

湖南水口山典型矿床分散元素分布特征 及其找矿意义*

欧阳志强, 练翠侠**, 宛克勇, 史国伟, 陈平波, 罗华彪, 李庆生, 曹幼元, 王金艳
(湖南省有色地质勘查局二一七队, 湖南 衡阳 421001)

摘要 文章以水口山矿田内的3个典型铅锌多金属矿床——康家湾铅锌金银矿床、老鸦巢铅锌金矿床和鸭公塘铅锌铁铜矿床的矿石为研究对象,通过野外地质调查、室内显微鉴定、电子探针分析和LA-ICPMS微量元素分析测试,研究了本区分散元素的赋存状态、分布规律以及主成矿元素(Pb、Zn、S、Fe)的关系等,总结出分散元素在本区的富集规律。研究表明:本区矿石中闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿主要富集Cd、In、Te 3种分散元素。康家湾铅锌金银矿床In/Zn比值为0.86,老鸦巢铅锌金矿床In/Zn比值为5.10,而鸭公塘铅锌铁铜矿床In/Zn比值为611.20,且 $w(\text{In})$ 为 $33.83 \times 10^{-6} \sim 365.62 \times 10^{-6}$,因此,康家湾铅锌金银矿床和老鸦巢铅锌金矿床矿石中的In是以类质同象赋存于闪锌矿和黄铜矿的晶格中,而鸭公塘铅锌铁铜矿床矿石中的In可能以硫铜矿的形式赋存。水口山矿田的Te主要有2种赋存形式:一种以类质同象形式赋存于硫化物(黄铁矿)中;另一种以矿石中形成其独立矿物辉碲铋矿(分子式为 Bi_2TeS_2)和碲银矿(分子式为 Ag_2Te)存在。

关键词 地球化学; 分散元素; 类质同象; 独立矿物; 水口山矿田

中图分类号 P618.7

文献标志码 A

The distribution characteristics and its significance for prospecting of rare and rare scattered elements resources: A case study on 3 representative Pb-Zn polymetal deposits in Shuikoushan orefield, Hunan Province

OUYANG ZhiQiang, LIAN CuiXia, WAN KeYong, SHI GuoWei, CHEN PingBo, LUO HuaBiao,
LI QingSheng, CAO YouYuan and WANG JinYan

(No.217 Geological Team of Hunan Provincial Nonferrous Metals Exploration Bureau, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract

This study focuses on the Kangjiawan, Laoyachao, and Yagongtang Pb-Zn polymetal deposits in the Shuikoushan Orefield with the aim to investigate occurrences and distribution of scattered elements in the ores, reveal its relationship with the major ore-forming elements Pb, Zn, S and Fe, and summarize the enrichment regulations of scattered elements in the ores from the Shuikoushan. The data used for this study came from field investigation, microscope-observation, and in-situ analysis (EPMA and LA-ICP-MS). The results indicate that Cd, In and Te are mainly enriched in sulfide minerals including sphalerite, pyrite, chalcopyrite and galena. The ores from Kangjiawang Pb-Zn-Au-Ag deposit have average In/Zn ratios of 0.86, ores from Laoyacao Pb-Zn-Au deposit have average In/Zn ratios of 5.10, but the ores from Yagongtang Pb-Zn-Fe-Cu deposit have average In/Zn ratios

* 本文得到中国地质科学院矿产资源研究所《中国矿产地志》委托业务项目“南岭中段金属成矿规律与找矿预测(编号:KD-[20201-XZ-043])”和湖南省地质院科研项目“湖南省水口山矿田稀散矿产资源潜力评价”联合资助

第一作者简介 欧阳志强,男,1979年生,硕士,高级工程师,长期从事矿产勘查工作。Email:348975263@qq.com

** 通讯作者 练翠侠,女,1982年生,硕士,高级工程师,长期从事矿产勘查工作。Email:452485973@qq.com

收稿日期 2021-03-17;改回日期 2021-07-06。张绮玲编辑。

of 611.20 and average In content of $33.83 \times 10^{-6} \sim 365.62 \times 10^{-6}$. Therefore, it is concluded that In in the ores of Kangjiawan and Laoyachao deposits occurs in the lattice of sphalerite and chalcopyrite as isomorphism, while In in the ores of Yagongtang deposit may mostly occur in independent mineral of roquesite. Moreover, Te in ores from the Shuikoushan orefield occurs as not only isomorphism in sulfide (pyrite), but also independent minerals in tetradymite (Bi_2TeS_2) and Hessite (Ag_2Te).

Key words: geochemistry, scattered elements, isomorphism, independent minerals, Shuikoushan orefield

自20世纪80年代以来, 分散元素的赋存状态、富集规律、成矿、找矿及应用问题, 成为了地质工作者研究的热点(刘英俊等, 1984; 谷团等, 2000; 涂光炽等, 2003; Ishihara et al., 2011a; 2011b; 王登红等, 2016; 温汉捷等, 2019; 李晓峰等, 2019; 谢桂青等, 2019; 2020)。中国分散元素资源丰富, 分散元素在国民经济建设的各个领域, 特别是高科技领域有着广泛的用途, 是一些行业发展不可替代的原材料。近20年来, 随着大量地学科学者和地质工作者对分散元素的研究越来越深入, 在中国先后发现了一批分散元素金属矿床(叶霖等, 2001; 付绍洪, 2004; 司荣军, 2005; 皮桥辉等, 2015; 吴建标等, 2019), 其中包括锗、硒、碲、铊的独立矿床(骆耀南等, 1996; 陈毓川等, 1996; 毛景文等, 2000; 卢家烂等, 2000; 范裕等, 2007), 并对中国分散元素矿床进行了较系统的研究, 总结了分散元素的区域富集规律、成矿专属性以及运移的物化条件等(Zhang et al., 1998; 张乾等, 2003; 2005; 2008; 朱笑青等, 2006; 温汉捷等, 2019; 李晓峰等, 2019; 谢桂青等, 2019; 2020), 为开展分散元素资源的寻找提供了理论基础和找矿方向。研究表明, 通常分散元素的赋存状态主要包括类质同象(Bernstein, 1985; Ye et al., 1999; Holl et al., 2007; Harald et al., 2013)、独立矿物(吴明安, 2006; Zhou et al., 2005; Mao et al., 1995; Cook et al., 2009)和有机结合态及吸附态(张复新等, 2009)3种形式。

水口山铅锌金银多金属矿田是钦杭成矿带内的超大型矿床之一, 其成矿系列、矿物组合和矿床成因等受到许多地质工作者的青睐, 开展过许多地质、物化探研究。众多国内外高校及科研院所研究学者在水口山矿田内做过大量的找矿专题研究, 包括铅锌、金、铁铜矿的矿床成因(李能强等, 1996; 李永胜, 2012; 路睿等, 2013; 欧阳志强等, 2019)、地质特征及控矿因素分析(左昌虎等, 2011; 练翠侠, 2017)、成矿规律与找矿方向(欧阳志强等, 2014; 陈平波等, 2016)、赋存状态(王金艳等, 2018)、同位素及地球化学(左昌虎等, 2014; 马丽艳等, 2006)等研究。虽然

湖南省有色地质勘查局二一七队(1961)提交的《湖南省水口山铅锌矿地质勘探第一期储量报告》证实水口山矿田富集分散元素, 但是前人的研究基本上未涉及到分散元素。为了查明本区分散元素的分布特征及赋存状态, 本次研究以“分散元素分布特征及其找矿意义”为主题, 以钦杭成矿带湘南段的水口山大型铅锌矿田的典型矿床为研究对象, 通过详细的野外调研, 对不同类型的矿床系统采样, 针对矿石中的闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿等矿物开展了EPMA、LA-ICP-MS等原位微区化学成分点分析和扫描分析, 基本查明了分散元素在水口山矿田典型矿床矿石中的载体矿物及其赋存形式与分布规律, 为查明矿区的分散元素的资源潜力提供依据。

1 成矿地质背景

水口山铅锌金银矿田地处北东向七宝山-水口山-都庞岭深部构造岩浆岩带与北东向天龙山-大义山-郴州深部构造岩浆岩带的交汇部位, 成矿条件优越。

矿田出露地层为上泥盆统、石炭系、二叠系、三叠系、侏罗系、白垩系, 沉积总厚逾3000 m。其中, 石炭系壶天群为一套厚层的白云质灰岩, 与铜铅锌关系较为密切, 大部分高品位铜铅锌脉状矿体产于其中, 但一般规模不大。二叠系分布于矿田中部, 其中, 下统栖霞组主要为含碳质条带状灰岩、含燧石灰岩, 是矿田内铅锌金银矿的主要容矿层位之一; 当冲组由一套含锰硅质岩、硅质泥岩、泥灰岩、泥质页岩组成, 是本区金矿的主要容矿层位; 斗岭组为一套碳质页岩、粉砂岩夹煤线或煤层, 是矿田的主要屏蔽层。

矿田由于受印支运动东西向区域挤压作用, 使泥盆系—三叠系形成一系列大小不一的褶皱及相伴的断裂构造。工作区主要构造线方向为南北向, 区内断裂构造, 以逆冲断裂组成双层结构推覆构造为主, 其中蓬塘-石头排(F_{17})和石坳岭-康家湾(F_{22}) I级推覆断层为矿田内有色、贵金属矿的主要导矿构

造。区内褶皱主要有鸭公塘倒转背斜、老鸦巢倒转背斜、康家湾隐伏倒转背斜等Ⅲ级次级倒转褶皱。水口山矿田中的成岩、成矿与Ⅲ级次级倒转褶皱有着十分密切的关系。矿田内主要岩体沿Ⅲ级倒转背斜轴部

