

花岗岩中铟与锡铜铅锌的关系及其富集成矿意义*

王大鹏 张乾 武丽艳 叶霖 刘玉平 蓝江波

WANG DaPeng, ZHANF Qian, WU LiYan, YE Lin, LIU YuPing and LAN JiangBo

中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

2018-09-05 收稿, 2019-04-11 改回.

Wang DP, Zhang Q, Wu LY, Ye L, Liu YP and Lan JB. 2019. The relationship between indium and tin, copper, lead and zinc in granite and its significance to indium mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3317–3332, doi: 10.18654/1000-0569/2019.11.04

Abstract The most indium-rich deposits are cassiterite-sulfide deposits or tin-rich sulfide deposits, and these deposits have an intimate relationship with the acidic magmatism. However, it is not clear that the role of tin in indium mineralization. It's also unclear that the geochemical behavior of indium and tin during granite evolution, metamorphism and hydrothermal processes. This article examines the indium behavior with tin, copper, lead and zinc in granite, mineralized gneiss and skarn respectively from 5 mining districts of Yunnan Province (the Bozhushan granitic pluton and the host enclave, the Nanwenhe gneiss in Dulong deposit), Guangxi Province (the Damingshan deposit in Kunlun granite), Hunan Province (granites from the Shizhuyuan and Qitianling mining areas). The results show that: (1) Mica minerals are the main carrier minerals of indium in granite, however, indium is an incompatible element in granitic magma during its magma crystallization, and most indium tends to remain in the melt. The magmatic evolution is a process of indium gradual enrichment, and the geochemical behavior of indium may be similar to tin. (2) Indium and tin contents are positive correlation in ore-forming fluids, which inferred that they have similar geochemical behaviors and migrate together in fluids. Though, it is not clear the migrate mechanism of tin and indium, they are two adjacent elements of the third cycle on the periodic table, they have similar ion-structure and both can form complicated complex. If tin and indium form the multi-core complex or multi-dentate complex in ore-forming fluid, they can move together. Indium content has a positive relationship with tin in some altered minerals (phengite in Nanwenhe gneissic granite rock, garnet and diopside in skarn of Dulong deposit), showing that indium and tin still have similar geochemical properties during fluid-rock alteration reaction. (3) Except a small number of independent minerals, indium is mostly found in other minerals. Whether indium gets into other minerals depends on the mineral structure, ion radius and electrovalence. Sn is 6 times coordination and the ionic radius is 0.83 Å in cassiterite, while the metal ions are 4-order coordination, with Zn^{2+} (0.74 Å), Cu^{+} (0.74 Å), Fe^{2+} (0.78 Å) respectively in sphalerite, chalcopyrite and tetrahedrite. The ion radius is 0.94 Å or 0.76 Å respectively for In^{3+} of 6 or 4 coordination structures. In the middle-low temperature, cassiterite and sulfide (such as sphalerite, chalcopyrite and tennite) formed at the same time, In^{3+} with Cu^{+} instead of Zn^{2+} or Fe^{2+} enter sulfide. (4) Indium enrichment not only has mineral specificity, it may also be affected by the composition of magma minerals. Bainiuchang deposit in Yunnan Province, Shizhuyuan deposit and Furong deposit in Hunan Province are all tin polymetallic deposits, comparing the indium content of the three mineralization-related granites (Bozhushan, Qianlishan and Qitianling), the indium contents of the Bozhushan granite is lower than that of the Qianlishan granite and Qitianling granite, while the Sn/In ratio of the Bozhushan granite is higher than that of the Qianlishan granite and Qitianling granite. It implies that indium mineralized granite was extracted more indium or it has a higher Sn/In ratio. In short, indium mineralization is closely related to tin.

Key words Granite; In-rich deposit; Sn deposit; Indium mineralization

摘要 全球已知的富铟矿床多与锡石硫化物矿床或富含锡的硫化物矿床有关, 这些矿床的形成均与酸性岩浆作用有关。尽管铟的富集参考机理已经积累了较多研究成果, 但关于锡在铟的富集成矿过程中起了什么作用? 花岗岩浆演化过程中铟与锡等成矿元素的关系如何? 等等, 这些科学问题依然有待深入的研究。本文对滇东南薄竹山花岗岩和其中的“包体”、都龙

* 本文受国家重点研发计划项目(2017YFC0602501)资助。

第一作者简介: 王大鹏, 男, 1980年生, 副研究员, 矿床地球化学专业, E-mail: wangdapeng@mail.gyig.ac.cn

矿区南温河花岗岩及砂卡岩矿物、广西昆仑关花岗岩、湖南柿竹园和骑田岭花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系进行了初步研究,结果表明,花岗岩浆从结晶成岩→分异出成矿流体→遭受变质与蚀变→与围岩发生接触交代的全过程,In 与 Sn 始终保持同步变化的正相关关系,而 In 与 Cu、Pb、Zn 之间不存在相关关系。此外,花岗岩中云母类矿物是 In 和 Sn 的主要载体矿物,且其中 In 与 Sn 也同样具有很好的正相关性。上述研究结果表明从岩浆结晶成岩到富集成矿过程中,铟与锡是共同迁移的。本文认为在锡存在的情况下,铟更容易超常富集,这可能就是富铟矿化多与锡矿化伴生的重要原因之一。

关键词 花岗岩;富铟矿床;锡矿床;铟的富集

中图法分类号 P618.82

铟属于稀散元素,主要赋存于与锌、铜和锡等有关的矿床中,常在锌冶炼过程中作为副产品来回收。大厂、个旧、都龙、白牛厂、孟恩陶勒盖、四川盆河、福建中甲等是我国典型的富铟矿床(Zhang *et al.*, 1998; 张乾等,2003,2005,2008; 涂光炽等,2004; 郭春丽等,2006; 李晓峰等,2007, 2010; Hu and Zhou, 2012; 毛光武等,2013; Hu *et al.*, 2017)。国外发现的富铟矿床有俄罗斯远东地区的 Khingansky、Badzhalsky、Komsomolsky、Arminsky、Kavalerovsky 等矿床(Pavlova *et al.*, 2015),日本 Toyoha、Nakakoshi、Tosha、Goka 等产于酸性火山岩中的矿床(Murao *et al.*, 1991, 2008; Tsushima *et al.*, 1999),巴西的 Mangabeira Sn-In 矿床(Moura *et al.*, 2014),阿根廷 Pinguino 多金属矿床(Lopez *et al.*, 2015),瑞典的 Gasborn 矿床(Kieft and Damman, 1990),芬兰的 Sarvlaxviken 矿床(Valkama *et al.*, 2016)等。研究发现,绝大多数富铟矿床都具有两个显著的特点:①矿床类型为锡石硫化物或富锡的铜铅锌多金属矿床;②矿床的形成都与花岗岩为主的酸性岩浆作用有关。那么,铟的富集成矿为什么离不开锡?为什么花岗岩浆作用才能形成富铟矿床?这是至今尚未解决的两个科学问题。本文选择滇东南薄竹山花岗岩和其中的“包体”、都龙矿区南温河花岗岩(片麻状花岗岩)以及部分砂卡岩矿物、广西昆仑关花岗岩、湖南柿竹园千里山岩体和芙蓉矿区骑田岭花岗岩为研究对象,研究其中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的含量变化关系,为认识岩浆演化过程中铟的富集机理提供地球化学依据。

1 研究对象的基本地质特征

中国锡资源量居全球首位(上海有色金属网,2019^①),而 90% 以上的大型矿床集中分布于华南地块、绍兴-上饶-萍乡-黔阳-师宗-弥勒断裂带以南、红河-金沙江断裂带以东的地区,其中,大厂、都龙、白牛厂、个旧等矿床是富铟矿床(图 1);近年来,在柿竹园矿区野鸡尾矿床中也发现了铟矿化(Liu *et al.*, 2018)。

1.1 滇东南薄竹山花岗岩及其包体

薄竹山花岗岩体位于文山县城以西约 30km 处,在地表呈纺锤状沿北西向展布,裸露面积约 120km²,岩基沿薄竹山背斜核部侵入于寒武系、奥陶系、泥盆系的砂岩、粉砂岩、泥岩、灰岩及白云岩之中(张世涛和陈国昌,1997)。该岩体沿

北西方向隐伏至白牛厂矿区深部,是白牛厂铟多金属矿床的成矿母岩(解洪晶等,2009; Chen *et al.*, 2015)。

按岩相变化和侵入关系,可将薄竹山岩体分为所作底、洋芋树、大山、雷达站、分水岭、薄竹坡和大山脚等 7 个单元。岩体大体分两期侵入,所作底、洋芋树和大山单元为第一期,以中粒黑云母二长花岗岩为主,具中等粒结构,主要矿物成分为石英 30%~40%、正长石 15%~25%、条纹长石 10%~20%、斜长石 30%~40% 和黑云母 5%,副矿物含量较少,有磁铁矿、电气石及锆石等。第二期与第一期呈侵入接触关系,岩性以细粒二长花岗岩为主,少量碱长花岗岩,似斑状结构,斑晶为长石和石英,主要矿物成分石英 60%±、斜长石 10%±、正长石 15%± 和条纹长石 10%±,黑云母含量极少,副矿物含量极少,仅见黑云母周围析出的磁铁矿。两期岩体锆石 U-Pb 年龄为 85.58±1.0Ma~88.10±0.66Ma,均为燕山期侵入体(程彦博等,2010; Li *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2015)。岩体南缘二河沟附近的黑云母二长花岗岩中包含有大小不等、形状不一的“包体”,大者可达 20~30cm。包体造岩矿物种类与寄主花岗岩相同,但斜长石、黑云母的含量更高,其中石英 20%~30%,斜长石 25%~35%,钾长石 10%~15%,黑云母 10%~20%,副矿物有磷灰石、褐帘石、锆石和钛铁矿。该类“包体”锆石 U-Pb 年龄为 84.75±0.78Ma,略晚于寄主体花岗岩,其岩石结构、造岩矿物(黑云母、长石)的相容元素组成、铂族元素组成及 Sr、Nd 同位素组成等特征表明“包体”是岩浆演化晚期形成的“同源包体”,其中主要造岩矿物(黑云母、长石)的形成时间晚于寄主花岗岩中的同类矿物(未发表数据)。

1.2 滇东南南温河、老君山花岗岩及都龙矿床砂卡岩矿物

滇东南老君山地区主要出露的二期侵入岩,分别为南温河花岗岩(南捞地区被称为南捞片麻岩)和老君山岩体。其中,南温河花岗岩出露于云南省东南部马关县至麻栗坡县境内,向南延入越南境内,面积约 350km²,侵入年龄约 420~440Ma,为加里东期花岗岩(徐伟,2007)。在南温河花岗岩中心部位出露的燕山期老君山花岗岩体是都龙铟多金属矿床的成矿母岩(Xu *et al.*, 2015; 蓝江波等,2016)。

