

姜永果, 周家喜, 罗开等. 2023. 滇东北火德红 MVT 矿床中铊的差异性富集机制: 来自 EBSD、LA-ICPMS 和 TEM 证据. 岩石学报, 39(10): 3002-3014, doi: 10.18654/1000-0569/2023.10.09

滇东北火德红 MVT 矿床中铊的差异性富集机制: 来自 EBSD、LA-ICPMS 和 TEM 证据*

姜永果^{1,2,3} 周家喜^{2**} 罗开² 徐畅⁴ 黄智龙⁵ 杨昌华³ 金中国⁶

JIANG YongGuo^{1,2,3}, ZHOU JiaXi^{2**}, LUO Kai², XU Chang⁴, HUANG ZhiLong⁵, YANG ChangHua³ and JIN ZhongGuo⁶

1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093

2. 云南大学地球科学学院, 云南省高校关键矿产成矿学重点实验室, 昆明 650500

3. 云南省有色地质局, 地质地球物理化学勘查院, 昆明 650216

4. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

5. 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

6. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵阳 550005

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. Key Laboratory of Critical Minerals Metallogeny in Universities of Yunnan Province, School of Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650500, China

3. Institute of Geology, Geophysics and Geochemistry Exploration, Yunnan Nonferrous Geological Bureau, Kunming 650216, China

4. School of Earth Sciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

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

6. Nonferrous Metals and Nuclear Industry Geological Exploration Bureau of Guizhou, Guiyang 550005, China

2023-06-15 收稿, 2023-08-01 改回.

Jiang YG, Zhou JX, Luo K, Xu C, Huang ZL, Yang CH and Jin ZG. 2023. The differential enrichment mechanism of thallium in the Huodehong MVT deposit, NE Yunnan Province, China: Evidence from EBSD, LA-ICPMS and TEM. Acta Petrologica Sinica, 39(10): 3002-3014, doi: 10.18654/1000-0569/2023.10.09

Abstract Thallium (Tl) is a critical metal with important applications in the high-tech industry, and mainly used as by-product of base metal sulfides. As one of the dispersed elements, Tl is mainly enriched in low-temperature base metal sulfide deposits, with pyrite and marcasite as its main carrier. The Huodehong MVT Pb-Zn deposit in Yunnan Province shows an abnormal enrichment of Tl, and the concentration of Tl in marcasite is significantly higher than that in co-existing pyrite. To investigate the differential enrichment mechanism of Tl among different minerals, this paper carried out systematic crystallography, mineralogy, and geochemistry studies on the pyrite-marcasite association from the Huodehong deposit. The electron backscatter diffraction (EBSD) results indicate that the grain structure of hydrothermal pyrite and marcasite has a certain inheritance, closely coexisting with sphalerite, suggesting that they are products of the same mineralization event. The in situ trace element content analysis results of laser ablation coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) show that the Tl content in pyrite and marcasite is $127 \times 10^{-6} \sim 516 \times 10^{-6}$ and $356 \times 10^{-6} \sim 1046 \times 10^{-6}$, respectively, the time resolved element signal curves of Tl are relatively smooth, suggesting that Tl mainly enters the lattice of pyrite and marcasite in the lattice. Transmission electron microscopy (TEM) further confirms that Tl directly replaces Fe, i. e., $2\text{Tl}^{+} \leftrightarrow \square$ (vacancy) + Fe^{2+} . Combined with the positive correlation between Tl and Zn content in pyrite and marcasite, this paper suggests that the abnormal enrichment of Tl in marcasite may be related to the ore-forming fluid rich in Tl, Zn and Fe under slightly acidic

* 本文受云南省新一轮找矿突破战略行动地质勘查基金科研项目(Y202303)、国家自然科学基金项目(92162218、42002086)、云南大学科研启动项目(YJRC4201804)和云南大学关键金属成矿与找矿预测创新团队项目(2021-3)联合资助。

第一作者简介: 姜永果, 男, 1983年生, 在读博士生, 高级工程师, 主要从事矿床学研究, E-mail: 125686304@qq.com

** 通讯作者: 周家喜, 男, 1982年生, 博士, 研究员, 主要从事关键矿产成矿理论与找矿预测研究和教学工作, E-mail: zhoujiaxi@ynu.edu.cn

conditions. Comprehensive research shows that the differential enrichment of Tl in pyrite and marcasite of Huodehong deposit is not related to the crystal structure and the occurrence of Tl, but is the result of the joint constraints of fluid composition, physicochemical condition, and is affected by metallogenic conditions of different scales. Marcasite coexisting with sphalerite is an important indicator to explore for thallium in the future.

Key words Thallium; Occurrence; Differential enrichment; Marcasite; The Huodehong MVT deposit

摘要 铊(Tl)是一种战略性关键金属,在高科技领域具有重要用途。作为“稀散元素”之一,Tl主要富集于低温贱金属硫化物矿床中,黄铁矿和白铁矿是其载体矿物。滇东北火德红 MVT 铅锌矿床中黄铁矿和白铁矿显示 Tl 的富集,其中白铁矿中 Tl 含量显著高于黄铁矿,为探究 Tl 在不同矿物之间的差异性富集机制提供了理想对象。本文对火德红矿床共生黄铁矿-白铁矿开展系统的结晶学、矿物学和地球化学研究。电子背散射衍射(EBSD)结果表明,热液黄铁矿、白铁矿晶粒组具有一定继承性,与闪锌矿紧密共生,暗示为同一成矿事件的产物。激光剥蚀耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)原位微量元素含量分析结果显示,黄铁矿和白铁矿中的 Tl 含量分别为 $127 \times 10^{-6} \sim 516 \times 10^{-6}$ 和 $356 \times 10^{-6} \sim 1046 \times 10^{-6}$,不同含量测点 Tl 的激光剥蚀时间分辨元素信号曲线均较为平滑,暗示 Tl 主要以类质同象形式进入黄铁矿和白铁矿晶格。透射电镜(TEM)进一步证实 Tl 类质同象直接替换 Fe 为主,即 $2\text{Tl}^+ \leftrightarrow \square(\text{空位}) + \text{Fe}^{2+}$ 。结合黄铁矿和白铁矿中 Tl 与 Zn 含量的正相关关系,本文认为白铁矿中 Tl 的超常富集可能与偏酸性条件下富 Tl、Zn 和 Fe 等金属成矿流体有关。综合研究表明,火德红矿床黄铁矿与白铁矿中 Tl 的差异性富集与晶体结构、Tl 赋存状态无关,而是流体成分、物化条件共同制约的结果,受到矿物和矿床等不同尺度苛刻成矿条件的影响。与闪锌矿共生的白铁矿是未来寻找铊资源的重要方向。

关键词 铊; 赋存状态; 差异性富集; 白铁矿; 火德红 MVT 矿床

中图法分类号 P585.2; 612; P618.88

稀散金属(也称分散元素)指在地壳中丰度很低,且在岩石中以极为分散为特征的元素,包括镓(Ga)、锗(Ge)、硒(Se)、镉(Cd)、铟(In)、碲(Te)、铼(Re)和铊(Tl)等八种元素(涂光炽等,2004)。其中,铊在光纤、辐射闪烁器、 γ -射线检测设备和超导材料等高科技产业方面具有难以替代的作用。同时,铊的毒性远远超过砷和汞,属于有毒但稀缺的战略性关键矿产资源(温汉捷等,2019)。铊在地壳中含量很低(0.75×10^{-6} ; Wedepohl, 1995),难以形成独立矿物与矿床(张忠等,1995; 范裕,2006),因其亲硫和亲碲的地球化学行为,在长石、云母、粘土矿物、铁锰结核和硫化物中相对富集。一直以来,铊主要以共(伴)生组分从铜、铅、锌、汞、砷、铁硫化物矿床中作为综合利用对象而被回收(涂光炽等,2004; 陶琰等,2019)。我国有南华和滥木场两个独立铊矿床,还有许多硫化物矿床富 Tl,如广东云浮硫铁矿、凡口铅锌矿、金顶铅锌矿和贵州戈塘铊金矿床等。

世界范围内,富铊的密西西比河谷型(Mississippi Valley type; MVT)铅锌矿床已有不少报道(段泓羽和王长明,2022; 刘英超等,2022),例如比利时 Vedrin 矿床(Duchesne *et al.*, 1983)、德国 Wiesloch 矿床(Pfaff *et al.*, 2011)、奥地利 Bleiberg-Mezica 成矿带(Brigo and Cerrato, 1994)、波兰 Upper Silesia 矿集区(Heijlen *et al.*, 2003)和中国金顶矿床(王长明等,2022);但是作为我国以碳酸盐岩为容矿围岩后生热液铅锌矿床最为集中分布的川滇黔接壤区(Zhou *et al.*, 2018),Tl 的富集鲜有报道(周家喜等,2021)。

近日,笔者研究团队在川滇黔铅锌矿集区内火德红铅锌矿床(2.1Mt @ 11.7% Zn, 1.2% Pb)中发现 Tl 的富集($\sim 225\text{t Tl}$)。火德红矿床硫化物矿石中 Tl 的含量为 $19.0 \times 10^{-6} \sim 98.9 \times 10^{-6}$,平均 56.3×10^{-6} ,达到伴生利用的工业

标准(周家喜等,2021)。火德红矿床发育多期硫化物,Tl 主要富集在主成矿期黄铁矿和白铁矿中,其中白铁矿中 Tl 含量 $711 \times 10^{-6} \sim 1410 \times 10^{-6}$,显著高于黄铁矿 $31.5 \times 10^{-6} \sim 479 \times 10^{-6}$ (Luo *et al.*, 2022)。Tl 在黄铁矿和白铁矿中差异性富集的原因亟待解密。

