

# 稀散金属超常富集的主要科学问题\*

温汉捷<sup>1,2</sup> 周正兵<sup>3</sup> 朱传威<sup>1</sup> 罗重光<sup>1</sup> 王大钊<sup>3</sup> 杜胜江<sup>3</sup> 李晓峰<sup>2,4</sup> 陈懋弘<sup>5</sup> 李红谊<sup>6</sup>  
WEN HanJie<sup>1,2</sup>, ZHOU ZhengBing<sup>3</sup>, ZHU ChuanWei<sup>1</sup>, LUO ChongGuang<sup>1</sup>, WANG DaZhao<sup>3</sup>, DU ShengJiang<sup>3</sup>, LI XiaoFeng<sup>2,4</sup>, CHEN MaoHong<sup>5</sup> and LI HongYi<sup>6</sup>

1. 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
2. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 北京 100049
3. 东华理工大学, 核资源与环境国家重点实验室, 南昌 330013
4. 中国科学院地质与地球物理研究所, 中国科学院矿产资源研究重点实验室, 北京 100029
5. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037
6. 中国地质大学, 北京 100083

1. State Key Laboratory of Ore Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China
2. College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China
4. Key Laboratory of Mineral Resources, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China
5. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China
6. China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2019-08-17 收稿, 2019-09-25 改回.

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, doi: 10.18654/1000-0569/2019.11.01

**Abstract** Dispersed metals are of critical significance for national economy, national security, and scientific-technological innovation, especially to the development of high, sophisticated, advanced technologies and green energy. The reserves of dispersed metals are relatively rare and the distribution is extremely uneven. Additionally, the contradiction between supply and demand is growing, and there is a high supply risk. On the other hand, its characteristics of “dispersed”, “companion” and “fine” result in the weakness of understanding of its geochemical properties and behavior, and the mechanism of element supernormal enrichment remains controversial. In the past 20 years, the study on dispersed metals has been focused on the types, metallogenic specialization, reservation assessment, and super-enrichment mechanisms. It has changed the conception that “dispersed metals cannot form independent deposits” and initially established the metallogenic regulation of dispersed metals. Super-enrichment of dispersed elements often requires extremely rigid conditions and special geochemical processes. The super-enrichment of rhenium is restricted by mantle melting process, ocean crust sediment recycling, magma oxygen fugacity and degassing process. Indium and tin are often closely related, and both the volatile components and the crystallization process of Fe-Mg silicate minerals in magma that have control the amount of indium in the ore-forming hydrothermal fluid. The mantle source, high oxygen fugacity and high volatility of alkaline rocks promote the migration and enrichment of tellurium, and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> or FeOOH can adsorb large amounts of tellurium in ferromanganese crust. The super-accumulation behavior of cadmium is mainly related to zinc, and the degree of cadmium enrichment is depend on the types of lead-zinc deposits. Germanium in lead-zinc deposits mainly substitute to zinc in sphalerite by isomorphous processes, and tends to combine with organic matter to form germanium complexes and organism in coal seams. Based on current studies, it is necessary to strengthen the investigations concerning the control of element geochemical behavior on the enrichment of dispersed metals, the coupling mechanism among the crust-mantle interaction, hydrothermal process, supergene weathering and deposition, and multi-stage geological events, and the study on the metallogenic potential of unconventional dispersed metal deposits. This special issue reports the latest progress about this aspect in 13 papers that deal dominantly with magmatic hydrothermal deposit, low-temperature

\* 本文受国家重点研发计划项目(2017YFC0602500)资助。

第一作者简介: 温汉捷,男,1971年生,博士,研究员,主要从事三稀矿产成矿作用及元素-同位素研究,E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

hydrothermal lead-zinc deposit, epigenetic weathering and sedimentation processes of the super-enrichment of dispersed metals, as well as the exploration technology and the prediction method of dispersed metal deposits.