侵入,矿液沿褶皱层间破碎带或接触破碎带交代充填,形成工业矿体。该类倒转背斜轴部往往是有色、贵金属矿的赋存部位(图1,李能强等,1996)。

由于矿田处于南北褶断带部位,使得区内岩浆

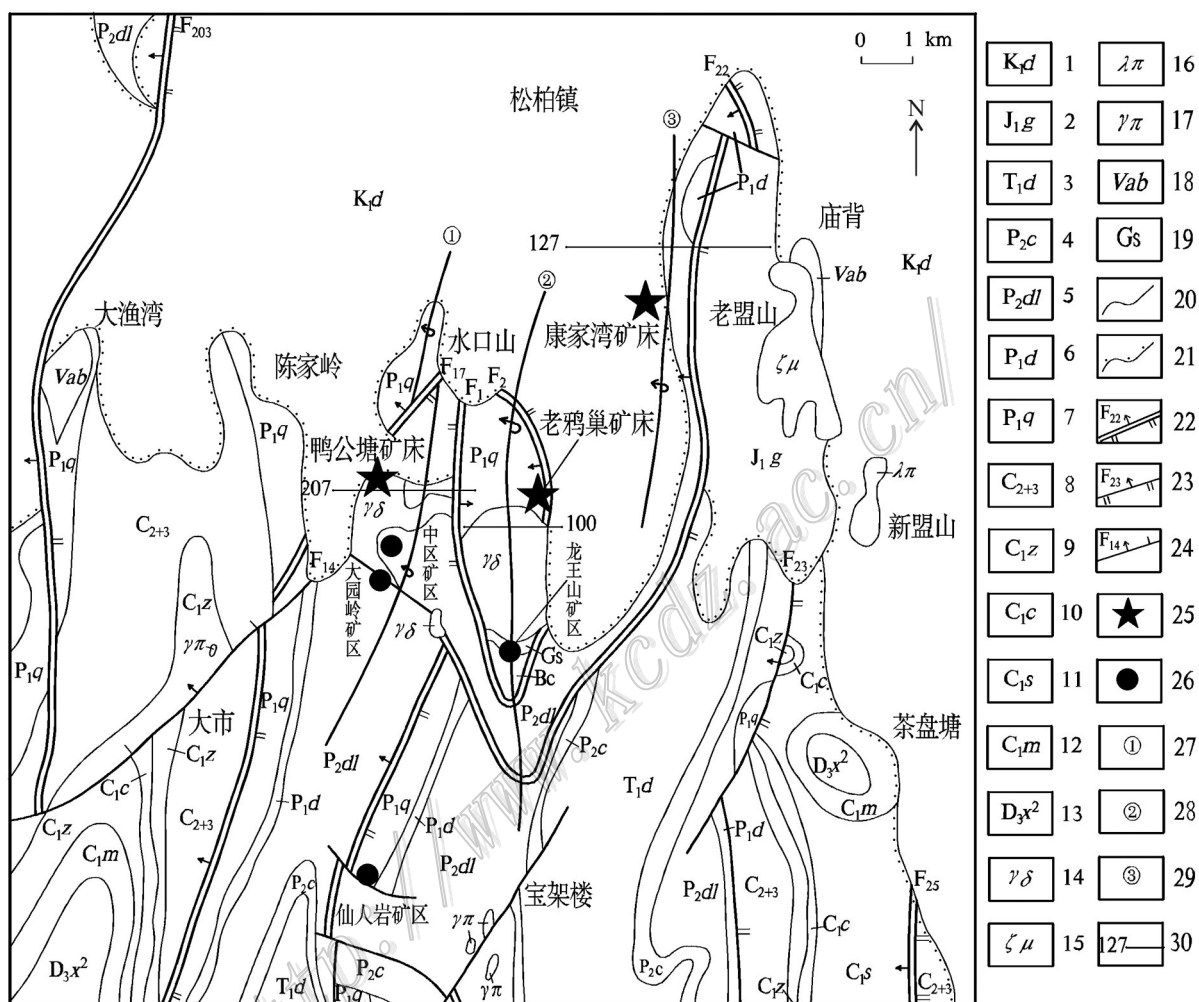


图1 水口山矿田地质图(据欧阳志强等,2020修改)

1—白垩系东井组;2—侏罗系高家田组;3—三叠系大冶群;4—二叠系长兴组;5—二叠系斗岭组;6—二叠系当冲组;7—二叠系栖霞组;8—石炭系壶天群;9—石炭系梓门桥组;10—石炭系测水组;11—石炭系石碇子组;12—石炭系孟公坳组;13—泥盆系锡矿山组;14—燕山期早中期花岗闪长岩;15—燕山期中晚期英安玢岩;16—燕山期中晚期流纹斑岩;17—燕山期中晚期花岗岩斑岩;18—英安质熔火山角砾岩;19—铁帽;
20—地质界线;21—不整合地质界线;22—推覆断层及编号;23—逆断层及编号;24—正断层及编号;25—典型矿床;26—矿区;
27—鸭公塘倒转背斜;28—老鸡巢倒转背斜;29—康家湾隐伏倒转背斜;30—勘探线及编号

Fig.1 Geological map of the Shuikoushan orefield (after Ouyang et al, 2020, slightly modified)

1—Cretaceous Dongjing Formation; 2—Jurassic Gaojiatian Formation; 3—Triassic Daye Group; 4—Permian Changxing Formation; 5—Permian Douling Formation; 6—Permian Dangchong Formation; 7—Permian Qixia Formation; 8—Carboniferous Hutian Group; 9—Carboniferous Zimenqiao Formation; 10—Carboniferous Ceshui Formation; 11—Carboniferous Shidengzi Formation; 12—Carboniferous Menggonggao Formation; 13—Devonian Xikuangshan Formation; 14—Early and middle Yanshanian granodiorite; 15—Middle and late Yanshanian dacite porphyry; 16—Middle and late Yanshanian rhyolite porphyry; 17—Middle and late Yanshanian granite porphyry; 18—Dacitic lava breccia; 19—Gossan; 20—Geological boundary; 21—Unconformity; 22—Nappe fault and its number; 23—Reverse fault and its number; 24—Normal fault and its number; 25—Typical deposit; 26—Ore district; 27—Inverted anticline of Yagongtang; 28—Inverted anticline of Laoyachao; 29—Inverted anticline of Kangjiawan; 30—Exploration line and its number

活动频繁。在矿田南部,侵入于前泥盆系—石炭系中,属印支期—燕山期的有大义山复式酸性岩体。在水口山矿田范围内,分布的岩体均系中偏酸性或中性的花岗闪长岩、花岗闪长斑岩、花岗斑岩、英安玢岩、流纹斑岩、火山角砾岩等,浅成侵入或喷出于石炭系—白垩系中(李能强等,1996)。矿田北东15 km的瓦园、春江铺、冠市、小江口一带,有沿白垩系红色砂岩层间喷出的玄武岩,呈层状或似层状。

矿田矿产主要以有色多金属、贵金属矿为主,主要矿床有鸭公塘铅锌铁铜矿床、老鸦巢铅锌硫金矿床、康家湾铅锌金银矿床、中区铁铜铅锌硫矿床以及仙人岩金矿床、龙王山金矿床等。李能强等(1996)研究表明,鸭公塘铅锌铁铜矿床产于3号燕山早中期花岗闪长岩体北东接触破碎带部位,主要矿体赋存于3号超覆岩体+鸭公塘倒转背斜+二叠系栖霞组和当冲组地层组成的“三角地带”中,上部有砂岩、页岩盖层覆盖的盲矿体;矿体形态复杂,有筒柱状、扁豆状、囊状、似层状等,矿体产状因其所处花岗闪长岩体接触位置不同而不同。老鸦巢铅锌硫金矿床赋存于老鸦巢倒转背斜轴部的花岗闪长岩体北面接触破碎带的二叠系栖霞灰岩和当冲组硅质泥灰岩中,整个矿化带近东西走向,长度>1000 m,延深>500 m。严格受东侧 F_1 和西侧 F_2 断层控制,使矿带与矿体呈“V”字型延深并随着两断层相交而尖灭。矿体形态复杂,严格受矿区次级裂隙控制,形成筒柱状、囊状、扁豆状、脉状及不规则状矿体。康家湾铅锌金银矿床主矿体位于 F_{22} 逆冲推覆断层下盘侏罗系黑色碎屑岩与基底康家湾隐伏背斜二叠系下统当冲组硅质岩、泥灰岩与栖霞组碳酸盐岩相接触的层间硅化破碎角砾岩中。个别矿体产于倒转背斜倾没部位的当冲组泥灰岩中,小矿体呈脉状产于硅化破碎带下部栖霞灰岩或石炭系壶天群白云岩的陡倾斜裂隙中;矿体形态呈似层状、透镜状,走向近乎南北,倾角 $50^{\circ}\sim 80^{\circ}$,南陡北缓(图2)。

水口山矿田金属矿物主要有闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、磁铁矿、黄铜矿,少量毒砂、磁黄铁矿、自然金、自然银、赤铁矿、斑铜矿、辉铜矿等30余种。脉石矿物主要有石英、方解石。其中康家湾铅锌金银矿床矿石中主要金属矿物为闪锌矿、黄铁矿、方铅矿,是金银的主要载体矿物,见有极少量碲金矿和碲银矿,脉石矿物主要为石英、方解石,少量绿泥石;老鸦巢铅锌金矿床矿石中主要金属矿物为黄铁矿、闪锌矿、

方铅矿,见有极少量辉铋碲矿和碲银矿,脉石矿物主要为石英、方解石,少量绿泥石;鸭公塘铅锌铁铜矿床矿石中主要金属矿物为磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿,脉石矿物主要为方解石,次为石榴子石、阳起石,少量石英。矿石的主要结构有自形-半自形晶粒结构(图3a)、他形晶粒结构、交代溶蚀结构(图3b)、定向乳浊状-叶片状结构、细脉-网脉交代结构(图3c)、碎裂-碎斑结构(图3d)、交代残余结构、交代筛孔结构(图3e)、骸晶结构(图3f)等,以自形-半自形晶粒结构为主。矿石构造主要为浸染状构造、斑杂状构造、块状构造、角砾状构造;其次为团块状构造、断续脉状构造、显微脉状构造、不规则脉状构造。主要围岩蚀变有强硅化、弱碳酸盐化、黏土岩化、绿泥石化、蒙脱石化、伊利石化及少量矽卡岩化、角岩化,其中强硅化与成矿关系比较密切。

2 采样位置及样品处理方法

2.1 采样位置

为了研究水口山矿田矿石中稀散元素含量、富集规律及赋存状态,本次采样是在(康家湾、老鸦巢、鸭公塘)3个矿床的不同矿体、不同位置、不同标高或中段进行,共采集矿石样品16件(表1)。

康家湾矿床在不同标高(-650 m~-450 m标高)和不同位置(北部的111线、109线和南部的106线)深部钻孔采集样品7件,老鸦巢矿床在3、4、11和12中段采集样品6件,鸭公塘矿床在ZK2071钻孔的不同标高(-1060 m~-850 m)采集样品3件(表1)。其中,康家湾矿床采样的矿体为3个主要铅锌矿:体IV-3、IV-3(1)和I-1(4)号铅锌金银硫化物矿体,老鸦巢矿床采样的矿体为14、16号硫铁铅锌矿体和IV号金(铅锌)矿体,鸭公塘矿床采样的矿体为深部厚大的矽卡岩型铁铜矿体。

2.2 样品处理方法

采集的矿石经手标本鉴定后,磨制成光片,再进行显微镜下观察、电子探针点分析以及激光剥蚀等离子质谱分析,均由中南大学有色金属成矿与环境监测教育部重点实验室完成。

激光剥蚀等离子质谱分析采用Telydyne Cetac HE 193 nm激光剥蚀系统,等离子体质谱(ICPMS)仪器为Analytik Jena PlasmaQuant MS Ellite。仪器调试条件:频率5 Hz,能量密度 3.5 J/cm^2 ,束斑直径35 mm,灵敏度调节时NIST SRM 610 ^{206}Pb 和 ^{232}Th

