

马晓花, 郭福生, 冷成彪等. 2023. 湖南香花岭锡多金属矿田铟的赋存状态及富集规律研究. 岩石学报, 39(10): 3087-3106, doi: 10.18654/1000-0569/2023.10.14

湖南香花岭锡多金属矿田铟的赋存状态及富集规律研究^{*}

马晓花^{1,2} 郭福生^{1,2} 冷成彪^{1,2**} 李凯旋^{1,2} 高粉粉² 陈涛亮² 任志^{1,2} 田振东³

MA XiaoHua^{1,2}, GUO FuSheng^{1,2}, LENG ChengBiao^{1,2**}, LI KaiXuan^{1,2}, GAO FenFen², CHEN TaoLiang², REN Zhi^{1,2} and TIAN ZhenDong³

1. 东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013

2. 东华理工大学地球科学学院, 南昌 330013

3. 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

1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

2. School of Earth Sciences, East China University of Technology, Nanchang 330013, China

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

2023-05-02 收稿, 2023-08-04 改回.

Ma XH, Guo FS, Leng CB, Li KX, Gao FF, Chen TL, Ren Z and Tian ZD. 2023. Study on indium occurrence state and enrichment patterns in the Xianghualing Sn-Pb-Zn orefield in southern Hunan. Acta Petrologica Sinica, 39(10): 3087-3106, doi: 10.18654/1000-0569/2023.10.14

Abstract Indium (In), as a typical dispersed element, is extremely difficult to form an independent deposit, which is usually enriched in Sn-Pb-Zn polymetallic deposits as an associated component. Xianghualing orefield hosts abundant resources of Sn, Pb, Zn, and is a potential area of In resources in China. However, the occurrence state, distribution regularities and mineralization potential of In in the Xianghualing orefield are still unknown. In view of this, this paper takes three large and medium-sized tin polymetallic deposits (i. e., Xinfeng, Tieshaping and Chashan) in Xianghualing area as the research object. Based on detailed field geological and mineralogical research, ICP-MS, EPMA and LA-ICP-MS are applied to systematically carry out whole-rock geochemistry, sphalerite mineral chemistry and in-situ micro-element geochemistry research. Our results show that, In is mainly enriched in sphalerite in the form of homomorphism, and the possible replacement mechanism is $\text{In}^{3+} + \text{Cu}^+ \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. The enrichment degree of In within different deposits is significantly different, among which, Xinfeng ore is the highest (average grade 213.7g/t), Tieshaping is low, and Chashan is the middle. In addition, when the Cd content of sphalerite ranges from 5000×10^{-6} to 7000×10^{-6} , the corresponding In content increases sharply to 1000×10^{-6} and above. All the analyzed sphalerite samples from the Xianghualing orefield is enriched in Fe, Mn, In and other high-temperature elements, but significantly depleted in Ga and Ge and other low-temperature elements. By comparison, it is found that the elemental composition of sphalerite is very similar to that of typical middle-high temperature magmatic-hydrothermal deposits (such as distal skarn type deposits). Combined with the geological thermometer of sphalerite, the formation temperature of sphalerite is estimated to be 345 ~ 372°C, and the Xinfeng deposit is slightly higher than the other two deposits. In summary, we believe that the concentration of In is mainly controlled by temperature, that is, the closer to the granitic intrusion, the higher the temperature of sphalerite, the more enriched In. Combined with previous studies, it is estimated that the amount of associated In resources in Xianghualing ore field is more than 15 000t, with huge potential economic value. It should be recycled in the future.

Key words Indium; Sphalerite; Occurrence state; Enrichment regularity; Xianghualing orefield; Southern Hunan

摘要 In 作为一种分散元素, 通常极难形成独立矿床, 而主要以伴生组分的形式赋存在锡多金属矿床中。香花岭矿田蕴藏着丰富的 Sn、Pb、Zn 等矿产资源, 是我国潜在的 In 资源基地, 但目前该矿田中 In 的赋存状态、分布规律及成矿潜力尚不清

* 本文受国家重点研发计划项目(2016YFC0600305)、国家自然科学基金项目(41972080)、江西省国家级高层次人才创新创业项目和江西省“双千计划”项目联合资助。

第一作者简介: 马晓花, 女, 1984 年生, 硕士, 地球化学专业, E-mail: 201962001@ecut.edu.cn

** 通讯作者: 冷成彪, 男, 1982 年生, 教授, 从事矿床学及地球化学的研究与教学工作, E-mail: lcb8207@163.com

楚。鉴于此,本文以香花岭矿田3个典型锡多金属矿床(新风、铁砂坪、茶山)为研究对象,在野外地质及矿相学观察的基础上,采用ICP-MS、EPMA和LA-ICP-MS开展了全岩地球化学和闪锌矿元素地球化学研究。结果表明,In主要以类质同象的形式富集在闪锌矿中,可能的替代方式为 $\text{In}^{3+} + \text{Cu}^{+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 。不同矿床中In的富集程度明显不同,其中,新风最富In(平均品位213.7g/t),其次为茶山,而铁砂坪最贫In。发现当闪锌矿中Cd含量介于 $5000 \times 10^{-6} \sim 7000 \times 10^{-6}$ 区间时,对应的In含量最高($>1000 \times 10^{-6}$)。3个矿床的闪锌矿均富集Fe、Mn、In等高温元素,显著亏损Ga和Ge等低温元素。通过对比发现,这些闪锌矿与典型中高温岩浆-热液矿床(如远端砂卡岩型矿床)中闪锌矿的元素地球化学特征相似,应用闪锌矿地质温度计估算的结晶温度为345~372℃,且新风闪锌矿温度略高。闪锌矿中In的含量主要受温度控制,越靠近岩体、温度越高的闪锌矿越富In。结合前人资料,估算香花岭矿田伴生In资源量超过15000t,潜在经济价值巨大,应予以回收利用。

关键词 铟; 闪锌矿; 赋存状态; 富集规律; 香花岭矿田; 湘南中图法分类号 P578.23; P595; P618.82

铟(In)是一种质地柔软的银白色金属,具有极好的光渗透性和导电性,同时还具有韧性好、可塑性强、熔点低、沸点高、电阻低、抗腐蚀、耐热疲劳等优良性能,因此被广泛应用于电子工业、无线电、宇航、医疗以及其他高新技术领域。全球In消费量近年来总体呈上升趋势,2018年约为1704t,相比于2007年增长了近61%(张伟波等,2019)。虽然我国的In资源量及生产量均位列全球之冠,且原生In的提取技术和水平也居世界前列,但随着我国ITO靶材和新能源电池的发展,未来对In的需求量也将大幅增加。因此,研究In资源的富集成矿规律,寻找、评价新的In资源潜力区对保障我国In资源持续供给至关重要。

In属于分散元素,通常极难富集形成独立矿床,而主要以伴生组分的形式产于Sn-Pb-Zn矿床中(Zhang *et al.*, 1998, 2007; 张乾等, 2003, 2008; 涂光炽等, 2003; 徐净和李晓峰, 2018; 李晓峰等, 2020; 李凯旋等, 2021; Zhao *et al.*, 2022)。目前,我国In资源主要集中在广西大厂,云南个旧、都龙和内蒙古孟恩陶勒盖等少数几个矿床(田)之中(Ishihara *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015; 徐净和李晓峰, 2018),分布局限,接替资源潜力不足。湘南地区被誉为“中国有色金属之乡”,蕴藏着丰富的Sn、W、Pb、Zn等矿产资源(图1)。近年来,有学者报道该地区的柿竹园、香花岭等矿田伴生一定规模的In(Liu *et al.*, 2017, 2018),暗示其可能是In资源的潜力区。香花岭矿田作为湘南钨锡多金属矿床(田)的典型代表,研究其中In的赋存状态和富集规律,对查明In的矿化规律以及评价其资源潜力具有重要意义,对湘南地区其他矿床中In的研究也具有参考价值。

鉴于此,本文以香花岭矿田内3个典型锡多金属矿床(新风、铁砂坪和茶山)为研究对象,在野外地质及矿相学观察的基础上,重点采用ICP-MS、EPMA和LA-ICP-MS等分析手段,开展了矿石化学组成和闪锌矿元素地球化学研究,以揭示该矿田中In的赋存状态及富集规律。

1 区域地质概况

香花岭锡多金属矿田位于湖南省临武县境内,距离郴州市约80km(图1a)。大地构造位置上,该矿田处于钦杭结合

带的中部,郴州-临武深大断裂带与耒阳-临武断裂带的交汇部位,湘南钨锡多金属矿集区的西南缘(图1b)。

1.1 地层

矿田内出露的地层主要为下寒武统、中-上泥盆统、下石炭统以及第四系(图2)。其中,下寒武统、中-上泥盆统为主要赋矿地层(黄蕴慧等,1988)。下寒武统出露于香花岭短轴背斜核部,为一套整合于震旦纪地层之上的浅海相复理石沉积,主要由浅变质的黑色不等粒石英砂岩、板岩、夹含磷结核的薄层硅质岩、长石石英砂岩、炭质板岩和层次不定、厚度变化较大的灰岩与白云岩等组成。

中泥盆统跳马涧组与下寒武统呈角度不整合接触,主要由含砾砂岩、粗至细粒石英砂岩、粉砂岩、砂质页岩等组成。中泥盆统棋梓桥组和上泥盆统余田桥组呈整合接触,而前者与下伏跳马涧组也呈整合接触,均属浅海相碳酸盐沉积,为本区赋矿围岩。其中,棋梓桥组下部为泥质灰岩、泥灰岩,局部为灰岩及页岩,中部为白云岩、白云质灰岩,上部为白云岩。余田桥组下部为似竹叶状灰岩与薄层灰岩互层,中部为隐晶质粒状白云岩及致密状灰岩夹白云质灰岩,上部为硅质白云岩、页岩及致密灰岩互层。石炭系可分为中、上统,主要为浅海相灰岩及白云岩,其间夹有一层滨海沼泽含煤碎屑建造。下二叠统为灰岩及少量钙质页岩,上二叠统为硅质岩及含煤碎屑岩。中生界地层,仅在本区南部零星分布,为白垩系海相碎屑建造,厚数十米,不整合于古生界地层之上。新生界地层仅有第四系残、坡积层及溪谷沿岸的冲、洪积层,厚度不一。

1.2 构造

香花岭矿田构造以岩浆底辟穹隆及其两侧发育的南北向压性断层为主,穹隆轴向近南北向,核部为寒武纪地层,两翼为泥盆-石炭纪地层(图2)。穹隆内部断裂发育,以NE向 F_1 和NW向 F_2 两组共轭断裂及派生的次级断裂为主。 F_1 断层为张扭性正断层,断层斜穿通天庙穹隆,走向NE,长约14km,是香花岭矿田规模最大的控矿断裂,控制新风、太平、塘官埔等矿床(段)。北西向断裂 F_2 是与 F_1 共轭作用产生的,其断层面上产有砂卡岩型锡矿床,该断层北西端与 F_1 断

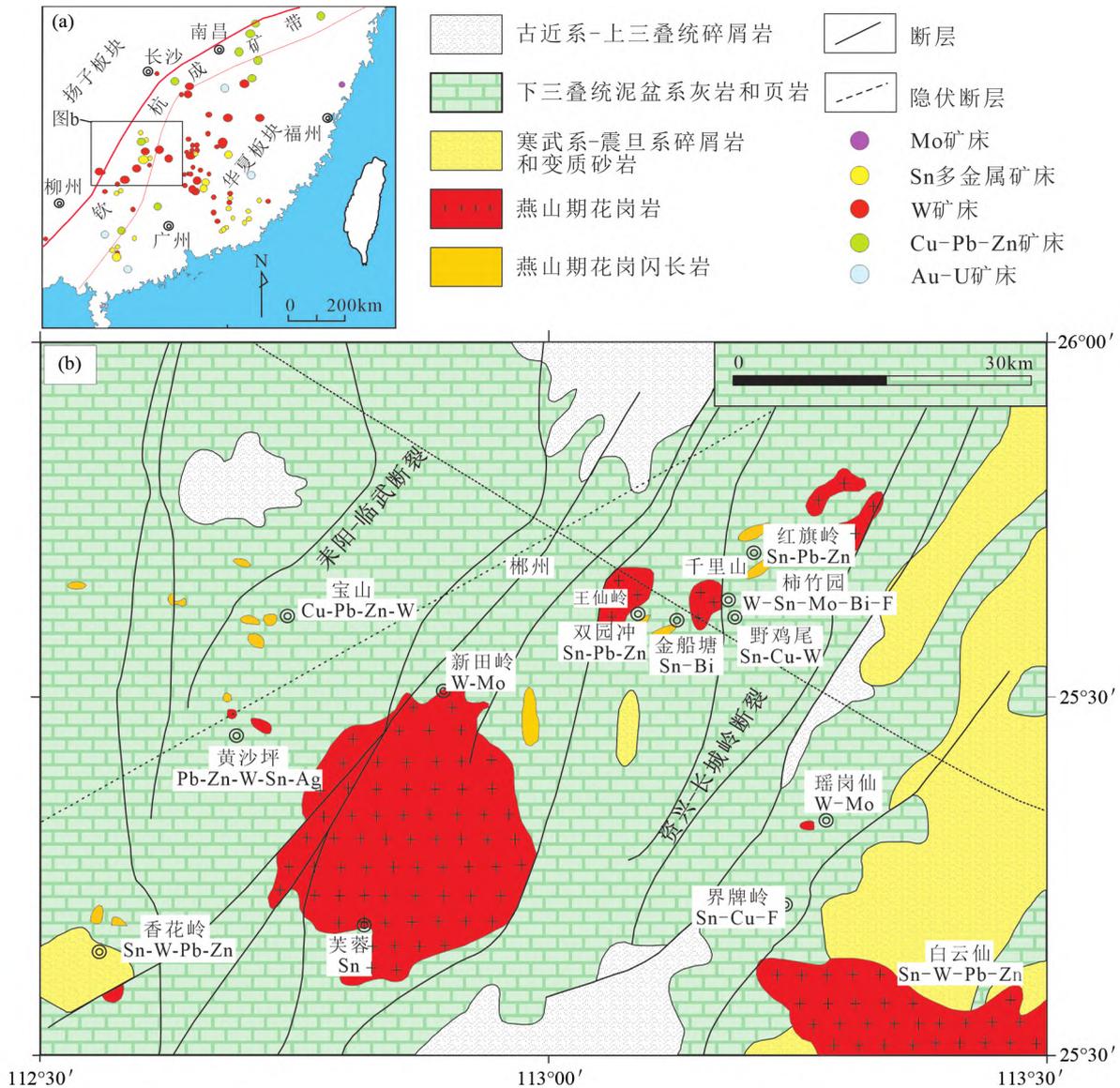


图1 湘南地区大地构造位置 (a, 据毛景文等, 2011) 及区域地质简图 (b, 据 Liu *et al.*, 2018)

Fig. 1 Tectonic location (a, modified after Mao *et al.*, 2011) and simplified regional geologic map (b, modified after Liu *et al.*, 2018) of the southern Hunan

