床金属矿物特征及地质意义[J]. *矿床地质*, 43(2): 304-318. Sun Yang, Zhou Aorigele, Xie Fuwei, et al, 2024. Metallic minerals characteristic and geological significance of Longmala skarn type Pb-Zn polymetallic deposit in Xizang[J]. *Mineral Deposits*, 43(2): 304-318.
- 唐攀科, 王春艳, 梅友松, 等, 2018. 中国铅锌矿产资源成矿特征与资源潜力评价[J]. *地学前缘*, 25(3): 31-49. Tang Panke, Wang Chunyan, Mei Yousong, et al, 2018. Study on metallogenic characteristics and potential assessment of lead-zinc mineral resources in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(3): 31-49.
- 汪方跃, 葛粲, 宁思远, 等, 2017. 一个新的矿物面扫描分析方法开发和地质学应用[J]. *岩石学报*, 33(11): 3422-3436. Wang Fangyue, Ge Can, Ning Siyuan, et al, 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3422-3436.
- 王霞, 2012. 太行山北段中生代岩浆作用与成矿[D]. 北京:

- 中国地质大学(北京). Wang Xia, 2012. Mesozoic magmatism and related metallogenesis in northern Taihang Mountains [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing).
- 闫巧娟, 魏小燕, 叶美芳, 等, 2016. 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱-电子探针分析白山堂铜矿中的黄铁矿成分[J]. 岩矿测试, 35(6): 658-666. Yan Qiaojuan, Wei Xiaoyan, Ye Meifang, et al, 2016. Determination of composition of Pyrite in the Baishantang copper deposit by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry and electron microprobe [J]. Rock and Mineral Analysis, 35(6): 658-666.
- 严育通, 李胜荣, 贾宝剑, 等, 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. Yan Yutong, Li Shengrong, Jia Baojian, et al, 2012. Composition typomorphic characteristics and statistic analysis of Pyrite in gold deposits of different genetic types[J]. Earth Science Frontiers, 19(4): 214-226.
- 俞军真, 郑有业, 王永才, 等, 2024. 柴北缘青龙沟金矿床闪长玢岩锆石年代学、黄铁矿原位硫同位素和微量元素特征及找矿启示[J]. 黄金, 45(11): 9-17. Yu Junzhen, Zheng Youye, Wang Yongcai, et al, 2024. Zircon geochronology, in-situ sulfur isotopes, and trace elements of Pyrite in diorite porphyrite of Qinglonggou gold deposit, Northern Margin of Qaidam, and its implications for prospecting [J]. Gold, 45(11): 9-17.
- 张宏飞, 高山, 2012. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社. Zhang Hongfei, Gao Shan, 2012. Geochemistry [M]. Beijing: Geological Publishing House.
- 张聚全, 陈超, 卢静, 等, 2025. 太行山中段观音堂高 Ba-Sr 花岗岩质侵入岩的成因及其成矿意义[J/OL]. 矿物学报, 1-21 [2025-01-27]. Zhang Juquan, Chen Chao, Lu Jing, et al, 2025. The genesis and metallogenic significance of the high Ba-Sr granitic intrusive rock in Guanyintang, middle member of Taihang Mountain [J/OL]. Acta Mineralogica Sinica, 1-21 [2025-01-27].
- 张翼翔, 寇少磊, 刘基, 等, 2025. 后龙门山构造带辛家咀金矿床载金矿物特征及成矿指示[J]. 黄金科学技术, 33(5): 950-966. Zhang Yixiang, Kou Shaolei, Liu Ji, et al, 2025. Characteristics and metallogenic indication of gold-bearing minerals of the Xinjiazui gold deposit in the back-Longmenshan tectonic belt [J]. Gold Science and Technology, 33(5): 950-966.
- 赵静, 2017. 贵州水银洞金矿床载金黄铁矿的矿物学特征及 Nano-SIMS 原位硫同位素示踪[D]. 成都: 成都理工大学. Zhao Jing, 2017. Mineralogical Study and in Situ Sulfur Isotopic Characteristics of Au-carrying Pyrites in Shuiyindong Gold Deposit, Guizhou Province [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology.
- 郑博, 李成禄, 于雷, 等, 2025. 黑龙江二道坎银铅锌矿床黄铁矿标型特征及其 S、Pb 同位素研究[J]. 现代地质, 39(3): 648-666. Zheng Bo, Li Chenglu, Yu Lei, et al, 2025. Typomorphic characteristics and stable isotopes of Pyrite from the erdaokan Ag-Pb-Zn deposit, Heilongjiang Province [J]. Geoscience, 39(3): 648-666.
- 宗雯, 康丛轩, 杨献忠, 2022. 皖东五河—凤阳地区钱台子金矿床黄铁矿标型特征及 S-Pb 同位素组成[J]. 地质学刊, 46(4): 366-374. Zong Wen, Kang Congxuan, Yang Xianzhong, 2022. Typomorphic characteristics and S-Pb isotopic composition of Pyrite in the Qiantaizi gold deposit, Wuhe-Fengyang area, eastern Anhui Province [J]. Journal of Geology, 46(4): 366-374.