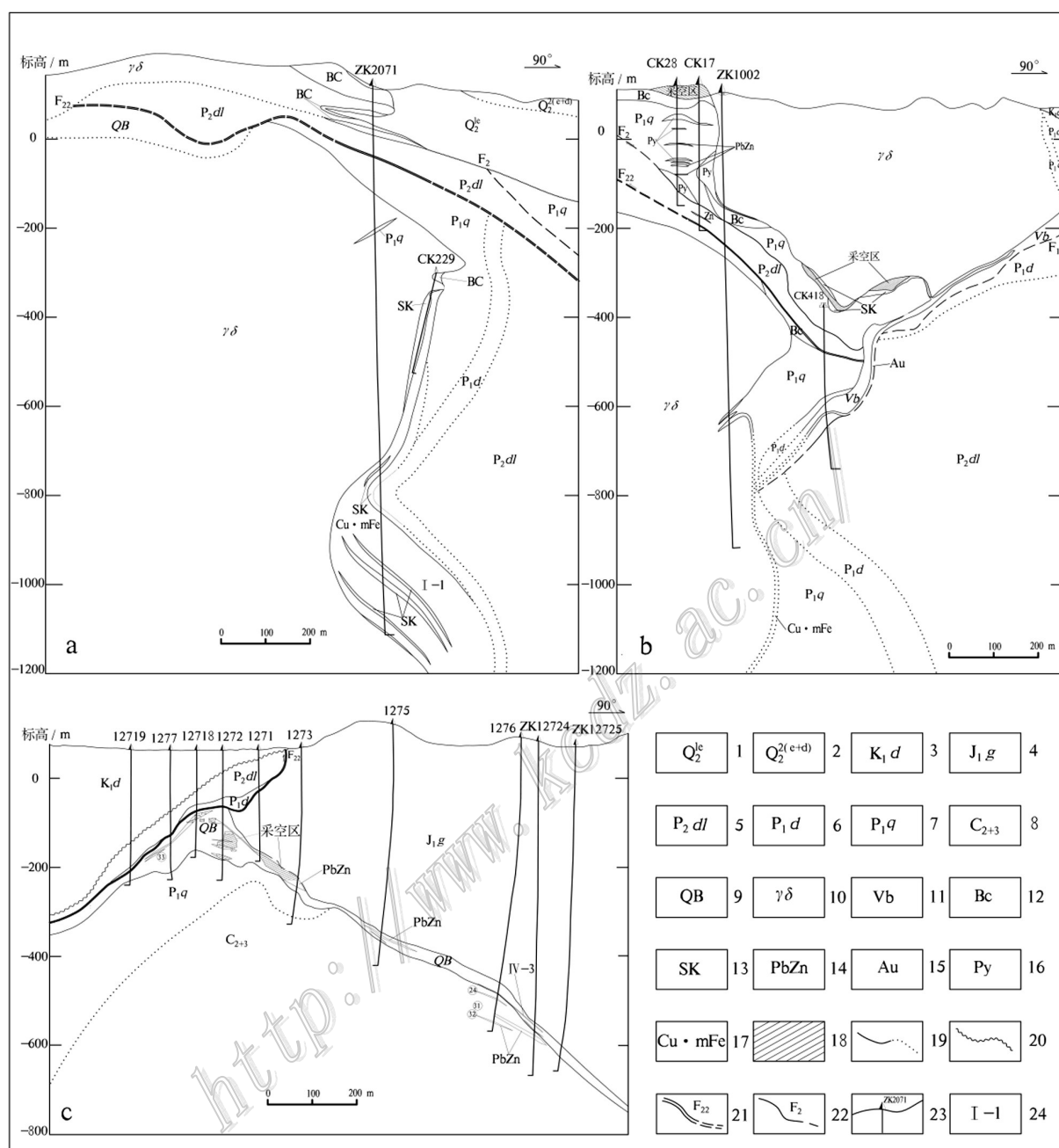


图2 鸭公塘铅锌铁铜矿床207号勘探线剖面图(a)、老鸦巢铅锌金矿床100号勘探线剖面图(b)和康家湾铅锌金银矿床127号勘探线剖面图(c)

1—黑土夹角砾;2—黄土夹角砾;3—白垩系东井组;4—侏罗系高家田组;5—二叠系斗岭组;6—二叠系当冲组;7—二叠系栖霞组;8—石炭系壶天群;9—层间硅化角砾岩;10—花岗闪长岩及编号;11—隐爆角砾岩;12—破碎带;13—砂卡岩;14—铅锌矿体;15—金矿体;16—黄铁矿体;17—铁铜矿体;18—采空区;19—实测及推测地质界线;20—不整合地质界线;21—推覆断层及编号;22—实测及推测断层;23—钻孔及编号;24—矿体编号

Fig.2 Geologic section of exploration line 207 through the Yagongtang Pb-Zn-Fe-Cu deposit(a), geologic section of exploration line 100 through the Laoyachao Pb-Zn-Au deposit(b) and geologic section of exploration line 127 through the Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit(c)

1—Black soil with rock fragments; 2—Yellow soil with rock fragments; 3—Cretaceous Dongjing Formation; 4—Jurassic Gaojiatian Formation; 5—Permian Douling Formation; 6—Permian Dangchong Formation; 7—Permian Qixia Formation; 8—Carboniferous Hutian Group; 9—Interbed silicified breccia; 10—Granodiorite and its number; 11—Cryptoexplosive breccia; 12—Fracture zone; 13—Skarn; 14—Lead and zinc orebody; 15—Gold orebody; 16—Pyrite orebody; 17—Iron and copper orebody; 18—Goaf; 19—Measured and inferred geological boundary; 20—Unconformity; 21—Nappe fault and its number; 22—Measured and inferred faults; 23—Drill hole and number; 24—Ore body number

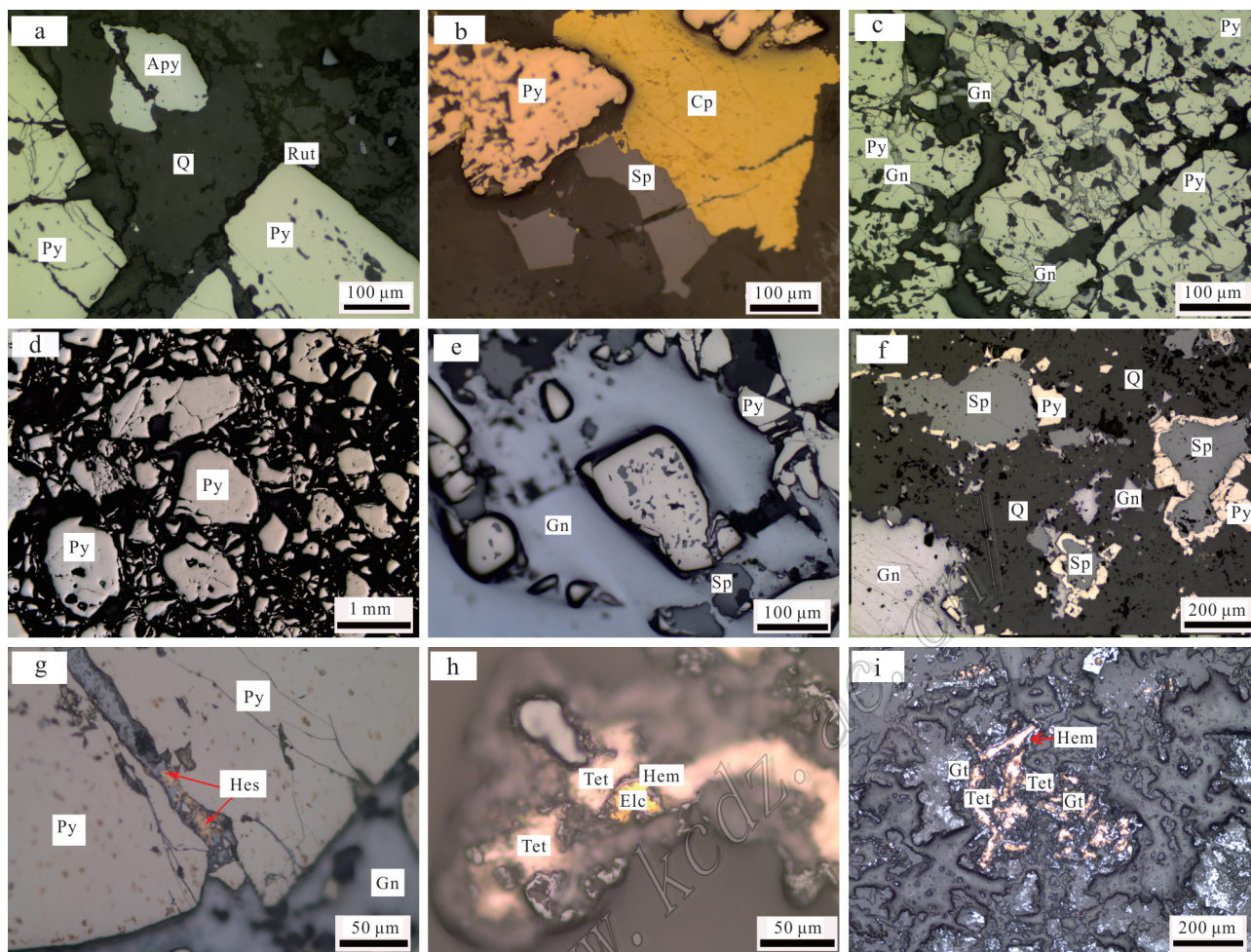


图3 水口山矿田矿石显微结构图

a. 含自形石英、半自形毒砂、自形金红石及碎裂黄铁矿; b. 闪锌矿边缘交代黄铜矿后者溶蚀黄铁矿; c. 方铅矿沿碎粒黄铁矿裂隙充填交代构成网脉交代结构; d. 黄铁矿碎斑结构; e. 闪锌矿沿黄铁矿交代呈筛孔状; f. 第一代黄铁矿被早期闪锌矿交代成骸晶; g. 方铅矿、碲银矿沿黄铁矿裂隙脉状充填交代; h. 辉碲铋矿、赤铁矿交代银金矿; i. 石榴子石骨架内辉碲铋矿充填且边缘被赤铁矿交代

Py—黄铁矿; Cp—黄铜矿; Apy—毒砂; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Hem—赤铁矿; Hes—碲银矿; Tet—辉碲铋矿; Elc—银金矿; Q—石英; Rut—金红石; Gt—石榴子石

Fig.3 Microscopic texture of the ores from the Shuikoushan orefield

a. Containing euhedral quartz, semi-euhedral arsenopyrite, euhedral rutile and fractured pyrite; b. Sphalerite margin replaced by chalcopyrite, with dissolved pyrite; c. Galena infills the fractures of pyrite with metasomatism forming a kind of network vein metasomatic texture; d. Porphyroclastic texture of pyrite; e. Sphalerite replacement of pyrite along the fractures in the form of sieve hole; f. The first generation pyrite was metasomatized by early sphalerite; g. Galena and Hessite infilling and metasomatizing along fractures in pyrite; h. Tetradymite and hematite replace electrum; i. The tetradymite in garnet framework and the edge is replaced by hematite

Py—Pyrite; Cp—Chalcopyrite; Apy—Arsenopyrite; Sp—Sphalerite; Gn—Galena; Hem—Hematite; Hes—Hessite; Tet—Tetradymite; Elc—Electrum; Q—Quartz; Rut—Rutile; Gt—Garnet

均大于120万计数;仪器调节时满足 $^{248}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 比值小于3‰; $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 比值0.20~0.25; $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ 比值在0.95~1.05,分析精度大多≤10%。黄铁矿和闪锌矿的标样都采用USGS的MASS-1和GSE-2g, GSD-1g, NIST SRM 610, NIST SRM 612等作为监测样评价

仪器的稳定性,黄铁矿测试中Fe作为内标,闪锌矿测试中Zn作为内标,黄铁矿和闪锌矿的测试条件:频率为5 Hz;能量为1.5~2.5 J/cm²;束斑直径35 mm;气流量Ar 13.5 L/min, He 1.1 L/min。剥蚀时间70 s,其中,20 s背景+30 s信号+20 s冲洗。