受海西期区域变质作用和燕山期老君山花岗岩的侵入影响,南温河花岗岩变质-变形强烈,不同部位变质-变形强度

① 上海有色金属网. 2019. <https://news.smm.cn/live/detail/100990567>

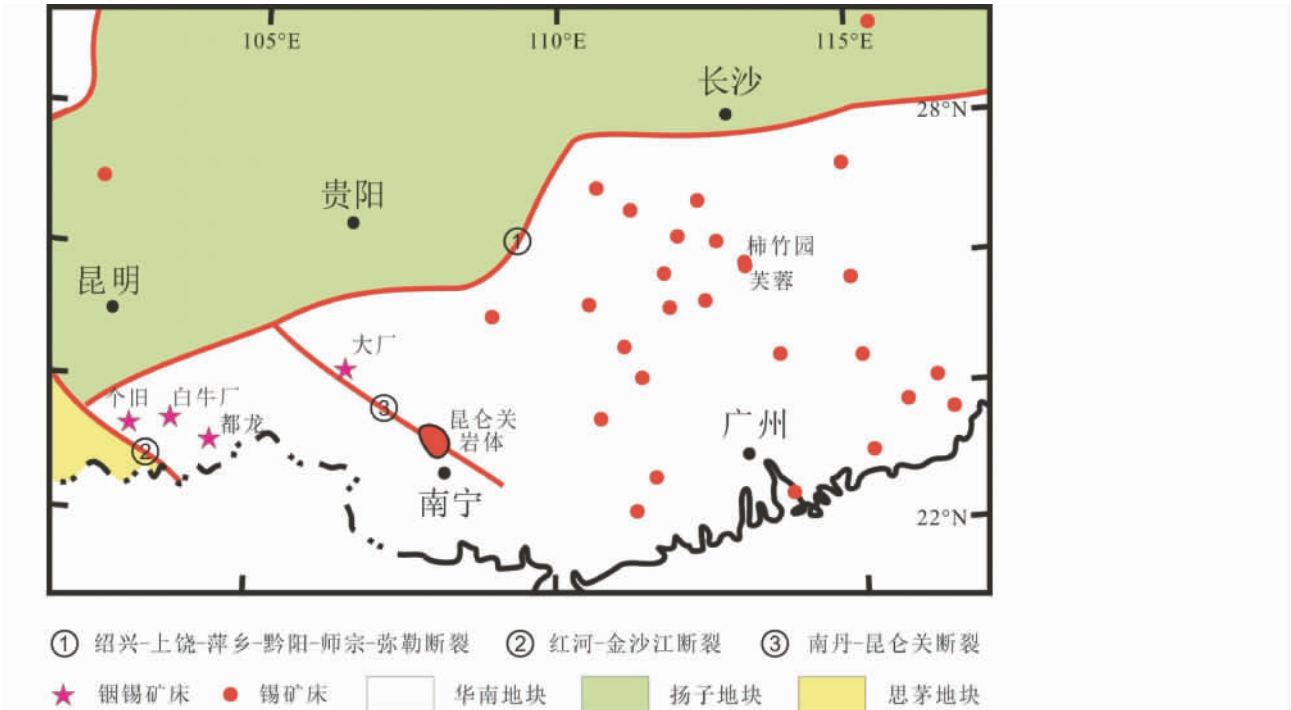


图1 华南锡(铜)矿床分布简图

Fig.1 The location of tin (indium) deposit in Cathaysia Block

不同、岩性结构差异明显,岩性主要有片麻状花岗岩、眼球状花岗岩,局部为黑云二长花岗岩。不同岩性矿物组合相差不大、含量有所不同,主要为长石+石英+黑云母+白云母,副矿物主要有锆石、磷灰石、电气石、绿帘石。镜下鉴定发现,长石、黑云母有不同程度蚀变、可被白云母、石英交代;白云母为多硅白云母、由黑云母蚀变而成,多个样品中都没发现被蚀变或被交代现象,推断多硅白云母是最晚期的矿物,可能是老君山岩体侵入时期热液蚀变的产物。

都龙超大型富铜锡多金属矿床产于老君山花岗岩体向南隐伏的外接触带寒武系地层中,矿体主要是矽卡岩矿体,矽卡岩化早期为高温石榴石-透辉石-磁铁矿组合的干矽卡岩,中晚期为绿泥石-锡石-硫化物为主的矽卡岩及热液矿化;早期无水矽卡岩矿物主要是石榴石和透辉石,可被后期绿泥石-硫化物为主的热液矿物交代,呈残留状。矿床锡石 U-Pb 等时线年龄为 87.2 ~ 89.2Ma,成矿时代与老君山岩体侵入时代相同(王小娟等,2014)。铜主要赋存在矽卡岩化-硫化物矿化阶段的锡-锌多金属矿体中,富铜矿物以闪锌矿和黄铜矿为主。

1.3 广西大明山昆仑关花岗岩

昆仑关岩体位于大明山成矿带东南部,侵位于寒武系和泥盆系地层之中,出露面积 343km²。其内部相主要由细-中粒斑状黑云母花岗岩和中粒斑状黑云母花岗岩组成,矿物组成包括钾长石 22% ~ 35%、斜长石 20% ~ 34%、石英 26% ~ 5%、黑云母 6% ~ 8%、角闪石 1% ~ 3%,副矿物主要为磷灰

石、磁铁矿、褐帘石、金红石、锆石和黄铁矿。边缘相包括细粒和中-细粒斑状黑云母花岗岩,具似斑状结构,其矿物组成与边缘相相似,斑晶为斜长石、钾长石和少量石英,基质主要由长英质矿物组成。该岩体成岩年龄为 92.0 ± 1.1Ma ~ 94.9 ± 0.4Ma,位于岩体接触带的矽卡岩型-热液型锡多金属矿床富含铜,但床规模多为中-小型(蔡伊,2015)。此外,在大明山地区还出露有石英斑岩及花岗闪长岩,为加里东期侵入的产物,但这类岩体规模较小(蔡伊,2015)。

1.4 湖南柿竹园千里山花岗岩

千里山花岗岩呈岩珠状侵入于震旦系和中-上泥盆统地层中,为一复式岩体,出露面积约 10km²,岩性包括似斑状黑云母花岗岩、等粒黑云母花岗岩和花岗斑岩,花岗岩造岩矿物组成类似,主要为钾长石、斜长石、石英和黑云母,副矿物包括锆石、独居石、磷钇矿、钍石、钛铁矿、磷灰石等。花岗斑岩具典型的斑状构造,斑晶主要为钾长石和石英,基质主要由石英、钾长石、斜长石和黑云母组成,成岩年龄约 150Ma 左右(Li et al., 2004)。湖南柿竹园矿床是与千里山花岗岩有关的超大型锡-铜-钨-铋多金属矿床(毛景文等,1995;刘辉辉等,2006)。

1.5 湖南芙蓉矿区骑田岭矿区花岗岩

骑田岭花岗岩是湖南芙蓉锡铜铅锌矿床的成矿母岩,出露面积近 500km²,矿床产出的芙蓉花岗岩超单元出露面积约 400km²,成岩年龄为 151 ~ 160Ma,岩性以二长花岗岩和正

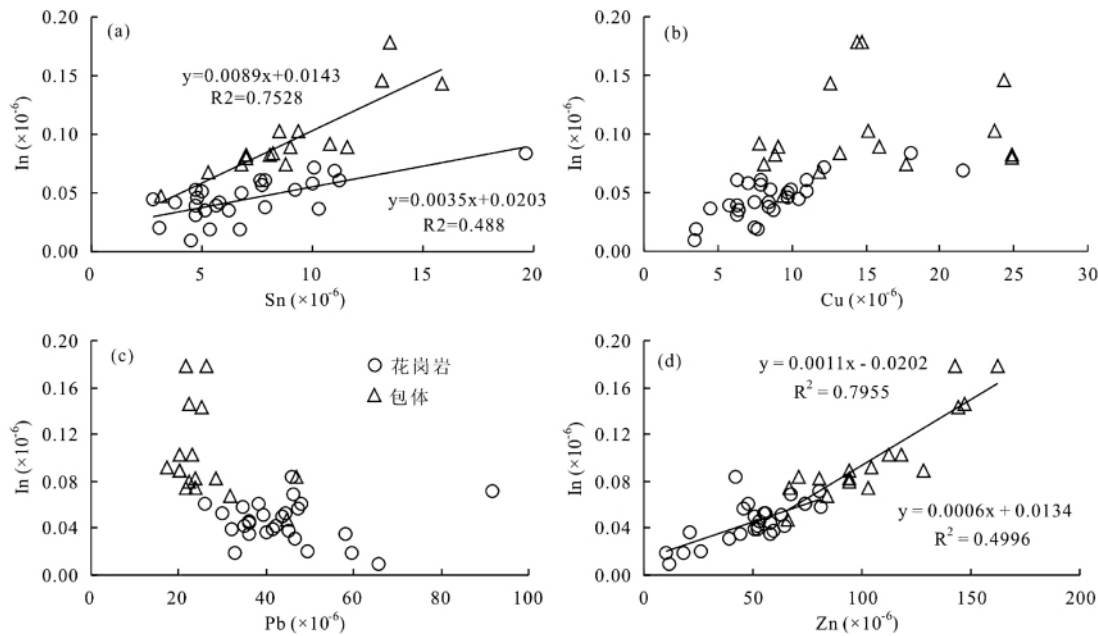


图2 薄竹山花岗岩和包体中 In 与 Sn、Pb、Zn 的关系

Fig. 2 Relationships between In and Sn, Pb, Zn in the Bozhushan granite and enclave

长花岗岩为主,主要造岩矿物为钾长石、斜长石、石英、黑云母、角闪石,副矿物种类繁多,主要有磁铁矿、钛铁矿、锆石、褐帘石、独居石、磷灰石等(李兆丽,2006)。

2 样品及分析方法

本文研究的对象包括薄竹山花岗岩和其中的包体全岩以及二者中的黑云母;都龙南温河花岗岩全岩及其中的多硅白云母;都龙矿床早期矽卡岩阶段的石榴石和辉石;广西大明山地区昆仑关花岗岩、石英斑岩及花岗闪长岩全岩;湖南柿竹园矿区的千里山花岗岩。全岩样品在矿床地球化学国家重点实验室完成,分析仪器为 PE DRc-e ICP-MS,分析方法见 Qi and Hu (2000)。黑云母、多硅白云母、石榴石、辉石中的成矿元素在矿床地球化学国家重点实验室采用 Agilent 7700x LA-ICP-MS 分析,193nm 激光器,能量为 10J/cm²,数据采集时间为 60s,数据应用 ICPMSDataCal 软件处理(Liu *et al.*, 2010)。

3 分析结果

3.1 薄竹山花岗岩及包体

3.1.1 全岩 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

薄竹山不同岩性的花岗岩,每一种成矿元素的含量没有明显的变化规律,27 个全岩样品,In 的含量除一个样品为 0.009×10^{-6} 外,其余为 $0.019 \times 10^{-6} \sim 0.084 \times 10^{-6}$,平均 0.045×10^{-6} ; Sn 的含量为 $2.8 \times 10^{-6} \sim 19.6 \times 10^{-6}$,平均

7.12×10^{-6} ; Cu 为 $3.6 \times 10^{-6} \sim 21.5 \times 10^{-6}$,平均 8.7×10^{-6} ; Pb 为 $26 \times 10^{-6} \sim 91.6 \times 10^{-6}$,平均 44.1×10^{-6} ; Zn 为 $26.2 \times 10^{-6} \sim 80.4 \times 10^{-6}$,平均 50.2×10^{-6} 。In 和 Cu 含量与地壳克拉克值接近,没有明显富集,Sn、Pb、Zn 的富集较明显(表 1)。

包体全岩的 In 含量变化于 $0.048 \times 10^{-6} \sim 0.178 \times 10^{-6}$ 之间,平均 0.100×10^{-6} ; Sn 为 $3.1 \times 10^{-6} \sim 18.4 \times 10^{-6}$,平均 9.7×10^{-6} ; Cu 为 $7.8 \times 10^{-6} \sim 24.9 \times 10^{-6}$,平均 15.1×10^{-6} ; Pb 为 $17.5 \times 10^{-6} \sim 46.8 \times 10^{-6}$,平均 25.9×10^{-6} ; Zn 为 $66.2 \times 10^{-6} \sim 162.0 \times 10^{-6}$,平均 106.6×10^{-6} 。与花岗岩主岩相比,成矿元素含量明显升高,也就是说,岩浆晚期形成的包体,比主岩更富集成矿元素(表 1)。

图 2 为花岗岩和包体全岩 In 与其它成矿元素的关系,也可以看出,包体中的成矿元素明显高于主岩。无论是主岩还是包体,In 与 Sn 和 Zn 都呈正相关,In 与 Sn 的 R² 分别为 0.488 和 0.7528,In 与 Zn 的 R² 分别为 0.7995 和 0.4996。In 与 Cu、Pb 的投点很分散,没有相关性。

3.1.2 黑云母中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

笔者分析了薄竹山花岗岩及其包体的造岩矿物(黑云母、长石)和部分副矿物(锆石、磷灰石)进行了 LA-ICP-MS 成矿元素分析,结果显示,黑云母中可以检测到所有成矿元素(In、Sn、Cu、Pb、Zn),长石中富集 Pb,其它成矿元素含量都很低,In 大都低于检出限,锆石、磷灰石 In 低于检出限,因此本文没涉及长石及副矿物中的成矿元素。

寄主花岗岩中黑云母的 In 含量变化于 $0.24 \times 10^{-6} \sim 0.41 \times 10^{-6}$ 之间,平均 0.31×10^{-6} ,包体黑云母含 In 为 $0.26 \times 10^{-6} \sim 0.49 \times 10^{-6}$,平均 0.39×10^{-6} ; 主岩和包体黑云母

表1 薄竹山花岗岩及包体的成矿元素含量($\times 10^{-6}$)Table 1 Ore-forming element contents ($\times 10^{-6}$) of the Bozhushan granite and enclave