本文拟对火德红矿床主成矿期共生黄铁矿、白铁矿为研究对象,借助电子背散射衍射(EBSD)、激光剥蚀耦合等离子体质谱(LA-ICPMS)和透射电镜(TEM),通过结晶学、矿物学和地球化学等综合分析,揭示黄铁矿和白铁矿中微-纳米尺度 Tl 的赋存状态,探讨 Tl 的差异性富集机制,以期丰富对研究区富铊硫化物矿床成因的认识。

1 区域地质背景

扬子地块基底包括太古代-早元古代结晶基底(ca. 3.3Ga ~ 2.9Ga; Qiu *et al.*, 2000; Gao *et al.*, 2011)和中-新元古代褶皱基底(ca. 1.7Ga ~ 1.0Ga; Zhou *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2007)。结晶基底以康定群为主体,主要由片麻岩、角闪岩、变粒岩和少量麻粒岩等组成,原岩为一套火山-沉积岩石组合。褶皱基底由中元古代盐边群、会理群和昆阳群为主体,由板岩、火山岩、砂岩、粉砂岩和白云岩等组成,见新元古代侵入岩体。震旦系至二叠系为巨厚的海相沉积岩序列,以碳酸盐岩为主。三叠系及上覆地层主要为陆源碎屑岩。

位于扬子地块西缘的川滇黔接壤区内断裂和褶皱构造十分发育。3条深大断裂包括 NS 向的安宁河断裂、NE 向的弥勒-师宗断裂及 NW 向的威宁-水城断裂,所挟持的区域内发育近 500 个铅锌矿床(点),构成川滇黔接壤铅锌矿集区

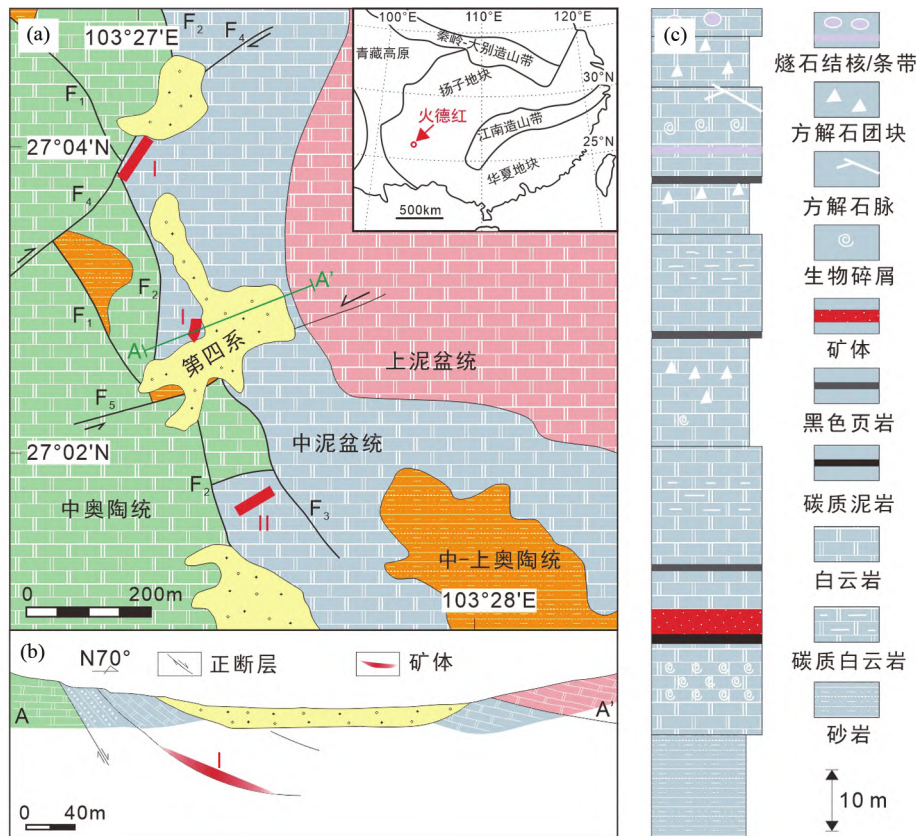


图1 火德红矿区地质及地层柱状图(据 Luo *et al.*, 2022 修改)

(a) 火德红矿床地质图, 图中右上角为大地构造图, 显示火德红矿床的位置; (b) 矿床 A-A' 线剖面图; (c) 矿区地层柱状图

Fig. 1 The geological maps and stratigraphic log diagram of the Huodehong ore district (modified after Luo *et al.*, 2022)

(a) the geological map of the Huodehong deposit, the upper right corner is a tectonic map showing the location of the Huodehong deposit; (b) A-A' cross-section of the Huodehong deposit; (c) the stratigraphic log diagram in the Huodehong district

(黄智龙等, 2004; Zhou *et al.*, 2018)。区内 NS 向深大断裂及其 NE 向、NW 向次级断裂和褶皱, 严格控制着铅锌矿体的产出。铅锌矿床主要赋存于震旦系至二叠系碳酸盐岩中, 其中上震旦统灯影组-下寒武统梅树村组白云岩地层中的铅锌矿床数量和储量占本区的一半以上, 是主要的赋矿层位 (Luo *et al.*, 2019)。泥盆系地层中的铅锌矿床数量和储量约占 15%, 是次要赋矿层位, 已探明毛坪、云炉河坝和火德红等矿床。

泥盆系地层中的铅锌矿床以硫铁矿占比高为特点, 矿石中 $Fe/(Fe + Pb + Zn)$ 比 $> 50\%$ (Luo *et al.*, 2022), 黄铁矿和白铁矿一直用于工业炼硫。川滇黔铅锌矿集区内的硫化物矿床普遍共/伴生稀散金属元素, 一些矿床共/伴生 Cd、Ge、Ga 等资源量可达到大型甚至超大型规模, 其赋存规律和富集机制长期受到关注 (温汉捷等, 2019; 叶霖等, 2019; 胡瑞忠等, 2020; Zhou *et al.*, 2022)。然而, 研究区内硫化物矿床富 Tl 现象较为罕见 (周家喜等, 2021)。

2 矿床地质特征

火德红矿床位于扬子地块西南缘 (图 1a) 川滇黔铅锌矿

集区之重要组成部分滇东北铅锌成矿区中部, 矿体赋存于中泥盆统曲靖组白云岩中, 层控特征明显 (图 1b, c)。矿区构造总体以 NW 向中高角度张性断裂为主, 断裂系统对硫化物矿体的分布及产出具有明显控制作用 (图 1b)。火德红断层 (F_2) 区域性正断层, 从矿区中部通过, 走向近 NS, 倾向 NEE, 倾角 75° 。矿区多期次断层活动形成了东、西二盘地层层序的差异, 为硫化物矿体提供容矿空间 (武昱东等, 2016; 金灿海等, 2016)。

火德红矿床主矿体顺层产出。围岩蚀变较弱, 以白云石化为主。矿体顶板为曲靖组页岩、泥岩或生物碎屑白云岩 (图 2a) 底板为白云岩夹碳质泥岩 (图 2b), 矿化相对富集于小褶皱或层间挤压破碎带, 具有明显的后生成矿特征 (图 2c)。矿体被 F_4 和 F_5 分割为三段: 北段矿体南起于 F_2 与 F_4 断层交汇部位, 沿 F_2 断层东盘曲靖组地层矿化。矿化体厚 0.7 m, Pb 品位 0.5%, Zn 品位 0.2%。中段矿体北起于 F_2 与 F_4 断层交汇处, 沿 F_2 断层展布, 南止于 F_2 与 F_5 断层交汇部位。矿体走向 NS, 倾向 NE, 倾角 $11^\circ \sim 22^\circ$, 矿体长约 1200 m, 矿体厚 3.7 m, Pb 品位 0.53%, Zn 品位 8.0%。南段矿体北起于 F_2 与 F_5 断层交汇处, 沿 F_2 断层东盘曲靖组地层矿化。矿

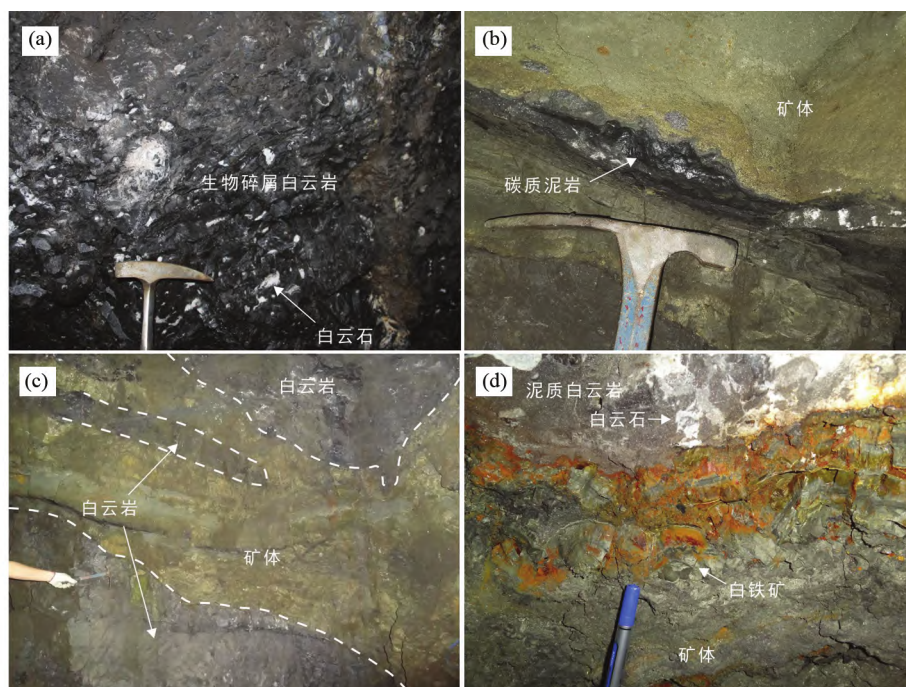


图2 火德红矿床坑道照片

(a) 生物碎屑白云岩中发育白云石晶洞; (b) 块状硫化物与碳质泥岩紧密伴生; (c) 矿体与围岩白云岩截然接触, 黄铁矿和白铁矿呈柱状、胶状构造; (d) 矿体包裹围岩角砾, 显示后生成矿特征