表 1 采样位置、矿物组合和矿石组构

Table 1 Sample location, mineral assemblages and key ore textures

矿床及样品号	采样位置	矿物组合	矿石组构
康家湾			
K1	XII CK11101-H12(Ⅳ-3, -403 m)	Sp-Py-Gn-Cp-He	块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
K2	XII CK11101-H28(Ⅳ-3-1, -406 m)	Sp-Py-Gn	浸染状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
K3	XII CK11103-H8(Ⅳ-3, -500 m)	Sp-Py-Gn-Cp-He-Bn	斑杂状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
K4	XII CK10905-H28(Ⅳ-3-1, -512 m)	Sp-Py-Gn-Cp-He-Te	块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
K5	XII CK10905-H64(Ⅳ-3, -529 m)	Sp-Py-Gn-Cp	块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
K6	XII CK10602-H67(Ⅰ-1-4, -556 m)	Sp-Py-Gn-Cp	斑杂状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
K7	XII CK10602-H93(Ⅰ-1-4, -857 m)	Sp-Py-Gn-Cp	浸染状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
老鸦巢			
Ly1	3中段306采场(14号矿体, -55 m)	Sp-Py-Gn-Cp	团块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
Ly2	3中段(16号矿体, -55 m)	Sp-Py-Gn-Cp-Te-Bn	团块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
Ly3	4中段(14号矿体, -100 m)	Sp-Py-Gn-Cp-Hem	浸染状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
Ly4	11中段南(Ⅳ号矿体, -375 m)	Sp-Py-Gn-Cp	块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
Ly5	11中段北(Ⅳ号矿体, -375 m)	Sp-Py-Gn-Cp	团块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
Ly6	12中段(Ⅳ号矿体, -415 m)	Sp-Py-Gn-Cp-Te-Pe	块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
鸭公塘			
L1	ZK2071-H108(铁铜矿体, -850 m)	Sp-Py-Mt-Cp-Bn	斑杂状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
L2	ZK2071-H183(铁铜矿体, -925 m)	Sp-Py-Mt-Cp-Bn-Apy	斑杂状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构
L3	ZK2071-H319(铁铜矿体, -1060 m)	Sp-Py-Mt-Cp-Hem	团块状构造, 自形-半自形晶粒结构、交代溶蚀结构

注:Sp—闪锌矿;Py—黄铁矿;Gn—方铅矿;Cp—黄铜矿;He—碲银矿;Bn—斑铜矿;Te—黝铜矿;Hem—赤铁矿;Pe—钙钛矿;Mt—磁铁矿;Apy—毒砂;Tet—辉碲铋矿;Elc—银金矿。

电子探针点分析仪器为日本岛津公司生产的 EPMA-1720H 型电子探针显微分析仪,分析条件为:加速电压 15 kV,束斑直径 1 mm,电子束流 10 nA,数据处理及校正采用仪器自带的处理软件,方法为 ZAF 校正程序,校正标样为天然矿物和部分纯金属:黄铁矿(Fe)、闪锌矿(Zn、S)、黄铜矿(Cu)、方铅矿(Pb)、砷化镓(As)、碲化锑(Sb、Te)、硒化铋(Bi、Se)、自然金(Au)、硫化银(Ag)、硫镉矿(Cd)、金属镍(Ni)、金属锰(Mn)、金属钴(Co)。检测线为 0.01%。

3 分析结果

根据水口山矿田闪锌矿电子探针分析结果(表 2)、各矿物微量元素 LA ICP-MS 分析结果(表 3)及不同矿物稀散元素含量图(图 4)可知:

(1) 稀散元素在矿床各硫化物中的分布极不均匀。水口山矿田的矿石主要富集 Cd、In、Te 3 种稀散元素,其他 3 种元素 Ga、Ge、Tl 的含量都较低,Se、Re 两种稀散元素都低于检测限;

(2) 稀散元素 Cd 主要赋存于闪锌矿中。康家湾

矿床矿石闪锌矿中的 $w(\text{Cd})$ 介于 0.20%~0.31%,平均为 0.25%。老鸦巢矿床矿石闪锌矿中的 $w(\text{Cd})$ 介于 0.34%~0.45%,平均为 0.35%。鸭公塘矿床矿石闪锌矿中的 $w(\text{Cd})$ 介于 0.21%~0.24%,平均为 0.22%。由表 2 可知,3 个矿床中 Cd 的含量都比较稳定,说明 Cd 是以类质同象形式赋存于闪锌矿中;

(3) 稀散元素 In 主要赋存于闪锌矿中,其次赋存于黄铜矿中。康家湾矿床矿石闪锌矿中的 $w(\text{In})$ 介于 0.734×10^{-6} ~ 100.52×10^{-6} ,平均为 28.96×10^{-6} 。老鸦巢矿床矿石闪锌矿中的 $w(\text{In})$ 介于 19.37×10^{-6} ~ 626.66×10^{-6} ,平均为 266.06×10^{-6} ;老鸦巢矿床矿石黄铜矿中 $w(\text{In})$ 介于 23.22×10^{-6} ~ 57.41×10^{-6} ,平均为 33.48×10^{-6} 。鸭公塘矿床矿石黄铜矿中的 $w(\text{In})$ 介于 33.83×10^{-6} ~ 365.62×10^{-6} ,平均为 185.87×10^{-6} 。由表 3 和图 4 可知,In 元素在闪锌矿中的含量极不均匀,但是在黄铜矿中的含量比较均匀,由此说明 In 在闪锌矿中主要以类质同象形式赋存,但在闪锌矿中可能含有富 In 的细微包体或独立矿物,而 In 在黄铜矿中是以类质同象形式赋存;

(4) 稀散元素 Te 主要赋存于黄铁矿中,其次以

表2 水口山矿田闪锌矿电子探针分析结果表 $w(B)/\%$ Table 2 EMPA data of sphalerite from the Shuikoushan orefield $w(B)/\%$

矿床名称	样号	点号	S	Fe	Pb	Cu	Zn	Mn	Cd	总和
康家湾	K5	Sp08	33.25	2.06	<DL	<DL	63.64	1.29	0.27	100.51
		Sp09	33.18	1.65	0.08	<DL	64.32	1.10	0.30	100.62
		Sp10	33.35	1.71	0.06	<DL	64.16	0.93	0.29	100.48
		Sp11	33.11	1.44	0.03	0.01	63.74	0.95	0.31	99.60
		Sp12	33.07	1.54	0.07	0.03	64.78	1.12	0.30	100.91
		Sp13	33.15	1.98	0.10	0.00	63.30	1.25	0.30	100.09
		Sp14	33.01	1.56	0.04	0.11	64.01	1.09	0.30	100.11
		Sp15	33.09	1.60	0.03	0.00	64.08	1.05	0.31	100.16
		Sp16	33.65	2.55	<DL	0.21	62.91	1.08	0.25	100.64
		平均值	33.20	1.79	0.05	0.04	63.88	1.09	0.29	100.35
	K7	Sp21	33.41	4.24	<DL	0.15	60.78	0.43	0.21	99.22
		Sp22	33.66	5.35	<DL	0.07	60.22	0.36	0.20	99.85
		Sp23	33.53	5.58	0.03	0.14	59.42	0.42	0.21	99.34
		Sp24	33.52	4.32	0.03	0.13	59.65	0.76	0.21	98.62
		Sp25	33.65	4.70	0.08	1.12	59.31	0.45	0.20	99.50
		Sp26	33.80	4.63	0.04	0.09	60.54	0.47	0.20	99.77
		Sp27	32.93	3.68	<DL	1.16	60.93	0.42	0.20	99.31
		Sp28	33.32	2.72	0.02	0.26	63.21	0.10	0.21	99.83
		Sp29	33.71	4.57	<DL	0.61	61.06	0.36	0.20	100.51
		平均值	33.50	4.42	0.02	0.41	60.57	0.42	0.20	99.55
老鸦巢	LY3	Sp01	32.67	5.10	0.06	6.03	54.15	0.14	0.35	98.50
		Sp02	33.31	5.73	<DL	6.72	52.90	0.21	0.38	99.24
		Sp03	32.66	5.40	0.07	6.31	53.59	0.12	0.34	98.48
		Sp04	33.05	6.01	0.05	7.06	52.54	0.04	0.39	99.14
		Sp05	33.24	5.36	<DL	6.05	54.36	0.08	0.34	99.43
		Sp06	33.21	6.19	0.02	7.02	52.72	0.03	0.43	99.63
		Sp07	32.85	5.64	0.01	6.33	53.04	0.06	0.45	98.37
		平均值	32.67	5.10	0.06	6.03	54.15	0.14	0.35	98.50
鸭公塘	L1	Sp17	33.69	9.37	0.01	1.49	55.05	0.11	0.21	99.91
		Sp18	33.47	9.70	0.01	1.32	54.23	0.14	0.24	99.10
		Sp19	33.54	9.71	0.07	1.04	54.56	0.15	0.23	99.30
		Sp20	33.46	10.50	0.03	1.07	52.89	0.13	0.21	98.28
		平均值	33.54	9.82	0.03	1.23	54.18	0.13	0.22	99.15

注:测试单位:中南大学地球科学与信息物理学院测试中心,“<DL”为低于检出限。

辉碲铋矿、碲金矿、碲银矿的形式存在。康家湾矿床矿石黄铁矿中的 $w(\text{Te})$ 介于 $5.37 \times 10^{-6} \sim 2836 \times 10^{-6}$, 平均为 463.89×10^{-6} 。老鸦巢矿床矿石黄铁矿中的 $w(\text{Te})$ 介于 $0.25 \times 10^{-6} \sim 55.12 \times 10^{-6}$, 平均为 12.05×10^{-6} 。鸭公塘矿床矿石黄铁矿中的 $w(\text{Te})$ 介于 $0.46 \times 10^{-6} \sim 8.52 \times 10^{-6}$, 平均为 5.27×10^{-6} 。由表3和图4可知, Te 在黄铁矿中的含量极不均匀, 由此说明 Te 在黄铁矿中主要以类质同象形式赋存, 但在黄铁矿中可能含有富 Te 的细微包体或独立矿物。根据图 3h、i 及显

微观察结果, 本次的镜下观察在矿石中见到有极少量辉碲铋矿、碲金矿和碲银矿;

(5) 通过对比分析采样位置与康家湾、老鸦巢和鸭公塘矿床闪锌矿电子探针分析结果和方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿微量元素 LA ICP-MS 分析结果发现, 在平面上呈现出的规律为: 康家湾矿床的 Cd 和 Te 含量在矿床的北部比南部富集, In 含量则呈现出南部比北部富集。在同一剖面上, 康家湾和老鸦巢矿床矿石闪锌矿中 In 的含量随着深度增加而增