Research on the Genetic Mineralogy of the Bailincheng Zinc Polymetallic Mine in the Northern Section of the Taihang Mountains

GUO Ziqi^{1,2,3}, ZHANG Juquan^{1,2,3}, WEN Yujing^{1,2,3}, ZHANG Long^{1,2,3}, ZHANG Lemin^{1,2,3}, WU Xiaohe^{1,2,3}

1. Hebei Key Laboratory of Strategic Critical Mineral Resources, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China;

2. Hebei Province Collaborative Innovation Center of Strategic Critical Mineral research, Shijiazhuang 050031, Hebei, China;

3. College of Earth Science, Hebei GEO University, Shijiazhuang 050031, Hebei, China

Abstract: The Bailincheng Zn-polymetallic deposit is situated within the northern section of the Mesozoic tectono-magmatic-metallogenic belt of the Taihang Mountains, specifically in the eastern region of the Dahenan granitoid pluton. This study employs electron probe microanalysis(EPMA) to determine the major elements compositions of Pyrite and sphalerite, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry(LA-ICP-MS) for trace elements, and in-situ sulfur isotope analysis to elucidate the ore-forming environment, genetic type of the deposit, and the source of ore-forming materials. The orebodies of the Bailincheng Zn-polymetallic deposit occur in subtabular to lenticular forms, aligned with the structural belt, and are hosted within limestone. The findings reveal that Pyrite is characterized by an average sulfur content of 53.51% and iron content of 46.96%, indicating a slight enrichment in Fe and depletion in S compared to theoretical values(S=53.45%, Fe=46.55%), which suggests a Fe-rich, S-deficient nature. Additionally, $\delta\text{Fe}/\delta\text{S}$ -As and As-Co-Ni discrimination diagrams suggest a magmatic – hydrothermal origin. The Fe/(S+As) ratio in Pyrite exhibits a strong correlation with the mineralization position($r=0.878$). In the Bailincheng deposit, Pyrite displays Fe/(S+As) values ranging from 0.857 to 0.902, with an average value of 0.877, suggesting formation in a shallow environment. The Co/Ni ratios in Pyrite range from 2.9 to 277.2, with Py-1(associated with early-formed oxide minerals) averaging 30.7 and Py-2(associated with late-stage sphalerite) averaging 131.5. Both Py-1 and Py-2 exhibit Co/Ni ratios greater than 1, indicative of hydrothermal Pyrite. Sphalerite displays Zn/Fe ratios ranging from 76.69 to 84.97 (average 80.46) and Zn/Cd ratios from 320 to 419 (average 377.16), which are characteristic of a medium-temperature hydrothermal deposit. Furthermore, the $\ln(\text{Ga})/\ln(\text{In})$ ratios in sphalerite suggest affinities with skarn-type deposits. The $\delta^{34}\text{S}$ values of Pyrite range from 5.47‰ to 8.88‰, with an average of 6.7‰. Compared to surrounding deposits, Pyrite from Bailincheng exhibits more positive $\delta^{34}\text{S}$ values, indicating that the sulfur in the ore-forming fluids was primarily derived from magmatic-hydrothermal sources, with minor contributions from strata-derived sulfur. Pyrite is identified as the principal gold-bearing phase, with arsenic and gold showing a positive correlation, suggesting that gold primarily occurs as lattice-bound ionic gold within the Pyrite. In summary, the Bailincheng Zn-polymetallic deposit in the northern Taihang Mountains is characterized by skarn-type mineralization, and represents a medium-temperature magmatic-hydrothermal deposit formed in a shallow environment.

Key words: pyrite; sphalerite; trace element; S isotopes; skarn-type deposits; metallogenic indicative significance; genetic mineralogy