Fig. 2 Field photos of the Huodehong deposit

(a) the dolomite crystal caves in bioclastic dolomite; (b) massive sulfides closely associated with carbonaceous mudstone; (c) the ore body directly contacted with the host rock dolomite, and the pyrite and marcasite occurred in columnar and colloform structures; (d) the ore body enclosing the host rock breccia, suggesting the epigenetic characteristics

体厚 3.4m, Pb 品位 4.0%, Zn 品位 15.5%。

火德红矿床的矿物组成简单, 矿石矿物以闪锌矿、黄铁矿和白铁矿为主, 见少量方铅矿, 黄铁矿 + 白铁矿的体积占比超过 50%。脉石矿物主要为白云石、方解石以及少量石英。野外共识别出 2 类矿石构造, 包括层状主矿体中的柱状或皮壳状矿石和顺层脉状矿体中的块状矿石。黄铁矿和白铁矿主要分布于主矿体的柱状或皮壳状矿石中(图 2d、图 3a)。据矿物组合及生成顺序关系, 矿化可分为沉积期(I 期)和热液期, 其中热液期可细分为 2 期: II 期(主成矿期), 黄铁矿 + 白云石 + 白铁矿 + 闪锌矿; III 期, 黄铁矿 ± 闪锌矿。

火德红矿床沉积期(I 期)主要由柱状沉积黄铁矿化叠层石组成, 黄铁矿化叠层石核部为有机质-黄铁矿同心环带, 呈指状构造(图 3b), 由大量黄铁矿亚微米-纳米球粒(Py1; <math>< 5\mu\text{m}</math>)组成, 见微米-亚微米白云石颗粒(Dol, <math>< 5\mu\text{m}</math>), 往外为黄铁矿、方解石和褐铁矿。Py1 发育大量孔隙, 被后期热液硫化物充填和交代。

II 期(主成矿期)硫化物包括针状、柱状黄铁矿(Py2)、白铁矿(Mc)。黄铁矿-白铁矿集合体约 10vol% 的孔洞被闪锌矿填充(图 3c)。反射镜下, 白铁矿呈白色至浅蓝色的光学各向异性。与针状、柱状黄铁矿共生, 或作为小的半自形颗粒出现(图 3c)。胶状闪锌矿与白铁矿紧密共生, 透射光

下呈灰、黄、棕色同心振荡环带, 呈浸染状分布。

III 期主要发育半自形-他形干净黄铁矿(Py3), 包裹和交代早期硫化物和碳质泥岩, 以及自形粒状闪锌矿。

3 样品采集与测试

测试样品采自火德红矿床 2160m 和 2100m 中段水平坑道, 对 38 件样品进行详细的矿物(相)学研究, 其中筛选出代表性样品开展分析测试工作。

电子背散射衍射(EBSD) 可以获取样品表面几个纳米级深度范围内晶体结构的三维信息, 本次研究选取柱状矿石进行 EBSD 显微结构分析, 涵盖了各期次黄铁矿和白铁矿。测试前对薄片作了进一步抛光处理, 保证表面干净无污染, 去除表面氧化层及磨片过程中造成的晶格损伤、微变形的影响。EBSD 测试在中国地质大学(武汉)地球科学学院扫描电镜-EBSD 实验室完成, 测试所用设备为英国牛津仪器公司的 Symmetry 型电子背散射衍射仪, 搭载在德国 ZEISS 公司的 $\sigma 300\text{VP}$ 型扫描电镜上。测试条件为: 样品倾斜角度 70° , 低真空 20Pa, 加速电压 20kV, 工作距离 16mm, 束流 10nA, 面扫描模式, 扫描步阶 $3\mu\text{m}$ 。所有 EBSD 数据均使用 Oxford Instruments 的软件包 Channel 5.0 进行处理(Zhao *et al.*,



图3 火德红矿床矿石手标本及镜下照片

(a) 柱状硫化物矿石手标本; (b) 柱状硫化物矿石截面(反射光); (c) 图b局部放大,显示毫米尺度上的多期硫化物分带。Py-黄铁矿; Sp-闪锌矿; Mc-白铁矿; OM-有机质; Dol-白云石

Fig. 3 Hand specimen and microscopic photographs of sulfide ore from the Huodehong deposit

(a) hand specimen of columnar sulfide ore; (b) cross-section of the columnar pyrite ore indicated in (a); optical microscope image (reflected light); (c) enlargement of the outlined area of (b) showing layered multistage sulfide ore on the centimetre scale. Sp-sphalerite; Py-pyrite; Mc-marcasite; OM-organic matter; Dol-dolomite

2017)。

黄铁矿、白铁矿原位微量元素含量测试在中国科学院地球化学研究所利用 LA-ICPMS 完成。LA-ICPMS 系统为 GeolasPro 193nm/Newave 213nm 激光剥蚀系统 + Agilent 7700x 质谱仪,测试所用束斑直径为 26 μ m,测试元素包括: Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As、Se、Nb、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、Tl、Pb、Bi、Th 和 U 等,每个测点分析时间为 90s,所用标样为 STDGL2b-2 和 STDGL3,适合于不同类型硫化物定量分析测试。黄铁矿、白铁矿采用 Fe 含量理论值作为内标进行校正,分析误差 < 10%。

结合背散射图像观察,对白铁矿富钨区域进行聚焦离子束(FIB)制样,制样在中国科学院地球化学研究所完成。透射电镜观察和分析在中材新材料研究院(广州)有限公司完

成。透射电子显微镜(TEM)为 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电镜,电子源场发射电子,加速电压 200kV,成像模式 TEM、SAED、HRTEM,最大放大倍数 100 万倍,STEM 230 万倍;点分辨率、线分辨率、STEM-HAADF 分辨率为 0.20、0.102 和 0.17nm;配备 EDS。由于 FIB 样品载网为铜网,故 EDS 结果中的 Cu 含量不予考虑。

4 分析结果

选取火德红矿床柱状硫化物矿石开展电子背散射衍射分析,获得矿石截面的矿物相图、晶粒取向分布图和局部位错图,从中提取黄铁矿与白铁矿的结晶学组构信息,包括晶

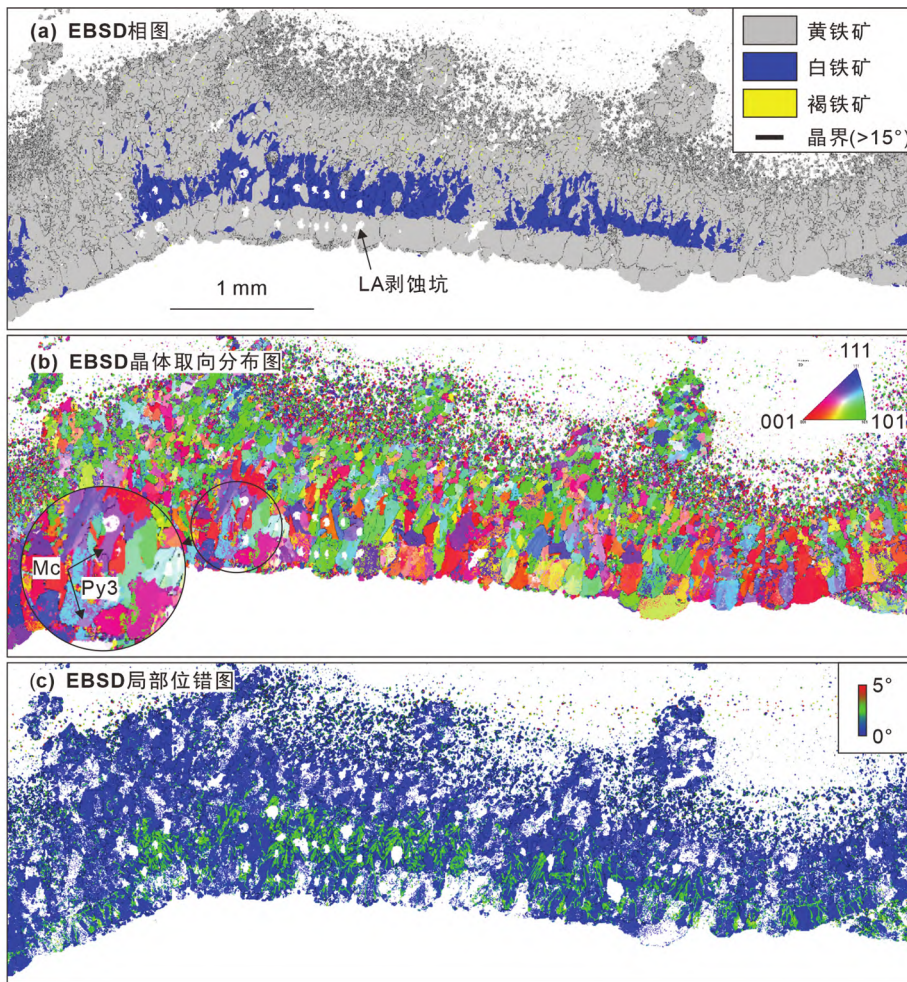


图4 火德红矿床柱状矿石切面 EBSD 分析结果

(a) 矿物相图及晶界分布(晶界 $>15^\circ$), 显示白铁矿在某一特定环带集中分布, 延伸方向垂直于生长方向; (b) 晶粒取向分布图, 显示中心至边缘黄铁矿和白铁矿的晶体取向, 单个白铁矿颗粒被 Py3 交代和分割; (c) 局部位错图, 显示针状形态的白铁矿和黄铁矿相比柱状和粒状形态具有更明显的变形特征