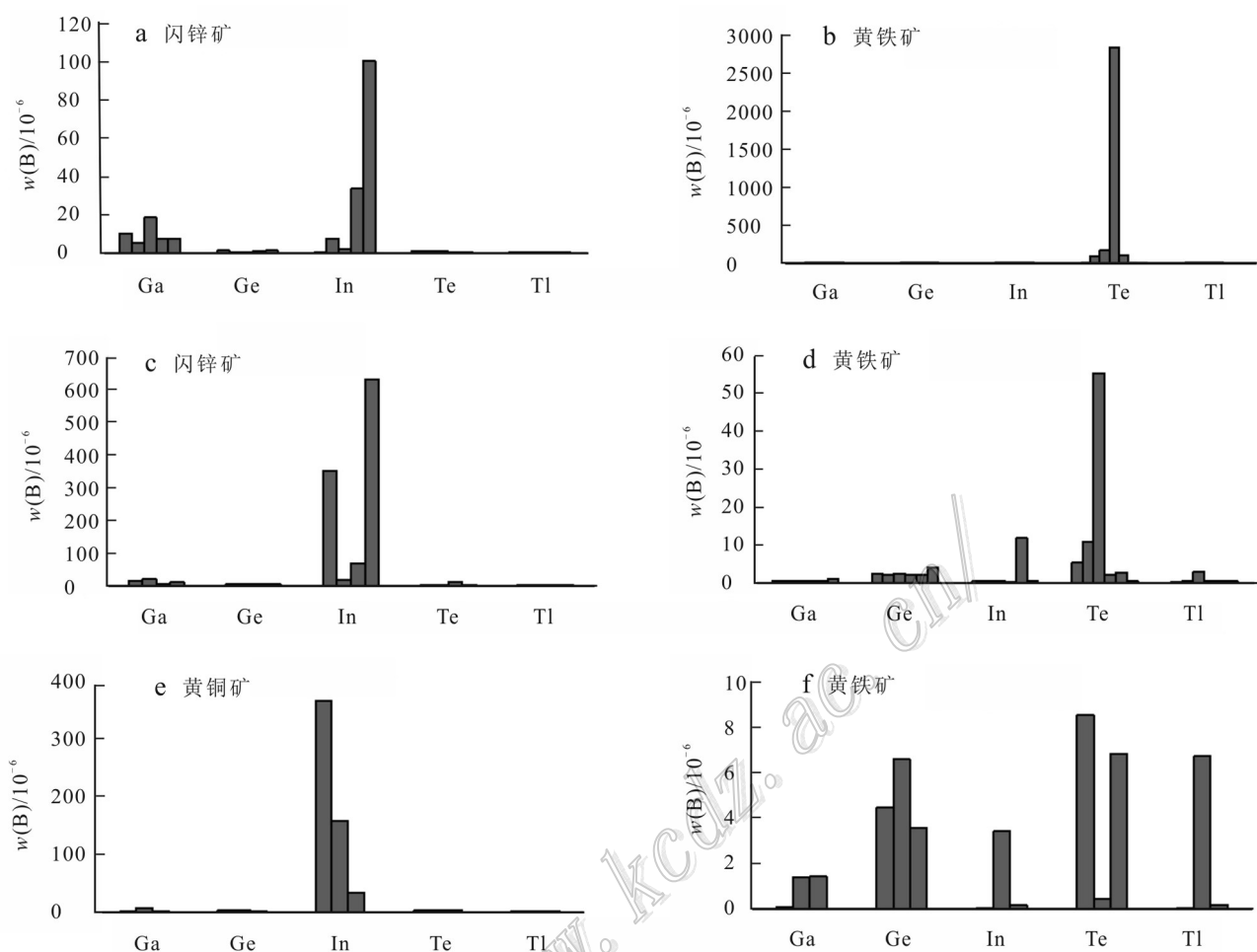


图4 不同矿物分散元素含量(a、b为康家湾;c、d为老鸦巢;e、f为鸭公塘)

Fig.4 Histograms showing the content of scattered elements of different minerals(a, b are from Kangjiawang deposit; c, d are from Laoyachao deposit; e, f are from Yagongtang deposit)

加,鸭公塘矿床矿石黄铜矿中In的含量随着深度增加而减少。康家湾和老鸦巢矿床矿石黄铁矿中Te的含量随着深度增加而增加。3个矿床矿石闪锌矿中的Cd含量基本稳定,不会随深度增加而增加或减少。

4 讨论

4.1 分散元素Cd的赋存形式

Cd主要富集在铅锌矿床中,无论是哪种成因类型的铅锌矿床,只要有大量闪锌矿存在,Cd都能富集到一定规模(Cook et al., 2009; 张乾等, 2003; 2008; Ye et al., 2011; 2012)。Cd主要是以类质同象赋存于闪锌矿中(叶霖等, 2016; 温汉捷等, 2019),并

且替代闪锌矿中的Fe(刘铁庚等, 2010a; 2010b)。Cd²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺具有相类似的化学条件,Cd²⁺与Fe²⁺电负性均为1.7,Zn²⁺为1.6,Cd²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺离子半径分别为0.97 nm、0.74 nm、0.74 nm,Cd²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺电离势分别为8.99 eV、7.87 eV、9.39 eV,Cd²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺离子电位分别为2.06 eV、2.7 eV、2.7 eV,Cd²⁺、Fe²⁺、Zn²⁺晶格常数分别为2.08、2.12、2.20,Cd²⁺的电负性、晶格能和电离势等都比Zn²⁺更接近于Fe²⁺。本区Cd与Zn呈明显的正相关关系(R 为0.61),Cd与Fe、S呈明显的负相关关系(R 分别为-0.61、-0.69),而Zn与Fe、S呈明显的负相关关系(R 分别为-0.99、-0.53)。

温汉捷等(2019)对川滇黔地区的热液型进行研究,发现,镉在相对低温的铅锌矿床富集程度更高,而不同矿床闪锌矿中的铁含量对镉含量有着一定的抑

表3 水口山矿田各矿物微量元素LA-ICPMS分析结果

Table 3 LA-ICPMS trace element analyses of various minerals in the Shuikoushan orefield																				w(B)/10 ⁻⁶
矿床名称	样品号	矿物	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Mo	Ag	In	Sn	Te	Au	Tl	Pb	Bi	
康家湾	K1	闪锌矿	51359	0.173	2.01	1207	-	10.44	1.39	75.81	0.34	20.40	0.734	0.63	1.141	0.1258	0.0285	7.93	0.0038	
	K1	黄铁矿	-	0.23	3.08	542.52	404.86	0.22	2.56	10338.40	0.75	8.68	0.067	0.057	26.64	41.45	0.017	319.93	0.0023	
	K2	黄铁矿	-	3.24	96.08	439.75	541.21	0.63	2.30	16395.56	0.42	48.07	0.444	0.378	95.51	79.85	2.83	91050	5.391	
	K2	方铅矿	-	-	-	48.54	3.55	-	0.49	1.83	-	2840.34	0.0621	0.0641	<DL	10.53	0.79	-	248.75	
	K3	闪锌矿	58403	0.243	1.94	67	-	5.41	0.80	1.25	0.073	1.24	7.57	6.44	0.38	0.0031	0.0100	0.118	0.0222	
	K3	黄铁矿	-	71.91	345.09	3.80	44.43	0.08	1.91	3712.85	0.33	21.30	0.007	0.006	173.48	2.60	0.021	514.37	49.70	
	K3	方铅矿	-	-	-	18.63	18.50	-	0.45	1.36	-	2134.18	0.0423	0.0437	<DL	0.071	0.926	-	81.34	
	K4	黄铁矿	-	40.09	48.90	74.61	20.58	0.86	2.47	3014.36	48.36	75.81	0.021	0.018	2836.17	6.03	0.305	2038.43	298.77	
	K5	闪锌矿	14084	0.208	1.42	148	638800	18.58	0.80	1.38	0.061	1.94	2.41	2.05	0.32	0.0053	0.0079	0.826	0.0029	
	K5	黄铁矿	468900	4.87	83.03	454.62	434.36	0.40	1.98	4840.51	0.30	104.32	0.180	0.153	104.69	18.22	0.010	112.66	0.0046	
	K6	闪锌矿	64049	0.41	2.21	8961	-	7.52	1.19	1.81	0.114	29.34	33.58	28.57	0.59	0.0265	0.0284	7718.52	0.0247	
	K6	黄铁矿	-	4.87	83.03	454.62	434.36	0.40	1.98	4840.51	0.30	104.32	0.180	0.153	104.69	18.22	0.010	112.66	0.0046	
	K6	方铅矿	-	-	-	31.09	6.28	-	0.47	2.21	-	748.43	0.1534	0.1583	<DL	0.0109	0.0150	-	121.30	
	K7	闪锌矿	36330	0.191	1.61	11089	605700	7.39	1.46	3.42	0.088	28.84	100.52	85.52	0.26	0.0139	0.0569	13.76	0.0418	
	K7	黄铁矿	459500	72.46	67.64	542.70	123.62	0.90	2.85	4622.91	0.92	64.42	3.401	2.893	5.38	8.04	0.46	1548.32	19.63	
老鸦集	Ly1	闪锌矿	6905	0.17	1.41	1328	-	13.57	1.29	1.02	0.157	8.11	349.11	297.00	0.131	0.0080	0.0057	2.04	0.0084	
	Ly1	黄铁矿	-	33.55	33.64	3.72	5.57	0.06	2.39	660.93	0.69	1.68	0.007	0.006	5.16	0.15	0.0036	305.62	2.298	
	Ly2	闪锌矿	11892	468.19	2.01	784	-	20.25	2.07	0.99	0.057	3.29	19.37	16.48	0.28	0.0119	0.0068	4.14	0.1923	
	Ly2	黄铁矿	-	258.9	10.46	133.02	15.39	0.10	1.96	585.32	0.47	0.60	0.071	0.060	10.58	2.26	0.25	14.71	6.59	
	Ly3	闪锌矿	50006	1.38	2.46	57470	541500	1.32	1.42	9.07	5.65	19.74	69.11	58.79	10.84	0.3659	0.0392	265.18	40.978	
	Ly3	黄铁矿	465300	855.0	177.82	260.16	125.78	0.13	2.29	54.87	0.75	14.31	0.127	0.108	55.12	0.51	2.77	254.95	171.58	
鸭公塘	Ly3	黄铜矿	-	0.67	5.29	350559	6765	3.09	2.01	1.92	0.32	1.49	33.48	28.49	2.05	0.163	0.028	5.80	17.32	
	Ly4	黄铁矿	-	14.79	3.10	16.05	186.03	0.11	1.98	170.37	0.41	0.43	0.0038	0.0033	2.15	0.0079	0.01	20.50	0.53	
	Ly5	闪锌矿	17025	0.925	50.10	3306	-	10.64	0.99	51.12	2.55	5.45	626.66	533.13	0.26	0.1984	0.6152	1389.55	3.119	
	Ly5	黄铁矿	-	7.94	105.02	117.05	3520.3	0.17	2.01	130.89	0.42	0.48	11.67	9.93	2.66	0.26	0.082	27.71	9.85	
	Ly6	黄铁矿	-	0.23	1.01	241.92	169.43	0.98	3.93	788.49	0.46	3.59	0.132	0.112	0.25	1.35	0.026	168.46	0.24	
	L1	黄铜矿	-	0.28	1.58	311764	5810	0.12	3.16	1.34	0.27	100.45	365.62	311.05	1.11	0.164	0.079	5.16	1.75	

注:测试单位为中南大学地球科学与信息物理学院测试中心,“<DL”为低于检出限,“-”为未检测。

制作用,闪锌矿中Fe的含量对矿床中镉的富集程度可能有着重要的影响。例如:云南富乐铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Fe})$ 在 $300 \times 10^{-6} \sim 1400 \times 10^{-6}$,而镉含量极高($w(\text{Cd})=5000 \times 10^{-6} \sim 35000 \times 10^{-6}$; Zhu et al., 2017);四川天宝山铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Fe})$ 为0.36%~1.35%,而镉含量中等($w(\text{Cd})=1998 \times 10^{-6} \sim 4887 \times 10^{-6}$; Zhu et al., 2016)。从表2的电子探针分析结果也可以发现,本区铁含量高的矿石样品中镉的含量就偏低,反之,铁含量低的矿石样品中镉含量就偏高,由此认为本区矿石中的Cd进入闪锌矿可能是以类质同象的形式替代了Fe,并以Cd-S键的形式主要赋存在闪锌矿中。