样品号	岩性	In	Sn	Cu	Pb	Zn	Sn/In
08B	二长花岗岩	0.009	4.5	3.4	65.6	11.9	500
Erhg-1	黑云母二长花岗岩	0.042	3.8	8.4	42.2	52.4	90
Erhg-2	黑云母二长花岗岩	0.046	4.8	9.7	36.0	53.0	104
Erhg-3	黑云母二长花岗岩	0.051	5.0	11.0	39.5	63.0	98
Erhg-4	黑云母二长花岗岩	0.044	2.8	10.5	36.0	58.3	64
Erhg-5	黑云母二长花岗岩	0.050	6.8	9.7	43.7	50.6	136
Erhg-6	黑云母二长花岗岩	0.053	4.7	8.5	44.3	55.9	89
Erhg-12A	黑云母二长花岗岩	0.060	7.8	7.9	47.9	48.1	130
Erhg-17	黑云母二长花岗岩	0.057	7.7	7.9	47.4	46.0	135
Erhg-18	黑云母二长花岗岩	0.021	3.1	7.5	49.4	26.2	148
B915-1A	黑云母花岗岩	0.031	4.7	6.3	46.5	39.4	152
B915-1B	黑云母花岗岩	0.071	10.1	12.2	91.6	80.4	142
B915-1C	二长花岗岩	0.019	5.4	7.7	59.4	17.8	284
B915-1D	二长花岗岩	0.037	10.3	4.4	39.9	20.7	278
B916-1	黑云母花岗岩	0.035	6.2	8.8	58.1	43.9	177
B919-2	黑云母花岗岩	0.084	19.6	18.1	46	42.2	233
B919-7	黑云母二长花岗岩	0.069	11.0	21.5	46.2	67.7	159
B919-9	黑云母二长花岗岩	0.061	11.2	6.3	38.4	74.1	184
B919-10	黑云母二长花岗岩	0.039	7.8	8.5	45.3	59.3	200
B920-X	细粒白岗岩	0.019	6.7	3.6	32.7	9.9	353
B920-Y	黑云母二长花岗岩	0.058	10.0	7.1	34.8	80.8	172
B920-1	黑云母花岗岩	0.052	9.2	9.9	29.9	55.1	177
B920-3A	黑云母花岗岩	0.039	5.7	5.8	41.4	50.7	146
B920-3B	黑云母花岗岩	0.035	5.2	6.4	36.0	57.7	149
B920-3C	含包体黑云母花岗岩	0.039	4.7	6.3	32.0	52.2	121
B920-3D	含包体黑云母花岗岩	0.041	5.8	7.4	35.1	64.2	141
B920-4A	黑云母花岗岩	0.061	7.7	11.0	26.0	73.8	126
Erhg-1A		0.067	5.3	11.9	31.8	84.2	79
Erhg-2A		0.103	8.5	23.7	23	118	83
Erhg-3A		0.079	7.0	24.9	22.4	94.3	89
Erhg-12		0.082	7.0	24.9	23.7	94.0	85
Erhg-4A		0.146	13.1	24.3	22.5	147	90
Erhg-5A		0.084	8.2	13.2	46.8	70.9	98
Erhg-6A		0.048	3.1	9.4	44.7	66.2	65
Erhg-7		0.089	9.0	9.0	20.3	94.0	101
Erhg-8	包体	0.083	8.0	8.9	28.5	80.4	96
Erhg-13		0.074	6.8	8.2	23.8	66.8	92
Erhg-9		0.103	9.4	15.2	20.1	112	91
Erhg-10		0.178	13.5	14.4	21.7	143	76
Erhg-11		0.178	18.4	14.7	26.4	162	103
B920-2X		0.091	10.8	7.8	17.5	104	119
B920-2		0.143	15.9	12.6	25.4	144	111
B920-3C(baoti)		0.089	11.5	15.9	20.3	128	129
B920-3D(baoti)		0.074	8.8	17.7	21.7	103	119

表2 薄竹山花岗岩及包体中黑云母的成矿元素($\times 10^{-6}$)Table 2 Ore-forming element contents ($\times 10^{-6}$) of biotite in the Bozhushan granite and enclave

样品号	岩性	矿物	In	Sn	Cu	Pb	Zn
B916-1-02			0.34	33.3	0.07	2.77	246
B916-1-03			0.33	38.2	1.72	2.74	268
B916-1-04			0.33	35.2	2.37	3.17	251
B916-1-05			0.37	34.8	1.4	2.63	273
B916-1-06			0.32	37.5	0.99	2.98	285
B916-1-09			0.32	40.4	2.02	2.66	287
B916-1-10			0.34	35	5.21	2.82	312
B916-1-11			0.27	35.8	3.93	2.54	293
B916-1-12			0.29	35.2	1.66	2.83	304
B916-1-13			0.36	37.9	1.29	2.74	296
B916-1-14			0.33	35.6	14.2	5.71	295
B916-1-19			0.33	34.1	1.9	2.94	313
B915-1A-01			0.3	28.7	0.91	2.88	312
B915-1A-02			0.27	28.8	0.81	2.84	296
B915-1A-03			0.29	30.6	1.62	2.84	308
B915-1A-04	花岗岩	黑云母	0.27	30.3	1.65	2.69	298
B915-1A-05			0.31	28.9	1.91	2.9	292
B915-1A-06			0.29	26.9	0.88	3.01	274
B915-1A-07			0.34	30.6	6.52	5.38	286
B915-1A-08			0.31	25.5	3.89	2.76	284
B915-1A-09			0.28	26.9	3.64	3.23	299
B915-1A-10			0.3	29.5	1	3.08	300
B915-1A-11			0.26	28.5	0.74	2.85	292
B915-1A-12			0.27	28.9	1.4	3.07	302
B915-1A-13			0.33	28.7	4.52	2.54	286
B915-1A-14			0.41	29.5	4.06	2.76	284
B915-1A-15			0.32	30	0.95	2.84	298
B915-1A-16			0.29	27.6	2.17	3.69	286
B915-1A-17			0.28	29	2.78	2.8	272
B915-1A-19			0.24	28.6	4.11	2.89	282
B915-1A-20			0.3	29.3	1.82	2.99	287
erhg17-01			0.4	48.2	0.5	3.81	364
erhg17-02			0.4	49.1	0.5	3.7	367
erhg17-03			0.41	51	0.19	3.49	379
erhg17-04			0.49	70.3	0.78	3.87	342
erhg17-05			0.41	53.7	1.18	3.31	364
erhg17-06			0.38	48.4	0.4	3.57	365
erhg17-07			0.4	52.9	0.82	3.74	357
erhg17-08			0.35	50.5	0.84	3.58	363
erhg17-09			0.39	50.5	1.06	4.6	355
erhg17-10			0.36	50.2	0.86	3.25	355
erhg17-11	包体	黑云母	0.26	54.5	0.82	3.4711	366
erhg17-12			0.43	51.1	0.77	3.63	352
erhg17-13			0.33	49.3	0.78	3.29	328
erhg17-14			0.35	45.8	0.84	2.66	306
erhg17-15			0.34	52.3	0.99	3.26	337
erhg17-16			0.4	48	0.51	3.37	307
erhg17-17			0.36	48.7	0.72	3.67	340
erhg17-18			0.44	50.1	0.11	3.65	366
erhg17-19			0.43	48.9	0.58	3.32	362
erhg17-20			0.39	46.6	0.41	3.2	332

表3 都龙矿区南温河花岗岩中的成矿元素含量($\times 10^{-6}$)Table 3 Ore-forming element contents ($\times 10^{-6}$) of the Nanwemhe granite in the Dulong deposit

样品号	岩性/矿物	In	Sn	Cu	Pb	Zn
P-1		0.23	60.7	41.6	98	125
P3-1		0.14	14.2	21.8	138	250
P3-2		0.18	33.8	21.4	27.4	149
P-4		0.11	11.5	18.6	38.6	46
STP-1		0.13	23.9	9.9	9.8	13
DL1269		0.07	4.1	30.4	66.8	47
DL-1275		0.07	4.9	48.9	18.5	50
DL-1296		0.22	13.2	82.7	16.7	36
DL-1296	眼球状花岗岩、片麻状花岗岩	0.24	13.9	123	11.4	31
DL-1297		0.16	15.5	12.8	41.6	44
DL-1301		0.15	13.9	51.5	42.3	79
DL-1302		0.16	13.5	12	45	44
DL-1200		0.08	6.7	106	51	45
DL-1201		0.10	7.7	262	58.9	45
DL-1202		0.10	11.1	30	16.2	22
DL-1203		1.00	171	25.8	31.7	171
DL-1204		0.32	44.3	12.2	8.7	31
DL-1205		0.68	144	12.1	20.1	62
HLT8-01		2.61	373	0.29	7	42
HLT8-02		2.84	401	0.30	5.4	68
HLT8-03		3.97	746	0.13	3.5	62
HLT8-04		4.13	694	0.15	6.9	76
HLT8-06		4.20	725	-	4.7	52
HLT8-07		2.27	322	-	4.2	66
HLT8-08		4.41	818	-	4.1	62
HLT8-09		1.28	112	0.25	5.2	79
HLT8-10		2.64	455	0.09	6.6	94
HLT8-11		1.06	152	-	4.2	73
HLT8-12		1.93	322	0.40	4.2	79
HLT8-13		0.80	96	0.32	6.4	39
HLT8-14		2.33	338	0.10	6.6	52
HLT8-15	片麻状花岗岩中白云母	2.77	401	0.21	6.7	100
HLT8-16		2.08	243	-	6.8	93
HLT8-17		2.15	290	0.07	5.9	82
HLT8-18		2.93	554	0.40	1.8	70
HLT8-19		4.15	743	0.30	6.6	109
HLT8-20		1.30	130	-	6.6	49
HLT8-23		6.25	1134	0.34	5.3	80
HLT8-24		5.36	952	0.02	4.3	86
HLT8-25		1.85	202	-	8.1	37
HLT8-26		6.04	1124	-	6.8	86
HLT8-27	1.15	113	0.13	7.2	34	
HLT8-28	7.02	1309	0.15	6.8	83	
HLT8-29	0.98	90	0.16	6.1	36	
HLT8-30	4.46	810	0.34	4.4	50	

中 Sn 的含量分别为 $25.5 \times 10^{-6} \sim 40.4 \times 10^{-6}$ (平均 31.6×10^{-6}) 和 $45.8 \times 10^{-6} \sim 70.3 \times 10^{-6}$ (平均 51.0×10^{-6}), Cu 的含量分别为 $0.07 \times 10^{-6} \sim 14.20 \times 10^{-6}$ (平均 2.65×10^{-6}) 和 $0.11 \times 10^{-6} \sim 1.18 \times 10^{-6}$ (平均 0.68×10^{-6}), Pb 含量分别

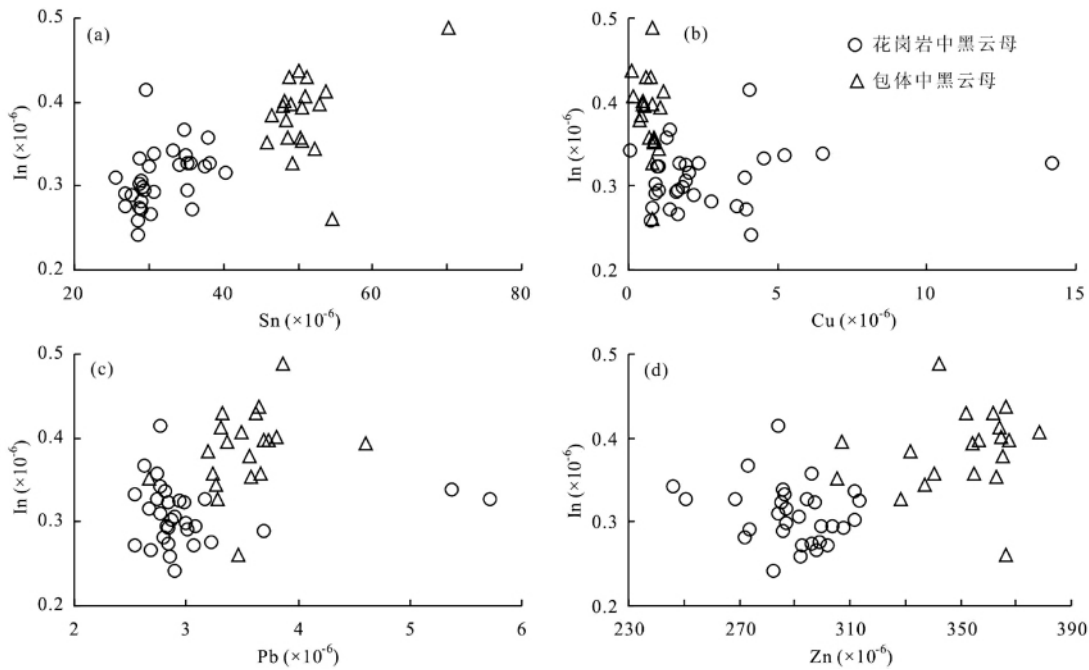


图3 薄竹山花岗岩和包体黑云母中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig.3 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of biotite in the Bozhushan granite and enclave