**Key words** Dispersed metals; Super-enrichment; Geochemical feature; Scientific issues

**摘要** 分散金属对国民经济、国家安全和科技革新具有重要的意义,特别是对高、精、尖科技和未来能源的发展具有举足轻重的地位。分散金属的储量相对稀少且地域分布高度不均,供需矛盾日益突出,存在较高供应风险;另一方面,其“稀”、“伴”、“细”的特点决定了对地球化学性质和行为认识的薄弱,元素超常富集机理的问题仍存在较大争议。近20年以来关于分散金属的研究主要集中在矿床类型和成矿专属性、资源储量评估、超常富集机制等方面,突破了“分散金属不能形成独立矿床”的认识,初步建立了分散金属成矿理论体系。分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:铷的超常富集受制于地幔熔融过程和洋壳沉积物的再循环,以及岩浆氧逸度、去气过程;铟与锡的关系紧密,岩浆中镁铁质矿物结晶过程及挥发组分控制成矿热液中铟的金属量;碱性岩的慢氧性、高氧逸度、高挥发性促进铷的迁移和富集,铁锰结壳中 $\delta\text{-MnO}_2$ 或 $\text{FeOOH}$ 可以吸附大量的铷;镉的超常富集行为主要与锌相关,不同类型铅锌矿床中镉的富集程度具有明显的差别;锗在铅锌矿床中主要以类质同象替代锌进入闪锌矿中,煤层中倾向于和有机质结合形成锗的络合物及有机化合物。基于已有认识,今后应当重点加强元素地球化学行为对分散金属富集控制的研究,壳幔相互作用、热液过程、表生风化沉积以及多期多阶段地质事件耦合机制的研究,以及非常规类型分散金属矿床的成矿潜力研究。本专辑报道了近年来这些方面的最新研究进展,包括13篇文章,主要涉及岩浆热液型矿床、低温热液型铅锌矿床、表生风化-沉积过程中分散金属的富集成矿,以及分散金属矿床的探测技术与预测方法研究等。

**关键词** 分散金属;超常富集;地球化学性质;科学问题

**中图法分类号** P618.7

分散金属,也被称为分散元素或分散金属,是指在地壳中丰度很低(多为 $10^{-9}$ 级),且在岩石中极为分散的元素(涂光炽,1994)。“分散元素”的概念最早由维尔纳茨基于1919年引入地球化学领域,并于1930年在他的元素地球化学分类中有意识地将与其它类别元素(如惰性气体、贵金属等)并列起来。他的依据是:这些元素以痕量出现,一般为 $10^{-9}$ ~ $10^{-6}$ 级,不形成或只形成很少的矿物,包括镉(Cd)、镓(Ga)、铟(In)、铊(Tl)、锗(Ge)、硒(Se)、碲(Te)和铼(Re)共八种元素。这些元素在自然界主要呈分散状态分布于其它元素组成的矿物中,通常被视为多金属矿床的伴生组分,因而很多学者认为它们不能形成“独立矿床”(中国大百科全书总编辑委员会《地质学》编辑委员会和中国大百科全书出版社编辑部,1993;涂光炽,1994)。

分散元素对国民经济、国家安全和科技发展具有重要的意义,特别是对高、精、尖科技和未来能源的发展具有举足轻重的地位,因而被很多西方发达国家视为21世纪的战略物资,并加以资源保护和战略储备。例如,金属铟具有较好的光渗透性和导电性,被广泛应用于宇航、无线电和电子工业、医疗、国防、高新技术、能源等领域。锗是重要的半导体材料,在半导体、航空航天测控、核物理探测、光纤通讯、红外光学、太阳能电池、化学催化剂、生物医学等领域都有广泛而重要的应用。铷是一种稀有难熔金属,铷及其合金被广泛应用到航空航天、电子工业、石油化工等领域。据德国政府2009年政府咨询报告,由于未来新兴产业的发展,到2030年对绝大部分分散元素(如Ga、In、Ge、Se、Te等金属)的资源需求将有大幅度的增长(Angerer *et al.*, 2009)。近年来,分散金属的价位长期居高不下,供需矛盾日益突出。更为重要的是,分散元素的禀赋特征决定了其资源储量的有限性和地理分