裂相交, 交汇部位控制着癞子岭岩体的侵位 (许德如等, 2016)。

1.3 岩浆岩

区内以燕山期酸性岩浆活动为主, 出露癞子岭、尖峰岭以及通天庙等 3 个复式岩体 (图 2)。3 个岩体均呈岩株或岩瘤状产出, 其中癞子岭岩体规模最大, 呈 NW-SE 向展布的椭圆形侵入到寒武纪、泥盆纪地层之中, 出露面积达 2.2km² (图 2)。癞子岭岩体锆石 U-Pb 年龄为 155 ~ 154Ma (Li *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2022; Xiao *et al.*, 2019; 徐玉琳, 1988; 朱金初等, 2011), 与锡石 U-Pb 年龄 (157 ~ 154Ma; Yuan *et al.*, 2008) 在误差范围内一致, 表明癞子岭复式岩体

为区内成矿母岩。前人研究表明, 该岩体具有明显的岩相分带, 随着岩浆演化, 岩性逐渐从钾长石花岗岩演化到二云母花岗岩, 再到钠长石花岗岩, 其中钠长石花岗岩中产出矿化云英岩囊状体和晶洞矿物集合体 (高粉粉等, 2022)。癞子岭复式岩体北西侧和南东侧与跳马涧组和棋梓桥组白云岩、白云质灰岩呈侵入接触, 发生接触交代作用, 形成 Sn、Pb、Zn、W、Be 等多金属矿化 (图 2)。

1.4 主要矿床地质特征

矿田中分布着十余个规模不等的 Sn 多金属矿床, 典型矿床包括: 香花岭 (包括新风、太平)、塘官铺、铁砂坪、茶山、香花铺、泡金山、东山、大龙山、三合圩、门头岭等。这些矿床

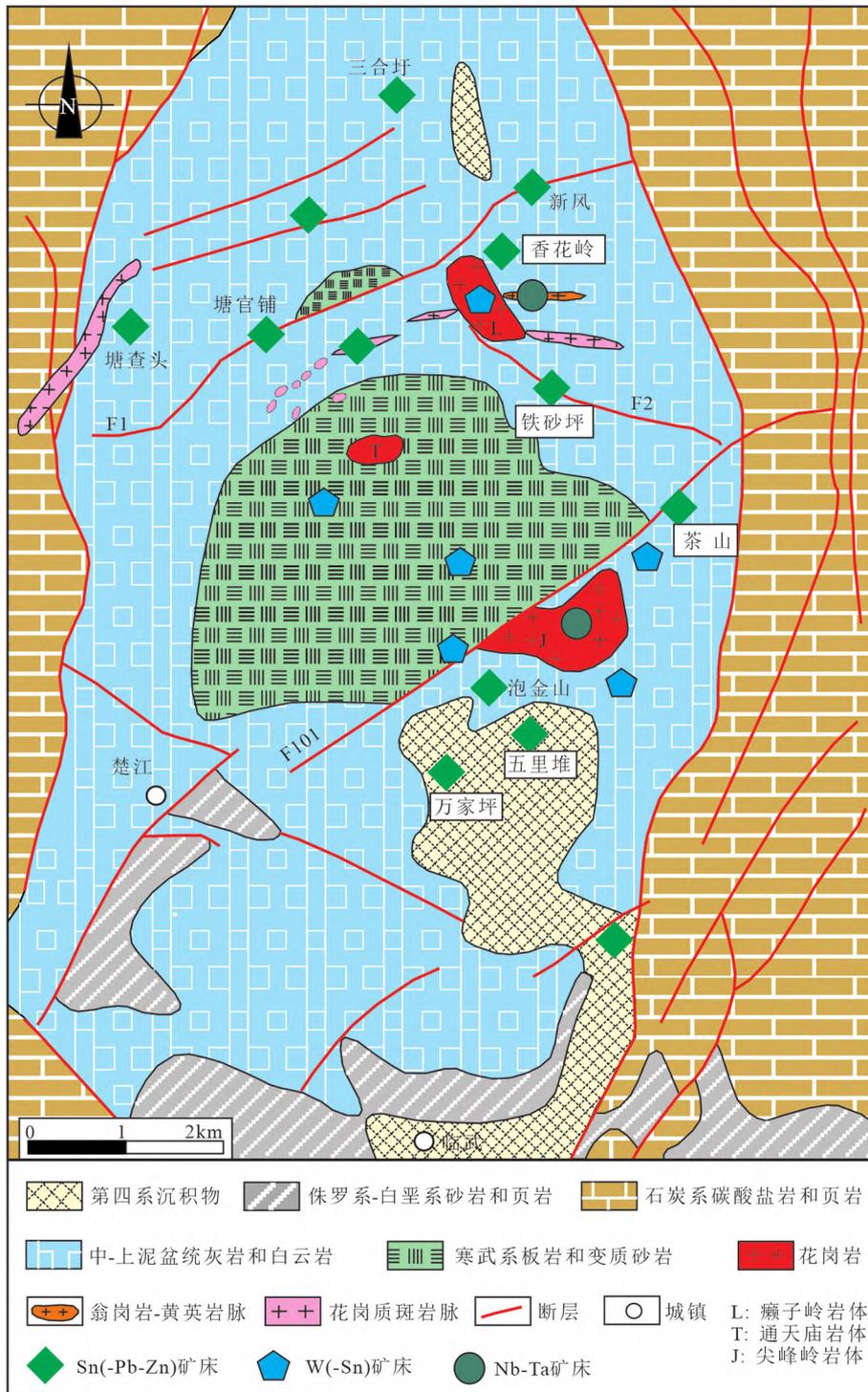


图2 香花岭矿田地质简图(据袁玲玲等, 2022)

Fig. 2 Simplified geological map of the Xianghualing orefield (after Yuan *et al.*, 2022)

主要产于癞子岭和尖峰岭岩体的内外接触带之中。本文所研究的样品主要采自新风、铁砂坪和茶山3个矿床,下面简要介绍三者的矿床地质特征。

1.4.1 香花岭矿床

该矿床位于通天庙穹隆的北东向倾伏端,矿体主要分布在癞子岭岩体与围岩的外接触带中,矿化金属包括 Sn、Pb、

Zn、Nb、Ta、Be 等,其中锡、铅、锌储量均达到大型规模以上(许德如等, 2016)。矿体呈似层状和管状产出,其中似层状矿体的产状与 F₁ 断层产状一致,走向为 NNE-NE 向,倾向 SE; 管状矿体产于似层状矿体的上盘,斜交岩层层面和似层状矿体,沿 NW 向、NW 向和 NE 向节理裂隙充填交代,形态复杂,呈管子状、肠状、脉状、囊状等,产状不一,规模一般

较小。

矿区主体由新风和太平 2 个矿床(段)组成,前者位于东北部,是以铅锌为主的铅锌锡矿床;后者位于矿区西南部,以锡石硫化物矿床为主。其中,铅锌锡矿体主要产于癞子岭岩体的外接触带,呈似层状、筒柱状、扁豆状、不规则脉状等。主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、脆硫锑铅矿等。脉石矿物有白云石、方解石、绿泥石、萤石、石榴子石、符山石、辉石、阳起石等。锡石硫化物矿体均分布于构造带中及其附近,矿化以产于碳酸盐岩中者较富,产于硅酸盐中者较贫;水平方向接近于花岗岩部分的矿体锡品位较高,厚度较大,远离花岗岩部分的矿体则品位变低,厚度变小(李胜苗等,2013;许德如等,2016)。

1.4.2 铁沙坪矿床

该矿床位于矿田的北东部,通天庙短轴背斜的东翼,癞子岭岩体南东侧(图2)。矿区除个别矿体出露地表外,绝大多数矿体隐伏地下(黎原等,2017)。矿体通常呈脉状、网脉状、细脉带状产出,受区域主要断裂及其次级裂隙控制。前人根据矿体与构造的空间关系以及成矿金属的差异,划分了5条矿带、6个钨矿体、13个铅锌矿体及百余个锡矿体,其中,锡储量达中型以上。矿石矿物主要为锡石、白钨矿、黑钨矿、方铅矿和闪锌矿,次有辉银矿、黄铜矿、毒砂、磁黄铁矿、铁闪锌矿等。脉石矿物主要有石英、黄玉、萤石、阳起石、透闪石、白云石、电气石、金云母等。矿石结构常见自形-半自形结构、他形粒状结构、交代残余结构、乳浊结构、放射状结构、包含结构等。矿石构造常见块状构造、浸染状构造、网脉状构造、条带状构造、角砾状构造等(黎原等,2017)。

1.4.3 茶山矿床

该矿床位于矿田南部、通天庙穹隆的东部与F101断裂带的交汇部位(图2)。矿区未出露岩浆岩,前人根据物探资料推测矿区东侧可能存在隐伏岩体(丁涛等,2021)。矿区围岩主要为中-上泥盆统的白云岩和灰岩,围岩蚀变较为简单,主要有矽卡岩化、萤石化、碳酸盐化和绿泥石化,且蚀变主要沿断裂带分布。

矿体主要产于区域主要断层及断层之间的次级裂隙中。每条断层带中矿化连续性差,矿体规模较小,矿体数目较多,常形成矿体群。矿体形态上呈脉状,部分次级断裂交叉部位形成管状矿体。矿体群具有明显的垂直分带性,浅部为铅锌矿体,深部为锡石硫化物矿体。总体上,铅锌矿化较锡矿化范围广。铅锌矿石中的矿石矿物主要为方铅矿、闪锌矿,其中块状矿石品位较高($Pb + Zn > 30\%$),细脉浸染状矿石的 $Pb + Zn$ 品位在3%左右(丁涛等,2021)。锡石硫化物矿石又可细分为3个亚类:(1)含锡铅锌矿石,该亚类矿石较上部铅锌矿石的方铅矿明显减少,闪锌矿主要为铁闪锌矿,矿石中含有一定的毒砂、磁黄铁矿、黄铜矿,为铅锌矿石和锡矿石过渡型矿石,其 $Pb + Zn$ 品位一般为5%左右;(2)富锡的锡石硫化物矿石,产于主干断裂深部,矿石构造有块状、斑杂状、脉状-网脉状构造,局部形成气孔状构造。金属矿物以毒

砂、锡石和黄铜矿为主,次为磁黄铁矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿。 Sn 品位最高可达8%,最低为0.25%;(3)矽卡岩型锡石磁铁矿矿石,产于矿区深部(丁涛等,2021)。

2 样品及分析方法

2.1 样品描述

香花岭矿田在癞子岭岩体与围岩接触带广泛发育矽卡岩化(图3a)。在新风矿区,岩体外接触带的地层中发育似层状、扁豆状、不规则状 $Sn-Pb-Zn$ 矿体,围岩为热变质大理岩或者大理岩化灰岩(图3b)。在茶山矿区, $Sn-Pb-Zn$ 矿体或 $Pb-Zn$ 矿体呈不规则脉状,或者管状沿裂隙填充(图3c)。铁沙坪矿区, $W-Pb-Zn$ 或 $Pb-Zn$ 矿体多以不规则脉状或者网脉状充填于灰岩或者大理岩化灰岩中(图3d)。总体上,矿田内的 $Sn-Pb-Zn$ 、 $W-Pb-Zn$ 和 $Pb-Zn$ 等矿体主要以裂隙填充为主,围岩以全晶质大理岩、大理岩化灰岩或灰岩为主。

本文所研究的样品均采自以 $Pb-Zn$ 为主要有用组分的裂隙充填型矿体之中,其中新风矿区的矿石标本均采自采矿工程坑道之中,而铁沙坪和茶山矿区的标本主要为矿石捡块样。样品的采样位置、样品编号及相关描述见表1。

新风矿区典型矿石标本如图所示(图3a,b,e,f,图4a-d),矿石都为块状构造,见自形-半自形结构、他形粒状结构和交代残余结构。矿物组成以闪锌矿为主,其次为黄铁矿和方铅矿(图4a),或者以闪锌矿为主,伴生少量方铅矿(图4b),闪锌矿中多包裹黄铜矿和细粒的黄铁矿以及毒砂等微小矿物颗粒(图4c,d),脉石矿物以方解石为主。

铁沙坪矿区典型矿石标本如图3g-h所示。其中块状 $Pb-Zn$ 矿石与大理岩围岩之间截然的接触关系反映了脉状充填的特征(样品TSP-20;图3g),局部可见石英-黑钨矿脉(样品TSP-19;图3h)。矿石在反射光下见自形-半自形结构、他形粒状结构。矿物组成以闪锌矿为主,其次为黄铁矿和方铅矿(图4e),或者以黑钨矿为主、少量闪锌矿(图4f)。脉石矿物主要为方解石和石英,其中石英多与黑钨矿共生,方解石多出现在铅锌矿中。与新风和茶山相比,铁沙坪闪锌矿相对较“干净”(图4e),包裹的矿物相对较少。

茶山矿区典型矿石标本如图3j-k所示。样品CS19-15指示矿石与大理岩围岩截然的接触关系,反映了脉状充填的特征。矿石为块状构造和条带状构造,见自形-半自形结构、他形粒状结构和交代残余结构(图4g-k)。矿物组成以闪锌矿为主(图4g),其次为少量黄铁矿和方铅矿(图4h),或者以闪锌矿、黄铁矿为主,少量方铅矿(图4k),常见闪锌矿中多包裹黄铜矿和细粒的黄铁矿以及方铅矿等微细矿物包裹体,脉石矿物主要为方解石。

2.2 分析方法

在野外地质及岩相学观察的基础上,本文针对上述3个典型矿床中的代表性矿石标本,开展了矿石的化学成分分析、

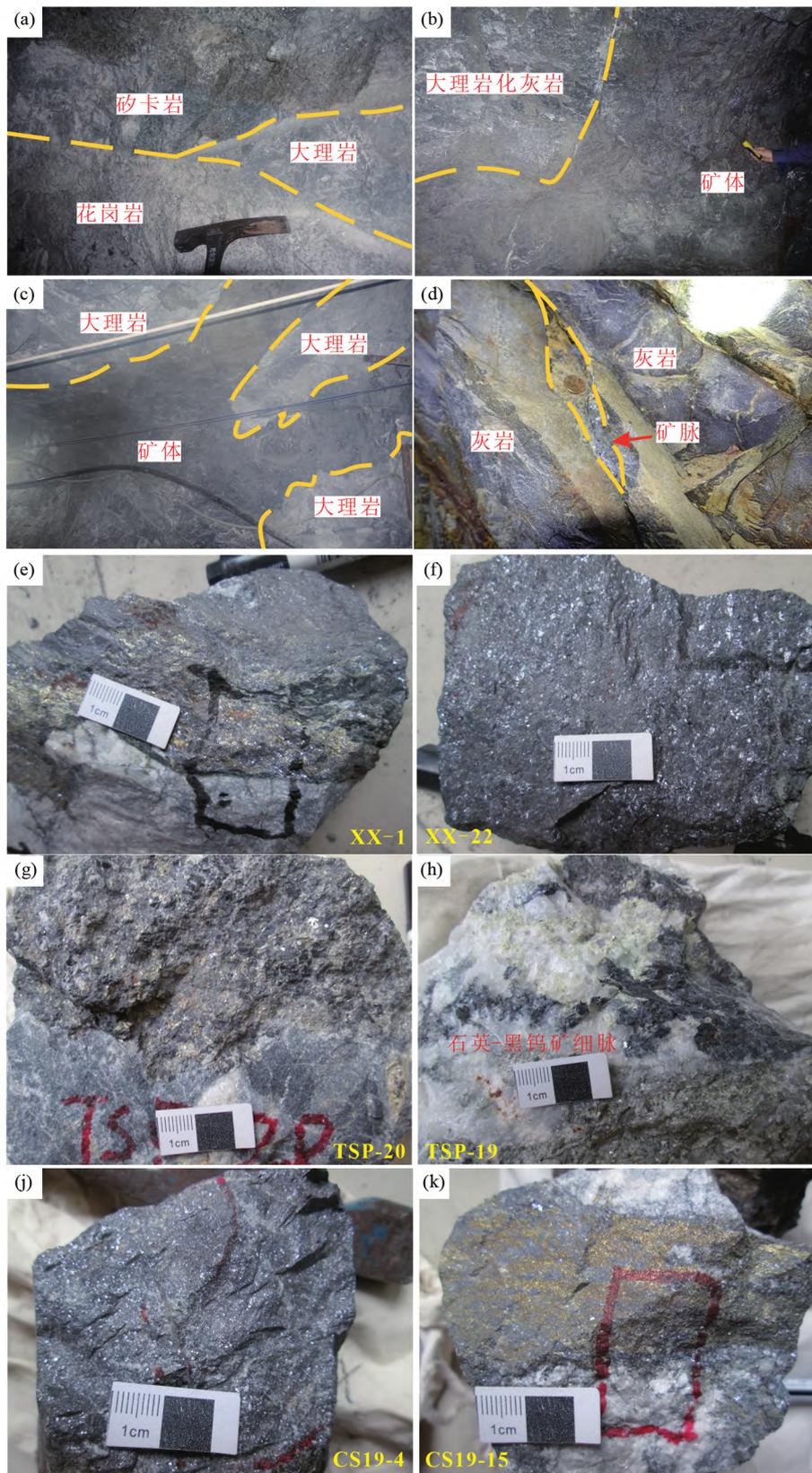


图3 香花岭矿田井下及矿体标本照片

(a) 新风矿区典型岩体及砂卡岩接触特征; (b) 新风矿区裂隙充填型锡-铅-锌矿体; (c) 茶山矿区不规则裂隙充填型铅-锌矿体; (d) 铁砂坪矿区不规则铅-锌矿脉; (e) 新风脉状矿石, 充填于大理岩之间; (f) 新风块状铅锌矿石; (g) 铁砂坪铅锌块状矿石, 围岩为大理岩化灰岩, 指示以脉状充填矿体; (h) 铁砂坪石英-黑钨矿矿脉; (j) 茶山块状矿石; (k) 茶山条带状矿石, 指示矿体以脉状充填于大理岩中