4.2 分散元素In的赋存形式

(1) 在自然界中,In与铜、铅锌等矿床有着密切的关系(Cook et al., 2009; Ishihara et al., 2011b),铜主要赋存于硫化物中,绝大多数铜主要以类质同象的形式赋存于闪锌矿晶格中,占目前全球铜资源总量的95%(Lerouge et al., 2017; Werner et al., 2017);从国内外的研究结果来看,富铜矿床主要是锡石-硫化物矿床及含Sn的Cu-Pb-Zn矿床,并且In主要存在于闪锌矿中,这种特征被称之为In富集成矿的矿床类型与矿物专属性(张乾等, 2003; 2005; 2008),其次为黄铜矿、黝锡矿、锌黄锡矿、硫铜锡矿、硫铜锡锌矿、铁硫锡铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿、蓝辉铜矿(Briskey, 2005; 李晓峰等, 2019; 温汉捷等, 2019)。铜与锌处在相邻周期和副族的对角线位置, In^{3+} 与 Zn^{2+} 的离子半径分别为0.81 nm和0.74 nm,电负性均为1.6,完全可以发生类质同象置换进入四面体中;且 In^{3+} 与 Fe^{2+} (0.72 nm)、 Cu^{2+} (0.72 nm)、 Cu^{+} (0.96 nm)、 Sn^{4+} (0.71 nm)、 Sn^{2+} (0.93 nm)的半径相似(刘英俊, 1984, 转引自涂光炽等, 2003)。因此,铜可以类质同象进入到闪锌矿、黄铜矿、黄锡矿等矿物中。

(2) 许多学者也对其元素替换机制展开了大量研究,有学者通过LA ICP-MS分析方法测定闪锌矿中的微量元素时,认为 $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 是铜进入闪锌矿的主要置换机制(Cook et al., 2009; Murakami et al., 2013),在XANES测试中也得到了相似的认识(Cook et al., 2012);但是在有些矿床中存在 $\text{Ag}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 的现象,例如Akenobe矿床、都龙矿床(Murakami et al., 2013)。Belissont等(2014)通过对法国Noailhac-Saint-Salvy矿床富锗闪锌矿进行的LA-ICP-MS测试,发现铜进入闪锌矿的置换机制为 $\text{Sn}^{3+} + \text{In}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ 的替代机制($\square$ 为空位),Frenzel

(2016)也提出了相似的替代机制。本区In主要赋存于闪锌矿中,也有少部分赋存于黄铜矿中。本区闪锌矿中的In与Sn呈明显的正相关关系(R^2 为1.00),In与Zn呈一定的负相关关系(R^2 为0.2695),而In与Cu、In、Ag的相关性不明显。因此,认为本区的In主要以 $\text{Sn}^{3+} + \text{In}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ 的替代规律赋存于闪锌矿中,而且闪锌矿中的In主要是以类质同象的形式赋存。

(3) Valkama等(2016a; 2016b)认为:① 在高In/Zn比值下($\text{In}/\text{Zn} > 50$),通常可形成硫铜铜矿,但 $w(\text{In})$ 通常需要大于 40×10^{-6} ,才能形成较大颗粒,在镜下被容易地发现;如果矿石中In含量不高,不形成或可能仅形成次显微包体,如Korsvikberget地区($\text{In}/\text{Zn} = 2000$; $w(\text{In}) < 29 \times 10^{-6}$)以及Sarvlaxviken地区($\text{In}/\text{Zn} < 338$; $w(\text{In}) < 20 \times 10^{-6}$)的铜矿石;② 低In/Zn比值($\text{In}/\text{Zn} < 50$),In多以类质同象赋存于闪锌矿和黄铜矿的晶格中,基本上看不见硫铜铜矿。康家湾铅锌金银矿床In/Zn比值为0.86,老鸦巢铅锌金矿床In/Zn比值为5.10,而鸭公塘铅锌铁铜矿床In/Zn比值为611.20,且 $w(\text{In})$ 平均为 185.87×10^{-6} 。在黄铜矿中In主要以硫铜铜矿($w(\text{In})$ 为47%)的形式存在,且大多数以显微包裹物的方式赋存于黄铜矿中,也常常在空间上与闪锌矿、锡石共生。在有些多金属硫化物矿床中,硫铜铜矿主要呈细小包裹物出现在黄铜矿和闪锌矿的接触边缘以及闪锌矿晶体内部,通常与方解石、萤石的细小颗粒共生(徐净等, 2018)。George等(2016)认为,如果Ga、Sn以及In元素主要赋存在黄铜矿中,而不是赋存在闪锌矿和方铅矿中,那么很可能意味着黄铜矿在形成过程中经历了重结晶作用或者形成于较高的温度条件下,而在鸭公塘岩体深部揭露到高温的钨钼矿化体。由此认为,康家湾铅锌金银矿床和鸦巢铅锌金矿床矿石中的In是以类质同象赋存于闪锌矿和黄铜矿的晶格中,但个别点上In的含量较高,不排除In以超显微包体形式存在的可能;而鸭公塘铅锌铁铜矿床矿石中的In可能以硫铜铜矿的形式赋存。Dill等(2013)提出了闪锌矿中的“铜窗”效应,即闪锌矿中的 $w(\text{Cd})$ 在0.2%~0.6%之间,其特殊的晶格构造,有利于铜的富集,亦可促进硫铜铜矿的形成;本矿田矿石中闪锌矿的 $w(\text{Cd})$ 在0.21%~0.45%之间,平均为0.28%,因此推测本区闪锌矿中也可能存在“铜窗”效应。

4.3 分散元素Te的赋存形式

(1) 赋存于黄铁矿、辉钼矿、闪锌矿中的Te则经常以类质同象的形式形成硫化物(余大良等, 2011),

本矿田矿石黄铁矿中Te含量变化则比较均匀,以类质同象形式赋存于黄铁矿中。笔者通过实验分析发现(图3g、h、i),水口山矿田的Te还会以独立矿物辉碲铋矿和碲银矿的形式存在。分散元素在特定的地质环境下能形成独立矿床,在全球范围为数甚少的独立Te矿床,仅知有四川石棉大水沟就是与Te、Bi共生的独立碲矿床(Mao et al., 1995)。结合显微观察和方铅矿、闪锌矿和黄铁矿微量元素LA ICP-MS分析结果,认为水口山矿田的Te主要有2种赋存形式:一种以类质同象形式赋存于硫化物(黄铁矿)中;另一种以独立矿物辉碲铋矿(分子式为 Bi_2TeS_2)和碲银矿(分子式为 Ag_2Te)存在于矿石中。

(2) Te是一种亲地幔、地核的元素,具有挥发性强、易富集于硫化物等特点,同Au有着相似的地球化学属性(Cook et al., 2009),在地幔中的含量(22×10^{-9})是地壳中含量($3 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-9}$)的4~7倍,碲化物出现更多的反映了幔源的贡献。多数与碲相关的热液矿床其成因也与深部岩浆活动或地幔有着密切的联系,这一认识在其他含碲化物矿床的研究中已经得到证实,例如,四川大水沟独立碲矿床,C、O、S、He、Ar等同位素信息表明成矿过程中有大量地幔物质的参与(Mao et al., 1995; 毛景文等, 2000);罗马利亚Apuseni地区岩浆岩的年代学、岩石地球化学研究表明,洋壳俯冲后的岩石圈伸展引起受交代的岩石圈地幔上涌,导致了岩浆中Au和Te的富集,从而为Sacarimb金矿奠定了物质基础(Harris et al., 2013)。由此可知,Te可以通过深大断裂的深部流体从深部地幔中搬运至浅部地壳中,也印证了本区流体为壳幔混合型(欧阳志强等, 2019),对矿床成因及深部找矿具有重要指导意义。

4.4 找矿意义

本次通过对水口山典型矿床矿石矿物闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿中稀散元素的研究,查明了本区富含Cd、In、Te这3种稀散元素,进一步研究了赋存状态、分布规律以及与主成矿元素(Pb、Zn、S、Fe)的关系,总结出稀散元素在本区的富集规律。填补了本区稀散金属元素研究的空白,为矿山综合利用Cd、In、Te等稀散金属伴生元素提供了依据。

李晓峰等(2007; 2010)、Ishihara等(2008; 2011a; 2011b)、徐净等(2018)认为铜的来源主要与岩浆热液系统有关,尤其是富锡的岩浆热液矿床(张乾等, 2003; Zhang et al., 2007; Hu et al., 2017; 杨光树等, 2019)。Ishihara等(2006)认为该类型矿床主要是

与花岗岩有关的矽卡岩型和浅成低温热液型(热液脉型)。矽卡岩型和块状硫化物型矿床是铜的主要来源,分别占全球铜资源量的29.2%和28%(Werner et al., 2017)。而水口山矿田的成矿作用主要是与岩浆热液有关:鸭公塘铅锌铁铜矿床是典型的矽卡岩型矿床,老鸦巢铅锌金矿床是与块状硫化物有关的热液脉型矿床(局部地段见有矽卡岩型铅锌矿),康家湾铅锌金银矿床则是典型的浅成低温热液型矿床。水口山矿田的闪锌矿储量规模为大型-超大型规模且找矿潜力巨大,以及鸭公塘铅锌铁铜矿床中深部铁铜矿找矿潜力大等因素,说明本区铜金属元素的找矿潜力巨大。

碲化物的出现更多的反映了幔源的贡献,本区稀散元素Te的富集,说明本区Te是通过深大断裂的深部流体从深部地幔中搬运至浅部地壳中,也印证了本区流体为壳幔混合型(欧阳志强等, 2019)。结合在鸭公塘矿床深部发现高温的细脉状和脉状钨、钼矿化,由此推测本区深部可能存在钨、钼矿体及斑岩型铜矿,对本区深部找矿具有重要指示意义。

5 结 论

(1) 通过对水口山矿田内的3个典型铅锌多金属矿床系统采集矿石样品,对典型矿床矿石中闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿矿物的常量元素、微量元素、稀散元素含量、稀散元素分布规律、富集特征及赋存状态进行了系统的研究和分析,研究表明:康家湾铅锌金银矿床和老鸦巢铅锌金银矿床的矿石主要富集Cd、In、Te这3种稀散元素。

(2) 水口山矿田矿石中的Cd进入闪锌矿可能是以类质同象的形式替代了Fe,并以Cd-S键的形式主要赋存在闪锌矿中。水口山矿田矿石中的In主要以 $\text{Sn}^{3+} + \text{In}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ 的替代形式赋存于闪锌矿中,而且康家湾铅锌金银矿床和老鸦巢铅锌金矿床矿石中的In是以类质同象赋存于闪锌矿和黄铜矿的晶格中,但个别点上In的含量较高,不排除In以超显微包体形式存在的可能,而鸭公塘铅锌铁铜矿床矿石中的In可能以硫铜矿的形式赋存。水口山矿田的Te主要有2种赋存形式:一种以类质同象形式赋存于硫化物(黄铁矿)中;另一种以独立矿物辉碲铋矿(分子式为 Bi_2TeS_2)和碲银矿(分子式为 Ag_2Te)存在。

(3) 碲化物的发现揭示了矿床与深部幔源的紧密联系,对矿床成因及深部找矿具有重要指示意义。

致谢 野外工作得到水口山有色金属有限责任公司左昌虎高级工程师的大力支持和热情帮助,成文过程中得到中国地质科学院矿产资源研究所国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室王登红研究员、中南大学张宇副教授和张术根教授的指导,匿名审稿专家和编辑老师对论文提出了建设性的意见和建议,在此一并表示衷心感谢!