Fig. 4 EBSD results of columnar sulfide ore from the Huodehong deposit

(a) phase map (grain boundary $>15^\circ$), showing the concentrated distribution of marcasite in a specific zone , with an extension direction perpendicular to the growth direction; (b) crystal orientation map showing the crystal orientation of pyrite and marcasite from the center to the rim , one marcasite grain intersected and replaced by Py3; (c) local misorientation map , showing acicular pyrite and marcasite exhibit more significant deformation compared to columnar and granular grains

粒形态、尺寸、晶体取向及变形等。图 4a 显示, 白铁矿的分布与偏光显微镜下观察结果一致, 白铁矿与主成矿期 Py2、闪锌矿共享晶面, 分布于特定环带中, 向内为细-微粒黄铁矿 Py1 和大量有机质, 向外为干净的半自形黄铁矿 Py3。晶粒尺寸总体较小(图 4b), 一般 $<300\mu\text{m}$, 从 Py1 至 Py3 晶粒尺寸有逐渐增大的趋势, Py1 一般 $<100\mu\text{m}$, Py2 介于 $100\sim 200\mu\text{m}$ 之间, Py3 多为 $200\sim 300\mu\text{m}$ 。晶粒形态上, Py1 呈粒状, Py2 和白铁矿以针状为主, Py3 则为柱状、粒状。白铁矿和针状 Py2 局部位错密度大, 具有明显的低角度变形特征, 干净黄铁矿 Py3 位错密度中等, 粒状黄铁矿 Py1 位错变形则不显著(图 4c)。白铁矿 [010] 轴的极点密度图可见显著的点极密(图 5a), 表明其具有显著的择优取向。两个期次的

黄铁矿 [100] 轴在相同的位置(图 5b, c) 均可见点极密, 表明其同样具有择优取向。白铁矿与 Py2 和 Py3 均在相同的位置具有点极密, 指示它们的组构具有继承性。

LA-ICPMS 原位微量元素含量测试共计分析 30 个测点, 包括 15 个测点的黄铁矿和 15 个测点的白铁矿, V、Mn、Co、Ni、Zn、As、Tl 和 Pb 等元素的含量基本达检测限。如表 1 所示, 火德红矿床主成矿期黄铁矿和白铁矿平均 Tl 含量较高, 为 $127\times 10^{-6}\sim 1046\times 10^{-6}$, 平均 513×10^{-6} ($n=30$)。白铁矿中 Tl 含量明显高于黄铁矿(图 6)。白铁矿中 Tl 含量为 $356\times 10^{-6}\sim 1046\times 10^{-6}$, 平均 702×10^{-6} , 黄铁矿中 Tl 含量为 $127\times 10^{-6}\sim 516\times 10^{-6}$, 平均 315×10^{-6} 。除 Tl 外, 黄铁矿和白铁矿中的 Zn、Mn、Pb 含量较高。白铁矿中的 Zn 含量

表1 火德红矿床黄铁矿和白铁矿 LA-ICPMS 原位微量元素组成($\times 10^{-6}$)Table 1 Trace elements (LA-ICPMS) in pyrite and marcasite from the Huodehong deposit ($\times 10^{-6}$)

测点号	矿物	结构	期次	V	Mn	Co	Ni	Zn	As	Tl	Pb
H21-1		针状		2.2	139	—	—	77.3	—	681	386
H21-2		针状		1.5	121	—	—	79.8	—	641	431
H21-3		短柱状		1.5	139	—	—	70.0	1.64	525	441
H21-4		短柱状		1.8	111	—	—	82.0	1.12	677	474
H21-5		短柱状		1.7	120	—	—	90.5	—	673	763
H21-6		针状		2.1	148	—	—	95.1	—	748	577
H21-7		针状		3.4	54	—	1.21	169	2.16	716	1772
H21-8	白铁矿	长柱状	Ⅱ期	2.1	144	—	—	93.9	0.622	774	512
H21-9		针状		2.3	191	—	—	111	1.27	704	229
H21-10		短柱状		1.4	109	—	1.62	200	1.94	801	897
H19-24-6		短柱状		34.6	510	—	—	75.8	—	754	29.7
H19-24-7		针状		3.8	23.8	—	—	23.6	—	356	16.8
H19-24-8		针状		6.5	542	—	—	123	0.372	1046	163
H19-24-9		长柱状		5.7	261	—	—	57.0	—	630	86.6
H19-24-10		长柱状		10.1	363	—	—	99.9	—	813	95.4
H21-11		针状		0.397	15.5	—	1.79	28.7	1.73	304	819
H21-12		针状		0.329	20.1	—	—	38.7	1.99	301	659
H21-13		长柱状		0.583	48.8	—	—	63.6	0.906	516	1125
H21-14		针状		0.457	23.2	—	—	51.2	1.04	404	1159
H21-15		针状		0.330	28.1	—	—	45.9	2.42	275	789
H21-16		针状		0.400	27.7	—	—	47.6	—	286	882
H21-17		短柱状		0.484	18.3	1.332	4.32	44.8	2.64	341	992
H21-18	黄铁矿	针状	Ⅱ期	0.346	15.0	0.138	2.01	36.4	3.60	304	1243
H21-19		针状		0.337	15.7	0.105	1.70	28.8	2.65	278	1168
H21-20		针状		0.701	50.8	—	—	58.1	0.698	368	2599
H19-24-1		长柱状		2.9	30.9	—	—	21.1	—	291	6.19
H19-24-2		针状		6.3	65.3	—	—	24.1	0.562	295	13.1
H19-24-3		长柱状		11.6	137	—	—	51.4	—	489	11.3
H19-24-4		针状		0.610	31.3	—	0.51	10.6	—	131	48.8
H19-24-5		针状		1.4	43.5	—	—	10.8	—	127	15.0

注：“—”表示低于检测限

($23.6 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$, 平均 98.4×10^{-6}) 高于黄铁矿 ($10.6 \times 10^{-6} \sim 63.6 \times 10^{-6}$, 平均 37.4×10^{-6})。白铁矿中的 Mn 含量 ($23.8 \times 10^{-6} \sim 542 \times 10^{-6}$, 平均 198×10^{-6}) 高于黄铁矿 ($15.0 \times 10^{-6} \sim 137 \times 10^{-6}$, 平均 38.1×10^{-6})。相反, 白铁矿中的 Pb 含量 ($16.8 \times 10^{-6} \sim 1772 \times 10^{-6}$, 平均 510×10^{-6}) 低于黄铁矿 ($6.19 \times 10^{-6} \sim 2599 \times 10^{-6}$, 平均 831×10^{-6})。白铁矿和黄铁矿相对富铊和贫铊区域的微量元素 Tl、Mn、Zn 信号均较为平滑, 仅白铁矿局部贫铊区域 Pb 信号出现异常(图 7)。面扫描分析结果显示主成矿期白铁矿相对富 Tl, 其次是 Py3, 且白铁矿中 Tl 含量显著高于黄铁矿。局部区域出现 As 和 Pb 异常, 异常区域通常 $< 100 \mu\text{m}$ (图 8)。

TEM 结果表明, 富铊白铁矿晶界发育大量孔隙(直径 $< 100\text{nm}$), 局部可见方铅矿包体(粒径一般 $< 20\text{nm}$) 和非结晶相充填其中。高角度环形暗场图像(HAADF)显示, 矿物基体和位错部位均未发现纳米级 Tl 矿物包体, EDS 能谱点分析和面扫描结果显示 Tl 在白铁矿中均匀分布(图 9), 在方铅矿中未检测到 Tl 信号。

5 讨论

5.1 白铁矿的识别及成因浅析

FeS_2 属复硫化物, 存在两种同质多像变体: (1) 黄铁矿, 属等轴晶系, 以三向等长的立方体、八面体、五角十二面体及聚形出现; (2) 白铁矿, 属斜方晶系, 晶体通常沿 $\{010\}$ 呈板状, 有时呈双锥状, 较少为短柱状、针状。白铁矿通常在低温、高酸性条件下形成(Kitchaev and Ceder, 2016), 既可以作为原生矿物也可以作为次生矿物存在于沉积岩(页岩、石灰石和低品位煤)以及低温热液矿脉中, 与黄铁矿的伴生关系最为密切。实验研究表明, 当 $\text{pH} < 5$ 时, 白铁矿优先于黄铁矿形成(Murowchick and Baren, 1986), 据第一性原理计算, 这是由于黄铁矿在低 pH 下比白铁矿具有更高的表面能, 后者的热力学稳定性较差(Kitchaev and Ceder, 2016)。尽管如此, 手标本上黄铁矿与白铁矿往往交织生长, 二者的生成顺

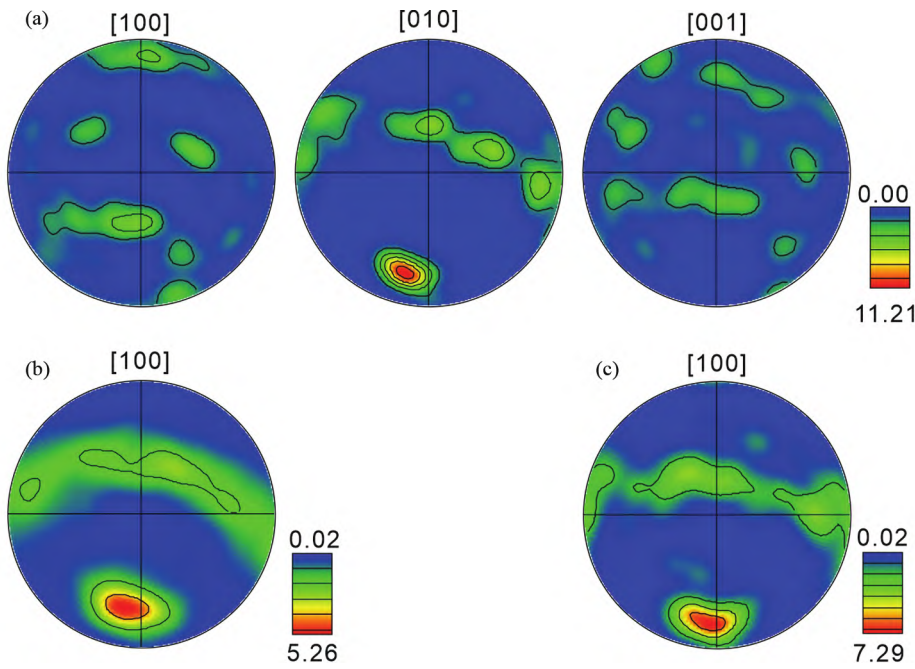


图5 黄铁矿和白铁矿的极点密度图

(a) 白铁矿 [100]、[010]、[001] 轴的极点密度图; (b) Py2 [100] 轴的极点密度图; (c) Py3 [100] 轴的极点密度图

Fig. 5 Pole figures of the pyrite and marcasite from the Huodehong deposit

(a) marcasite [100], [010], and [001] pole figures; (b) Py2 [100] pole figure; (c) Py3 [100] pole figure