Fig. 3 Photographs of some representative ores from the Xianghualing orefield

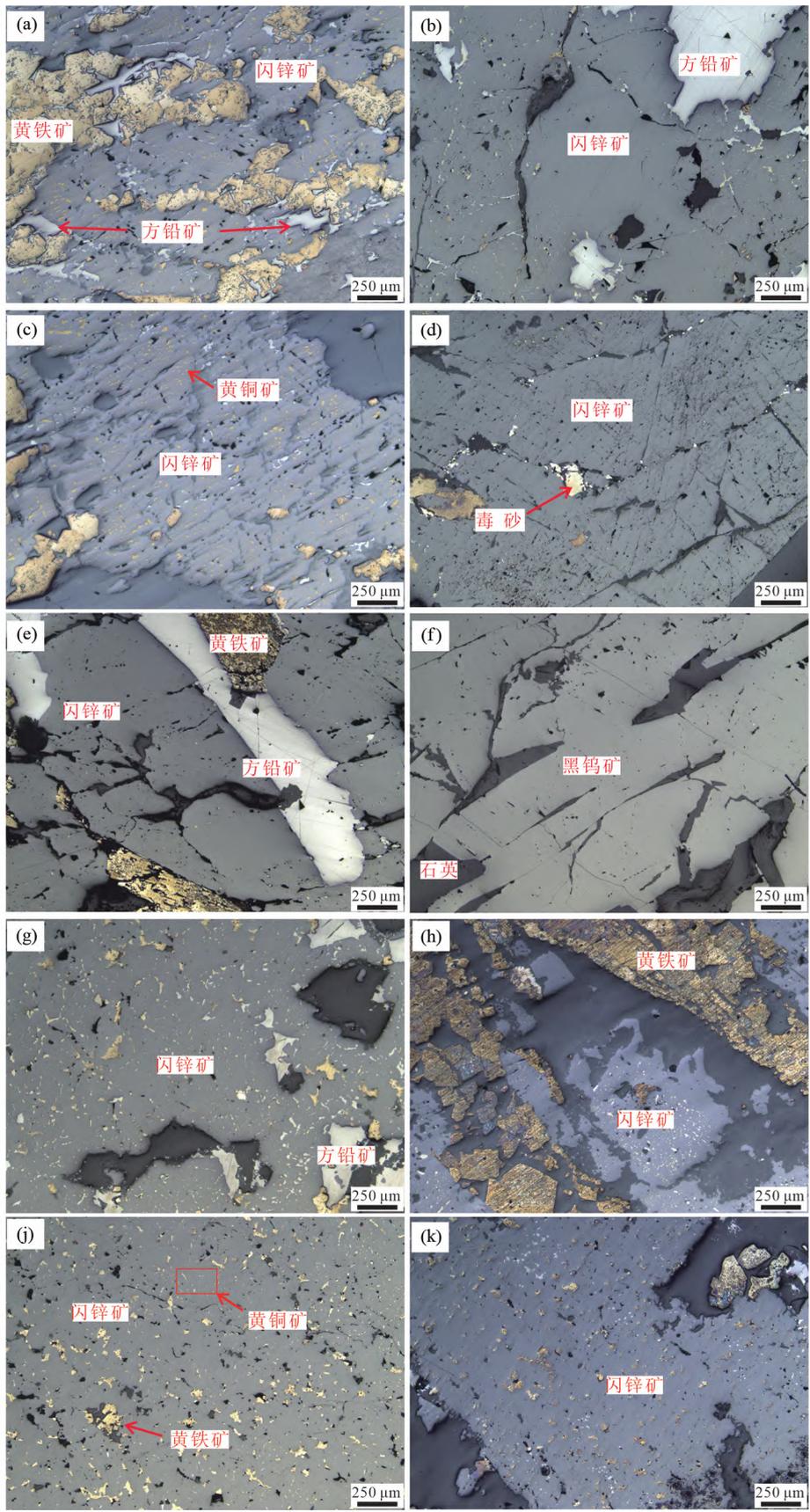


图4 香花岭矿田典型矿石标本反射光下显微照片

(a-d) 新风矿床: (a) 主要矿物组成为闪锌矿, 其次为黄铁矿和方铅矿; (b) 闪锌矿为主, 其次为方铅矿; (c) 闪锌矿有交代残余结构, 其中还包裹黄铁矿和黄铜矿; (d) 闪锌矿中包裹黄铁矿和毒砂; (e-f) 铁砂坪矿床: (e) 主要矿物组成为闪锌矿, 其次为黄铁矿、方铅矿; (f) 黑钨矿-石英脉; (g-k) 茶山矿床: (g) 主要矿物组成为闪锌矿, 其次为方铅矿; (h) 以闪锌矿和黄铁矿为主, 有少量方铅矿; (j) 闪锌矿包裹黄铁矿和黄铜矿; (k) 闪锌矿中包裹黄铁矿和方铅矿

Fig. 4 Photomicrographs under reflected light of some representative ores from the Xianghualing orefield

表 1 样品编号、采样位置及描述

Table 1 Ore samples name, location and description

样品号	采样位置	描述	
XX-1	新风 F1-052 采场	块状矿石, 围岩为大理岩, 以闪锌矿、黄铁矿为主, 少量方铅矿和锡石	
XX-2		块状矿石, 围岩为大理岩, 以闪锌矿、黄铁矿、方铅矿为主, 少量锡石	
XX-6	新风 F1-052 采场	块状矿石, 以闪锌矿、方铅矿为主, 少量黄铁矿	
XX-9		块状矿石, 围岩为大理岩, 以闪锌矿、黄铁矿、方铅矿为主, 少量毒砂	
XX-46	新风 F1-92	块状矿石, 以磁黄铁矿为主, 少量黄铜矿、锡石	
XX-47	新风 F1-052-C08-7	块状矿石, 以磁铁矿为主, 少量磁黄铁矿、锡石	
XX-21	新风 F1-C115 采场	块状矿石, 以锡石、磁铁矿、毒砂为主	
XX-22		块状矿石, 以闪锌矿、方铅矿为主, 少量黄铁矿	
XHL-580-1	新风 580 中段	矿化砂卡岩, 以砂卡岩矿物和磁黄铁矿为主, 少量磁铁矿、黄铜矿、锡石	
XHL-645-1	新风 645 中段	矿化砂卡岩, 以砂卡岩矿物和磁黄铁矿为主, 少量磁铁矿、黄铜矿、锡石	
TSP-2	铁砂坪	斑状锡矿石, 金属矿物以锡石、磁黄铁矿为主	
TSP-3		块状矿石, 以毒砂为主, 脉石矿物为绿帘石、石英、方解石	
TSP-7		块状矿石, 以方铅矿、闪锌矿为主, 少量黄铁矿、毒砂	
TSP-47		块状矿石, 以黄铁矿为主, 少量方铅矿、闪锌矿	
TSP-48		块状矿石, 以黄铁矿为主, 少量闪锌矿、方铅矿	
TSP-49		石英脉型矿石, 以黑钨矿为主, 少量闪锌矿、方铅矿、黄铁矿	
TSP-20		块状矿石, 以闪锌矿、方铅矿、黄铁矿为主	
CS19-1		茶山	块状矿石, 主要以方铅矿、闪锌矿为主, 少量黄铁矿
CS19-3			块状矿石, 以毒砂为主, 少量黄铜矿、黄铁矿
CS19-4			块状矿石, 以闪锌矿为主, 少量方铅矿、黄铁矿
CS19-5	条带状矿石, 以毒砂为主, 少量黄铁矿、黄铜矿		
CS19-8	脉状、网脉状矿石, 以闪锌矿方铅矿为主, 少量黄铁矿		
CS19-43	网脉状矿石, 以闪锌矿为主, 少量方铅矿、黄铁矿		
CS19-44	块状矿石, 闪锌矿、黄铁矿为主, 少量方铅矿		

闪锌矿的 EPMA 和 LA-ICP-MS 分析。

矿石化学成分分析在澳实分析检测(广州)有限公司采用 ME-MS61r 四酸消解法完成。将研磨到 200 目以下的矿石粉末样用高氯酸、硝酸、氢氟酸和盐酸消解后, 用稀盐酸定容, 再用电感耦合等离子发射光谱进行分析, 若 Bi、Hg、Mo、Ag、W 等含量较高, 需要做相应稀释, 再用电感耦合等离子体质谱分析。Sn 的测定需要往试样中加入过氧化钠熔剂, 充分混和后, 放置在熔炉中, 使之在高温下熔融; 熔融物冷却后用稀盐酸进行消解并定容, 然后用电感耦合等离子体发射光谱仪分析。Pb、Zn、As、S 的测试需要称取试样于 Teflon 试管中, 加入硝酸、高氯酸、氢氟酸和盐酸消解, 蒸发至近干; 加入盐酸和去离子水, 于电热炉上加热, 进行下一步的消解。消解完并待溶液冷却后, 用容量瓶定容, 然后用电感耦合等离子体发射光谱仪检测。元素之间的光谱干扰得到校正后, 即是最后分析结果。

闪锌矿的主量元素分析在东华理工大学核资源与环境国家重点实验室电子探针室完成, 测试仪器为 JXA-8530F

Plus。分析过程中, 电子束加速电压为 15kV, 电流为 20nA, 电子束斑为 2 μ m。各测试元素特征峰的测试时间为 10s, 前后背景时间为 5s, 所有测试数据均采用了 ZAF 线上校正。各元素测试过程中所采用的标样分别为: 白铁矿(Fe、S)、黄铜矿(Cu)、硫镉矿(Cd)、砷化镓(As)、锌金属(Zn); 其中砷化镓和锌金属为人工合成标样, 其他为天然矿物标样。

闪锌矿的微量元素分析在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利用 LA-ICP-MS 完成。激光剥蚀系统为 RESOLUTION-LR-S155 准分子激光器, 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)为 Agilent 7700x。激光剥蚀过程中氦气(900ml/min)与氩气(350ml/min)在剥蚀池内混合, 最终与样品气溶胶共同进入 ICP 中。分析过程中, 激光工作参数一般为频率 5Hz, 能量 2.5~3J/cm², 束斑 26 μ m。在测试之前用 SRM610 对 ICP-MS 性能进行优化, 使仪器达到最佳的灵敏度和电离效率(U/Th \approx 1), 尽可能小的氧化物产率(ThO/Th<0.3%)和低的背景值。每个采集周期包括大约 30s 的空白信号和 50s 的样品信号。实验过程中以 STDGL3、GSD-

1G、天然纯的黄铁矿、MASS-1 为质控样品监控数据质量。其中,STDGL3 用以校正亲硫和亲铜元素,GSD-1G 用以校正亲石元素(Danyushevsky *et al.*, 2011)。离线数据处理采用 ICPMS DataCal 软件(Liu *et al.*, 2008),以电子探针实际测定的 Zn 含量作为闪锌矿的内标元素,计算获得其他元素含量。

3 分析结果

3.1 矿石化学组成

香花岭矿田典型矿石样品的元素含量测试结果列于表 2。结果表明,In 在 3 个矿床中的富集程度明显不同。其中,新风矿区相对最富 In(平均 213.7×10^{-6}),其次为茶山矿区(平均 65.3×10^{-6}),铁砂坪矿区则相对最贫 In(平均 7.1×10^{-6})。3 个矿床的钨富集系数(1000In/Zn)也存在明显差异,其中茶山矿区 1000In/Zn 的比值最高,为 0.49~53.1,平均 19.7;铁砂坪矿区最低,为 0.72~8.45,平均 4.52;新风矿区居中,为 0.68~13.1,平均 4.86。

同一矿床不同类型矿石中 In 的含量也显示一定变化,其中新风矿区 In 的分布极不均匀,含量为 1.08×10^{-6} ~698

$\times 10^{-6}$,变化范围超过两个数量级;而茶山矿区 In 的分布则相对均匀,含量为 22.3×10^{-6} ~ 95.5×10^{-6} ,铁砂坪矿区的 In 含量为 0.93×10^{-6} ~ 20.1×10^{-6} ,变化范围居中。

新风、铁砂坪和茶山 3 个矿床典型矿石标本的 Pb 含量分别为 0.004%~16.75%(平均值 6.0%,下文同)、0.003%~8.28%(3.2%)、0.005%~11.1%(5.4%),Zn 含量分别为 0.02%~>30%、0.01%~2.78%(0.7%)、0.04%~19.5%(6.8%);Sn 含量分别为 8×10^{-6} ~ 9700×10^{-6} (2005.8×10^{-6})、 15×10^{-6} ~ 49100×10^{-6} (12365×10^{-6})、 12.0×10^{-6} ~ 134000×10^{-6} (45908.2×10^{-6})。