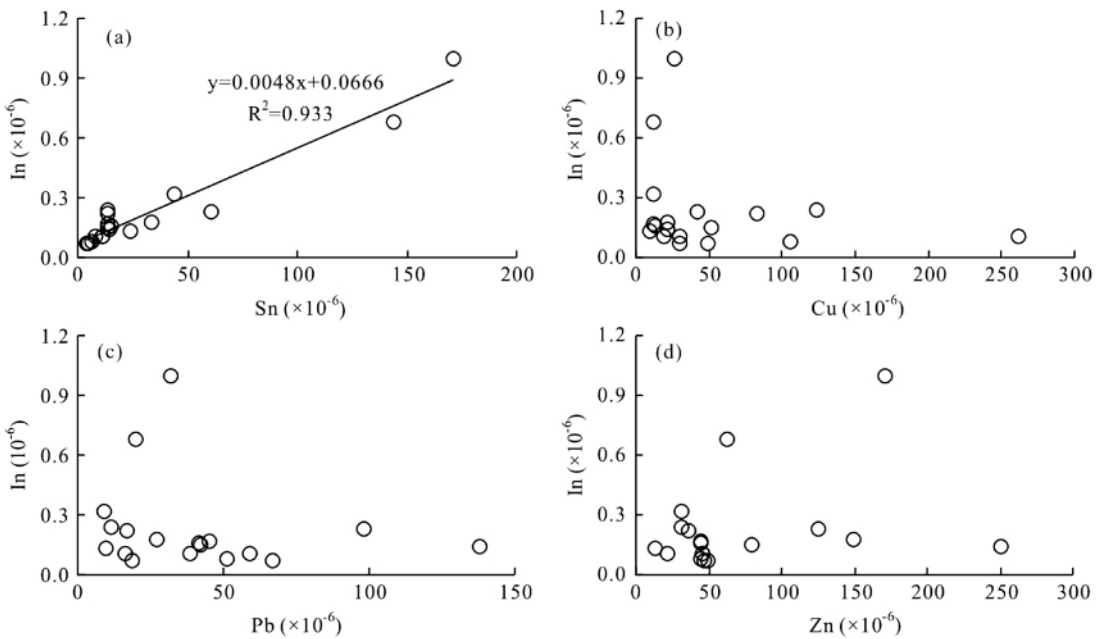


图4 都龙矿区南温河花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig.4 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of the Nanwemhe granite in the Dulong deposit

为 $2.54 \times 10^{-6} \sim 5.71 \times 10^{-6}$ (平均 3.05×10^{-6}) 和 $2.66 \times 10^{-6} \sim 4.60 \times 10^{-6}$ (平均 3.52×10^{-6}), Zn 含量分别为 $246 \times 10^{-6} \sim 313 \times 10^{-6}$ (平均 289×10^{-6}) 和 $307 \times 10^{-6} \sim 379 \times 10^{-6}$ (平均 350×10^{-6}) (表2)。

与全岩对比,黑云母中 Cu 和 Pb 的含量明显低于主岩和包体,说明黑云母不是这两个元素的载体矿物。黑云母中的

In 含量比全岩高出一个数量级,Sn、Zn 含量比全岩高出 3~5 倍,并且包体中的黑云母比寄主花岗岩中的黑云母具有更高的 In、Sn、Zn 含量。

图3为寄主花岗岩和包体黑云母中 In 与 Sn 等成矿元素关系投影,也显示出了黑云母中 In、Sn、Zn 含量高于全岩的变化关系,同时可以看出 In 与 Sn、In 与 Zn 也具有与全岩类

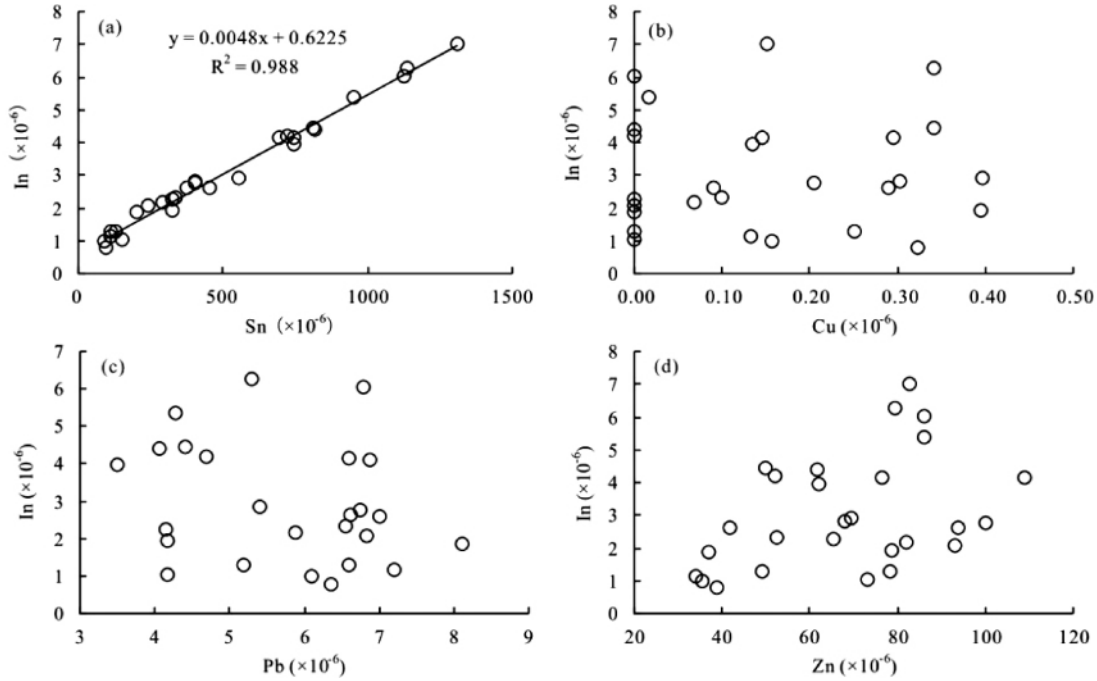


图5 南温河花岗岩白云母中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig.5 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of muscovite in the Nanwenhe granite

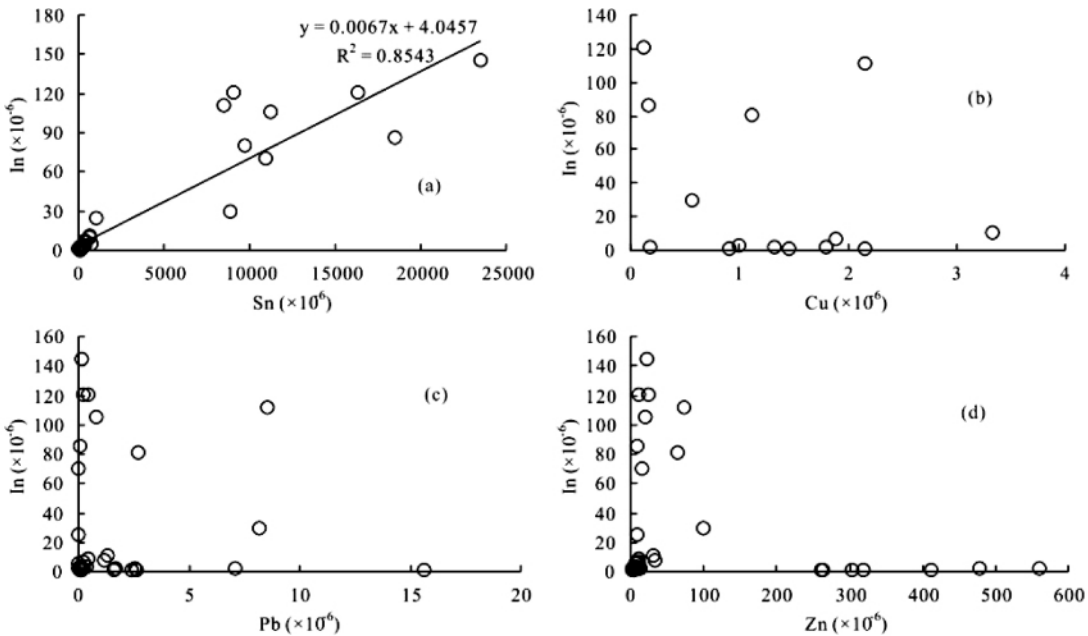


图6 都龙矿区矽卡岩矿物石榴石中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig.6 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of garnet in skarn from the Dulong deposit

似的正相关性,只是相关性不像全岩那么明显。

3.2 都龙矿区南温河加里东期花岗岩和矽卡岩矿物中的成矿元素

3.2.1 南温河花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

南温河花岗岩富含 In、Sn 等成矿元素,18 个全岩样品 In

的含量为 $0.07 \times 10^{-6} \sim 1.00 \times 10^{-6}$, 平均 0.23×10^{-6} , 高于克拉克值约 3 倍。Sn 含量为 $4.1 \times 10^{-6} \sim 171 \times 10^{-6}$, 平均 33.8×10^{-6} ; Cu 为 $9.9 \times 10^{-6} \sim 262 \times 10^{-6}$, 平均 51.3×10^{-6} ; Pb 为 $8.7 \times 10^{-6} \sim 138.0 \times 10^{-6}$, 平均 41.2×10^{-6} ; Zn 为 $13 \times 10^{-6} \sim 250 \times 10^{-6}$, 平均 71.7×10^{-6} (表 3)。

与全岩对比,多硅白云母中 Cu 和 Pb 的含量远低于全岩,

表4 都龙矿区矽卡岩矿物石榴石和辉石中的成矿元素含量(×10⁻⁶)

Table 4 Ore-forming elements of garnet and diopside in the Dulong deposit (×10⁻⁶)

样品号	点号	矿物	In	Sn	Cu	Pb	Zn	样品号	点号	矿物	In	Sn	Cu	Pb	Zn
ZK43033-10	A1		5.10	794		0.03	6.82	ZK43033-75	C1		0.54	7.85		0.86	338
	A2		0.79	88		0.15	4.34		C3		0.79	10.68		1.52	329
	A3		1.47	156		0.05	3.74		C4		1.02	23.06		0.85	270
	A4		2.09	178		0.09	5.18		C5		1.56	18.63		0.36	340
	A5		3.44	359		0.34	7.45		C6		1.02	21.19		0.8	421
	A6		3.76	274		0.06	7.43		D1		1.22	9.5	1.19	1.78	836
B11		1.92	89		0.19	3.52	ZK43033-22	D2		1.15	11.22	4.30	2.82	921	
B12		2.06	145		0.16	9.75	D8		1.27	21.24		6.00	602		
B21		2.70	213	1.00	0.05	11.2	ZK43033-46	E8		0.33	1.36	1.26	4.67	767	
B22		2.39	168		0.03	9.32	G1		0.26	33.62		0.63	807		
B23		2.36	114	0.18	0.04	7.02	ZK101033-23	G2		0.21	33.44		0.46	771	
B24		2.65	158		0.07	12.3	G3		0.18	29.65	0.68	0.23	892		
B25		2.07	132		1.65	4.69	G6		0.15	26.17		0.43	813		
B31		1.89	69	1.80	0.11	5.11	G8		0.24	36.59	0.41	0.70	724		
B32		1.93	63		0.16	2.54	G10		0.15	35.58	1.31	0.56	950		
B33		0.91	40	0.91	0.16	2.86	H1		2.06	4.40	0.21	0.28	747		
B34		1.64	42		0.04	4.09	H3		8.12	20.19	3.97	0.79	1326		
F1	石榴子石	111	8506	2.16	8.56	73.5	ZK71033-K54	H4	辉石	2.18	5.49		0.26	790	
F2		120	9049		0.42	23.8	H5	3.88		9.07		0.10	913		
F4		70.7	10943			14.4	H6	4.04		4.64		0.19	1038		
F8		145	23462		0.15	22.1	H7	1.33		12.8		1.12	471		
F9		121	16284	0.12	0.19	11.9	I1	16.3		92.2		1.07	508		
F11		85.9	18449	0.16	0.10	7.86	ZK43033-16	I3		8.83	44.28	3.08	1.00	485	
F12		105	11254		0.77	20.8	I5	7.14		31.61	3.72	0.47	444		
F13		80.6	9671	1.11	2.69	64.2	I6	11.82		58.4	0.37	1.24	387		
ZK79021-25	M2		30.1	8880	0.57	8.16	100	J1		4.68	13.82	0.69	0.15	524	
D3		24.68	998			8.81	ZK43033-85	J2		4.24	19.3	0.62	0.18	552	
D4		6.15	398		0.21	11.0	J3		0.75	31.43		0.88	130		
ZK43033-22	D5		9.26	623		0.43	10.4	J4		5.55	35.45	0.10	0.04	564	
D6		6.29	384	1.89	0.24	9.51	K5		0.58	18.38	17.9	3.36	669		
D7		10.58	621	3.33	1.31	30.2	ZK43033-20	K6		0.39	12.86	1.04	3.15	718	
E11		0.8	94	1.46	2.60	320	K8		0.21	9.78		2.06	689		
E12		1.22	143		15.7	302	L2		0.69	3.88	0.98	0.52	688		
E13		2.04	169	1.32	2.52	559	L3		0.27	2.52	0.77	0.16	457		
E14		1.3	117		1.61	262.38	ZK71033-K17	L4		0.33	1.73	2.69	1.43	676	
E15		0.57	70	2.16	2.39	412.03	L5		0.36	2.14	1.52	1.59	424		
E6		0.79	53		2.43	261.71	L7		0.19	5.05		0.43	388		
E7		2.1	155		7.05	478.94									
E9		7.74	370		1.20	32.26									