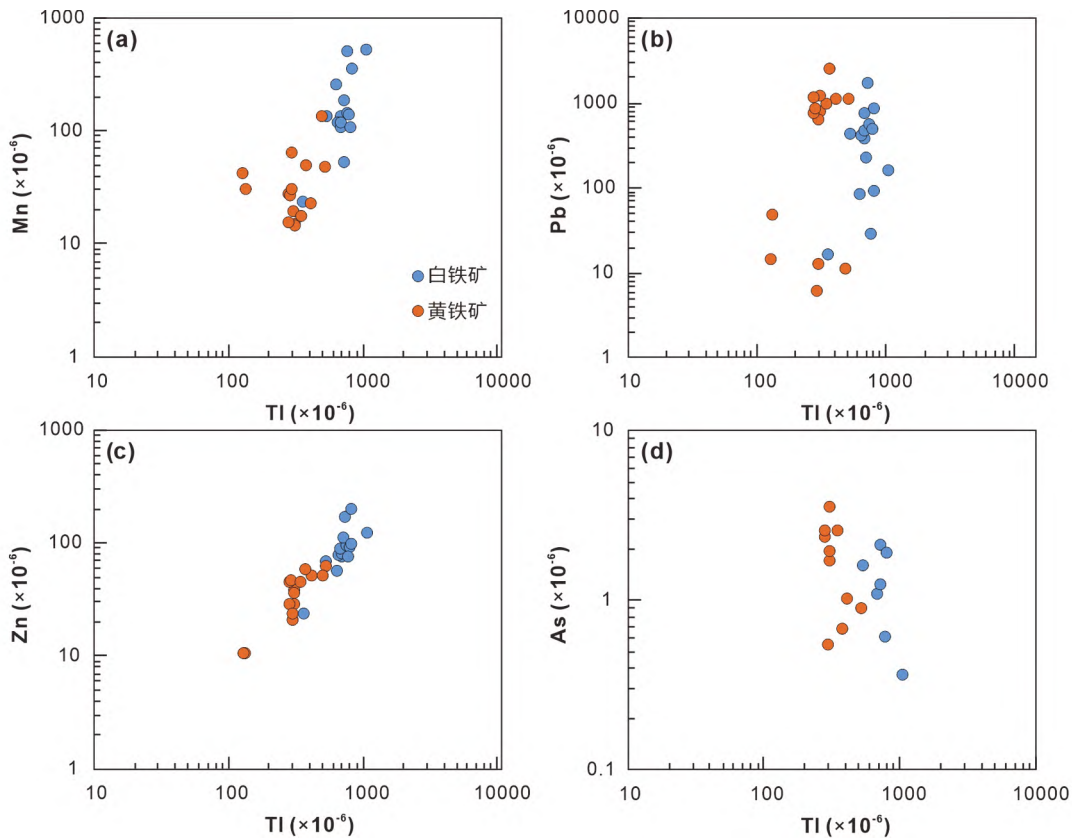


图6 火德红矿床 II 期黄铁矿和白铁矿微量元素组成

Fig. 6 Trace elements of pyrite and marcasite of stage II from the Huodehong deposit

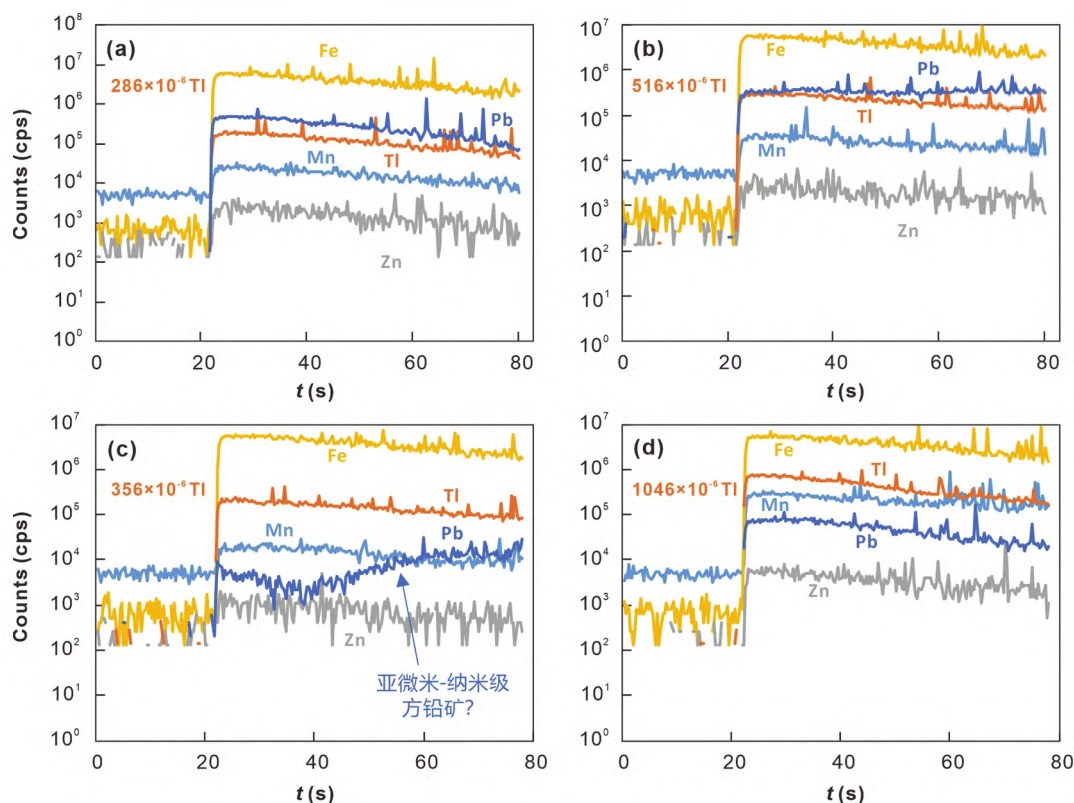


图7 火德红矿床黄铁矿(a、b)和白铁矿(c、d) LA-ICPMS 元素信号时间分辨剖面图

Fig. 7 LA-ICPMS time-resolved element signal profiles of pyrite (a, b) and marcasite (c, d) from the Huodehong deposit

序关系通常不易判定。

光学显微镜下有时难以准确区分共生的黄铁矿与白铁矿。反射光下,黄铁矿呈浅黄色、黄白色,白铁矿呈淡黄微绿、灰紫、蓝灰,有时呈黄白色。黄铁矿只有一个反射率,白铁矿非等轴晶系,反射率随晶体方向变化,显示出非均质性和反射多色性,但非均质现象常受光片磨片质量、切面方向、光源强度等因素干扰。

EBSD 能够有效识别白铁矿与黄铁矿并厘定其生成顺序关系。如图 4b 所示,火德红矿床柱状矿石中单颗粒白铁矿被 Py3 包裹,Py3 保留了白铁矿的晶体取向,说明 Py3 交代了白铁矿,从而佐证了 Py3 与白铁矿相似的成分特点(图 9)。极点密度图显示,白铁矿与两期黄铁矿均在相同的位置具有点极密,指示它们的组构具有继承性,暗示它们为同一成矿事件的产物(图 5)。因此,白铁矿的形成与流体演化的特定阶段和成矿物理化学条件有关。

5.2 铊的赋存形式

黄铁矿和白铁矿因其晶体结构相对简单,能够容纳多种微量元素如 Cu、Pb、Zn、Au、Ag、Co、Ni、As、Sb、Se、Te、Hg、Tl 和 Bi (Large *et al.*, 2009; Deditius *et al.*, 2014; Manceau *et al.*, 2018; George *et al.*, 2019)。这些微量元素能以多种类质同象替代方式进入矿物晶格,其中二价阳离子一般直接取

代 Fe^{2+} , 一价和三价阳离子耦合替代 Fe, 阴离子则替代 S^{2-} 。铊在黄铁矿中主要以类质同象形式替代铁进入晶格,通常以一价离子形式存在,与三价离子耦合替代 Fe: $Tl^+ + M^{3+} \leftrightarrow 2Fe^{2+}$, M^{3+} 表示 As^{3+} 、 Sb^{3+} 等三价阳离子 (D'Orazio *et al.*, 2017; Mederski *et al.*, 2022), 或者以纳米级、次纳米级铊矿物颗粒形式赋存(范裕等, 2007)。