3 个矿床典型矿石标本的 Cu 含量分别为 440×10^{-6} ~ 5420×10^{-6} (1952×10^{-6})、 25×10^{-6} ~ 780×10^{-6} (269.75×10^{-6})、 159.5×10^{-6} ~ 17000×10^{-6} (4242.5×10^{-6});Ag 分别为 0.6×10^{-6} ~ 339×10^{-6} (116.6×10^{-6})、 0.2×10^{-6} ~ 448×10^{-6} (211.1×10^{-6})、 6.0×10^{-6} ~ 169×10^{-6} (81.2×10^{-6});Bi 分别为 99.7×10^{-6} ~ 470×10^{-6} (262.3×10^{-6})、 8.5×10^{-6} ~ 1070×10^{-6} (522.4×10^{-6})、 0.5×10^{-6} ~ 350×10^{-6} (109.1×10^{-6});W 分别为 2×10^{-6} ~ 300×10^{-6} (72×10^{-6})、 4×10^{-6} ~ 2600×10^{-6} (1304.3×10^{-6})、 0.05×10^{-6} ~ 57×10^{-6} (15.4×10^{-6})。

表 2 香花岭矿田典型矿石元素分析结果(主量元素:wt%;稀土和微量元素: $\times 10^{-6}$)

Table 2 Whole-rock chemical compositions of typical ores from the Xianghualing orefield (major elements: wt%; trace elements: $\times 10^{-6}$)

样品号	CS19-1	CS19-13	CS19-14	CS19-3	CS19-5	TSP-3	TSP-17	TSP-19	TSP-2	XX-2	XX-6	XX-16	XHL-580-1	XHL-645-1
S	8.6	6.9	20.2	14.05	4.7	10.7	10.7	2.4	0.2	23.9	23.6	12.05	3.3	4.1
As	0.04	0.12	0.15	25	10.15	>30.0	10.2	0.25	0.06	1.27	0.08	0.03	0.03	0.24
Pb	10.15	11.1	5.56	0.012	0.005	0.003	8.28	4.38	0.011	16.8	13.3	0.03	0.004	0.007
Zn	6.35	8.16	19.5	0.106	0.042	0.011	0.084	2.78	0.078	22.6	>30.0	0.131	0.023	0.029
Fe	9.5	3.1	20.6	23.1	7.6	22.5	17.3	1.4	0.8	15.2	11	20.9	13.4	14.4
Ca	14.4	16	4.7	4.8	15.6	9	10	0.1	23.3	3.9	0.6	12.6	3.7	4.7
Mg	3.8	8	2.1	0.8	8	0.6	5.1	0.1	2.3	1.3	0.5	6.5	8.1	7.9
Al	0.2	0.05	0.1	0.1	0.05	2.6	0.8	1	8.4	0.3	0.3	1.6	4	4.6
Sn	12	12	17	134000	95500	296	50	15	49100	12	8	18	291	9700
Mn	43900	6670	11650	260	240	1150	1800	1420	200	2780	2410	600	1600	2040
In	75.3	88.1	95.5	45.2	22.3	0.93	5.34	20.1	1.99	154.5	698	1.2	1.08	3.81
Cu	193	159.5	480	17000	3380	209	780	65	25	5420	440	2540	520	840
Ag	127	169	72.7	31.3	6	0.3	448	396	0.2	238	339	3.6	0.6	2
W	1	0.05	15	4	57	2600	4	2500	113	11	2	7	40	300
Bi	1.9	0.8	0.5	350	192.5	61.1	950	1070	8.5	134.5	460	470	99.7	147.5
Gd	573	728	1815	9.3	0.1	<0.2	11.9	289	7.2	1695	2990	5.7	4.1	0.7
Ce	5.7	2.4	4.7	0.9	3.6	6.6	1.2	1.9	15.8	1.6	0.2	1.3	41.6	34.4
Ge	0.6	0.6	0.5	1.2	0.7	0.8	0.6	0.5	0.25	0.25	<0.5	0.5	0.7	0.6
Li	53	4	4	4	6	23	43	235	364	15	17	950	132	69
Mo	2.7	0.25	0.6	46.1	0.5	50.3	1.5	7.8	2.1	18.2	0.5	1.2	0.5	0.25
Ga	3.1	1.4	4.8	1.2	0.9	7.8	1.8	6.4	16.5	1.8	1.4	38.4	30.5	30.5
Sb	79.6	106	64.1	226	200	1190	950	12	4	150.5	65.4	8.7	9.6	29.8
Th	0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1	34.5	0.1	1	6.2	0.4	0.4	0.2	9.7	9.7
Be	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	52.4	20.2	1.1	97.6	45.9	35.4	60	10.8	53.8
Tl	<0.2	<0.2	0.4	1.2	0.3	0.6	3.9	6.2	3.1	0.4	0.6	8.4	12.7	11.2
1000In/Zn	1.19	1.08	0.49	42.6	53.1	8.45	6.36	0.72	2.55	0.68	0.9	4.7	13.1	

表3 香花岭矿田闪锌矿 EPMA 成分汇总表(wt%)

Table 3 Summary of the EPMA results (wt%) for sphalerite from the Xianghualing orefield

样品号	测点数	Fe				S				Zn				Cd				理想分子式
		Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD	Max	Min	Mean	SD	
XX-1	13	4.78	2.67	3.57	0.59	33.28	32.67	32.95	0.17	63.82	58.97	61.96	1.38	0.50	0.38	0.43	0.03	(Zn _{0.92} , Fe _{0.06})S
XX-6	27	13.38	9.87	12.50	0.88	33.72	33.12	33.47	0.17	55.73	51.58	52.85	1.04	0.43	0.32	0.38	0.03	(Zn _{0.77} , Fe _{0.21})S
XX-9	24	10.83	6.55	9.17	1.31	33.67	33.00	33.30	0.17	59.73	54.06	56.52	1.52	0.53	0.32	0.45	0.05	(Zn _{0.83} , Fe _{0.16})S
XX-21	18	5.41	4.25	4.92	0.30	33.62	32.98	33.28	0.18	62.85	60.91	61.88	0.49	0.59	0.47	0.52	0.03	(Zn _{0.91} , Fe _{0.08})S
XX-22	30	13.21	9.65	12.58	0.78	34.08	33.25	33.69	0.19	56.64	52.56	53.38	0.85	0.44	0.29	0.37	0.04	(Zn _{0.78} , Fe _{0.21})S
TSP-7	36	6.72	4.08	5.53	0.64	33.55	33.04	33.32	0.11	61.98	58.35	60.16	0.75	0.68	0.49	0.59	0.04	(Zn _{0.89} , Fe _{0.10})S
TSP-19	30	7.19	3.94	5.12	0.98	33.57	33.20	33.35	0.11	62.07	58.01	60.49	1.06	0.66	0.55	0.60	0.03	(Zn _{0.89} , Fe _{0.09})S
TSP-20	35	13.22	11.39	12.76	0.39	34.13	33.48	33.70	0.15	53.65	51.07	52.12	0.58	0.47	0.37	0.43	0.03	(Zn _{0.76} , Fe _{0.22})S
CS19-1	26	11.61	7.18	10.09	1.24	33.75	33.16	33.44	0.15	58.11	53.21	54.92	1.31	0.57	0.34	0.49	0.05	(Zn _{0.80} , Fe _{0.17})S
CS19-4	27	12.37	7.32	9.38	1.47	33.77	33.27	33.51	0.13	58.57	52.42	55.98	1.82	0.63	0.42	0.52	0.05	(Zn _{0.82} , Fe _{0.16})S
CS19-8	26	7.08	5.55	6.23	0.39	33.68	31.97	33.19	0.29	59.78	57.88	59.06	0.43	0.57	0.41	0.48	0.04	(Zn _{0.87} , Fe _{0.11})S
CS19-14	27	10.15	7.88	8.84	0.48	33.79	33.24	33.48	0.15	57.77	55.29	56.70	0.61	0.65	0.48	0.55	0.04	(Zn _{0.83} , Fe _{0.15})S
CS19-15	27	9.15	5.71	8.01	0.78	33.65	33.10	33.35	0.15	59.49	55.34	57.23	0.98	0.61	0.48	0.54	0.03	(Zn _{0.84} , Fe _{0.14})S

注: Min 代表最小值; Max 代表最大值; Mean 代表算数平均值; SD 代表标准偏差; 基于 1 摩尔的 S 计算获得理想分子式

3.2 闪锌矿主量元素组成

本文共获得 346 组闪锌矿的 EPMA 数据,其结果汇总于表 3 中,详细数据参见电子版附表 1。结果表明,闪锌矿中除了含有 Zn、S、Fe 等主要组分外,还含有少量的 Cu、Pb、Cd 等杂质元素,而 As、Ag、Se 和 Bi 的含量通常低于电子探针的检测限。

新风闪锌矿的 Fe 含量变化相对较大,为 2.67% ~ 13.38%,但同一样品中闪锌矿的 Fe 含量相对均匀;S 平均含量变化范围较小,介于 32.95 ~ 33.69% 之间;Zn、Cd 平均含量分别为 52.85% ~ 61.96%、0.37% ~ 0.52%。计算获得新风矿床闪锌矿的理想分子式为 (Zn_{0.77-0.92}, Fe_{0.06-0.21})S。

铁砂坪闪锌矿的 Fe 含量变化也较大,含量为 3.94% ~ 13.22%,但同一样品中闪锌矿 Fe 含量相对均匀。Zn、Cd 平均含量分别为 52.12% ~ 60.49%、0.43% ~ 0.60%。计算获得铁砂坪矿床闪锌矿的理想分子式为 (Zn_{0.76-0.89}, Fe_{0.09-0.22})S。

与新风和铁砂坪相比,茶山矿床闪锌矿中 Fe、Zn、Cd、S 含量变化范围相对较小(表 3)。其中 5 件样品的 Fe 平均含量介于 6.23% ~ 10.09% 之间;Zn、Cd 平均含量分别为 54.92% ~ 59.06%、0.48% ~ 0.55%;S 含量则更加稳定。计算获得茶山矿床闪锌矿的理想分子式为 (Zn_{0.80-0.87}, Fe_{0.11-0.17})S。

通过对比不难发现,尽管 3 个矿床中闪锌矿的铁含量变化大,但是 Fe 与 Zn 呈现出极为显著的负相关关系(图 5),相关系数(R²)均大于 0.95,表明 Fe 主要以类质同象的形式替代闪锌矿中的 Zn,可能的替换形式为 Fe²⁺ ↔ Zn²⁺。

3.3 闪锌矿微量元素组成

本文共获得 127 组 LA-ICP-MS 元素分析数据,其结果汇

总于表 4 中,详细数据参见电子版附表 2。结果表明,闪锌矿中的 In、Cu、Cd、Fe、Mn、Ag、Ti、Co、Ga、Sn、Sb、Pb 含量普遍高于检测限(附表 2),具有地质意义,因此本文主要讨论这些元素的含量及其变化趋势。

新风闪锌矿中 Cd、Mn、In、Ag 等微量元素的含量变化范围相对较小(表 4、图 6),其中 Cd 含量为 4310 × 10⁻⁶ ~ 6945 × 10⁻⁶ (平均值 ± 标准偏差: 5383 × 10⁻⁶ ± 570 × 10⁻⁶,下同),Mn 含量为 47.3 × 10⁻⁶ ~ 3816 × 10⁻⁶ (1942 × 10⁻⁶ ± 1371 × 10⁻⁶),In 含量为 199 × 10⁻⁶ ~ 2120 × 10⁻⁶ (755 × 10⁻⁶ ± 596 × 10⁻⁶),Ag 含量为 2.84 × 10⁻⁶ ~ 201 × 10⁻⁶ (49.7 × 10⁻⁶ ± 51.4 × 10⁻⁶);其他微量元素含量变化范围通常超过 2 个数量级,如 Cu 含量为 90.0 × 10⁻⁶ ~ 33332 × 10⁻⁶ (5841 × 10⁻⁶ ± 10064 × 10⁻⁶),Pb 含量为低于最低平均检测限(简称检测限)至 16114 × 10⁻⁶,Bi 含量为低于检测限至 398 × 10⁻⁶,Sb 含量为低于检测限至 44.7 × 10⁻⁶,Ga 含量为低于检测限至 8.23 × 10⁻⁶。

铁砂坪闪锌矿中除了 Cu、Sn、Pb、Co 等元素含量变化范围超过 2 个数量级之外,其他元素含量变化范围相对较小(表 4),其中 Cd 含量为 4925 × 10⁻⁶ ~ 6817 × 10⁻⁶ (6068 × 10⁻⁶ ± 581 × 10⁻⁶),Mn 含量为 659 × 10⁻⁶ ~ 6804 × 10⁻⁶ (2843 × 10⁻⁶ ± 2323 × 10⁻⁶),In 含量为 17.0 × 10⁻⁶ ~ 1093 × 10⁻⁶ (280 × 10⁻⁶ ± 303 × 10⁻⁶),Ag 含量为 0.76 × 10⁻⁶ ~ 38.9 × 10⁻⁶ (5.84 × 10⁻⁶ ± 8.75 × 10⁻⁶),Ga 含量为 0.16 × 10⁻⁶ ~ 6.40 × 10⁻⁶ (2.44 × 10⁻⁶ ± 1.91 × 10⁻⁶)。

茶山闪锌矿中 Cd、Mn、In、Ag 的含量变化范围相对较小(表 4),它们的含量分别为 4440 × 10⁻⁶ ~ 9437 × 10⁻⁶ (7053 × 10⁻⁶ ± 1142 × 10⁻⁶),75.5 × 10⁻⁶ ~ 6081 × 10⁻⁶ (1256 × 10⁻⁶ ± 1201 × 10⁻⁶),10.9 × 10⁻⁶ ~ 790 × 10⁻⁶ (309 × 10⁻⁶ ± 201 × 10⁻⁶),13.6 × 10⁻⁶ ~ 515 × 10⁻⁶ (113 × 10⁻⁶ ± 114 × 10⁻⁶)。Pb、Cu、Sn、Sb 变化范围极大,至少超过 3 个数量级,

表4 香花岭矿田闪锌矿部分元素 LA-ICP-MS 汇总表($\times 10^{-6}$)

Table 4 Summary of LA-ICP-MS data ($\times 10^{-6}$) for sphalerite from the Xianghualing orefield