布上的不均衡性,目前具有资源优势的国家主要为中国、美国、澳大利亚、俄罗斯、中亚诸国和少数非洲国家(USGS Report, 2013)。

从分散元素矿产资源的特殊性能和用途、未来新兴产业需求以及资源的全球分布特点分析,分散元素矿产资源对保障国民经济、国家安全和科技发展具有“四两拨千斤”的重要战略意义。为了使这些高科技的战略物资不受制于人,实现资源的合理配置,必须重视对这些矿产资源的地质研究工作,查明其形成过程与成矿机理,才能更好地进行相关资源的勘查与开发。

## 1 分散金属成矿机制研究历史和现状

分散金属主要以“稀”、“伴”、“细”的特征伴生于其它矿床,相应的独立矿床十分少见。目前对分散金属的地球化学性质和行为的研究还较为薄弱,在元素超常富集机理的问题仍存在较大争议。国际上关于分散元素矿床的研究主要经历了两个阶段:

(1) 19世纪末至20世纪60年代:这一阶段早期以维尔纳茨基(1910)贡献最大,他将分散元素概念引入到地球化学领域(中国大百科全书总编辑委员会《地质学》编辑委员会和中国大百科全书出版社编辑部,1993),研究了分散元素的一些载体矿物和赋存的主要金属矿床,发现了分散元素的某些区域分布规律(Goldschmidt, 1954);晚期在20世纪50到60年代,由于分散元素的广泛应用,掀起了新一轮分散元素地球化学研究的高潮。Shaw在1957年出版的《地球的物理化学》专著中较全面地阐述了In、Tl、Ga等元素在岩浆作用和沉积作用过程中的迁移富集规律(Shaw, 1957)。

Anderson (1953) 和 Mookherjee (1962) 分别研究了 In、Cd 元素在碱性岩等岩石以及矿物中的分布特征。Sindeeva (1964) 出版了《硒和碲的矿物学及矿床类型》,对硒和碲的矿物学、地球化学行为、矿床类型作了较详细的阐述。这一阶段以前苏联科学院稀有元素矿物、地球化学研究所的工作最为系统,并出版了《Ga、Ge、Cd、In、Tl 等稀散元素在热液矿床中的地球化学》这一经典著作(转引自涂光炽,2003)。这些研究成果为以后的研究工作奠定了扎实基础。

(2) 第一阶段之后,很长一段时间内稀散元素的研究处于低潮。直至 20 世纪 80 年代末、90 年代初,随着我国(以西南地区为主)云南临沧煤系地层中的超大型锗矿床(张淑苓等,1988;庄汉平等,1998;胡瑞忠等,1996,1997;Hu *et al.*,1999;戚华文等,2003)、南华砷铊矿床(张忠等,1998,1999;Zhang *et al.*,2000)、都龙镉锡矿床(高振敏和李朝阳,1999;刘玉平等,2000)、贵州牛角塘锌镉矿床(叶霖等,1997,2000,2001;谷团和李朝阳,1998;刘铁庚等,2000)、滥木厂汞铊矿床(张宝贵和张忠,1999)、四川大水沟碲矿床(曹志敏等,1995;陈毓川等,1996)、沐川铍钨矿床、拉尔玛硒金矿床(刘家军和郑明华,1992;刘家军等,1997;温汉捷和裘愉卓,1999;温汉捷等,2000;Wen and Qiu,1999;Liu 2000a, b)、湖北渔塘坝硒矿床(宋成祖,1989;Yao *et al.*,2002;温汉捷等,2003,2007)以及美国犹他州阿佩克斯 Ga-Ge 矿床(Bernstein,1986)、玻利维亚帕卡哈卡 Se 矿床(Redwood,2003)、纳米比亚楚梅布 Ge 矿床(Bernstein,1985)等一批稀散元素独立矿床的发现,同时对矿床中伴生的稀散元素勘探和综合利用程度的提高,稀散元素成矿,特别是稀散元素独立成矿这一问题,才逐渐引起人们的重视。越来越多的资料表明,在一定地质地球化学条件下,稀散元素不仅能发生富集而且能超常富集,并可以独立成矿。