已有研究显示,金顶铅锌矿床白铁矿中 Tl 含量为 $18.0 \times 10^{-6} \sim 101 \times 10^{-6}$, 而黄铁矿中 Tl 含量高达 $36.0 \times 10^{-6} \sim 3660 \times 10^{-6}$, 黄铁矿中的 Tl 以纳米包体形式存在 (Wang *et al.*, 2018)。Vedrin 矿床中胶状白铁矿的平均 Tl 含量高达 6800×10^{-6} , Tl 主要以吸附态的形式存在 (Duchesne *et al.*, 1983)。Wiesloch 矿床中胶状闪锌矿的铊含量最高可达 7000×10^{-6} , 而自形粒状闪锌矿的 Tl 含量均小于 100×10^{-6} , 暗示 Tl 在闪锌矿中以不稳定的形式存在 (Pfaff *et al.*, 2011)。Raibl 矿床块状硫化物矿石中 Tl 含量为 $39 \times 10^{-6} \sim 2568 \times 10^{-6}$, 铊主要赋存在胶状闪锌矿中, 少量铊以主量元素形式赋存于灰硫砷锑矿中 (Brigo and Cerrato, 1994)。因此,一些异常富铊的黄铁矿或白铁矿中, Tl 很可能以非晶格形式赋存。

火德红矿床黄铁矿和白铁矿中 Tl 含量为 $127 \times 10^{-6} \sim 1046 \times 10^{-6}$ 。Tl 与 Mn、Pb 等元素含量的相关性较弱(图 6a, b), 排除与后者组合成为独立矿物的可能。LA-ICPMS 元素信号时间分辨剖面图显示, Tl 信号曲线较为平滑, 暗示其在

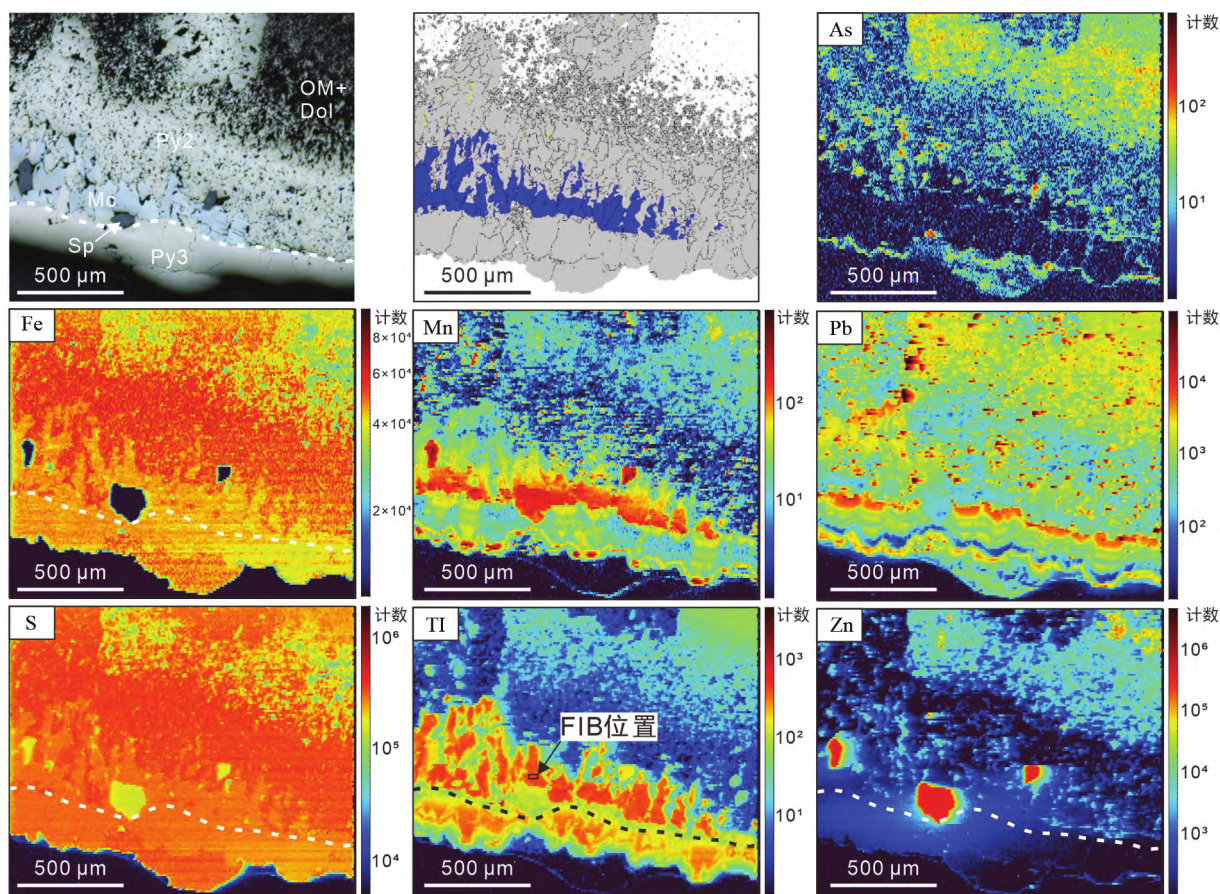


图8 火德红矿床富铊矿石 LA-ICPMS 元素面扫描结果

Fig. 8 LA-ICPMS mapping results of Tl-rich sulfide ore from the Huodehong deposit

黄铁矿和白铁矿中的分布相对均匀(图7)。对白铁矿富铊区域进行 FIB-TEM 分析,也未检测到纳米级 Tl 独立矿物(图9),EDS 面扫描图像显示 Tl 均匀分布,进一步说明火德红矿床中 Tl 可能以类质同象方式替代 Fe 进入白铁矿晶格。火德红矿床黄铁矿和白铁矿中的 Sb 含量低于检测限,同时 Tl 与 As 的相关性较弱且 As 含量极低($< 10 \times 10^{-6}$; 图6d),所以 Tl 不太可能与三价离子 Sb^{3+} 、 As^{3+} 进行耦合替代(Deditius and Reich, 2016)。综合研究认为, Tl 倾向于单独替代 Fe^{2+} 进入黄铁矿和白铁矿晶格,即 $2Tl^{+} \leftrightarrow \square + Fe^{2+}$, \square 代表空位。

5.3 铊的差异性富集机制

稀散元素的超常富集往往需要十分苛刻的条件和特殊的地球化学过程(温汉捷等, 2019)。全球不同类型热液矿床黄铁矿中 Tl 分布不均一。热液矿床黄铁矿中的 Tl 含量范围从低于检测限至 27750×10^{-6} (Cline, 2001)。造山型金矿床的平均 Tl 含量为 98×10^{-6} , 低于低硫型、高硫型浅成低温热液矿床和卡林型金矿平均 Tl 含量(分别为 260×10^{-6} 、 565×10^{-6} 和 1618×10^{-6})。斑岩矿床具有最低的平均 Tl 含量(0.2×10^{-6} , Babedi *et al.*, 2022)。区域尺度上 Tl 的差异性分布与 Tl 的地球化学背景密切相关, 本文未开展 Tl 物质源区研究, 故不作讨论。

矿床尺度上, 即不同矿体、不同期次硫化物中的 Tl 含量往往存在差异。因其挥发性金属元素特点, 有学者认为铊主要在矿床的晚期矿物相中出现, 就位于整个成矿系统的浅部和远端(George *et al.*, 2019)。另一些则认为铊在流体演化早阶段或者特定阶段才会发生富集(Wang *et al.*, 2018)。因此, 揭示矿床尺度上的差异性富集机制, 对铊的成矿理论和找矿勘查具有重要意义。

火德红 MVT 矿床主成矿期不同类型硫化物存在明显的 Tl 差异性富集, 即白铁矿的 Tl 含量显著高于黄铁矿(图8)。综合前人资料, 笔者认为影响铊的差异性富集的可能因素主要包括: 晶体结构、赋存状态和流体成分。

晶体结构是制约稀散金属富集的因素之一。矿物晶格位置的大小, 最佳配位半径, 一定程度上限制了微量元素含量。一些学者发现 Cu、Ga、Ge 更倾向于在六方晶系 ZnS(纤锌矿)富集, Fe、Cd 在立方晶系 ZnS(闪锌矿)中富集(Beaudoin, 2000; Bonnet *et al.*, 2016)。也有学者提出“镉窗效应”(Indium window), 即当闪锌矿镉含量在 0.2% ~ 0.6% 时闪锌矿会显著富镉, 这主要是因为晶体的结构和参数会从闪锌矿的六面体或者立方体向黄铜矿或者硫镉铜矿的四面体转变(Dill *et al.*, 2013)。

已有研究显示, 大桥造山型金矿中的白铁矿的微量元素

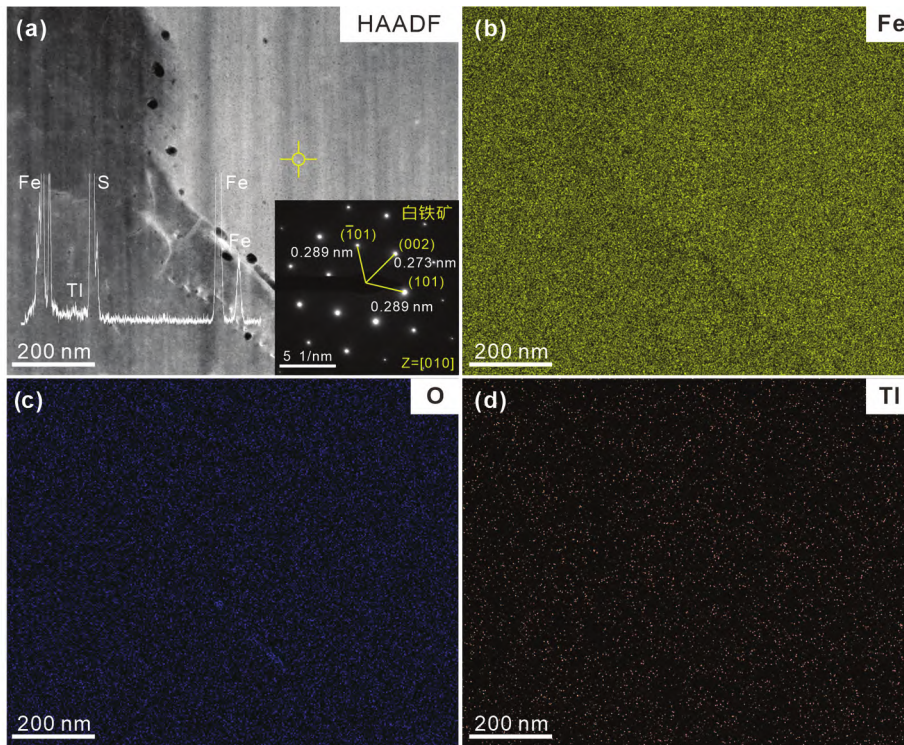


图9 火德红矿床富铊白铁矿 TEM 分析结果

(a) HAADF 图像, 左下角为能谱点分析结果, 黄色十字代表 EDS 点分析位置, 右下角为白铁矿基体电子衍射斑点标定结果; (b-d) TEM-EDS 元素面扫描结果(扣除背景的计数率)