样品号	测点数	统计参数	Fe (%)	Cd	Mn	In	Cu	Ag	Ti	Co	Ga	Sn	Sb	Pb
XX-1	9	Min	3.78	4884	47.3	236	20028	116	—	—	—	2.32	2.12	17.7
		Max	5.24	5515	132	447	33332	201	2.90	0.07	1.32	6.35	6.19	42.6
		Mean	4.42	5207	85.7	286	25266	146	2.02	0.04	0.82	3.98	3.56	28.6
		SD	0.38	190	30.1	64.8	3913	23.5	0.5	0.02	0.28	1.37	1.18	7.48
XX-21	6	Min	2.14	5797	221	1924	995	2.84	—	—	0.46	0.66	1.69	7.05
		Max	4.09	6945	643	2120	1915	13.6	1.13	—	8.23	13.9	44.7	283
		Mean	3.43	6359	481	2018	1411	6.92	1.02	—	4.82	6.93	18.8	103
		SD	0.67	392	142	72.4	282	4.18	0.11	—	2.87	4.57	17.2	125
XX-22	10	Min	7.9	4861	2692	411	181	19.2	1.49	—	—	0.88	—	0.75
		Max	9.86	5456	3816	1333	621	49.0	3.60	0.24	0.18	37.4	2.05	10.7
		Mean	9.11	5116	3225	900	411	32.8	2.53	0.18	0.14	10.5	1.25	2.65
		SD	0.69	202	358	318	131	9.4	0.61	0.04	0.03	11.6	0.58	2.92
XX-6	10	Min	8.95	4310	1762	282	109	15.0	1.06	—	0.04	—	—	0.15
		Max	9.89	5101	3049	1318	589	48.8	3.22	0.22	0.23	18.2	6.4	28.5
		Mean	9.49	4854	2664	633	302	26.3	1.96	0.15	0.11	4.07	1.91	6.04
		SD	0.25	228	336	310	136	9.05	0.69	0.04	0.05	5.31	2.01	8.22
XX-9	9	Min	4.65	5182	604	199	90.0	12.2	1.16	—	0.04	0.54	1.12	4.01
		Max	9.87	6206	3741	654	6669	41.6	3.28	0.14	0.78	2.41	34.3	16114
		Mean	7.55	5791	2543	355	1559	26.2	2.11	0.14	0.32	1.43	10.1	2836
		SD	1.46	354	1124	157	2050	10.1	0.57	0	0.26	0.63	10.8	5241
TSP-19	10	Min	2.65	6177	1031	33.7	24.8	0.76	—	1.64	1.26	0.86	—	0.06
		Max	5.01	6720	1435	318	162	1.65	2.56	129	6.40	24.8	—	1.41
		Mean	3.82	6388	1253	173	84.6	1.20	1.77	55.4	3.08	6.90	—	0.35
		SD	0.70	173	125	98.9	44.1	0.23	0.48	39.4	1.58	7.33	—	0.48
TSP-20	12	Min	7.95	4925	3558	17.1	11.6	1.27	—	—	0.16	3.45	—	0.18
		Max	9.89	5787	6804	32.3	689	13.1	3.18	0.42	0.84	8.21	1.90	7.92
		Mean	9.12	5346	5909	22.3	81.0	3.02	2.20	0.26	0.53	5.75	1.33	1.43
		SD	0.55	226	827	4.08	185	3.11	0.37	0.13	0.20	1.61	0.57	2.66
TSP-7	12	Min	3.09	6011	659	365	215	1.94	1.14	13.4	1.48	4	—	—
		Max	4.6	6817	1388	1093	9720	38.9	2.47	82.4	5.79	177	17.6	44.6
		Mean	3.97	6525	1101	626	3137	12.5	1.82	51.7	3.83	55.1	6.89	9.44
		SD	0.44	250	211	235	3341	11.7	0.40	27.0	1.51	58.0	5.17	12.8
CS19-1	12	Min	4.77	4841	895	178	114	15.9	—	10.5	—	—	—	—
		Max	9.05	8532	6081	790	1096	84.8	6.84	49.5	0.62	41.17	79.2	71519
		Mean	7.22	7519	2486	449	382	40.5	3.85	29.5	0.23	13.02	25.8	8552
		SD	1.34	926	1274	201	329	21.7	1.42	12.1	0.22	12.68	31.0	20917
CS19-14	9	Min	5.7	6427	297	138	81.6	13.6	—	—	—	—	—	4.94
		Max	11.79	8144	1374	365	2166	90.7	13.3	7.62	36.8	3.69	27.1	12849
		Mean	7.31	7328	632	219	513	42.1	2.82	1.82	7.22	1.28	10.5	1564
		SD	1.76	499	301	70.5	641	21.7	3.97	2.64	13.4	1.16	8.34	3993
CS19-15	9	Min	4.8	6133	75.5	10.9	250	15.48	—	—	12.7	26.1	—	0.83
		Max	8.56	9437	2093	64.2	19315	376	2.95	0.04	57.2	14541	5.37	3579
		Mean	7.07	7893	520	34.8	12402	206	1.48	0.03	44.7	2902	2.86	407
		SD	1.14	1029	677	15.9	5810	114	0.72	0.01	13.0	4829	1.59	1121
CS19-4	9	Min	5.19	6474	618	198	138	28.4	—	—	—	—	—	2.01
		Max	9.14	8506	4860	450	835	56.2	2.57	11.8	10.9	23.8	26.7	33526
		Mean	6.58	7131	1727	288	296	37.8	1.65	2.1	1.65	8.51	5.33	3791
		SD	1.14	623	1178	72.5	208	8.49	0.62	3.97	3.51	10.8	8.18	10514
CS19-8	10	Min	3.72	4440	295	389	146	162.8	1.71	—	0.5	2.94	12.3	73.6
		Max	15.1	5887	1091	653	629	514.7	4.75	12.6	3.71	25.0	183	4905
		Mean	5.81	5420	580	489	296	247.4	2.86	3.55	2.04	7.95	39.0	1090
		SD	3.36	448	267	89.7	155	99.35	1.02	4.69	0.85	6.59	49.2	1527

注: “—”表示低于检测限; Min 代表最小值; Max 代表最大值; Mean 代表算数平均值; SD 代表标准偏差

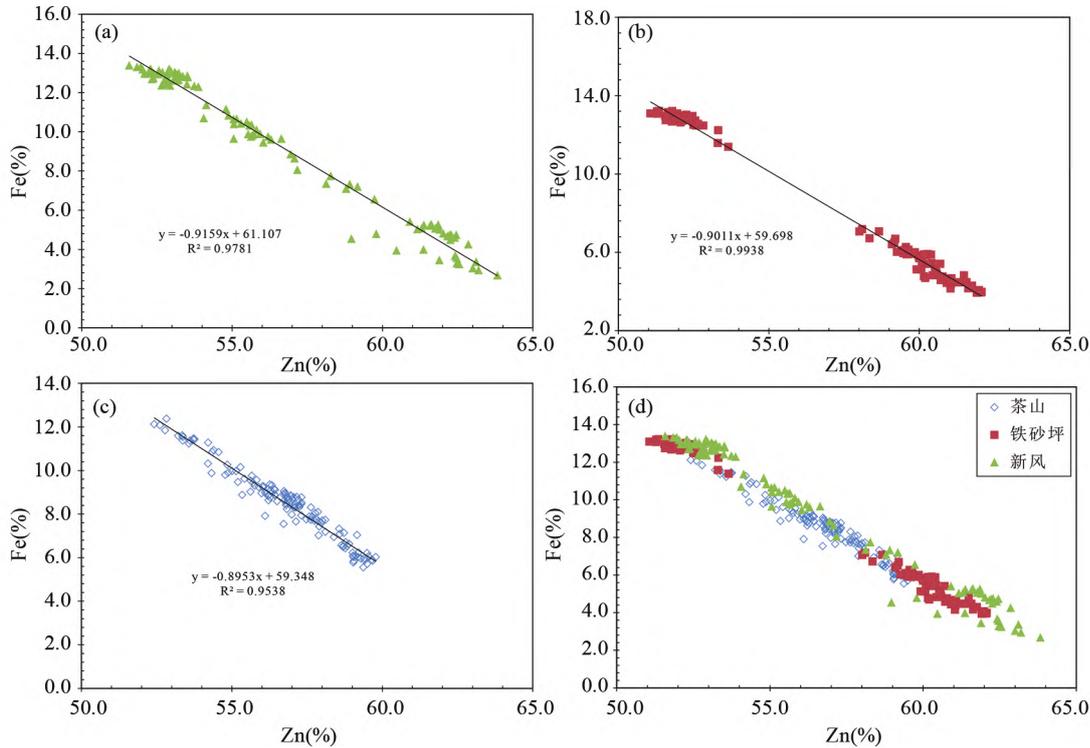


图5 香花岭矿田闪锌矿的 Zn-Fe 二元协变图

Fig. 5 Binary plots of Zn vs. Fe for sphalerite from the Xianghualing orefield

其中 Pb 含量为 $0.15 \times 10^{-6} \sim 71519 \times 10^{-6}$ ($3267 \times 10^{-6} \pm 11585 \times 10^{-6}$), Cu 含量为 $81.6 \times 10^{-6} \sim 19315 \times 10^{-6}$ ($2580 \times 10^{-6} \pm 5294 \times 10^{-6}$), Sn 含量为低于检测限至 14541×10^{-6} , Sb 含量为低于检测限至 183×10^{-6} 。

通过对比不难发现(图6),新风闪锌矿中 In 含量最高,且变化幅度最大;铁砂坪闪锌矿相对最贫 In,且变化范围适中;茶山闪锌矿 In 含量介于二者之间,且变化范围最小。总体上,In 在 3 个矿床的富集趋势为新风 > 茶山 > 铁砂坪,这与上文矿石化学组分分析得到的认识一致。

值得注意的是,Cu 在 3 个矿床中的富集趋势与 In 十分相似,但变化范围更大,其中新风闪锌矿最富 Cu(一般 $> 300 \times 10^{-6}$),而铁砂坪闪锌矿 Cu 含量最低,茶山居中。Cd、Sn、Ga 在 3 个矿床中的富集趋势基本类似,它们在茶山闪锌矿中的含量最高,新风最低,铁砂坪居中。Pb 和 Ag 表现出类似的富集趋势。茶山矿床闪锌矿相对最富集 Pb 和 Ag,且两者变化范围也最大;而铁砂坪闪锌矿相对最贫 Pb 和 Ag(通常 $< 10 \times 10^{-6}$);新风居中,这表明 Pb 和 Ag 矿化紧密共生在一起。

4 讨论

4.1 香花岭矿田矿石中伴生元素相关性及其赋存状态

矿石中 Zn-Cd、Zn-In 相关性均大于 0.9(图 7a, b),表明矿石中几乎所有的 Cd 和 In 都集中在闪锌矿之中。采用最

小二乘法拟合的线性关系式分别为: $Cd(\times 10^{-6}) = 82.676 \times Zn(\%) + 15.675$ 和 $In(\times 10^{-6}) = 5.9149 \times Zn(\%) + 11.054$ (图 7a, b)。根据这些关系式,结合矿石的 Zn 品位数据,可以估算矿石中伴生 Cd、In 的丰度。

Zn 与 S、Pb 之间也具有良好的相关性(图 7c, d),相关系数分别为 0.78 和 0.74,表明香花岭矿田铅、锌矿化紧密共生在一起,这与手标本及镜下观察结果一致(图 3、图 4)。有些样品的 Sn 含量大于 1%,最高值为 13.4%,而 Cu-Sn 之间具有正相关关系(表 2),暗示二者矿化具有同步性。此外,铁砂坪和茶山矿区个别样品 As 含量大于 10%,表明毒砂是 As 的主要载体矿物(图 4d)。

4.2 镉等微量元素在闪锌矿中的赋存状态及替代机制

采用 LA-ICP-MS 分析矿物的元素组成时,不仅能够获得待测元素的含量,还能获取元素信号强度随激光剥蚀深度的变化趋势,即元素的时间分辨率剖面曲线,从而为探讨元素在矿物中的赋存状态提供可靠信息(冷成彪和齐有强, 2017)。一般情况下,若某元素的时间分辨率曲线较为平直,则暗示该元素以固溶体的形式存在于矿物晶格中;若某元素的时间分辨率曲线出现多处波峰,则暗示该元素以矿物包裹体的形式存在(Cook *et al.*, 2009, 2011; Ye *et al.*, 2011; 叶霖等, 2017; 张天栋等, 2021)。近十年来,国内外学者采用 LA-ICP-MS 对闪锌矿开展了大量的研究(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011, 2012; 胡鹏等, 2014; Lockington *et al.*,

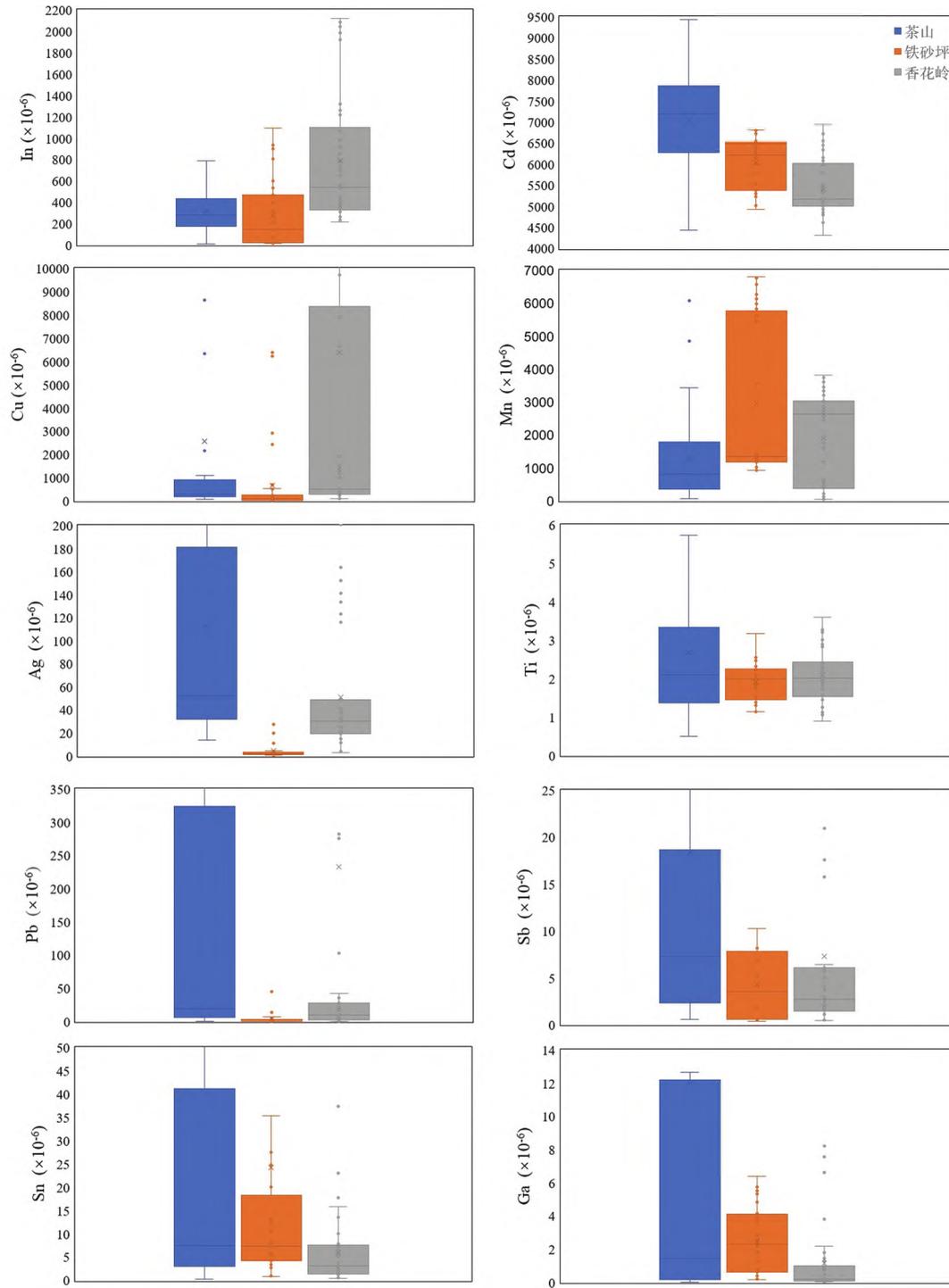


图6 香花岭矿田典型矿床闪锌矿中部分微量元素箱式图
 Fig. 6 Box plots for some elements in sphalerite from the Xianghualing orefield

2014; 叶霖等, 2017; 冷成彪和齐有强, 2017; Leng *et al.*, 2019; 张天栋等, 2021) 结果表明 Cd、In、Mn、Co、Ga、Ge、Sn、As、Tl、Ag 和 Sb 等元素能够以类质同象的形式进入闪锌矿晶格中(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011, 2012; Lockington *et al.*, 2014)。