其平均值分别为 Cu = 0.15 × 10⁻⁶ 和 Pb = 5.6 × 10⁻⁶, Zn 含量与全岩接近, In 和 Sn 远高于全岩, 前者含量为 0.8 × 10⁻⁶ ~ 7.02 × 10⁻⁶, 平均 3.07 × 10⁻⁶, 后者为 90 × 10⁻⁶ ~ 1309 × 10⁻⁶, 平均 506 × 10⁻⁶ (表3)。

图4和图5分别为南温河花岗岩全岩和白云母中 In 与其它成矿元素的关系投影。显然, 最显著的特点是 In 与 Sn 具有非常好的正相关性, 全岩 In 与 Sn 的相关系数 R2 为 0.933, 白云母 In 与 Sn 的 R2 为 0.988。无论是全岩还是白云母, In 与 Cu、Pb、Zn 都不具有相关性。

3.2.2 都龙矿床早期矽卡岩矿物石榴石和透辉石中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

都龙矿床在早期矽卡岩阶段形成的矿物以无水矽卡岩矿物为主, 其中最主要的是石榴石和透辉石, 后期被绿泥石-硫化物为主的热液交代呈残留状。

石榴石 39 个点均含有 In、Sn、Zn, In 的含量为 0.57 × 10⁻⁶ ~ 144.89 × 10⁻⁶, 平均 24.58 × 10⁻⁶; Sn 为 40 × 10⁻⁶ ~ 23462 × 10⁻⁶, 平均 3173 × 10⁻⁶; Zn 为 2.54 × 10⁻⁶ ~ 559.83 × 10⁻⁶, 平均 80.65 × 10⁻⁶; 有两个点未检测出 Pb, 其余 38 个点 Pb 含量为 0.03 × 10⁻⁶ ~ 15.65 × 10⁻⁶, 平均 1.17 × 10⁻⁶; Cu

表5 大明山地区岩浆中成矿元素含量($\times 10^{-6}$)Table 5 Ore-forming element contents ($\times 10^{-6}$) of magma rocks in Damingshan area

样品号	岩性	In	Sn	Cu	Pb	Zn
XXX-99	白云母花岗岩	0.102	15.0	5.2	28.7	52.3
GLH-2	黑云母花岗岩	0.036	2.6	41.0	55.2	54.2
GLH-3	黑云母花岗岩	0.042	2.1	9.9	26.3	80.0
DB-1	花岗岩	0.091	14.0	16.7	11.7	30.9
DB-2	花岗岩	0.128	19.2	105	22.7	21.5
DB-3	花岗岩	0.087	15.5	23.0	21.4	42.9
DB-4	花岗岩	0.059	13.3	6.3	30.4	48.9
DB-5	花岗岩	0.065	12.5	6.7	20.9	42.2
GT-1	细粒花岗岩	0.035	5.8	42.9	45.7	63.9
KLG-1	黑云母花岗岩	0.031	4.2	16.2	29.7	59.4
KLG-2	黑云母花岗岩	0.028	4.3	8.6	28.2	52.1
KLG-3	花岗岩	0.051	13.0	4.7	40.1	27.5
KLG-4	黑云母花岗岩	0.030	5.6	7.4	28.9	48.7
KLG-5	黑云母花岗岩	0.015	4.5	3.1	40.8	42.5
KLG-2a	黑云母花岗岩	0.032	4.6	7.1	35.6	54.1
KLG-3a	黑云母花岗岩	0.027	4.7	5.5	42.9	98.1
KLG-4a	黑云母花岗岩	0.054	4.7	12.3	32.1	78.8
KLG-5a	黑云母花岗岩	0.052	4.1	12.7	34.4	79.5
FH-5	石英斑岩	0.022	2.2	6.2	10.4	94.7
FH-6	石英斑岩	0.017	2.4	7.6	7.1	39.9
XTS-1	石英斑岩	0.057	4.7	5.9	27.4	73.2
SJ-1	石英斑岩	0.021	3.9	13.2	58.1	122
SJ-2	石英斑岩	0.026	2.0	6.4	64.0	73.3
SJ-1	石英斑岩	0.021	3.9	13.2	58.1	122
SJ-2	石英斑岩	0.026	2.0	6.4	64.0	73.3
GDG-03	花岗闪长岩	0.059	0.9	10.9	19.2	98.2
GDG-02	花岗闪长岩	0.062	0.5	16.9	17.0	87.6
GDG-01	花岗闪长岩	0.068	0.6	13.0	28.0	120
DM-H-1	花岗闪长岩	0.051	2.5	20.3	21.1	97.5

在大部分测点中未检测到(表4)。透辉石中 In 和 Sn 的含量远低于石榴石, In 最高为 16.32×10^{-6} , 平均 2.54×10^{-6} , 与克拉克值相比富集了 36 倍。Sn 为 $1.36 \times 10^{-6} \sim 92.18 \times 10^{-6}$, 平均 20.52×10^{-6} ; Zn 含量远高于石榴石, Cu 和 Pb 含量与石榴石接近(表4)。

图6和图7分别为石榴石和透辉石中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系投影, 与南温河花岗岩相同, In 与 Cu、Pb、Zn 的投点非常分散, 与 Sn 具有很好的正相关性, 石榴石中 In 与 Sn 的相关系数 R^2 为 0.8543, 透辉石中 In 与 Sn 的 R^2 为 0.6953。

3.3 广西大明山地区花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

大明山地区分析了昆仑关燕山期花岗岩和外围的加里

表6 柿竹园花岗岩和花岗斑岩中成矿元素含量($\times 10^{-6}$)Table 6 Ore-forming element contents ($\times 10^{-6}$) of granite and granite porphyry in the Shizhuyuan deposit

样品号	岩性	In	Sn	Cu	Pb	Zn	Sn/In
WLY-38	花岗岩	0.108	13.78	1.33	48.95	22.07	128
WLY-40	花岗岩	0.133	14.98	5	40.16	26.4	113
WLY-41	花岗岩	0.094	9.57	2.06	36.56	22.87	102
WLY-42	花岗岩	0.053	6.01	2.34	39.66	22.45	113
WLY-43	花岗岩	0.122	13.97	3.59	40.84	23.86	115
WLY-48	花岗岩	0.121	11.45	3.57	41.32	41.67	95
WLY-49	花岗岩	0.109	12.2	3.93	42.16	26.53	112
WLY-58	花岗岩	0.108	11.04	6.05	36.39	38.77	102
WLY-62	花岗岩	0.165	20.94	23.15	31.65	30.29	127
WLY-63	花岗岩	0.085	8.38	2.49	39.28	37.26	99
WLY-63	花岗岩	0.082	8.64	2.78	38.67	39.49	105
WLY-64	花岗岩	0.193	22.01	2.1	21.21	47.17	114
WLY-65	花岗岩	0.233	18.56	5.67	56.58	18.8	80
WLY-66	花岗岩	0.063	3.46	6.44	16.18	9.46	55
WLY-67	花岗岩	0.024	2.71	2.01	43	15.01	113
WLY-68	花岗岩	0.144	17.05	3.57	45.22	24.03	118
WLY-69	花岗岩	0.096	8.47	5.55	38.08	37.73	88
WLY-71	花岗岩	0.177	10.7	13.95	147.81	45.96	60
WLY-72	花岗岩	0.081	6.93	4.1	38.49	32.44	86
WLY-54	黑云母花岗岩	0.241	21.9	32.28	65.62	35.81	91
WLY-56	黑云母花岗岩	0.15	13.06	18.11	47.38	26.88	87
WLY-51	黑云母花岗岩	0.198	15.67	23.3	45.74	33.57	79
WLY-36		0.049	3.36	4.44	41.31	41.98	69
WLY-37		0.064	3.72	5.05	44.41	75.69	58
WLY-39		0.042	2.76	5.27	34.45	37.33	66
WLY-44		0.032	2.26	4.32	35.62	46.93	71
WLY-50		0.05	3.79	4.4	37.41	45.41	76
WLY-52		0.048	5.16	5.49	26.23	31.4	108
WLY-53	花岗斑岩	0.058	5.21	4.72	35.13	50.16	90
WLY-55		0.041	3.72	6.65	33.03	44.08	91
WLY-57		0.052	3.48	7.97	32.71	50.45	67
WLY-59		0.049	3.8	7.6	36.47	53.84	78
WLY-60		0.051	4.07	6.13	36.09	56.01	80
WLY-61		0.063	8.15	3.69	30.66	82.03	129

东期石英斑岩/花岗闪长岩。花岗岩含 In 为 $0.015 \times 10^{-6} \sim 0.128 \times 10^{-6}$, 平均 0.054×10^{-6} , 略低于 In 地壳平均值; Sn 为 $2.1 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$, 平均 8.32×10^{-6} ; Cu 为 $3.1 \times 10^{-6} \sim 104.6 \times 10^{-6}$, 平均 18.6×10^{-6} ; Pb 为 $11.7 \times 10^{-6} \sim 55.2 \times 10^{-6}$, 平均 32×10^{-6} ; Zn 为 $21.5 \times 10^{-6} \sim 98.1 \times 10^{-6}$, 平均 54.3×10^{-6} 。石英斑岩、花岗闪长岩的 In、Sn、Cu、Pb、Zn 含量与花岗岩相比互有变化, 但变化不大(表5)。

在图8中, 花岗岩中的 In 与 Sn 呈正相关, R^2 为 0.7658, 石英斑岩和花岗闪长岩中 In 与 Sn 不具有相关性。无论哪种岩石, In 与 Cu、Pb、Zn 都没有相关性。

3.4 柿竹园矿区千里山花岗岩和花岗斑岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

22 个花岗岩样品 In 含量变化于 $0.024 \times 10^{-6} \sim 0.241 \times$

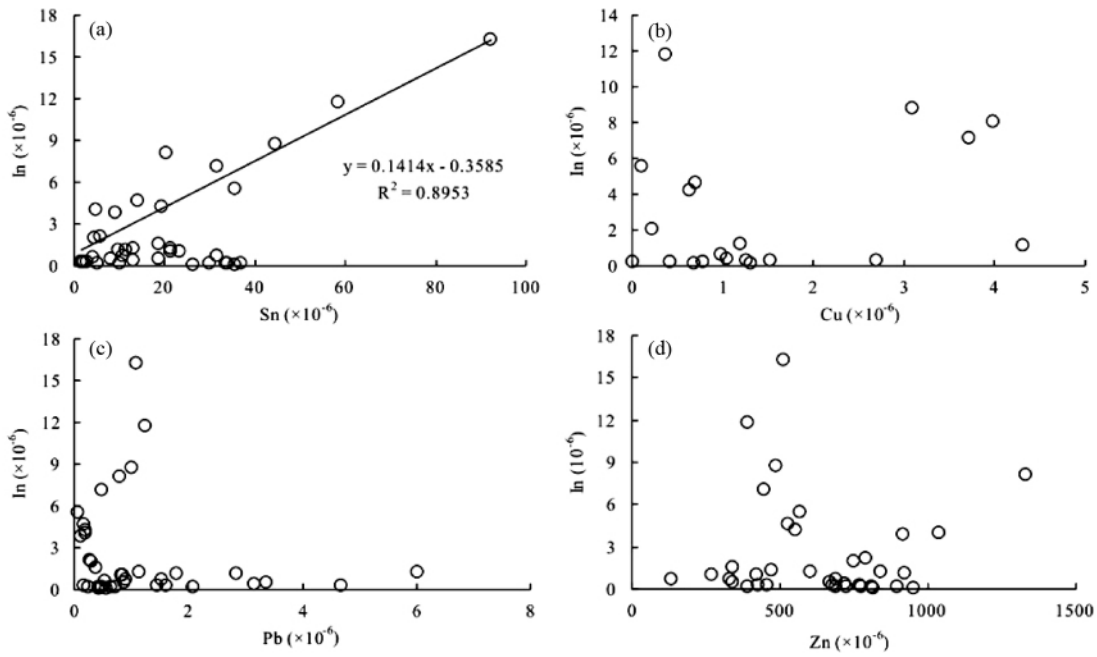


图7 都龙矿区矽卡岩矿物透辉石中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig.7 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of diopside in skarn from the Dulong deposit