Fig. 9 TEM results of Tl-rich marcasite from the Huodehong deposit

(a) HAADF image. The lower left corner shows the EDS point analysis results. The yellow cross represents the analysis position. The bottom right corner shows the electron diffraction results of the marcasite matrix; (b-d) TEM-EDS maps (net)

含量低于与之共生的黄铁矿(Wu *et al.*, 2018), 金顶铅锌矿床 Tl 与 As 正相关, 白铁矿中的 Tl 含量也明显低于共生黄铁矿(Wang *et al.*, 2018), 这意味着晶体结构对 Tl 富集的影响可能较弱。火德红矿床白铁矿和黄铁矿皆具有相似的晶体取向规律, 铊并非富集于某一特殊晶面。白铁矿较黄铁矿更发育低角度变形, 但富铊白铁矿的晶格位错和间隙中并未检测到 Tl 的富集或独立矿物相。这说明晶体对称性、变形程度的差异并不是制约火德红矿床铊差异性富集的主要原因。未来有待开展密度泛函理论计算模拟, 进一步研究晶体结构对矿物内部 Tl 不均匀分布的制约作用。

Tl 赋存状态的差异可能会导致 Tl 在黄铁矿与白铁矿的富集程度不同。如前文所述, 一些异常富铊的黄铁矿或白铁矿中, Tl 很可能以独立矿物包裹体形式赋存。然而, 火德红矿床黄铁矿与白铁矿未发现 Tl 独立矿物包裹体, 二者的 Tl 具有相似的赋存状态, 皆以类质同象直接替代 Fe 为主, 所以赋存状态可能并非影响火德红矿床铊差异性富集的关键因素。

流体成分(包括物理化学条件)是制约稀散金属超常富集的关键。已有研究表明, 金顶铅锌矿床 Tl 倾向于富集在成矿早期硫化物中, 与低 pH 和较高温度有关。成岩至早期矿化阶段形成的黄铁矿比晚期更富集 Tl、As 等微量元素(Wang *et al.*, 2018)。流体酸碱度似乎对铊的沉淀起到了重

要作用, 酸性条件下 Tl 在热液中运移, 因此沉淀的白铁矿中铊含量较高。

火德红矿床黄铁矿和白铁矿中的 Tl 与 Zn 含量正相关, 白铁矿与闪锌矿紧密共生, 白铁矿通常形成于浅成、低温和偏酸性的地质环境, 即 $T < 240^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} < 5$ (Kitchaev and Ceder, 2016)。同时, Tl:Zn 摩尔比为 2:1(图 6c), 扫描电镜未发现微米-亚微米级含 Zn、Tl 硫盐矿物。因此, 白铁矿中铊的超常富集可能与偏酸性条件的富 Tl、Fe 和 Zn 成矿流体有关, 与闪锌矿共生的白铁矿是未来寻找铊的重要方向。

综上, 晶体结构和 Tl 赋存状态可能不是导致火德红矿床黄铁矿与白铁矿中 Tl 差异富集的关键因素。白铁矿中 Tl 超常富集, 受成矿过程中流体本身成分和特定的物理化学条件影响。

6 结论

(1) 火德红 MVT 铅锌矿床发育大量热液黄铁矿和白铁矿。热液主成矿期白铁矿 [010] 轴点极密与伴生黄铁矿 [100] 轴点极密处于相同位置, 指示其晶粒组构具有一定继承性, 暗示为同一热液成矿事件的产物。成分分析结果显示, 主成矿期白铁矿中 Tl 含量为 $356 \times 10^{-6} \sim 1046 \times 10^{-6}$,

平均 702×10^{-6} 显著高于黄铁矿中 Tl 含量为 $127 \times 10^{-6} \sim 516 \times 10^{-6}$, 平均 315×10^{-6} 。

(2) LA-ICPMS 时间分辨激光信号和 TEM 分析结果显示, 火德红矿床白铁矿和黄铁矿中 Tl 主要以类质同象替代 Fe 形式进入晶格, 替代方式为 $2\text{Tl}^+ \leftrightarrow \square + \text{Fe}^{2+}$, \square 代表空位。

(3) 白铁矿中 Tl 含量高于共生黄铁矿, 与低温、酸性条件下富 Tl、Fe 和 Zn 成矿流体成分密切相关, 受晶体结构和 Tl 赋存状态的影响较弱。与闪锌矿共生的白铁矿是未来寻找铊的重要方向。

致谢 成文过程中与贵州大学孙国涛特聘教授和中国科学院广州地球化学研究所鲜海洋副研究员进行了有益的讨论; 实验过程中得到了中国科学院地球化学研究所戴智慧老师和陈丹老师的帮助; 匿名审稿专家提出了诸多宝贵的修改意见和建议, 使得本文质量得到提升; 在此一并致以衷心的感谢!

References

- Babedi L, von der Heyden BP, Tadie M and Mayne M. 2022. Trace elements in pyrite from five different gold ore deposit classes: A review and meta-analysis. *Geological Society, London, Special Publications*, 516(1): 47–83
- Beaudoin G. 2000. Acicular sphalerite enriched in Ag, Sb, and Cu embedded within color-banded sphalerite from the Kokanee Range, British Columbia, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 38(6): 1387–1398
- Bonnet J, Mosser-Ruck R, Caumon MC, Rouer O, Andre-Mayer AS, Cauzid J and Peiffert C. 2016. Trace element distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) in sphalerite from the Tennessee MVT deposits, USA, by combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman Spectroscopy, and crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54(5): 1261–1284
- Brigo L and Cerrato P. 1994. Trace element distribution of Middle-Upper Triassic carbonate-hosted lead-zinc mineralizations: The example of the Raibl deposit (Eastern Alps, Italy). In: Fontboté L and Boni M (eds.). *Sediment-Hosted Zn-Pb Ores*. Berlin, Heidelberg: Springer, 179–197
- Cline JS. 2001. Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, north-central Nevada. *Economic Geology*, 96(1): 75–89
- D'Orazio M, Biagioni C, Dini A and Vezzoni S. 2017. Thallium-rich pyrite ores from the Apuan Alps, Tuscany, Italy: Constraints for their origin and environmental concerns. *Mineralium Deposita*, 52(5): 687–707
- Deditius AP, Reich M, Kesler SE, Utsunomiya S, Chryssoulis SL, Walshe J and Ewing RC. 2014. The coupled geochemistry of Au and As in pyrite from hydrothermal ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 644–670
- Deditius AP and Reich M. 2016. Constraints on the solid solubility of Hg, Tl, and Cd in arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 101(6): 1451–1459
- 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
- Duan HY and Wang CM. 2022. Geochemistry and mineralization of a critical element: Thallium. *Acta Petrologica Sinica*, 38(6): 1771–1794 (in Chinese with English abstract)
- Duchesne JC, Rouhart A, Schoumacher C and Dillen H. 1983. Thallium, nickel, cobalt and other trace elements in iron sulfides from Belgian lead-zinc vein deposits. *Mineralium Deposita*, 18(2): 303–313
- Fan Y. 2006. The study of mineralization process of Xiangquan independent thallium deposits in He County, Anhui Province, China. Ph. D. Dissertation. Hefei: Hefei University of Technology, 1–158 (in Chinese with English abstract)
- Fan Y, Zhou TF, Yuan F, Wu MA, Zhang QM, Hou MJ and Hu QH. 2007. Mode of occurrence of thallium in the Xiangquan thallium deposit, Hexian County, Anhui. *Acta Petrologica Sinica*, 23(10): 2530–2540 (in Chinese with English abstract)
- Gao S, Yang J, Zhou L, Li M, Hu ZC, Guo JL, Yuan HL, Gong HJ, Xiao GQ and Wei JQ. 2011. Age and growth of the Archean Kongling terrain, South China, with emphasis on 3.3Ga granitoid gneisses. *American Journal of Science*, 311(2): 153–182
- George LL, Biagioni C, Lepore GO, Lacalamita M, Agrosi G, Capitani GC, Bonaccorsi E and d'Acapito F. 2019. The speciation of thallium in (Tl, Sb, As)-rich pyrite. *Ore Geology Reviews*, 107: 364–380
- Heijnen W, Muchez P, Banks DA, Schneider J, Kucha H and Keppens E. 2003. Carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Upper Silesia, Poland: Origin and evolution of mineralizing fluids and constraints on genetic models. *Economic Geology*, 98(5): 911–932
- Hu RZ, Wen HJ, Ye L, Chen W, Xia Y, Fan HF, Huang Y, Zhu JJ and Fu SL. 2020. Metallogeny of critical metals in the southwestern Yangtze Block. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3700–3714 (in Chinese with English abstract)
- Huang ZL, Chen J, Han RS, Li WB, Liu CQ, Zhang ZL, Ma DY, Gao DR and Yang HL. 2004. Geochemistry and Ore-Formation of the Huize Giant Lead-Zinc Deposit, Yunnan Province, China: Discussion on the Relationship between the Emeishan Flood Basalts and Pb-Zn Mineralization. Beijing: Geological Publishing House, 1–214 (in Chinese)
- Jin CH, Zhang Y, Shen ZW and Zhang D. 2016. Geological characteristics and metallogenic material source of the Huodehong Pb-Zn deposit, Northeast Yunnan Province. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 36(4): 50–56 (in Chinese with English abstract)
- Kitcheav DA and Ceder G. 2016. Evaluating structure selection in the hydrothermal growth of FeS₂ pyrite and marcasite. *Nature Communications*, 7(1): 13799
- Large RR, Danyushevsky L, Hollit C, Maslennikov V, Meffre S, Gilbert S, Bull S, Scott R, Emsbo P, Thomas H, Singh B and Foster J. 2009. Gold and trace element zonation in pyrite using a laser imaging technique: Implications for the timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits. *Economic Geology*, 104(5): 635–668
- Liu YC, Hou ZQ, Yue LL, Ma W and Tang BL. 2022. Critical metals in sediment-hosted Pb-Zn deposits in China. *Chinese Science Bulletin*, 67(4): 406–424 (in Chinese with English abstract)
- Luo K, Zhou JX, Huang ZL, Wang XC, Wilde SA, Zhou W and Tian LY. 2019. New insights into the origin of Early Cambrian carbonate-hosted Pb-Zn deposits in South China: A case study of the Maliping Pb-Zn deposit. *Gondwana Research*, 70: 88–103
- Luo K, Zhou JX, Sun GT, Nguyen A and Qin ZX. 2022. The metallogeny of the Devonian sediment-hosted sulfide deposits, South China: A case study of the Huodehong deposit. *Ore Geology Reviews*, 143: 104747
- Manceau A, Merkulova M, Murdzek M, Batanova V, Baran R, Glatzel P, Saikia BK, Paktunc D and Lefticariu L. 2018. Chemical forms of mercury in pyrite: Implications for predicting mercury releases in acid mine drainage settings. *Environmental Science & Technology*, 52(18): 10286–10296
- Mederski S, Pršek J, Majzlan J, Kiefer S, Dimitrova D, Milovsky R, Koch CB and Kozieł D. 2022. Geochemistry and textural evolution of As-Tl-Sb-Hg-rich pyrite from a sediment-hosted As-Sb-Tl-Pb ± Hg ± Au mineralization in Janjevo, Kosovo. *Ore Geology Reviews*, 151: 105221