尽管香花岭矿田不同矿床闪锌矿的元素组分变化范围

相对较大(图6), 但同一个矿床(尤其是同一块标本)中闪锌矿的某些微量元素(如 In、Cd 等)的含量相对稳定。通过仔细检查各元素的时间分辨率剖面曲线(图8)将香花岭矿田闪锌矿中的微量元素分成三组:(1)以固溶体形式存在的 Cd、Mn、In、Ga 等元素。虽然这些元素在香花岭矿田3个矿区闪锌矿中的绝对含量不尽相同, 但它们均表现为相对平缓

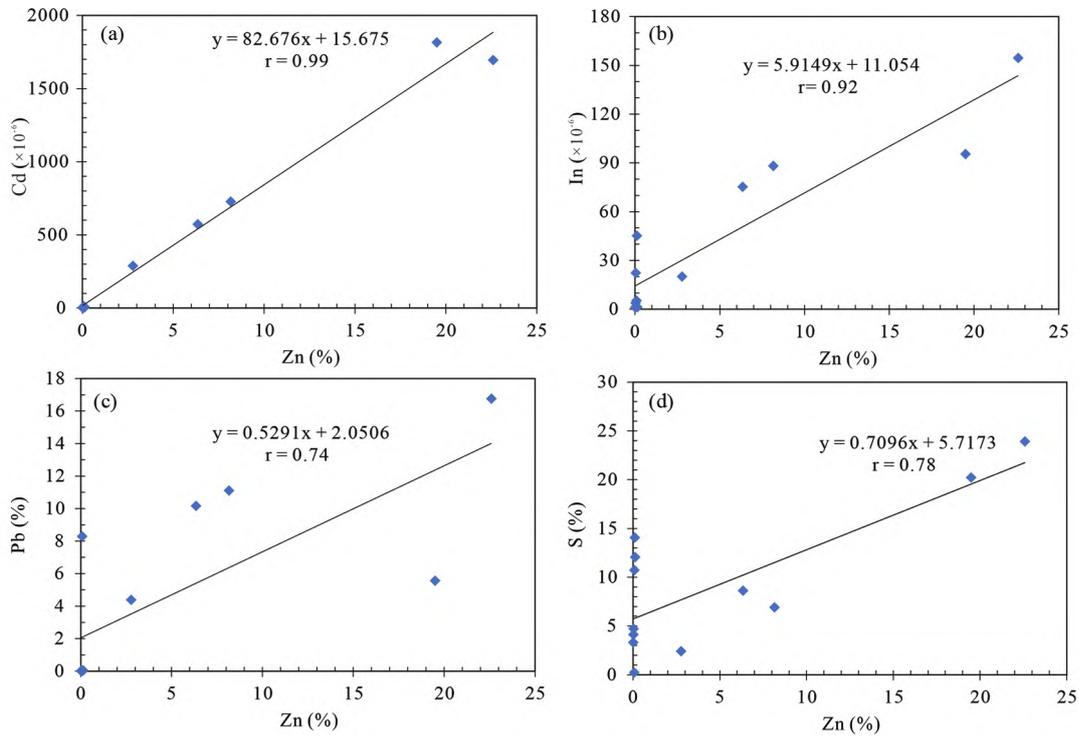


图7 香花岭矿田典型矿石中 Zn 与其他元素二元协变图

Fig. 7 Binary diagrams of Zn vs. other elements for typical ores at Xianghualing orefield

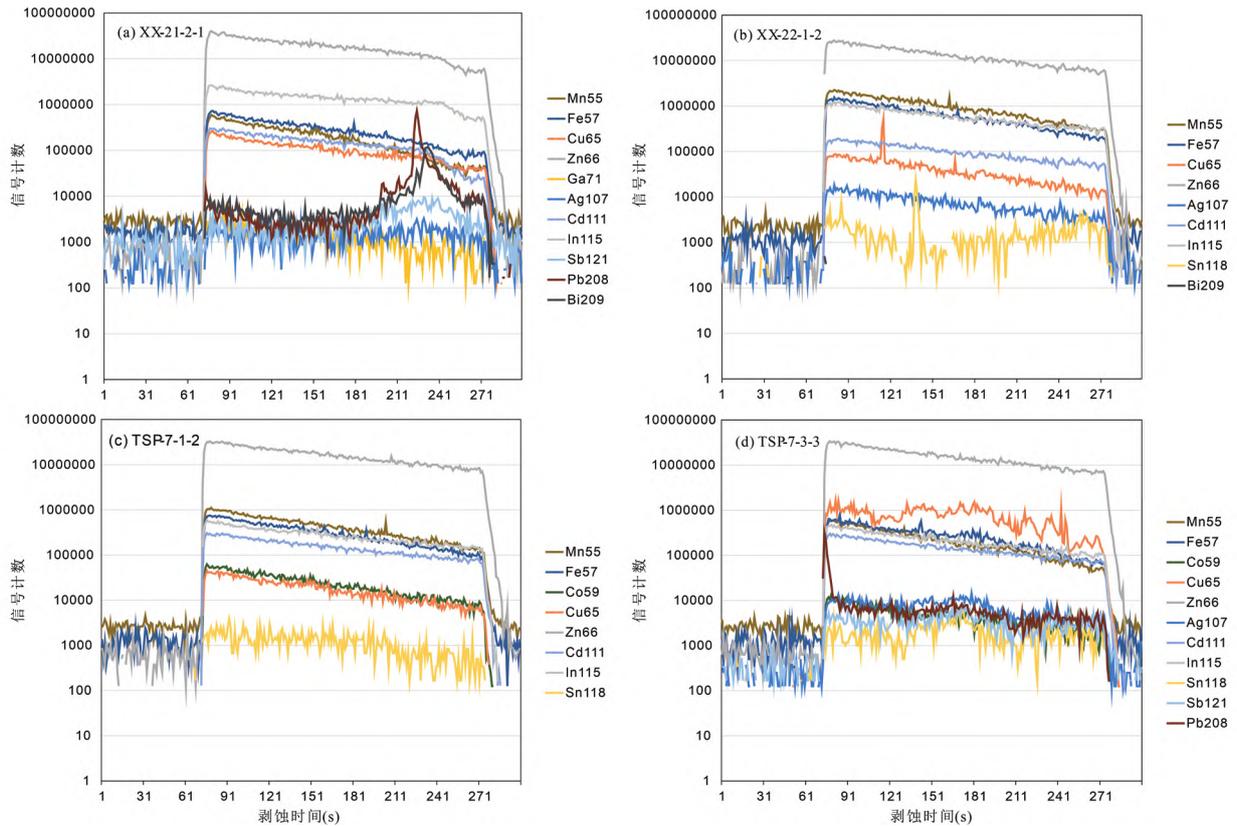


图8 香花岭矿田典型闪锌矿 LA-ICPMS 点分析的时间分辨率剖面图

Fig. 8 Representative single-spot LA-ICPMS spectra for selected elements in sphalerite from the Xianghualing orefield

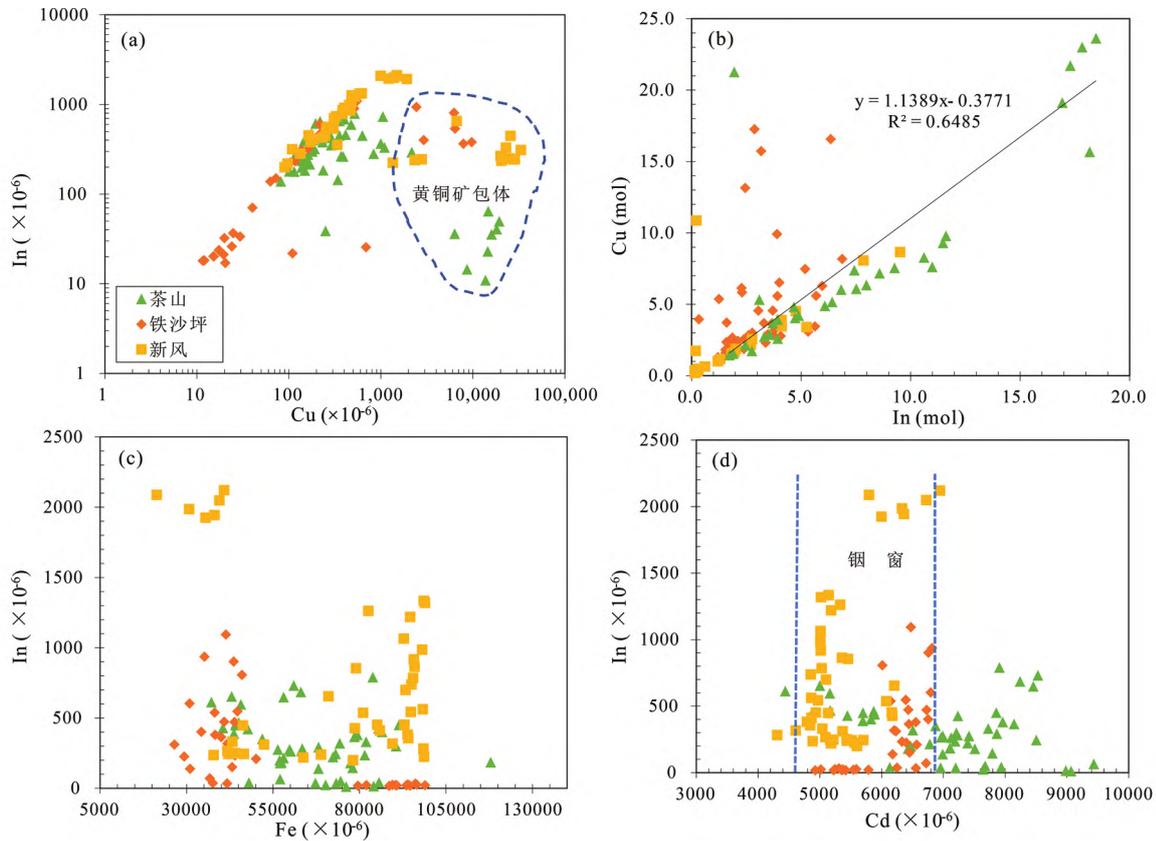


图9 香花岭矿田闪锌矿中 In 与其他元素关系图

Fig. 9 Binary diagrams of In vs. other elements for sphalerite from the Xianghualing orefield

的直线(图 8a-d) 表明这些元素主要以类质同象的形式赋存在闪锌矿的晶格中。(2) 以显微独立矿物形式存在的 Pb、Ag、Bi、Sb、As 等元素。这些元素的含量无论在矿区尺度, 还是手标本尺度, 甚至单颗粒尺度上均波动较大, 其时间分辨率剖面图谱通常为起伏较大的不规则曲线(图 8a, d) 表明这些元素主要以显微包裹体的形式赋存于闪锌矿中。例如, 在新风矿区 XX-21-2-1 样品的图谱中, 可以明显看到 Pb、Bi 和 Sb 波峰协同变化(图 8a) 暗示这三种元素可能主要以方铅矿的显微包裹体形式存在。(3) 以固溶体和独立矿物形式存在的 Cu、Sn、Co 等元素。这些元素在香花岭矿田不同闪锌矿样品中的赋存形式不尽相同, 例如, 新风矿区的闪锌矿中普遍发育“黄铜矿病毒”的交代结构(图 4a-d), 表明 Cu 主要以独立矿物包裹体的形式存在; 但铁砂坪矿区的闪锌矿却相对“干净”(图 4e) 其中 Cu、Sn、Co 等元素的时间分辨率曲线均十分平直(图 8c), 表明它们可能主要以类质同象的形式存在。

香花岭闪锌矿中 In 与 Cu 含量之间呈现出良好的正相关关系, 斜率为 1.1 (R = 0.81) (图 9a, b), 表明可能的替代机制为 $In^{3+} + Cu^+ \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ (Cook *et al.*, 2009), 且这种替代行为在新风矿区表现的更为突出。同时, 值得注意的是, 当闪锌矿测点中 Cu 含量大于 1000×10^{-6} 时, In 含量明显偏离上述关系(图 9a), 原因可能在于高的 Cu 含量反映的是闪

矿中黄铜矿包裹体的信号, 而黄铜矿本身并不富 In。

对于香花岭矿田(铁砂坪矿床除外)的闪锌矿而言, 尽管 Fe 和 In 之间缺乏线性关系(图 9c), 但是当 Fe 含量大于 10% 时(即铁闪锌矿), 对应的 In 含量普遍也在 500×10^{-6} 以上。值得注意的是, 新风矿床 XX-21 样品闪锌矿中 In 的平均含量竟然高达 2000×10^{-6} , 这也是香花岭矿田测到的 In 的最高值, 但是对应的 Fe 含量却低于 5%, 考虑到最近有学者在香花岭矿田发现了硫铟铜矿的独立 In 矿物(夏金龙等, 2022) 本文推测极高含量的 In 可能是由于激光剥蚀时打到了这些铟矿物包裹体所致。

越来越多的研究显示富锡铅锌硫化物矿床中普遍存在“镉窗效应”, 这一现象最初由 Dill *et al.* (2013) 在研究阿根廷浅成低温热液型 San Roque 矿床时提出, 他们发现镉含量显著升高时对应的镉含量在 0.2% ~ 0.6% 之间变化, 因此将这一现象称为“镉窗效应”。与 San Roque 矿床相似, 日本 Toyoha 矿床的闪锌矿镉含量在 0.4% ~ 0.7% 时, 铟的含量显著增高(高达 7.03%; Shimizu and Morishita, 2012); 德国 Hammerlein 矿床的闪锌矿镉含量为 0.2% ~ 0.4% 时, 铟含量最高(Bauer *et al.*, 2019)。

由图 9d 可见, 新风矿区闪锌矿也存在类似现象, 即当闪锌矿中镉含量在 $5000 \times 10^{-6} \sim 7000 \times 10^{-6}$ 时, 对应的铟含量急剧升高至 1000×10^{-6} 。Liu *et al.* (2017) 在研究香花岭地

表5 不同温度闪锌矿的特征元素比值汇总表

Table 5 Summary of some element ratios for sphalerite of different temperatures

参数	高温	中温	低温	新风	铁砂坪	茶山
Zn/Fe	<10	10~100	>100	3.9~23.9(7.6±4.9)	3.9~15.7(9.0±3.9)	4.3~10.7(7.0±1.6)
Zn/Cd	>500	100~500	<100	104~186(136±16)	89.9~144(109±12)	85~171(111±12)
Cd/Fe	<0.02	0.02~1	>1	0.02~0.17(0.06±0.04)	0.04~0.10(0.09±0.04)	0.02~0.17(0.06±0.01)
Ga/In	<0.01	0.01~5	1~100	0.0001~0.0042(0.0013±0.0014)	0.0039~0.19(0.0231±0.034)	0.0001~4.24(0.41±0.94)
温度(°C)				372±38	345±22	345±42

注:表中温度采用 Frenzel *et al.* (2016) 的公式计算获得,低温、中温和高温闪锌矿相关元素比值数据来自刘英俊等(1984)、周家喜等(2009)、叶霖等(2012)、康凯等(2020)、张天栋等(2021)及其引文

区其他矿床时也报道过类似现象,但他们通过 EPMA 限定的 Cd 含量为 0.35%~0.45%,略低于本文的镉窗值。目前学术界关于“镉窗效应”的内在机理尚不清楚,Dill *et al.* (2013) 认为“镉窗效应”可能与沉淀的 ZnS 从闪锌矿的立方晶系结构转换成黄铜矿/硫铜矿的四方晶系过程相关,但尚缺乏明确的证据。