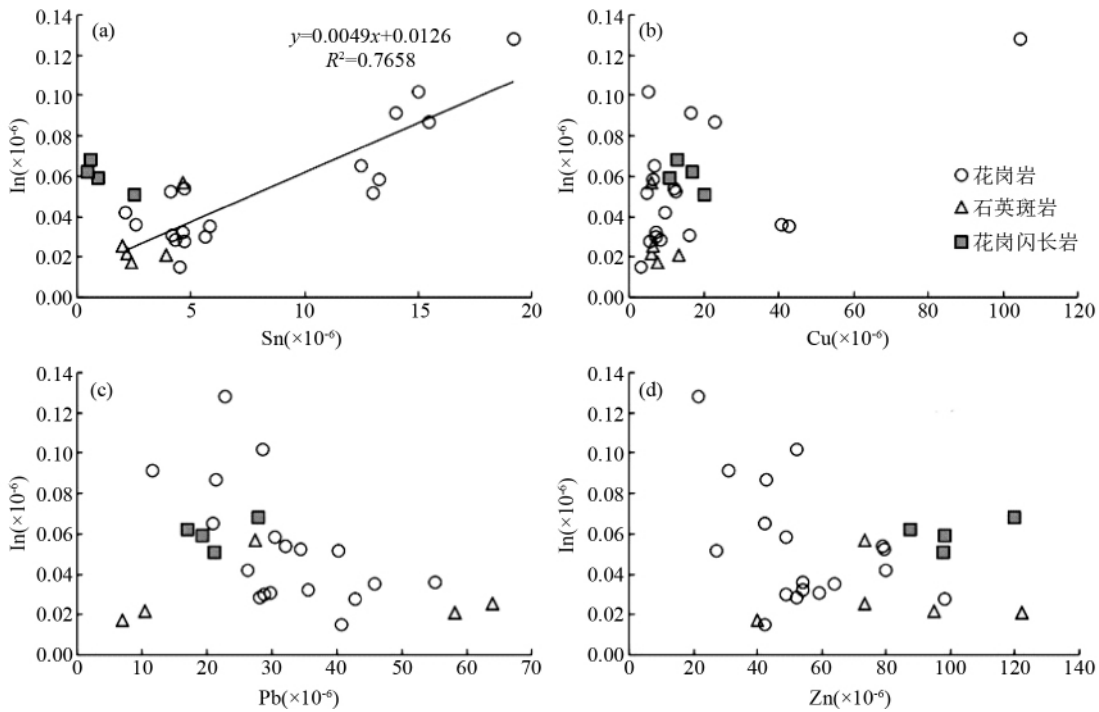


图8 大明山地区岩浆岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig.8 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of magmatic rocks in the Damingshan area

10^{-6} 之间,平均 0.126×10^{-6} ; Sn 为 $2.71 \times 10^{-6} \sim 22.01 \times 10^{-6}$,平均 12.34×10^{-6} ; Cu 为 $1.33 \times 10^{-6} \sim 32.28 \times 10^{-6}$,平均 7.88×10^{-6} ; Pb 为 $16.18 \times 10^{-6} \sim 147.81 \times 10^{-6}$,平均 45.50×10^{-6} ; Zn 为 $9.46 \times 10^{-6} \sim 47.17 \times 10^{-6}$,平均 $29.93 \times$

10^{-6} (表6)。就平均值来说,花岗斑岩中 In、Sn、Cu、Pb 均低于花岗岩,Zn 高于花岗岩。如图9所示,花岗岩和花岗斑岩中 In 与 Sn 具有正相关性,相关系数分别为 0.7524 和 0.9612,In 与其它元素不具有相关性特点。

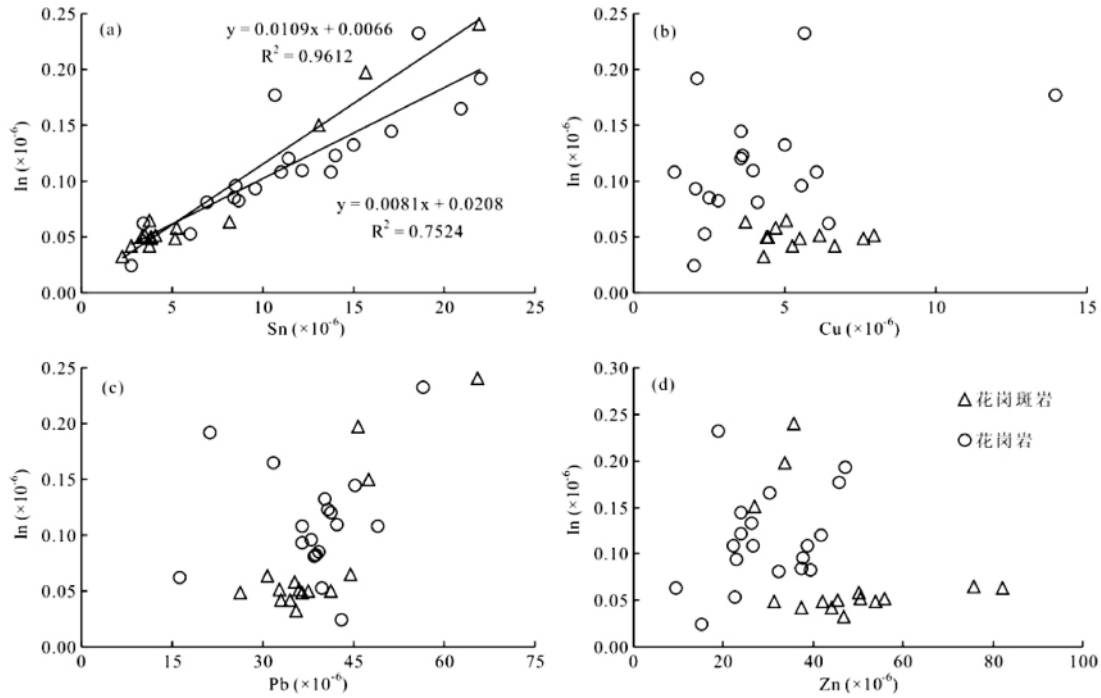


图9 柿竹园矿区千里山花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig. 9 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of the Qianlishan granite in the Shizhuyuan deposit

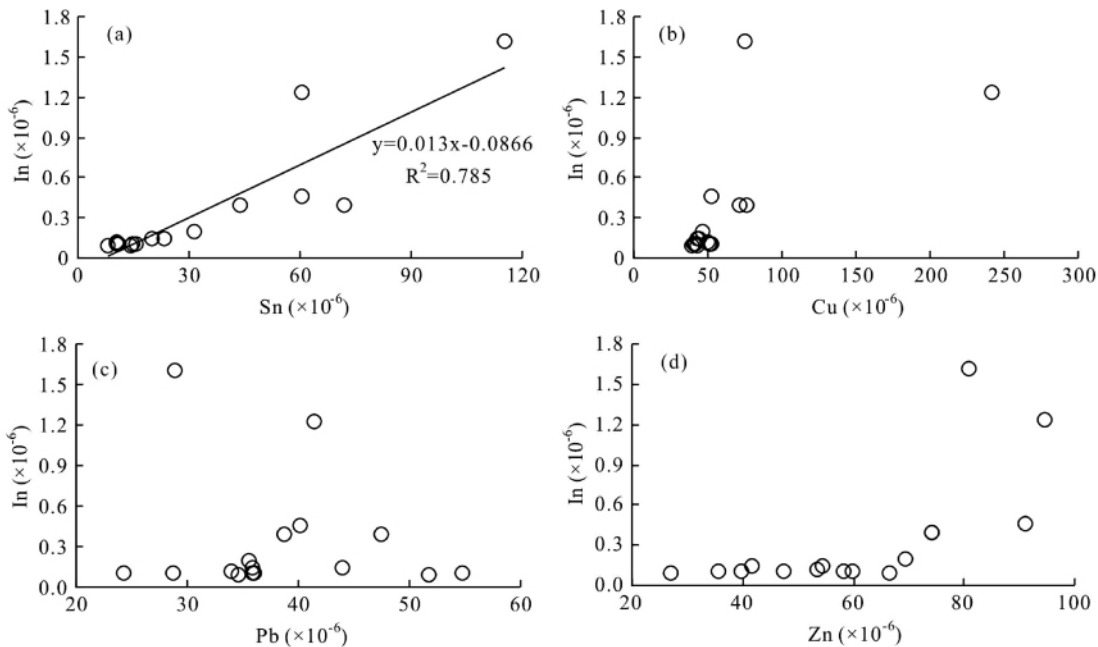


图10 芙蓉矿区骑田岭花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

Fig. 10 Relationships between In and Sn, Cu, Pb, Zn of the Qitianling granite in the Furong Deposit

3.5 骑田岭花岗岩中 In 与 Sn、Cu、Pb、Zn 的关系

表7列出了骑田岭花岗岩中 In、Sn、Cu、Pb、Zn 的分析结果,除了个别特高含量的样品外,与前述其它地区的花岗岩相比,骑田岭花岗岩中富含成矿元素,In 含量为 0.09×10^{-6}

$\sim 1.61 \times 10^{-6}$, 平均 0.36×10^{-6} ; Sn 平均达 24.6×10^{-6} ; Cu 平均 50.1×10^{-6} , 而前述其它地区花岗岩含 Cu 大都低 10×10^{-6} , Pb 平均 39.1×10^{-6} , Zn 平均 57×10^{-6} 。与千里山花岗岩类似,骑田岭花岗岩中的 In 与 Sn 具有很好的正相关关系,相关系数为 0.785, 而 In 与其它成矿元素没有这种相关

表7 骑田岭花岗岩中的成矿元素含量($\times 10^{-6}$) (据李兆丽, 2006)Table 7 Ore-forming elements ($\times 10^{-6}$) of the Qitianling granite in the Furong deposit (after Li, 2006)

样品号	岩性	In	Sn	Cu	Pb	Zn	Sn/In
FR-0		0.39	72.1	75.7	47.5	74.2	185
FR-1		0.15	23.2	44.2	35.9	41.8	155
FR-3		0.09	8	43.1	34.7	66.5	89
FR-19-1-1		1.61	115.4	75.6	29	80.9	72
FR-19-41		1.23	60.2	241.7	41.4	94.6	49
FR-19-42-1		0.46	60.3	52.7	40.1	90.9	131
FR-19-31		0.39	43.6	71.6	38.7	74.2	112
FR-19-12		0.12	10.3	50.2	33.9	53.4	86
FR-19-13	花岗岩	0.11	11	41.7	35.9	59.9	100
ZK806-2		0.11	14.7	51.6	28.7	39.6	134
ZK806-4		0.1	10.9	53	24.4	47.3	109
ZK804-3		0.2	31.6	46.7	35.6	69.3	158
FR-43-4		0.15	20	43.1	43.9	54.4	133
SMK-54-1		0.1	15.6	40.7	54.8	58.4	156
YXW-3-3		0.1	10.7	50.8	36	35.7	107
GTL-55-1		0.09	14.3	39.8	51.7	26.9	159
ZK804-2		1.95	41.6	249.2	220.3	1335.6	21
GTL-55-7		0.69	12.4	71	52.3	420.6	18