- Murowchick JB and Barnes HL. 1986. Marcasite precipitation from hydrothermal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50 (12): 2615–2629
- Pfaff K, Koenig A, Wenzel T, Ridley I, Hildebrandt LH, Leach DL and Markl G. 2011. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis. *Chemical Geology*, 286(3–4): 118–134
- Qiu YM, Gao S, McNaughton NJ, Groves DI and Ling WL. 2000. First evidence of >3.2Ga continental crust in the Yangtze craton of South China and its implications for Archean crustal evolution and Phanerozoic tectonics. *Geology*, 28(1): 11–14
- Tao Y, Hu RZ, Tang YY, Ye L, Qi HW and Fan HF. 2019. Types of dispersed elements bearing ore-deposits and their enrichment regularity in Southwest China. *Acta Geologica Sinica*, 93(6): 1210–1230 (in Chinese with English abstract)
- Tu GC, Gao ZM, Hu RZ, Zhang Q, Li CY, Zhao ZH and Zhang BG. 2004. The Geochemistry and Ore-Forming Mechanism of the Dispersed Elements. Beijing: Geological Publishing House, 1–424 (in Chinese)
- Wang CM, Yang LF, Bagas L, Evans NJ, Chen JY and Du B. 2018. Mineralization processes at the giant Jinding Zn-Pb deposit, Lanping Basin, Sanjiang Tethys Orogen: Evidence from in situ trace element analysis of pyrite and marcasite. *Geological Journal*, 53(4): 1279–1294
- Wang CM, Duan HY, Li C, Zhu JX, Shi KX, Chen Q, Liu LJ and Qian JL. 2022. Research advance in geochronology of the Mississippi Valley-type Pb-Zn deposits: Debate on the metallogenic age of the Jinding deposit. *Acta Petrologica Sinica*, 38(6): 1577–1594 (in Chinese with English abstract)
- Wedepohl KH. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1217–1232
- Wen HJ, Zhou ZB, Zhu CW, Luo CG, Wang DZ, Du SJ, Li XF, Chen MH and Li HY. 2019. Critical scientific issues of super-enrichment of dispersed metals. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3271–3291 (in Chinese with English abstract)
- Wu YD, Wang ZQ, Luo JH, Cheng JX, Zhang YL and Wang SD. 2016. Geochemical characteristics and metallogenic mechanism analysis of Huodehong lead-zinc deposit, Northeast Yunnan Province. *Mineral Deposits*, 35(5): 1084–1098 (in Chinese with English abstract)
- Wu YF, Li JW, Evans K, Koenig AE, Li ZK, O'Brien H, Lahaye Y, Rempel K, Hu SY, Zhang ZP and Yu JP. 2018. Ore-forming processes of the Daqiao epizonal orogenic gold deposit, West Qinling Orogen, China: Constraints from textures, trace elements, and sulfur isotopes of pyrite and marcasite, and Raman spectroscopy of carbonaceous material. *Economic Geology*, 113(5): 1093–1132
- Ye L, Wei C, Hu YS, Huang ZL, Li ZL, Yang YL and Wang HY. 2019. Geochemistry of germanium and its resources reserves. *Mineral Deposits*, 38(4): 711–728 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Z, Long JP and Zhang BG. 1995. Mode of occurrence of thallium and its metallogenic model and indicators of prospecting for As-Hg-Sb-Au ore deposits. *Geological Review*, 41(4): 363–370 (in Chinese with English abstract)
- Zhao SR, Zhang GG, Sun H, Mason R and He X. 2017. Orientation of exsolution lamellae in mantle xenolith pyroxenes and implications for calculating exsolution pressures. *American Mineralogist*, 102(10): 2096–2105
- Zhou JX, Xiang ZZ, Zhou MF, Feng YX, Luo K, Huang ZL and Wu T. 2018. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 154: 280–315
- Zhou JX, Yang ZM, Xiao S, An YL and Luo K. 2021. Discovery and significance of significant enrichment of thallium in Huodehong lead zinc deposit in Northeast Yunnan. *Geotectonica et Metallogenia*, 45(2): 427–429 (in Chinese)
- Zhou JX, Yang ZM, An YL, Luo K, Liu CX and Ju YW. 2022. An evolving MVT hydrothermal system: Insights from the Niujiaotang Cd-Zn ore field, SW China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 237: 105357
- Zhou MF, Yan DP, Kennedy AK, Li YQ and Ding J. 2002. SHRIMP U-Pb zircon geochronological and geochemical evidence for Neoproterozoic arc-magmatism along the western margin of the Yangtze Block, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1–2): 51–67
- Zhu BQ, Hu YG, Zhang ZW, Cui XJ, Dai TM, Chen GH, Peng JH, Sun YG, Liu DH and Chang XY. 2007. Geochemistry and geochronology of native copper mineralization related to the Emeishan flood basalts, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 32(1–2): 366–380

附中文参考文献

- 段泓羽, 王长明. 2022. 关键金属铊的地球化学性质与成矿. *岩石学报*, 38(6): 1771–1794
- 范裕. 2006. 安徽和县香泉独立铊矿床的成矿作用研究. 博士学位论文. 合肥: 合肥工业大学, 1–158
- 范裕, 周涛发, 袁峰, 吴明安, 张千明, 侯明金, 胡清华. 2007. 安徽和县香泉独立铊矿床铊的赋存状态研究. *岩石学报*, 23(10): 2530–2540
- 胡瑞忠, 温汉捷, 叶霖, 陈伟, 夏勇, 樊海峰, 黄勇, 朱经经, 付山岭. 2020. 扬子地块西南部关键金属元素成矿作用. *科学通报*, 65(33): 3700–3714
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因: 兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京: 地质出版社, 1–214
- 金灿海, 张琦, 沈战武, 张达. 2016. 滇东北火德红铅锌矿床地质特征及成矿物质来源. *矿物岩石*, 36(4): 50–56
- 刘英超, 侯增谦, 岳龙龙, 马旺, 唐波浪. 2022. 中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属. *科学通报*, 67(4): 406–424
- 陶琰, 胡瑞忠, 唐永永, 叶霖, 戚华文, 樊海峰. 2019. 西南地区稀散元素伴生成矿的主要类型及伴生富集规律. *地质学报*, 93(6): 1210–1230
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社, 1–424
- 王长明, 段泓羽, 李超, 祝佳萱, 石康兴, 陈奇, 刘俐君, 钱金龙. 2022. 密西西比河谷型铅锌矿床成矿年代学研究进展: 兼论金顶矿床成矿年龄分歧. *岩石学报*, 38(6): 1577–1594.
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题. *岩石学报*, 35(11): 3271–3291
- 武昱东, 王宗起, 罗金海, 程家孝, 张英利, 王师迪. 2016. 滇东北火德红铅锌矿床地球化学特征与成矿机制分析. *矿床地质*, 35(5): 1084–1098
- 叶霖, 韦晨, 胡宇思, 黄智龙, 李珍立, 杨玉龙, 王浩宇. 2019. 锗的地球化学及资源储备展望. *矿床地质*, 38(4): 711–728
- 张忠, 龙江平, 张宝贵. 1995. 铊、汞、镉、金矿床铊的赋存状态、成矿模式与找矿标志. *地质论评*, 41(4): 363–370
- 周家喜, 杨智谋, 肖嵩, 安芸林, 罗开. 2021. 滇东北火德红铅锌矿床铊超常富集的发现及其意义. *大地构造与成矿学*, 45(2): 427–429