1997 年,由涂光炽院士主持,多家单位(中国科学院地球化学研究所、中国科学院广州地球化学研究所、成都理工大学)参与的以“分散元素成矿机制研究”国家自然科学基金重点项目为代表的一系列项目的实施,标志着我国稀散元素成矿研究进入了一个崭新的阶段。2009 年,稀散元素成矿机制研究再次得到国家自然科学基金委员会的支持,“分散元素富集的地球化学过程及动力学背景——以扬子地块西缘为例”国家重点基金项目启动实施。2012 年,中国地质调查局计划项目“我国三稀资源战略调查研究”正式启动,该项目旨在摸清我国“三稀”资源家底,为国家经济发展提供科学依据,标志着稀散元素成矿机制研究已从基础研究上升为国家战略(王登红等,2013)。

近 20 年来,“稀散元素地球化学和成矿机制”的研究得到不断重视,相关研究成果不断积累,超常富集机理的认识逐步深化,“稀散元素地球化学”也因此丰富而完善,逐渐形成一个专门的研究领域。这些成果和认识主要可概括为:

(1) 突破了“稀散金属不能形成独立矿床”的传统观念,初步建立了稀散金属成矿理论体系,定义了稀散金属矿床的

科学内涵(涂光炽和高振敏,2003)。

(2) 初步明确了稀散金属矿床的矿床类型和成矿专属性,大大提高了稀散金属的资源评价效率。根据目前的研究,稀散元素成矿专属性可归纳如下:① Cd 主要富集在铅锌矿床中,无论是哪种成因类型的铅锌矿床,只要有大量闪锌矿存在,Cd 都能富集到一定规模(Schwartz,2000;付绍洪等,2004;Cook *et al.*,2009;Ye *et al.*,2012;Zhu *et al.*,2013);② In 主要富集在锡石硫化物矿床和富锡的铅锌矿床中。尽管 In 不能成为独立矿床,但由于我国锡石硫化物矿床规模巨大,某些典型矿床中 In 的储量可达数千吨,如大厂、都龙、个旧、白牛厂等矿床(张乾等,2003;李晓峰等,2007,2010;Murao *et al.*,2008;Ishihara *et al.*,2011;Murakami and Ishihara,2013);③ Ga 主要富集在铝土矿床和中低温铅锌矿床中。铝土矿床中 Ga 主要富集在一水铝石中。山西、贵州、河南、广西、山东、四川、云南、河北、陕西、湖北十个铝资源大省的 310 个铝土矿床中都蕴藏着丰富的镓资源(汤艳杰等,2002;刘平,2007;Gu *et al.*,2013)。许多中低温热液铅锌矿床中都不同程度地富 Ga,但只有少数矿床如凡口、大宝山等 Ga 的富集程度才称得上超常富集(邓卫等,2002;崔毅琦等,2005);④ Ge 主要富集在中低温铅锌矿床和煤层之中。川滇黔交界地区与岩浆活动无明显关系的铅锌矿集区内,多数矿床都高度富 Ge,储量在数百吨以上,如会泽铅锌矿床(付绍洪等,2004;王乾等,2008;张羽旭等,2012)。与煤有关的锗矿床规模巨大,是真正意义上的独立锗矿床,如乌兰图嘎和临沧锗矿(Qi *et al.*,2007a, b,2011;Dai *et al.*,2012a, b;代世峰等,2014);⑤ Re 主要富集在铜钼矿床和砂岩型铀矿中。主要富铼的斑岩型矿床以安第斯造山带、特提斯造山带以及中亚造山带内的新生代矿床为代表(John *et al.*,2017)。砂岩型铜矿以哈萨克斯坦红层型铜矿和波兰铜页岩型最为典型;乌兹别克斯坦 Kyzylkum 盆地内的 Sugraly 砂岩型铀矿床高度富铼;⑥ Tl 主要富集在低温的砷-汞-铋矿床,如贵州滥木厂 Hg-Tl 矿床,云南南华 As-Tl 矿床等(张忠等,1998;Zhang *et al.*,2000);⑦ Se 主要富集在黑色岩系中,如湖北渔塘坝硒矿床、四川拉尔玛 Se-Au 矿床和贵州遵义 Ni-Mo-Se 矿床,个别赋存在铅锌矿床和砂岩型铀矿床中(温汉捷等,2003;Wen *et al.*,2006;王其正等,2006;Lehmann *et al.*,2007;Wen and Carignan,2011;Fan *et al.*,2011);⑧ Te 主要富集在与碱性岩浆活动有关的金矿床中,构成碲-金矿床(如东坪碲-金矿床),也可形成独立碲矿床(如大水沟碲矿床;曹志敏等,1995;银剑钊等,1995;陈毓川等,1996)。