References

- Belissant R, Boiron M C, Luais B and Cathelineau M. 2014. 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[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518-540.
- Benzaazoua M, Marion P, Pinto A, Migeon H and Wagner F E. 2003. Tin and indium mineralogy within selected samples from the Neves Corvo ore deposit (Portugal): A multidisciplinary study[J]. *Minerals Engineering*, 16: 1291-1302.
- Bernstein L R. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 2409-2422.
- Briskey J A. 2005. Indium in zinc-lead and other mineral deposits—a reconnaissance survey of 1118 indium analyses published before 1985[R]. U. S. Geological Survey, Open-File Report. 1209.
- Chen P B, Liu J S, Wan K Y, Xu W J, Xiong F S and Ren Y Z. 2016. Geological characteristics and prospecting criteria of skarn iron poly-metallic deposit related to No. 3 granite intrusion in the Shui-koushan ore field, Hunan[J]. *Mineral Exploration*, 7(3): 450-455 (in Chinese with English abstract).
- Chen Y C, Mao J W, Luo Y N, Wei J X, Cao Z M, Yin J Z, Zhou J X and Yang B C. 1996. Geology and geochemistry of the Dashuigou tellurium (gold) deposits in Western Sichuan, China[M]. Beijing: Atomic Energy Press. 1-146 (in Chinese with English abstract).
- Cook N J, Ciobanu C L, Brugger J, Etschmann B, Howard D L, de Jonge M D, Ryan C and Paterson D. 2012. Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy[J]. *American Mineralogist*, 97(2-3): 476-479.
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushkevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- Dill H G, Garrido M M, Melcher F, Gomez M C, Weber B, Luna L I and Bahr A. 2013. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au-Cu-Zn-Pb-Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina): With special reference to the “indium window” in zinc sulfide[J]. *Ore Geology Reviews*, 51: 103-128.
- Fan Y, Zhou T F, Yuan F, Zhang Q M, Wu M A, Hou M J and Hu Q H. 2007. Geological-geochemical features and genesis of Xiangquan independent thallium deposit in Hexian County, Anhui Province[J]. *Mineral Deposits*, 26(6): 597-608 (in Chinese with English abstract).
- Frenzel M. 2016. The distribution of gallium, germanium and indium in conventional and non-conventional resources: Implications for global availability (Dissertation for Ph. D) [D]. Freiberg: TU Bergakademie Freiberg.
- Fu S H, Gu X X, Wang Q, Li F Y and Zhang M. 2004. A preliminary study on the enrichment regularity of dispersed elements in lead-zinc deposits in the SW margin of the Yangtze Platform[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(2): 105-108 (in Chinese with English abstract).
- Geological Team No. 217 of Hunan Provincial Nonferrous Metals Exploration Bureau. 1961. Reserves report of the first stage of geological exploration in Shuikoushan lead-zinc deposit, Hunan Province[R]. Internal report. 1-248 (in Chinese).
- George L L, Cook N J and Ciobanu C L. 2016. Partitioning of trace elements in co-crystallized sphalerite-galena-chalcopryite hydrothermal ores[J]. *Ore Geology Reviews*, 77: 97-116.
- Gu T, Liu Y P and Li C Y. 2000. Transnormal enrichment and symbiosis of dispersed elements[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(1): 60-63 (in Chinese with English abstract).
- Harald G D, Mirta M M, Frank M, Maria C G, Berthold W, Li Liana I L and Andreas B. 2013. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au-Cu-Zn-Pb-Ag deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina)—with special reference to the “indium window” in zinc sulfide[J]. *Ore Geology Reviews*, 52: 103-128.
- Harris C R, Pettke T, Heinrich C A, Rosu E, Woodland S and Fry B. 2013. Tethyan mantle metasomatism creates subduction geochemical signatures in non-arc Cu-Au-Te mineralizing magmas, Apuseni Mountains (Romania) [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 366: 122-136.
- Holl R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium—A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 30: 145-180.
- Hu R Z, Chen W T, Xu D R and Zhou M F. 2017. Reviews and new metallogenic models of mineral deposits in South China: An introduction[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 1-8.
- Ishihara S, Hoshino K, Murakami H and Endo Y. 2006. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits[J]. *Resource Geology*, 56(3): 347-364.
- Ishihara S, Murakami H and Marquez-Zavala M F. 2011a. Inferred indium resources of the Bolivian tin-polymetallic deposits[J]. *Resource Geology*, 61(2): 174-191.
- Ishihara S, Murakami H and Li X F. 2011b. Indium concentration in zinc ores in plutonic and volcanic environments: Examples at the

- Dulong and Dachang mines, South China[J]. Bulletin of the Geological Survey of Japan, 62(7-8):259-272.
- Ishihara S, Qin K Z and Wang Y W. 2008. Resource evaluation of indium in the Dajing tin-polymetallic deposits, Inner Mongolia, China[J]. Resource Geology, 58(1): 72-79.
- Lerouge C, Gloaguen E, Wille G and Bailly L. 2017. Distribution of In and other rare metals in cassiterite and associated minerals in Sn ± W ore deposits of the western Variscan Belt[J]. European Journal of Mineralogy, 29(4):739-753.
- Li N Q and Peng C. 1996. Shuikoushan lead zinc gold and silver deposit in Hunan Province[M]. Beijing: Seismological Press. 1-103(in Chinese with English abstract).
- Li X F, Watanabe Y and Mao J W. 2007. Research situation and economic value of indium deposits[J]. Mineral Deposits, 26(4): 475-480(in Chinese with English abstract).
- Li X F, Yang F, Chen Z Y, Bu G J and Wang Y T. 2010. A tentative discussion on geochemistry and genesis of indium in Dachang tin ore district, Guangxi[J]. Mineral Deposits, 29(5): 903-914(in Chinese with English abstract).
- Li X F, Xu J, Zhu Y T and Lü Y H. 2019. Critical minerals of indium: Major ore types and scientific issues[J]. Acta Petrologica Sinica, 35(11): 3292-3302(in Chinese with English abstract).
- Li Y S. 2012. Study on mineralization of Shuikoushan lead zinc gold silver ore field in Hunan Province[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Lian C X. 2017. Geological characteristics and prospecting direction of gold deposits in the periphery of Shuikoushan lead zinc deposit[J]. Mineral Resources and Geology, 31(2): 324-330(in Chinese with English abstract).
- Liu T G, Ye L, Zhou J X and Wang X L. 2010a. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 30(2): 179-184(in Chinese with English abstract).
- Liu T G, Ye L, Zhou J X and Shao S X. 2010b. The variation of Fe and Cd correlativity in sphalerite with the variation of the mineral color[J]. Geology in China, 37(5): 1457-1468(in Chinese with English abstract).
- Liu Y J, Cao L M, Li ZH L, Wang H N, Chu T Q and Zhang J R. 1984. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press. 387-392(in Chinese).
- Lu J L, Zhuang H P, Fu J M and Liu J Z. 2000. Sedimentary environment, diagenetic Process and germanium enrichment of the Lineang super-large germanium deposit[J]. Geochimica, 29(1): 36-42 (in Chinese with English abstract).
- Lu R, Xu Z W, Lu J J, Wang R C, Zuo C H, Zhao Z X and Miao B H. 2013. Genesis of the Shuikoushan lead-zinc deposit, Changning City, Hunan Province[J]. Journal of Nanjing University(Natural Sciences), 49(6): 732-746(in Chinese with English abstract).
- Luo Y N and Cao Zh M. 1996. Da shuigou independent Te deposit — Geology and geochemistry of the first telluride vein-type deposit in the world[M]. Chengdu: SW Jiao tong University Press(in Chinese).
- Ma L Y, Lu Y F, Mei Y P and Chen X Q. 2006. Zircon SHRIMP-Pb dating of granodiorite from Shuikoushan ore-field Hunan Province and its geological significance[J]. Acta Petrologica Sinica, 22(10): 2475-2482(in Chinese with English abstract).
- Mao J W, Chen Y C and Wang P A. 1995. Geology and geochemistry of the Dashuigou tellurium deposit, western Sichuan, China[J]. International Geology Review, 37(6): 526-546.
- Mao J W and Wei J X. 2000. Helium and argon isotopic components of fluid inclusions and tracing to the source of metallogenic fluids in the Dashuigou tellurium deposit of Sichuan Province[J]. Acta Geoscientia Sinica, 21(1): 58-61(in Chinese with English abstract).
- Murakami H and Ishihara S. 2013. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study[J]. Ore Geology Reviews, 53:223-243.
- Ouyang Z Q and Lian C X. 2019. Geological and geochemical characteristics and genesis analysis of Kangjiawan Pb-Zn polymetallic deposit, Hunan[J]. Mineral Resources and Geology, 33(3): 419-426(in Chinese with English abstract).
- Ouyang Z Q, Shao Y J, Lian C X and Zhang Y. 2014. Geological characteristics and prospecting directions of Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag polymetallic deposit in Hunan[J]. Mineral Resources and Geology, 28(2): 148-153(in Chinese with English abstract).
- Pi Q H, Hu R Z, Wang D H, Miao B K, Qin X F and Chen H Y. 2015. Enrichment of indium in west ore belt of Dachang orefield: Evidence from ore textures and sphalerite geochemistry[J]. Mineral Deposits, 34(2): 379-396(in Chinese with English abstract).
- Si R J. 2005. Study on geochemistry of the Fule dispersed element poly-metallic deposit in Yunnan[D]. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences(in Chinese with English abstract).
- Tu G C, Gao Z M and Hu R Z. 2003. Geochemistry and mineralization of the dispersed elements[M]. Beijing: Science Press. 1-407(in Chinese).
- Valkama M, Sundblad K, Nygrd R and Cook N. 2016a. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic veins in the Sarvialaxvikenarea, Lovisa, Finland[J]. Ore Geology Reviews, 75: 206-219.
- Valkama M, Sundblad K, Cook N J and Ivashchenko V I. 2016b. Geochemistry and petrology of the indium-bearing polymetallic skarns at Pitkranta, Ladoga Karelia, Russia[J]. Mineralium Deposita, 51(6): 823-839.
- Wang D H, Zhao T, He H H, Liu X X, Liu X and Huang H G. 2016. Review of three rare mineral resources investigation and progress in Central-South China[J]. Journal of Guilin University of Technology, 36(1):1-8.
- Wang J Y and Lai J Q. 2018. Study on the gold occurrence of Kangjiawan Pb-Zn-Au-Ag deposit in Shuikoushan, Hunan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 32(4): 702-709+721.
- Wen H J, Zhou Z B, Zhu C W, Luo C G, Wang D Z, Du S J, Li X F,