性(图10)。

4 In 与 Sn 的关系对成矿指示意义

全球看,绝大多数铜矿化都出现在与岩浆有亲缘性的富锡矿床中,尽管已发现的含铜矿物种类很多,但铜矿化主要均赋存于硫化物中,如闪锌矿、黄铜矿、黝锡矿、锌黄锡矿、硫铜锡矿、硫铜锡矿、铁硫锡铜矿、黝铜矿、砷黝铜矿、蓝辉铜矿,其中以闪锌矿为主,占目前全球铜资源总量的95%(Lerouge *et al.*, 2017),我国大厂、都龙、白牛厂等矿床的In资源主要赋存于其中闪锌矿。以上事实可能暗示着In矿化与Sn的关系密切,但成矿过程中却与Sn分离选择进入闪锌矿等硫化物中。

4.1 In 与 Sn 在花岗质岩浆中的行为

In是亲铜(亲硫)元素,通常以 In^{3+} 分布在地幔和地壳中(Smith *et al.*, 1978);在地壳分异过程中若缺乏硫化物时,亦可以表现亲石元素特征(Jenner and O'Neill, 2012)。花岗质岩浆中云母类矿物是In的主要载体,但其仍属于不相容元素,随着岩浆演化,大部分In倾向保留在熔体中,其分馏演化可能与锡类似(Lehmann, 1990; Simons, 2017)。滇东南薄竹山花岗岩和其中的“包体”、广西昆仑关花岗岩、湖南柿竹园千里山花岗岩和芙蓉矿区的骑田岭花岗岩中In与Sn都有明显的线性关系,说明In与Sn在岩浆演化过程中有相似的地球化学行为。

薄竹山花岗岩和包体中的云母类矿物富含In、Sn、Zn,贫Cu和Pb,长石等矿物In、Sn、Zn含量较低甚至低于检出限,说明云母类矿物是花岗岩中In、Sn的主要载体矿物。包体中晚期形成的黑云母比寄主花岗岩中早期形成的黑云母具有更高的In和Sn含量;用In的总分配系数(矿物中In含量/花岗岩或包体In含量)来估算黑云母中In的富集程度,花岗岩(6.8)大于包体(3.8),晚期形成的黑云母中In含量高了、富集程度却变小了,这就意味着黑云母对In相容性在岩浆演化过程中逐渐变低,晚期黑云母中铜含量更高说明岩浆过程中岩浆熔体已经聚集了更多的In,也就是说花岗质岩浆演化过程也是In逐渐富集的过程,这一结论与Simons(2017)的研究结果是一致的。随着岩浆的演化,花岗质岩浆中黑云母对In的相容性逐渐变低,而熔体中比原始岩浆更加富集In,这可能是高演化岩浆容易形成富铜矿床的一个原因。

4.2 In 与 Sn 在成矿流体中的行为

成矿流体在岩浆晚期才从岩浆中分异出来,并在适当条件下金属大量富集形成矿床。有研究发现,富铜矿床的成矿流体富In($2.5 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-6}$)的同时也富集Sn($15 \times 10^{-6} \sim 39 \times 10^{-6}$),而且成矿流体中In与Sn具有很好的正相关关系,但In与Zn、Pb线性关系在不同矿床中总体线性关系较差,推断流体中In和Sn具有类似的地球化学行为,二者是共同迁移的(朱笑青等, 2006; Zhang *et al.*, 2007)。目前尚不清楚In、Sn共同迁移的机制,但二者是元素周期表中第三周期相邻的两个元素,离子具有类似的电子层结构,都可以形成复杂的络合物。岩浆热液系统中In主要以 $InCl_4^-$ 和 $InClOH^+$ 络合离子在流体中迁移(Seward *et al.*, 2000)、冶炼过程中可以以 $H[InCl_4]$ 配合物形式被有机溶剂萃取(俞小花等, 2006);锡在成矿流体中以 Sn^{2+} 的氯化物、氯的络合物、氟的络合物、羟基氯化物络合物、锡氢化物等形式搬运(Taylor, 1979; Eugster, 1985; Heinrich, 1990; Taylor and Wall, 1993; Müller *et al.*, 2001),如果In和Sn在成矿流体中能形成结构相同的多核或多齿配合物,就能解释二者为何能共同搬运了。

4.3 In 与 Sn 在成矿阶段的行为及分离

成矿流体与围岩作用生成的各种硅酸盐矿物也可以有较高的成矿元素,南温河片麻状花岗岩中的多硅白云母可能是矿化期蚀变产物,其中的In、Sn含量远远高于没蚀变的黑云母,全岩和多硅云母中的In与Sn仍保持正相关关系(图6)。都龙矿床中,早期接触交代型石榴石和透辉石也富含In、Sn、Zn而贫Cu和Pb,并且In与Sn仍保持正相关关系,相关系数分别为0.8543(石榴石)和0.8953(透辉石)。说明成矿流体与围岩发生交代反应时,In与Sn仍然表现出相近的地球化学性质,有一部分会进入多硅白云母、石榴石和透辉石中。

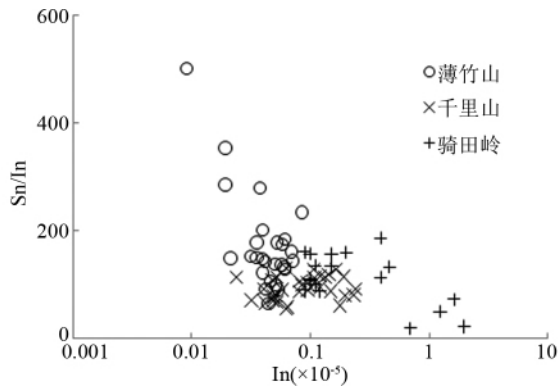


图 11 薄竹山岩体、千里山花岗岩和骑田岭花岗岩中 In 与 Sn/In 的关系

Fig. 11 Relationships between In and Sn/In of the Bozhushan, Qianlishan and Qitianling granites

热液阶段新生成的交代矿物(多硅白云母、石榴石、辉石),比花岗岩中的造岩矿物有更高的 In 含量,多硅白云母(平均 3.07×10^{-6})中 In 含量是黑云母(平均 0.309×10^{-6} 或 0.386×10^{-6})中的 10 倍左右,石榴石和透辉石中 In 的平均含量分别为 24.58×10^{-6} 和 2.54×10^{-6} ,单从矿物中 In 含量看,In 大量进入硅酸盐矿物中,但此时富 In 体系已经由岩浆熔体转变成流体,富铟矿床的流体中 In 含量可达 $2.5 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-6}$,都龙矿床成矿流体中 In 含量是 2.5×10^{-6} (Zhang *et al.*, 2007),比熔体高 1~2 个数量级,用分配系数(矿物中 In 含量/熔体或流体中 In 含量)估计富集程度,热液阶段的多硅白云母(≈ 1)、透辉石(< 1)低于熔体中的黑云母(3.8~6.8),石榴石富集系数(< 10)略高于熔体中的黑云母,因此,热液阶段产生的硅酸盐矿物不一定能有效的提取流体中的 In,多硅白云母、石榴石、辉石富 In 是流体中更加富集 In 导致的。

除了少量的独立矿物外,In 多以类质同象形式分布在其他矿物中,锡石中铟的置换机制为: $(\text{Fe}^{3+}, \text{In}^{3+}) + (\text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}) 2(\text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+})$ 和 $\text{In}^{3+} + (\text{Ti}, \text{Sn})^{4+} \text{Fe}^{2+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+}$ (Lerouge *et al.*, 2017); 闪锌矿中 In 的置换过程为 $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+} 2\text{Zn}^{2+}$ 或 $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+} \text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ (Cook *et al.*, 2009, 2012)。类质同象替代的关键是电价、离子半径和矿物结构,锡石中 Sn 是 6 次配位、离子半径是 0.83Å; 闪锌矿、黄铜矿、黝锡矿中金属离子都是 4 次配位,离子半径分别是 Zn^{2+} (0.74Å)、 Cu^{+} (0.74Å)、 Fe^{2+} (0.78Å); In^{3+} 的 6 次、4 次配位半径分别是 0.94Å 和 0.76Å。中-低温锡石-硫化物阶段,锡石与闪锌矿等硫化物同时生成,如果体系中缺少 Nb、Ta 等元素时,In 更容易进入闪锌矿等硫化物中,这可能就是多数矿床中 In 在硫化物中富集的原因。事实上,都龙矿床中闪锌矿中 In 平均含量大于 400×10^{-6} ,个别超过 2000×10^{-6} (叶霖等, 2017),远远高于硅酸盐矿物,而在矿床中并未发现高 Nb、Ta 矿物,推断成矿体系的元素组成和类质同象作用机制决定了矿床中 In 的赋存矿物,也间接导致 In 与 Sn 发生

分离。

4.4 In 的成矿与花岗岩

In 的富集除了有矿物专属性外,还有诸多的成矿专属性,并可能受岩浆矿物组成影响(张乾等,2003; 李晓峰等,2007,2010; Gion *et al.*, 2018; 徐净和李晓峰,2018)。几乎所有的铟矿床都富 Sn,但锡矿床却不一定富 In,云南白牛厂、湖南柿竹园和芙蓉等 3 个矿床都是锡多金属矿床,只有白牛厂富 In。对比与这三个矿床有关的三个花岗岩(薄竹山、千里山、骑田岭)全岩的 In 含量,薄竹山岩体低于千里山花岗岩和骑田岭岩体,而 Sn/In 比值则是薄竹山岩体高于千里山花岗岩和骑田岭花岗岩(图 11)。暗示着 In 成矿的花岗岩被抽取了更多的 In 或者本身就有更高的 Sn/In 比值,这需要更多的岩体数据对比。

5 结论

(1) 花岗岩中 In 与 Sn 具有同步变化关系,云母类矿物是花岗岩中 In 和 Sn 的主要载体矿物,岩浆演化过程 In 逐步富集。

(2) In 与 Sn 在成矿流体中具有很好的正相关关系,二者同步搬运。交代作用下,生成硅酸盐矿物时,In、Sn 可同步进入多硅白云母、石榴石、辉石中,但不足以形成 In 的大规模富集。

(3) 至中-低温锡石-硫化物阶段,锡石和硫化物大量形成,由于 Sn^{4+} 、 In^{3+} 离子化学性质差异,In 更多的进入闪锌矿等硫化物中,导致 In 与 Sn 发生分离,并形成富铟矿床。

References

- Cai Y. 2015. A study on magmatism and mineralization of the Damingshan areas in the central Guangxi Zhuang Autonomous Region, South China. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Chen XC, Hu RZ, Bi XW, Zhong H, Lan JB, Zhao CH and Zhu JJ. 2015. Zircon U-Pb ages and Hf-O isotopes, and whole-rock Sr-Nd isotopes of the Bozhushan granite, Yunnan Province, SW China: Constraints on petrogenesis and tectonic setting. *Journal of Asian Earth Sciences*, 99: 57-71
- Cheng YB, Mao JW, Chen XL and Li W. 2010. LA-ICP-MS zircon U-Pb dating of the Bozhushan granite in southeastern Yunnan Province and its significance. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 40(4): 869-878 (in Chinese with English abstract)
- Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791
- Cook NJ, Ciobanu CL, Brugger J, Etschmann B, Howard DL, de Jonge MD, Ryan C and Paterson D. 2012. Determination of the oxidation state of Cu in substituted Cu-In-Fe-bearing sphalerite via μ -XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 97(2-3): 476-479
- Eugster HP. 1985. Granites and hydrothermal ore deposits: A geochemical