4.3 对成矿温度的制约

大量研究证实,闪锌矿中某些特征元素的含量及比值能反映成矿温度的高低(刘英俊等,1984;叶霖等,2012;Frenzel *et al.*,2016;Li *et al.*,2023)。高温下形成的闪锌矿往往相对富集 Fe、Mn 和 In 等元素,而低温下形成的闪锌矿则相对富集 Cd、Ga 和 Ge 等元素。此外,Zn/Fe、Zn/Cd 和 Ga/In 比值也被用来指示成矿温度(表5)。其中,高温闪锌矿的 Zn/Fe < 10,Zn/Cd > 500,Ga/In < 0.01,低温闪锌矿的 Zn/Fe > 100,Zn/Cd < 100,Ga/In 介于 1~100 之间,而中温闪锌矿则居于两者之间。

如上文所述,香花岭矿田的闪锌矿均明显富集 Fe、Mn、In 等高温元素,其中许多闪锌矿的 Fe 含量大于 10%,属于高温型铁闪锌矿,同时显著亏损 Ga 和 Ge 等低温元素,其中绝大多数样品的 Ge 含量低于检测限,Ga 含量通常也低于 1×10^{-6} 。通过对比不难发现(表5),香花岭矿田闪锌矿与中高温闪锌矿的特征比值非常类似,暗示它们均主要形成于中高温热液环境。

为了进一步获得香花岭矿田 3 个矿区闪锌矿的结晶温度,本文采用 Frenzel *et al.* (2016) 给出的公式进行计算。

$$PC1^* = \ln \left(\frac{C_{Ga}^{0.22} \cdot C_{Ge}^{0.22}}{C_{Fe}^{0.37} \cdot C_{Mn}^{0.20} \cdot C_{In}^{0.11}} \right)$$

$$T(^{\circ}C) = (54.4 \pm 7.3) \cdot PC1^* + (208 \pm 10)$$

计算结果见表5,其中新风矿床闪锌矿的平均温度为 $372 \pm 38^{\circ}C$,铁砂坪和茶山闪锌矿的形成温度分别为 $345 \pm 22^{\circ}C$ 和 $345 \pm 42^{\circ}C$ 。这与前人通过硫同位素及流体包裹体显微测温获得的结果基本一致(文国璋等,1988;周涛等,2008),进一步证实三者均形成于中高温热液环境。

4.4 对矿床成因的制约

大量研究证实闪锌矿中的微量元素组成及其比值可作

为判断矿床成因的有效工具(宋学信,1982;Gottesmann and Kampe,2007;Cook *et al.*,2009;Ye *et al.*,2011;冷成彪和齐有强,2017)。宋学信(1982)认为矽卡岩型和火山热液型矿床闪锌矿 Zn/Cd 比值相对较低,一般为 104~214;火山沉积型矿床闪锌矿的 Zn/Cd 比值相对最高(>400);而沉积变质型和层控矿床闪锌矿 Zn/Cd 比值介于中间(200~400)。Gottesmann and Kampe (2007) 认为与花岗质岩浆有关的脉状闪锌矿的 Zn/Cd < 250。就香花岭矿田而言,3 个矿区的闪锌矿的 Zn/Cd 比值分别为 136 ± 16 、 109 ± 12 和 111 ± 12 (表5),均小于 250,与矽卡岩型和火山热液型矿床的 Zn/Cd 比值类似。结合矿区实际地质情况,可知成矿与花岗质岩浆热液有关。

此外,在图 10a 中除了茶山矿区部分闪锌矿落入火山岩型铅锌矿床的区域之外,其他样品均落入岩浆-热液型铅锌矿床的区域,进一步证实香花岭矿田闪锌矿属于岩浆热液成因。

闪锌矿的 Cd/Fe 比值同样给出了相似的结论,Ye *et al.* (2011) 通过对我国南方典型矿床中闪锌矿微量元素的研究,发现矽卡岩矿床通常具有极低的 Cd/Fe 比值(<0.3),这与香花岭矿田的情况十分类似,3 个矿区闪锌矿的 Cd/Fe 比值均小于 0.1(表5)。在闪锌矿 Mn-Fe 关系图解中(图 10b),所有闪锌矿样品均落入远端矽卡岩矿床的范围及其附近,这与矿田北部宝山铜铅锌矿床的情况一致(张天栋等,2021)。综上所述,香花岭矿田中的新风、铁砂坪和茶山在矿床成因上类似于远端矽卡岩矿床,这与地质事实吻合(图 3a)。

4.5 香花岭矿田镉差异富集的制约因素

本文所研究的 3 个矿床,无论在赋矿围岩的岩性、围岩蚀变类型、矿物组合,还是矿石结构特征等方面均非常相似,因此,这些地质条件应该不是导致三者之中 In 差异性富集的决定性要素。此外,前人研究证实,3 个矿床的成矿物质及成矿流体的来源也十分相似,例如,香花岭(新风)矿床不同阶段的硫化物都具有相对均一的硫同位素组成, $\delta^{34}S$ 值为 $-1.0\text{‰} \sim +5.8\text{‰}$,且呈塔式分布,指示岩浆硫的特征(周涛等,2008);茶山矿区闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}S$ 范围为 $-4.0\text{‰} \sim +4.2\text{‰}$,也显示岩浆硫的特征(文国璋等,1988)。由此可见,成矿物质与成矿流体源区也不是导致 3 个矿床之中 In

表6 香花岭矿田部分样品分析测试结果汇总表

Table 6 Summary of some analyzed ore samples from the Xianghualing orefield

样品号	矿石化学成分			闪锌矿化学成分	
	Zn (wt%)	Sn ($\times 10^{-6}$)	In ($\times 10^{-6}$)	Fe (wt%)*	In ($\times 10^{-6}$)**
XX-6	>30	8	698.5	12.5 ± 0.88	633 ± 310
TSP-19	2.78	15	20.1	5.12 ± 0.98	173 ± 99
CS19-1	6.35	12	75.3	10.09 ± 1.24	449 ± 201
CS19-14	19.5	17	95.5	8.84 ± 0.48	219 ± 71

注: * 来自附表1中的EPMA数据,平均值 ± 偏差; ** 来自附表2中的LA-ICP-MS数据,平均值 ± 偏差

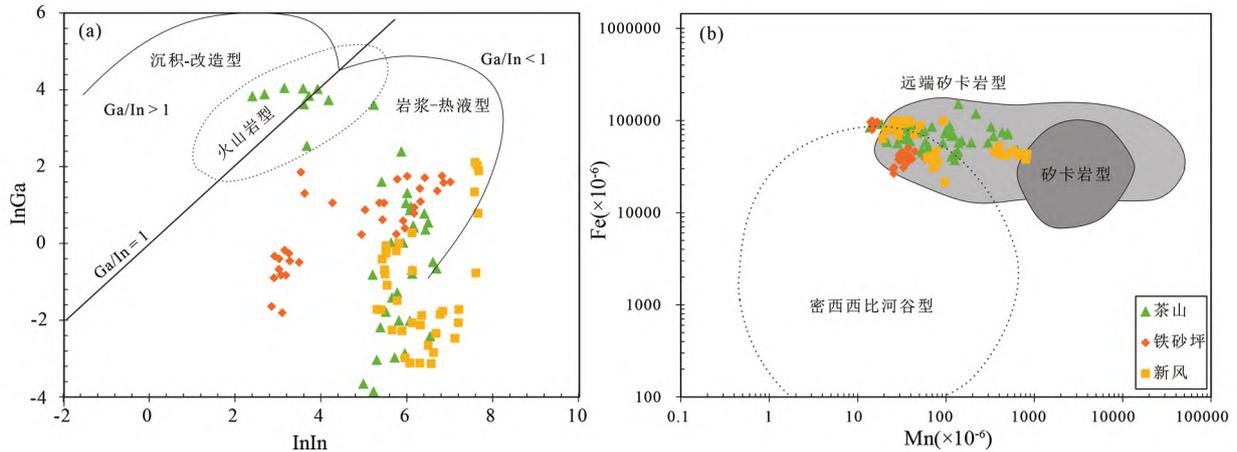


图10 香花岭矿田闪锌矿的InGa-InIn (a, 底图据 Zhang, 1987) 和 Fe-Mn (b, 底图据 Cook et al., 2009; Ye et al., 2011) 关系图
Fig. 10 Binary diagrams of InGa vs. InIn (a, base map after Zhang, 1987) and Fe vs. Mn (b, base map after Cook et al., 2009; Ye et al., 2011) for sphalerite from the Xianghualing orefield

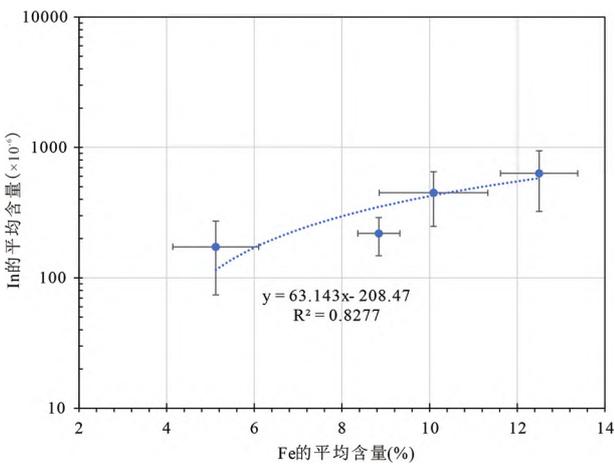


图11 香花岭矿田部分样品中闪锌矿的Fe含量与In含量关系图
Fig. 11 Binary diagrams of Fe vs. In for sphalerite from some ores at Xianghualing orefield

差异性富集的主控因素。

通过分析和对比矿石化学成分、闪锌矿 EPMA 及 LA-ICP-MS 测试数据(表6),可见闪锌矿的 In 含量与矿石的 Sn 含量不具有任何相关性,这表明矿田尺度上 In 的富集与 Sn

矿化强弱无关。

如上文所述,矿石中 In 含量与 Zn 含量呈现强正相关(图7a)指示 In 主要富集在闪锌矿。但有趣的是,闪锌矿的 In 含量与矿石的 Zn 含量并不相关(表6),以茶山为例,虽然 CS19-14 样品中的 Zn 含量(19.5%)远大于 CS19-1 样品(6.35%),但是前者闪锌矿中的 In 含量(219 ± 71 × 10⁻⁶)却显著低于后者闪锌矿(449 ± 201 × 10⁻⁶),暗示并非所有的闪锌矿都富 In。

由表6和图11可见,In 在闪锌矿中的含量与对应的 Fe 含量正相关,而闪锌矿中 Fe 的含量又受温度控制,因此推测香花岭矿田中 In 的富集亦主要受温度控制。此外,根据 In-Fe 之间的相关性,拟合的线性方程为 In ($\times 10^{-6}$) = 63.143 × Fe (%) - 208.47(相关系数 R = 0.91),据此可以根据闪锌矿的 Fe 含量预测其中的 In 含量,如当 Fe 含量大于 10% 时,对应的 In 含量将大于 400 × 10⁻⁶。众所周知,可以根据闪锌矿的颜色大致判断其中的 Fe 含量,而铁闪锌矿通常呈黑褐色,因此,对香花岭矿田而言,黑褐色的铁闪锌矿可能最富 In。

4.6 香花岭矿田伴生铟资源量及潜在经济价值

据来守华(2014)报道,香花岭矿区 2009 年的保有锡铅锌

表7 中国主要含铟矿床特征汇总表

Table 7 Summary of characteristics of major indium-bearing deposits in China

矿床(田)	类型	矿种	资源量(Mt)	铟品位(g/t)	铟资源量(t)	铟矿物	铟赋存状态
香花岭	脉型-砂卡岩	Sn 多金属	71.61	214	>15325	硫铟铜矿	铁闪锌矿
大厂			110	117	8775		
都龙	砂卡型	Sn 多金属	28	183	6000		闪锌矿
个旧			300	198.3~1570	>4000		
孟恩陶勒盖	脉型	Ag-Pb-Zn		118	>500		闪锌矿
大井		Cu-Sn-Ag-Pb-Zn			>768		

矿石量为 71.61 万 t。此外,最近十年,香花岭地区的找矿工作取得了诸多突破,如,勘查发现了三合圩似层状锡铅锌多金属矿床。结合本文新风矿区典型矿石标本 In 的平均含量及前人资料(Liu *et al.*, 2017; 郑旭等, 2022) 估算香花岭矿田伴生 In 的资源量应该在 15000t 以上,这超过了广西大厂与云南都龙矿田伴生 In 的规模(表 7)。

近 3 年来,国际铟价持续走高,2023 年 1-3 月精铟价格稳定在 1500 元/千克左右,以此估算香花岭伴生 In 的潜在经济价值高达 225 亿元,综合利用价值巨大,因此在后续的资源评价及选冶工作中应予以重视。

5 结论

(1) 香花岭矿田中 In 主要以类质同象的形式富集在闪锌矿中,可能的替代机制为 $In^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ 。不同矿床中 In 的富集程度显著不同,其中,新风最富 In(平均品位 213.7g/t),铁砂坪最贫 In(平均品位 7.1g/t),茶山居中。结合前人资料,估算香花岭矿田伴生 In 资源量超过 15000t,潜在经济价值巨大。

(2) 香花岭矿田闪锌矿均富集 Fe、Mn、In 等高温元素,显著亏损 Ga 和 Ge 等低温元素,与典型中高温岩浆-热液矿床(如远端砂卡岩型矿床)闪锌矿的元素组成相似,结合闪锌矿地质温度计,估算其形成温度为 345~372°C。

(3) 香花岭矿田中 In 含量变化主要受控于温度,越靠近岩体、温度越高的闪锌矿越富集 In,其中铁闪锌矿的 In 含量通常大于 400×10^{-6} ,具有一定的综合利用价值,在资源评价和选冶工作中应予以重视。

致谢 闪锌矿 LA-ICP-MS 分析过程中得到了中国科学院地球化学研究所戴智慧、杨丹的指导和帮助;两位匿名审稿专家对本文提出了中肯且富有建设性的意见;在此一并致谢。

References

Bauer ME, Burisch M, Ostendorf J, Krause J, Frenzel M, Seifert T and Gutzmer J. 2019. Trace element geochemistry of sphalerite in contrasting hydrothermal fluid systems of the Freiberg district,

Germany: Insights from LA-ICP-MS analysis, near-infrared light microthermometry of sphalerite-hosted fluid inclusions, and sulfur isotope geochemistry. *Mineralium Deposita*, 54(2): 237–262

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-ICP-MS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761–4791

Cook NJ, Sundblad K, Valkama M, Nygård R, Ciobanu CL and Danyushevsky L. 2011. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals. *Chemical Geology*, 284(1–2): 62–73

Danyushevsky L, Robinson P, Gilbert S, Norman M, Large R, McGoldrick P and Shelley M. 2011. Routine quantitative multi-element analysis of sulphide minerals by laser ablation ICP-MS: Standard development and consideration of matrix effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51–60

Dill HG, Garrido MM, Melcher F, Gomez MC, Weber B, Luna LI 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. *Ore Geology Reviews*, 51: 103–128

Ding T, Liu JP, He Q, Shao YJ, Zheng X, Yuan LL and Xie Y. 2021. Mineralization zonation and mineralogy of the Chashan deposit in the Xianghualing Sn-polymetallic ore field, southern Hunan. *Mineral Exploration*, 12(11): 2179–2191 (in Chinese with English abstract)