- Chen M H and Li H Y. 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3271-3291(in Chinese with English abstract).
- Werner T T, Mudd G M and Jowitt S M. 2017. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium[J]. *Ore Geology Reviews*, 86: 939-956.
- Wu J B, Pi Q H, Hu Y H, Wei C H W, Li G and Yang X. 2019. Occurrence state of scattered elements in Dabaoshan polymetallic deposits[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 39(3): 537-550(in Chinese with English abstract).
- Wu M A. 2006. Study of geologic characteristics of the Xiangquan thallium deposit, Anhui Province[J]. *Journal of Hefei University of Technology*, 29(12): 1571-1576(in Chinese with English abstract).
- Xie G Q, Han Y X and Li X H. 2019. A preliminary study of characteristics of dispersed metal-bearing deposits in Middle-Lower Yangtze River Metallogenic Belt[J]. *Mineral Deposits*, 38(4): 729-738 (in Chinese with English abstract).
- Xie G Q, Han Y X, Li X H, Zhu Q Q, Li W, Ye H and Song S W. 2020. Recent progress in study of enrichment mechanism of tellurium, selenium and thallium from oxidized gold-rich porphyry-skarn deposits[J]. *Mineral Deposits*, 39(4): 559-567(in Chinese with English abstract).
- Xu J and Li X F. 2018. Spatial and temporal distributions, metallogenic backgrounds and processes of indium deposits[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3611-3626(in Chinese with English abstract).
- Yang G S, Wang K, Yan Y F, Jia F J, Li P Y, Mao Z B and Zhou Y. 2019. Genesis of the ore-bearing skarns in Laojunshan Sn-W-Zn-In polymetallic ore concentration area, southeastern Yunnan Province, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3333-3354(in Chinese with English abstract).
- Ye L and Liu T G. 2001. Distribution features and existing forms of cadmium in the Niu jiao tang Cd-rich zinc deposit, Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(1): 115-119(in Chinese with English abstract).
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y P, Zhang Q, Liu T G, Gao W, Yang Y L and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Review*, 39(4): 188-217.
- Ye L, Cook N J, Liu T G, Ciobanu C L, Gao W and Yang Y L. 2012. The Niujiatong Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou Province, southwest China: Ore genesis and mechanisms of cadmium concentration[J]. *Mineralium Deposita*, 47(6): 683-700.
- Ye L, Li Z L, Hu Y S, Huang Z L, Zhou J X, Fan H F and Danyushevskiy L. 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377-3393(in Chinese with English abstract).
- Yu D L and Wang J C. 2011. Occurrence state of scattered metals in lead-zinc deposits[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (S1): 314-315(in Chinese).
- Zhang F X and Wang L S. 2009. The formation and material sources of the superlarge Hada Gol Ga-bearing coal deposit in Jungar Banner, Inner Mongolia[J]. *Geology in China*, 36(2): 417-423(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Zhan X Z, Pan J Y and Shao S X. 1998. Geochemical enrichment and mineralization of indium[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 17(3): 221-225.
- Zhang Q, Liu Z H, Zhan X Z and Shao S X. 2003. Specialization of ore deposit types and minerals for enrichment of Indium[J]. *Mineral Deposits*, 22(1): 309-316(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Zhu X Q, Gao Z M and Pan J Y. 2005. A Review of enrichment and mineralization of the dispersed elements in China[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 4(1): 342-349(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Zhu X Q, He Y L and Zhu Z H. 2007. In, Sn, Pb and Zn contents and their relationships in ore-forming fluids from some enrich and in-poor deposits in China[J]. *Acta Geologica Sinica*, 81(3): 450-462.
- Zhang Q, Liu Y P, Ye L and Shao S X. 2008. Study on specialization of dispersed element mineralization[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(3): 247-253(in Chinese with English abstract).
- Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X and Fan H F. 2016. Cadmium and sulfur isotopic compositions of the Tianbaoshan Zn-Pb-Cd deposit, Sichuan Province, China[J]. *Ore Geology Reviews*, 76: 152-162.
- Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Fu S H, Fan H F and Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, southwest China[J]. *Mineralium Deposita*, 52(5): 675-686.
- Zhu X Q, Zhang Q, He Y L and Zhu C H. 2006. Relationships between indium and tin, zinc and lead in ore-forming fluid from the indium-rich and poor deposits in China[J]. *Geochimica*, 35(1): 6-12 (in Chinese with English abstract).
- Zuo C H, Lu R, Zhao Z X, Xu Z W, Lu J J, Wang R C and Chen J Q. 2014. Characterization of element geochemistry, LA-ICP-MS zircon U-Pb age, and Hf isotope of granodiorite in the Shuikoushan deposit, Changning, Hunan Province[J]. *Geological Review*, 60(4): 811-823(in Chinese with English abstract).
- Zuo C H, Qu J B, Tan X F and Zuo Z. 2011. Ore-controlling factors and prospecting direction Kangjiawan lead-zinc-gold-silver deposit[J]. *Mining Research and Development*, 31(2): 1-3, 58(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈平波, 刘继顺, 宛克勇, 徐卫娟, 熊阜松, 任远征. 2016. 湖南水口山矿田与3号隐伏岩体有关的铁多金属矿床地质特征及找矿标志[J]. *矿产勘查*, 7(3): 450-455.
- 陈毓川, 毛景文, 骆耀南, 魏家秀, 曹志敏. 1996. 四川大水沟蹄(金)矿床地质和地球化学[M]. 北京: 原子能出版社. 1-146.
- 范裕, 周涛发, 袁峰, 张千明, 吴明安, 侯明金, 胡清华. 2007. 安徽和

- 县香泉独立铊矿床的地质地球化学特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 26(6): 597-608.
- 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 李发源, 章明. 2004. 扬子地块西南缘铅锌矿床Cd-Ge与Ga富集规律初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 23(2): 105-108.
- 湖南省有色地质勘查局二一七队. 1961. 湖南省水口山铅锌矿地质勘探第一期储量报告[R]. 内部报告. 1-245.
- 谷团, 刘玉平, 李朝阳. 2000. 分散元素的超常富集与共生[J]. 矿物岩石地球化学通报, 19(1): 60-63.
- 李能强, 彭超. 1996. 湖南水口山铅锌金银矿床[M]. 北京: 地震出版社. 1-103.
- 李晓峰, Watanabe Y, 毛景文. 2007. 铜矿床研究现状及其展望[J]. 矿床地质, 26(4): 475-480.
- 李晓峰, 杨锋, 陈振宇, 卜国基, 王义天. 2010. 广西大厂锡矿床的地球化学特征及成因机制初探[J]. 矿床地质, 29(5): 903-914.
- 李晓峰, 徐净, 朱艺婷, 吕友虎. 2019. 关键矿产资源铜: 主要成矿类型及关键科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3292-3302.
- 李永胜. 2012. 湖南水口山铅锌金银矿田成矿作用研究(博士论文)[D]. 北京: 中国地质大学.
- 练翠侠. 2017. 水口山铅锌矿床外围金矿床地质特征与找矿方向[J]. 矿产与地质, 31(2): 324-330.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 王兴理. 2010a. 闪锌矿中的Cd主要类质同象置换Fe而不是Zn[J]. 矿物学报, 30(2): 179-184.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋. 2010b. 闪锌矿的Fe、Cd关系随其颜色变化而变化[J]. 中国地质, 37(5): 1457-1468.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 378-392.
- 卢家烂, 庄汉平, 傅家谟, 刘金钟. 2000. 临沧超大型锆矿床的沉积环境、成岩过程和热液作用与锆的富集[J]. 地球化学, 29(1): 36-42.
- 路睿, 徐兆文, 陆建军, 王汝成, 左昌虎, 赵增霞, 缪柏虎. 2013. 水口山铅锌矿成因探讨[J]. 南京大学学报(自然科学版), 49(6): 732-746.
- 骆耀南, 曹志敏. 1996. 大水沟独立蹄矿床——世界首例砷化物脉型矿床地质地球化学[M]. 成都: 西南交通大学出版社.
- 马丽艳, 路远发, 梅玉萍, 陈希清. 2006. 湖南水口山矿区花岗闪长岩中的锆石SHRIMP U-Pb定年及其地质意义[J]. 岩石学报, 22(10): 2475-2482.
- 毛景文, 魏家秀. 2000. 大水沟矿床流体包裹体的He、Ar同位素组成及其示踪成矿流体的来源[J]. 地质学报, 21(1): 58-61.
- 欧阳志强, 邵拥军, 练翠侠, 张宇. 2014. 湖南康家湾铅锌金银多金属矿床地质特征与找矿预测[J]. 矿产与地质, 28(2): 148-153.
- 欧阳志强, 练翠侠. 2019. 湖南康家湾铅锌多金属矿床地质地球化学特征与成因分析[J]. 矿产与地质, 33(3): 419-426.
- 皮桥辉, 胡瑞忠, 王登红, 缪秉魁, 覃小峰, 陈宏毅. 2015. 广西大厂锡多金属矿田西矿带稀散元素铜的富集规律研究——来自矿石组构和闪锌矿地球化学的证据[J]. 矿床地质, 34(2): 379-396.
- 司荣军. 2005. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠. 2003. 分散元素地球化学性质及成矿机制[M]. 北京: 科学出版社. 1-407.
- 王登红, 赵汀, 何晗晗, 刘新星, 刘祥, 黄华谷. 2016. 中南地区三稀矿产资源调查研究及开发利用进展综述[J]. 桂林理工大学学报, 36(1): 1-8.
- 王金艳, 赖健清. 2018. 湖南省水口山康家湾铅锌金银矿床金赋存状态研究[J]. 矿产与地质, 32(4): 702-709+721.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报, 35(11): 3271-3291.
- 吴建标, 皮桥辉, 胡云沪, 韦朝文, 李国, 杨雄. 2019. 大宝山多金属矿床稀散元素的赋存状态[J]. 桂林理工大学学报, 39(3): 537-550.
- 吴明安. 2006. 安徽香泉铊矿床的地质特征研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 29(12): 1571-1576.
- 谢桂青, 韩颖霄, 李新昊. 2019. 长江中下游成矿带含稀散金属矿床特征初探[J]. 矿床地质, 38(4): 729-738.
- 谢桂青, 李新昊, 韩颖霄, 朱乔乔, 李伟, 叶晖, 宋世伟. 2020. 氧化性富金斑岩-矽卡岩矿床中碲、硒、铊富集机制的研究进展[J]. 矿床地质, 39(4): 559-567.
- 徐净, 李晓峰. 2018. 铜矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程[J]. 岩石学报, 34(12): 3611-3626.
- 杨光树, 王凯, 燕永锋, 贾福聚, 李丕优, 毛致博, 周艳. 2019. 滇东南老君山锡-钨-锌-铜多金属矿集区含矿矽卡岩成因研究[J]. 岩石学报, 35(11): 3333-3354.
- 叶霖, 刘铁庚. 2001. 贵州都匀牛角塘富镉矿床中镉的分布及赋存状态探讨[J]. 矿物学报, 21(1): 115-119.
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Danyushevskiy Leonid. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS研究[J]. 岩石学报, 32(11): 3377-3393.
- 余大良, 王静纯. 2011. 铅锌矿床中稀散金属赋存状态研究[J]. 矿物学报, (S1): 314-315.
- 张复新, 王立社. 2009. 内蒙古准格尔黑岱沟超大型煤型镉矿床的形成与物质来源[J]. 中国地质, 36(2): 417-423.
- 张乾, 刘志浩, 战新志, 邵树勋. 2003. 分散元素铜富集的矿床类型和矿物专属性[J]. 矿床地质, 22(1): 309-316.
- 张乾, 朱笑青, 高振敏, 潘家永. 2005. 中国分散元素富集与成矿研究新进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 24(4): 342-349.
- 张乾, 刘玉平, 叶霖, 邵树勋. 2008. 分散元素成矿专属性探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27(3): 247-253.
- 朱笑青, 张乾, 何玉良, 祝朝辉. 2006. 富铜及贫铜矿床成矿流体中铜与锡铅锌的关系研究[J]. 地球化学, 35(1): 6-12.
- 左昌虎, 屈金宝, 谭先锋, 左宗. 2011. 康家湾铅锌金银矿控矿因素与找矿方向[J]. 矿业研究与开发, 31(2): 1-3, 58.
- 左昌虎, 路睿, 赵增霞, 徐兆文, 陆建军, 王汝成, 陈进全. 2014. 湖南常宁水口山Pb-Zn矿区花岗闪长岩元素地球化学, LA-ICP-MS锆石U-Pb年龄和Hf同位素特征[J]. 地质评论, 60(4): 811-823.