- framework. *Mineralogical Magazine*, 49(350): 7–23
- Gion AM, Piccoli PM and Candela PA. 2018. Partitioning of indium between ferromagnesian minerals and a silicate melt. *Chemical Geology*, 500: 30–45
- Guo CL, Wang DH, Fu XF, Zhao ZG, Fu DM and Chen YC. 2006. Discovery of indium-rich ores in Chahe tin deposits, Huili, Sichuan, and its significances. *Geological Review*, 52(4): 550–555 (in Chinese with English abstract)
- Heinrich CA. 1990. The chemistry of hydrothermal tin (tungsten) ore deposition. *Economic Geology*, 85(3): 457–481
- Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579–588
- Hu RZ, Chen WT, Xu DR and Zhou MF. 2017. Reviews and new metallogenic models of mineral deposits in South China: An introduction. *Journal of Asian Earth Sciences*, 137: 1–8
- Jenner FE and O'Neill HSC. 2012. Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13(2): Q02005
- Kieft K and Damman AH. 1990. Indium-bearing chalcopyrite and sphalerite from the Gäsborn area, West Bergslagen, central Sweden. *Mineralogical Magazine*, 54(374): 109–112
- Lan JB, Liu YP, Ye L, Zhang Q, Wang DP and Su H. 2016. Geochemistry and age spectrum of Late Yanshanian granites from Laojunshan area, southeastern Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 36(4): 441–454 (in Chinese with English abstract)
- Lehmann B. 1990. *Metallogeny of Tin*. Lecture Notes in Earth Sciences, 32. Heidelberg: Springer
- 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. *European Journal of Mineralogy*, 29(4): 739–753
- Li KW, Zhang Q, Wang DP, Cai Y and Liu YP. 2013. LA-ICP-MS U–Pb zircon dating of the Bozhushan granite in Southeast Yunnan. *Chinese Journal of Geochemistry*, 32(2): 170–180
- Li XF, Watanabe Y and Mao JW. 2007. Research situation and economic value of indium deposits. *Minerals Deposits*, 26(4): 475–480 (in Chinese with English abstract)
- Li XF, Yang F, Chen ZY, Bu GJ and Wang YT. 2010. A tentative discussion on geochemistry and genesis of indium in Dachang tin ore district, Guangxi. *Mineral Deposits*, 29(5): 903–914 (in Chinese with English abstract)
- Li XH, Liu DY, Sun M, Li WX, Liang XR and Liu Y. 2004. Precise Sm–Nd and U–Pb isotopic dating of the supergiant Shizhuyuan polymetallic deposit and its host granite, SE China. *Geological Magazine*, 141(2): 225–231
- Li ZL. 2006. Geochemical relationship between A-type granites and tin ore-formation: A case of the Furong tin ore field, Hunan Province, South China. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Liu JP, Rong YN, Gu XP, Shao YJ, Lai JQ and Chen WK. 2018. Indium mineralization in the Yejiwei Sn-polymetallic deposit of the Shizhuyuan orefield, southern Hunan, China. *Resource Geology*, 68(1): 22–36
- Liu WH, Xu WX, Dai TG and Li H. 2006. Isotope geochemistry of the Yejiwei deposit in the Shizhuyuan W–Sn ore field in Hunan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2517–2524 (in Chinese with English abstract)
- Liu YS, Gao S, Hu ZC, Gao CG, Zong KQ and Wang DB. 2010. Continental and oceanic crust recycling-induced melt-peridotite interactions in the Trans-North China Orogen: U–Pb dating, Hf isotopes and trace elements in zircons from mantle xenoliths. *Journal of Petrology*, 51(1–2): 537–571
- Lopez L, Jovic SM, Guido DM, Vidal CP, Pérez GN and Ruiz R. 2015. Geochemical distribution and supergene behavior of indium at the Pingüino epithermal polymetallic vein system, Patagonia, Argentina. *Ore Geology Reviews*, 64: 747–755
- Mao GW, Zhu YL and Hu MA. 2013. Geological characteristics and enrichment regularities of the dispersed elements indium and cadmium in the Zhongjia iron ore deposit of Longyan City, Fujian Province. *Geology and Exploration*, 49(1): 130–143 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Li HY, Pei RF, Raimbaull L and Guy B. 1995. Geology and geochemistry of the Qianlishan granite stock and its relationship to polymetallic tungsten mineralization. *Mineral Deposits*, 14(1): 12–25 (in Chinese with English abstract)
- Moura MA, Botelho NF, Olivo GR, Kyser K and Pontes RM. 2014. Genesis of the Proterozoic Mangabeira tin–indium mineralization, Central Brazil: Evidence from geology, petrology, fluid inclusion and stable isotope data. *Ore Geology Reviews*, 60: 36–49
- Müller B, Frischknecht R, Seward T, Heinrich C and Camargo GW. 2001. A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposit (Bolivia), using LA-ICP-MS micro-analysis. *Mineralium Deposita*, 36(7): 680–688
- Murao S, Deb M and Furuno M. 2008. Mineralogical evolution of indium in high grade tin-polymetallic hydrothermal veins: A comparative study from Tosham, Haryana state, India and Goka, Naegi district, Japan. *Ore Geology Reviews*, 33(3–4): 490–504
- Murao S, Furuno M and Uchida AC. 1991. Geology of indium deposits: A review. *Mining Geology*, 41(1): 1–13
- Pavlova GG, Palesky SV, Borisenko AS, Vladimirov AG, Seifert T and Phan LA. 2015. Indium in cassiterite and ores of tin deposits. *Ore Geology Reviews*, 66: 99–113
- Qi L, Hu J and Gregoire DC. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51(3): 507–513
- Seward TM, Henderson CMB and Charnock JM. 2000. Indium(III) chloride complexing and solvation in hydrothermal solutions to 350°C, an EXAFS study. *Chemical Geology*, 167(1–2): 117–127
- Simons B, Andersen JC, Shail RK and Jenner FE. 2017. Fractionation of Li, Be, Ga, Nb, Ta, In, Sn, Sb, W and Bi in the peraluminous Early Permian Variscan granites of the Cornubian Batholith: Precursor processes to magmatic-hydrothermal mineralisation. *Lithos*, 278–281: 491–512
- Smith IC, Carson BL and Hoffmeister F. 1978. *Trace Metals in the Environment, Volume 5: Indium*. Ann Arbor: Ann Arbor Science Publishers
- Taylor JR and Wall VJ. 1993. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase. *Economic Geology*, 88(2): 437–460
- Taylor RG. 1979. *Geology of Tin Deposits*. Oxford: Butterworth Heinemann, 1–372
- Tsushima N, Matsueda H and Ishihara S. 1999. Polymetallic mineralization at the Nakakoshi copper deposits, central Hokkaido, Japan. *Resource Geology*, 49(2): 89–97
- Tu GC, Gao ZM and Hu RZ. 2004. *Geochemistry of Dispersed Elements and Their Mineralization*. Beijing: Geological Publishing House, 327–367 (in Chinese)
- Valkama M, Sundblad K, Nygård R and Cook N. 2016. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic veins in the Sarvflaxviken area, Lovisa, Finland. *Ore Geology Reviews*, 75: 206–219
- Wang XJ, Liu YP, Miao YL, Bao T, Ye L and Zhang Q. 2014. In-situ LA-MC-ICP-MS cassiterite U–Pb dating of Dulong Sn–Zn polymetallic deposit and its significance. *Acta Petrologica Sinica*, 30(3): 867–876 (in Chinese with English abstract)
- Xie HJ, Zhang Q, Zhu CH, Fan LW and Wang DP. 2009. Petrology and REE-trace element geochemistry of Bozhushan granite pluton in southeastern Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(4): 481–490 (in Chinese with English abstract)
- Xu B, Jiang SY, Wang R, Ma L, Zhao KD and Yan X. 2015. Late Cretaceous granites from the giant Dulong Sn-polymetallic ore district in Yunnan Province, South China: Geochronology, geochemistry, mineral chemistry and Nd–Hf isotopic compositions. *Lithos*, 218–

219: 54–72

- Xu J and Li XF. 2018. Spatial and temporal distributions, metallogenic backgrounds and processes of indium deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3611–3626 (in Chinese with English abstract)
- Xu W. 2007. Primary research on geochronology and geochemistry of Nanwenhe granite, southeast Yunnan. Master Degree Thesis. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese)
- Ye L, Liu YP, Zhang Q, Bao T, He F, Wang XJ, Wang DP and Lan JB. 2017. Trace and rare earth elements characteristics of phalerite in Dulong super large Sn-Zn polymetallic ore deposit, Yunnan Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 47(3): 734–750 (in Chinese with English abstract)
- Yu XH, Xie G, Wang JK and Li YG. 2006. Study on Indium extraction in acidic medium. *Yunan Metallurgy*, 35(4): 28–32 (in Chinese)
- Zhang Q, Zhan XZ, Pan JY and Shao SX. 1998. Geochemical enrichment and mineralization of Indium. *Chinese Journal of Geochemistry*, 17(3): 221–225
- Zhang Q, Liu ZH, Zhan XZ and Shao SX. 2003. Specialization of ore deposit types and minerals for enrichment of indium. *Mineral Deposits*, 22(3): 309–316 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Q, Zhu XQ, Gao ZM and Pan JY. 2005. A review of enrichment and mineralization of the dispersed elements in China. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 24(4): 342–349 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Q, Zhu XQ, He YL and Zhu ZH. 2007. In, Sn, Pb and Zn contents and their relationships in ore-forming fluids from some In-rich and In-poor deposits in China. *Acta Geologica Sinica*, 81(3): 450–462
- Zhang Q, Liu YP, Ye L and Shao SX. 2008. Study on specialization of dispersed element mineralization. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(3): 247–253 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ST and Chen GC. 1997. The geological features and evolution of the Baozhu MT complex granite body in SE Yunnan. *Yunnan Geology*, 16(3): 222–232 (in Chinese with English abstract)
- Zhu XQ, Zhang Q, He YL and Zhu CH. 2006. Relationships between indium and tin, zinc and lead in ore-forming fluid from the indium-rich and -poor deposits in China. *Geochimica*, 35(1): 6–12 (in Chinese with English abstract)
- 蔡伊. 2015. 桂中大明山地区岩浆作用与成矿作用研究. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所
- 程彦博, 毛景文, 陈小林, 李伟. 2010. 滇东南薄竹山花岗岩的 LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 定年及地质意义. *吉林大学学报(地学版)*, 40(4): 869–878
- 郭春丽, 王登红, 付小方, 赵支刚, 傅德明, 陈毓川. 2006. 四川岔河锡矿区富钨矿的发现及其找矿意义. *地质论评*, 52(4): 550–555
- 蓝江波, 刘玉平, 叶霖, 张乾, 王大鹏, 苏航. 2016. 滇东南燕山晚期老君山花岗岩的地球化学特征与年龄谱系. *矿物学报*, 36(4): 441–454
- 李晓峰, Watanabe Y, 毛景文. 2007. 钢矿床研究现状及其展望. *矿床地质*, 26(4): 475–480
- 李晓峰, 杨锋, 陈振宇, 卜国基, 王义天. 2010. 广西大厂锡矿钢的地球化学特征及成因机制初探. *矿床地质*, 29(5): 903–914
- 李兆丽. 2006. 锡成矿与 A 型花岗岩关系的地球化学研究——以湖南芙蓉锡矿田为例. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所
- 刘悟辉, 徐文焯, 戴塔根, 李薏. 2006. 湖南柿竹园钨锡多金属矿田野鸡尾矿床同位素地球化学研究. *岩石学报*, 22(10): 2517–2524
- 毛光武, 朱玉磷, 胡明安. 2013. 福建省龙岩中甲铁矿床特征及分散元素钨钼的富集规律. *地质与勘探*, 49(1): 130–143
- 毛景文, 李红艳, 裴荣富, Raimbaull L, Guy B. 1995. 千里山花岗岩体地质地球化学及与成矿关系. *矿床地质*, 14(1): 12–25
- 涂光焯, 高振敏, 胡瑞忠. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 327–367
- 王小娟, 刘玉平, 缪应理, 鲍谈, 叶霖, 张乾. 2014. 都龙锡钨多金属矿床 LA-MC-ICPMS 锡石 U-Pb 测年及其意义. *岩石学报*, 30(3): 867–876
- 解洪晶, 张乾, 祝朝辉, 范良伍, 王大鹏. 2009. 滇东南薄竹山花岗岩岩石学及其稀土-微量元素地球化学. *矿物学报*, 29(4): 481–490
- 徐净, 李晓峰. 2018. 钢矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程. *岩石学报*, 34(12): 3611–3626
- 徐伟. 2007. 滇东南南温河花岗岩年代学和地球化学初步研究. 硕士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所
- 叶霖, 刘玉平, 张乾, 鲍谈, 何芳, 王小娟, 王大鹏, 蓝江波. 2017. 云南都龙超大型锡钨多金属矿床中闪锌矿微量元素及稀土元素地球化学特征. *吉林大学学报(地球科学版)*, 47(3): 734–750
- 俞小花, 谢刚, 王吉坤, 李永刚. 2006. 酸性介质中萃取钨的研究. *云南冶金*, 35(4): 28–32
- 张乾, 刘玉平, 叶霖, 邵树勋. 2008. 分散元素成矿专属性探讨. *矿物岩石地球化学通报*, 27(3): 247–253
- 张乾, 刘志浩, 战新志, 邵树勋. 2003. 分散元素钨富集的矿床类型和矿物专属性. *矿床地质*, 22(3): 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. *矿物岩石地球化学通报*, 24(4): 342–349
- 张世涛, 陈国昌. 1997. 滇东南薄竹山复式岩体的地质特征及其演化规律. *云南地质*, 16(3): 222–232
- 朱笑青, 张乾, 何玉良, 祝朝辉. 2006. 富钨及贫钨矿床成矿流体中钨与锡铅锌的关系研究. *地球化学*, 35(1): 6–12

附中文参考文献