Frenzel M, Hirsch T and Gutzmer J. 2016. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type—A meta-analysis. *Ore Geology Reviews*, 76: 52–78

Gao FF, Li KX and Leng CB. 2022. Types of mica in the Xianghualing Sn-Pb-Zn polymetallic orefield in southern Hunan and its indications for metallogenesis. *Geological Review*, 68(4): 1320–1344 (in Chinese with English abstract)

Gottesmann W and Kampe A. 2007. Zn/Cd ratios in calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Geochemistry*, 67(4): 323–328

Hu P, Wu Y, Zhang CQ and Hu MY. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from the Mayuan lead-zinc deposit, northern margin of the Yangtze plate: Implications from LA-ICP-MS analysis. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(4): 461–468 (in Chinese with English abstract)

Huang YH, Du SH, Zhou XZ *et al.* 1988. *Xianghualing Rocks, Mineral Deposits and Minerals*. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1–255 (in Chinese)

Ishihara S, Qin KZ and Wang YW. 2008. Resource evaluation of indium in the Dajing tin-polymetallic deposits, Inner Mongolia, China. *Resource Geology*, 58(1): 72–79

Kang K, Du ZZ, Yu XF, Li YS, Lü X, Sun HR and Du YL. 2020. LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite in Huaniushan Pb-Zn deposit in Gansu Province and its geological significance. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 50(5): 1418–1432 (in Chinese with English abstract)

Lai SH. 2014. Research on mineralization of the Xianghualing tin polymetallic deposit, Hunan Province, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 1–151 (in

- Chinese with English abstract)
- Leng CB and Qi YQ. 2017. Genesis of the Lengshuikeng Ag-Pb-Zn orefield in Jiangxi: Constraint from in-situ LA-ICPMS analyses of minor and trace elements in sphalerite and galena. *Acta Geologica Sinica*, 91(10): 2256–2272 (in Chinese with English abstract)
- Leng CB, Wang W, Ye L and Zhang XC. 2019. Genesis of the late Ordovician Kukaazi Pb-Zn deposit in the western Kunlun orogen, NW China: New insights from in-situ trace elemental compositions of base metal sulfides. *Journal of Asian Earth Sciences*, 184: 103995
- Li H, Wu JH, Evans NJ, Jiang WC and Zhou ZK. 2018. Zircon geochronology and geochemistry of the Xianghualing A-type granitic rocks: Insights into multi-stage Sn-polymetallic mineralization in South China. *Lithos*, 312–313: 1–20
- Li KX, Leng CB, Ren Z, Liu F, Xu DR, Ye L and Luo TY. 2021. Progresses of researches on the dispersed elements associated with lead-zinc deposits. *Acta Mineralogica Sinica*, 41(3): 225–233 (in Chinese with English abstract)
- Li SM, Xiao KY and Luo XY. 2013. Mineral prediction and quantified research on tin potential in Hunan Province, China. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 43(4): 1200–1209 (in Chinese with English abstract)
- Li XF, Zhu YT and Xu J. 2020. Indium as a critical mineral: A research progress report. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3678–3687 (in Chinese with English abstract)
- Li XM, Zhang YX, Li ZK, Zhao XF, Zuo RG, Xiao F and Zheng Y. 2023. Discrimination of Pb-Zn deposit types using sphalerite geochemistry: New insights from machine learning algorithm. *Geoscience Frontiers*, 14(4): 101580
- Li Y, Li CB, Chen CJ, Huo R, Yan FG, Zhou S, Xiao L and Tian JW. 2017. Geological characteristics and prospecting prospect of tin polymetallic deposit in Tieshaping mining area at Linwu County, Hunan. *Resources Environment and Engineering*, 31(2): 142–148 (in Chinese with English abstract)
- Li YB, Tao Y, Zhu FL, Liao MY, Xiong F and Deng XZ. 2015. Distribution and existing state of indium in the Gejiu tin polymetallic deposit, Yunnan Province, SW China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 34(4): 469–483
- Liu JP, Rong YN, Zhang SG, Liu ZF and Chen WK. 2017. Indium mineralization in the Xianghualing Sn-polymetallic orefield in southern Hunan, Southern China. *Minerals*, 7(9): 173
- 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 YJ, Cao LM, Li ZL *et al.* 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 1–548 (in Chinese)
- Liu YS, Hu ZC, Gao S, Günther D, Xu J, Gao CG and Chen HH. 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43
- Lockington JA, Cook NJ and Ciobanu CL. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 873–890
- Mao JW, Chen MH, Yuan SD and Guo CL. 2011. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in South China and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 636–658 (in Chinese with English abstract)
- Shimizu T and Morishita Y. 2012. Petrography, chemistry, and near-infrared microthermometry of indium-bearing sphalerite from the Toyoha polymetallic deposit, Japan. *Economic Geology*, 107(4): 723–735
- Song XX. 1982. Minor elements in sphalerites and galena from Fankou Pb-Zn deposit and their ratios: A comparative study. *Rock and Mineral Analysis*, 1(3): 37–44 (in Chinese with English abstract)
- Tu GC, Gao ZM, Hu RZ *et al.* 2003. *The Geochemistry and Ore-Forming Mechanism of the Dispersed Elements*. Beijing: Geological Publishing House, 1–424 (in Chinese)
- Wen GZ, Li HP and Li SB. 1988. The genesis of Chashan Pb-Zn deposit of Linwu County. *Hunan Geology*, 7(1): 40–47 (in Chinese with English abstract)
- Werner TT, Mudd GM and Jowitt SM. 2017. The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews*, 86: 939–956
- Wu Q, Feng CY, Mao JW, Santosh M, Dick JM, Yu M and Li B. 2022. Robust monazite U-Pb and molybdenite Re-Os ages reveal the magmatic and metallogenic history of a highly evolved granitic system in the Xianghualing deposit, South China. *Ore Geology Reviews*, 140: 104602
- Xia JL, Zhang ZZ, Tan JJ, Lu YY, Qin ZW and Xia J. 2022. Discovery of roquesite in Xianghualing area, Hunan Province. *Geology in China*, 49(6): 2034–2035 (in Chinese with English abstract)
- Xiao CH, Shen YK and Wei CS. 2019. Petrogenesis of low Sr and high Yb A-type granitoids in the Xianghualing Sn polymetallic deposit, South China: Constrains from geochronology and Sr-Nd-Pb-Hf Isotopes. *Minerals*, 9(3): 182
- Xu DR, Fu GG, Xu YM *et al.* 2016. *Study and Prospecting of Tin Polymetallic Deposit in Qianli Shanqitianling Area, Southern Hunan Province*. Beijing: Science Press, 1–498 (in Chinese)
- 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 YL. 1988. The petrological features of the granites in Xianghualing dome area and its alteration-mineralization zoning. *Mineral Resources and Geology*, 2(S1): 89–97 (in Chinese with English abstract)
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Liu YP, Zhang Q, Liu TG, Gao W, Yang YL and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217
- Ye L, Cook NJ, Liu TG, Ciobanu CL, Gao W and Yang YL. 2012. The Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: Ore genesis and mechanisms of cadmium concentration. *Mineralium Deposita*, 47(6): 683–700
- Ye L, Gao W, Yang YL, Liu TG and Peng SS. 2012. Trace elements in sphalerite in Laochang Pb-Zn polymetallic deposit, Lancang, Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 28(5): 1362–1372 (in Chinese with English abstract)
- 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 sphalerite 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)
- Yuan LL, Wang YF, Liu JP, Shao YJ, Liu ZF, Li B, Zheng X, Ding T and Zhang TD. 2022. Petro-geochemistry of Late Jurassic highly fractionated granites in the Xianghualing area of Hunan Province: Constraints on petrogenesis and rare-metal mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 38(7): 2113–2138 (in Chinese with English abstract)
- Yuan SD, Peng JT, Hu RZ, Li HM, Shen NP and Zhang DL. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375–382
- Zhang Q. 1987. Trace elements in galena and sphalerite and their geochemical significance in distinguishing the genetic types of Pb-Zn ore deposits. *Chinese Journal of Geochemistry*, 6(2): 177–190
- 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, 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 TD, Liu ZF, Di HF, Zhang JK, Chen K and Shao YJ. 2021. Geochemical characteristics of sphalerite from the Baoshan deposit in southern Hunan and its implications for Cu-Pb-Zn-Ag polymetallic ore-forming mechanism. Mineral Exploration, 12(8): 1716–1726 (in Chinese with English abstract)
- Zhang WB, Chen XF, Chen YM, Cao YH, He XZ, Huang X and Deng P. 2019. Current status of supply and demand of global indium mineral resources and suggestions for development and utilization in China. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 39(5): 1–8 (in Chinese with English abstract)
- Zhao TP, Chen C, He XH, Meng L, Xu J and Liu WY. 2022. A synthesis of the geology, spatial-temporal distribution and enrichment mechanism of granite-related indium deposits in China. Ore Geology Reviews, 146: 104932
- Zheng X, Liu JP, Chen WK, Shao YJ, Tian XF, Wen YZ, Liu SQ and Ding T. 2022. Characteristics and genesis of In mineralization of stratoid Sn polymetallic orebodies hosted by clastic rock in Xianghualing orefield, southern Hunan. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 32(8): 2469–2493 (in Chinese with English abstract)
- Zhou JX, Huang ZL, Zhou GF, Li XB, Ding W and Gu J. 2009. The occurrence states and regularities of dispersed elements in Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China. Acta Mineralogica Sinica, 29(4): 471–480 (in Chinese with English abstract)
- Zhou T, Liu WH, Li H, Xu WX and Dai TG. 2008. Isotope geochemistry of the Xianghualing tin-polymetallic deposit in Hunan Province. Acta Geoscientia Sinica, 29(6): 703–708 (in Chinese with English abstract)
- Zhu JC, Wang RC, Lu JJ, Zhang H, Zhang WL, Xie L and Zhang RQ. 2011. Fractionation, evolution, petrogenesis and mineralization of Laiziling granite pluton, southern Hunan Province. Geological Journal of China Universities, 17(3): 381–392 (in Chinese with English abstract)
- 附中文参考文献**
- 丁涛, 刘建平, 何强, 邵拥军, 郑旭, 袁玲玲, 谢云. 2021. 湘南香花岭锡多金属矿田茶山矿床矿化空间分带及矿物学研究. 矿产勘查, 12(11): 2179–2191
- 高粉粉, 李凯旋, 冷成彪. 2022. 湘南香花岭锡铅锌多金属矿田的云母类型及对成矿的指示. 地质论评, 68(4): 1320–1344
- 胡鹏, 吴越, 张长青, 胡明月. 2014. 扬子板块北缘马元铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素特征与指示意义. 矿物学报, 34(4): 461–468
- 黄蕴慧, 杜绍华, 周秀仲等. 1988. 香花岭岩石矿床与矿物. 北京: 北京科学技术出版社, 1–255
- 康凯, 杜泽忠, 于晓飞, 李永胜, 吕鑫, 孙海瑞, 杜轶伦. 2020. 甘肃花牛山铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 微量元素组成及其地质意义. 吉林大学学报(地球科学版), 50(5): 1418–1432
- 来守华. 2014. 湘南香花岭锡多金属矿床成矿作用研究. 博士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京), 1–151
- 冷成彪, 齐有强. 2017. 闪锌矿与方铅矿的 LA-ICPMS 微量元素地球化学对江西冷水坑银铅矿田的成因制约. 地质学报, 91(10): 2256–2272
- 李凯旋, 冷成彪, 任志, 刘飞, 许德如, 叶霖, 罗泰义. 2021. 铅锌矿伴生的稀散元素研究进展. 矿物学报, 41(3): 225–233
- 李胜苗, 肖克炎, 罗小亚. 2013. 湖南省锡矿成矿预测与资源潜力定量分析. 吉林大学学报(地球科学版), 43(4): 1200–1209
- 李晓峰, 朱艺婷, 徐净. 2020. 关键矿产资源研究进展. 科学通报, 65(33): 3678–3687
- 黎原, 黎传标, 陈长江, 霍然, 严富贵, 周双, 肖林, 田军委. 2017. 湖南临武县铁砂坪矿区锡多金属矿床地质特征及找矿前景浅析. 资源环境与工程, 31(2): 142–148
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟等. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1–548
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 郭春丽. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律. 地质学报, 85(5): 636–658
- 宋学信. 1982. 凡口矿床闪锌矿和方铅矿的微量元素及其比值——一个对比性研究. 岩矿测试, 1(3): 37–44
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠等. 2003. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 1–424
- 万国璋, 李和平, 李石波. 1988. 临武县茶山铅锌矿床成因. 湖南地质, 7(1): 40–47
- 夏金龙, 张遵遵, 谭娟娟, 卢友月, 秦拯钰, 夏杰. 2022. 湖南香花岭地区发现硫铜矿. 中国地质, 49(6): 2034–2035
- 许德如, 符巩固, 许以明等. 2016. 湘南千里山-骑田岭地区锡多金属矿床研究与找矿勘查. 北京: 科学出版社, 1–498
- 徐净, 李晓峰. 2018. 锡矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程. 岩石学报, 34(12): 3611–3626
- 徐玉琳. 1988. 香花岭穹窿区花岗岩的岩石特征及蚀变矿化分带. 矿产与地质, 2(S1): 89–97
- 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 刘铁庚, 彭绍松. 2012. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成. 岩石学报, 28(5): 1362–1372
- 叶霖, 刘玉平, 张乾, 鲍谈, 何芳, 王小娟, 王大鹏, 蓝江波. 2017. 云南都龙超大型锡锌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
- 袁玲玲, 王祎帆, 刘建平, 邵拥军, 刘忠法, 李斌, 郑旭, 丁涛, 张天栋. 2022. 湖南香花岭晚侏罗世高分异花岗岩的岩石地球化学特征: 岩石成因与稀有金属成矿效应. 岩石学报, 38(7): 2113–2138
- 张乾, 刘志浩, 战新志, 邵树勋. 2003. 分散元素富集的矿床类型和矿物专属性. 矿床地质, 22(3): 309–316
- 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
- 张天栋, 刘忠法, 邱洪飞, 张俊柯, 陈可, 邵拥军. 2021. 湘南宝山铜铅锌多金属矿床闪锌矿元素地球化学特征及其对成矿的制约. 矿产勘查, 12(8): 1716–1726
- 张伟波, 陈秀法, 陈玉明, 曹艳华, 何学洲, 黄霞, 邓攀. 2019. 全球锡矿资源供需现状与我国开发利用建议. 矿产保护与利用, 39(5): 1–8
- 郑旭, 刘建平, 陈卫康, 邵拥军, 田旭峰, 文一卓, 刘少青, 丁涛. 2022. 湘南香花岭锡矿田碎屑岩中似层状锡多金属矿体富集特征及成因. 中国有色金属学报, 32(8): 2469–2493
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 2009. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律. 矿物学报, 29(4): 471–480
- 周涛, 刘悟辉, 李衡, 徐文妍, 戴塔根. 2008. 湖南香花岭锡多金属矿床同位素地球化学研究. 地球学报, 29(6): 703–708
- 朱金初, 王汝成, 陆建军, 张辉, 张文兰, 谢嘉, 章荣清. 2011. 湘南癞子岭花岗岩体分异演化和成岩成矿. 高校地质学报, 17(3): 381–392