(3) 对全球稀散矿产资源分布进行了初步评估,建立了稀散金属矿产地数据库和样品资料库,提出了重要找矿方向(Schwarz-Schampera and Herzig,2002;Schwarz-Schampera,2013;王登红,2016;Frenzel,2016)。

(4) 围绕稀散矿产资源成矿核心问题进行了初步研究,建立了若干稀散矿种(如铟、锗等)的成矿模式(Höll *et al.*,

表1 三稀金属在地球不同圈层的丰度( $\times 10^{-6}$ )Table 1 The abundance of rare metals in different spheres of the Earth ( $\times 10^{-6}$ )

种类	元素	地核	下地幔	上地幔	地壳
稀散金属	Cd	17	0.05	0.08	0.2
	Ge	310	1	1.1	1.4
	In	0.5	0.01	0.06	0.1
	Te	0.52	0.001	0.001	0.0006
	Re	0.005	0.0007	0.0007	0.0005
	Se	40	0.05	0.05	0.08
	Tl	0.12	0.01	0.06	0.4
	Ga	20	2	6.5	18
稀有金属	Nb	0.1	1	6	19
	Ta	0.06	0.01	0.1	1.6
	Li		0.5	4.1	21
	Be		0.2	0.2	1.3
稀土金属	REE		0.83	12.7	112

注: 数据来源于黎彤和倪守斌(1990)

2007)。

(5) 新技术新方法(如稀散金属同位素)的运用加深了对稀散金属的超常富集机制的认识,为建立适合的成矿模型并指导找矿突破提供了重要支撑(Wen and Carignan, 2011; Wen *et al.*, 2014, 2015, 2016)

可以发现,近20年来稀散元素成矿机制的研究中国科学家做出了重要的贡献,这主要得益于稀散元素在我国的超常富集现象,为我国矿床学家提供了得天独厚的研究条件和具原始创新意义的研究机遇。从全球角度和目前的研究成果分析,稀散元素成矿属于我国特色的地质问题,深化研究必将极大推动成矿学理论的发展。

## 2 稀散金属超常富集的地球化学过程和存在的科学问题

稀散金属以难以富集为主要特征,很难形成独立矿床,这与其地球化学性质有密切的关系。相比稀有和稀土金属,稀散金属具有在地核中强烈富集、地幔和地壳中强烈亏损的特点(表1)因此,要形成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。

### 2.1 Re的超常富集机制

铼(Rhenium, Re)是第六周期的过渡金属元素,是地球中含量最低的元素之一。原始地幔中的丰度为 $0.28 \times 10^{-9}$ (McDonough and Sun, 1995),亏损地幔中的丰度为 $0.12 \times 10^{-9}$ (Sun *et al.*, 2003a),洋壳中的丰度为 $0.96 \times 10^{-9}$ (Li, 2014),陆壳中的丰度为 $2 \times 10^{-9}$ (Sun *et al.*, 2003a); MORB的平均含量为 $1 \times 10^{-9}$ (Sun *et al.*, 2003a),海底火山玻璃含量约为 $6 \times 10^{-9}$ (Sun *et al.*, 2003b),海底黑色页岩的铼含量为 $3 \times 10^{-9} \sim 1000 \times 10^{-9}$ (van der Weijden *et al.*, 2006;

Poirier and Hillaire-Marcel, 2011)。铼最主要的地球化学性质为亲铁性,其次为亲铜性;铼是一种氧化还原敏感元素,也是一种容易气化的元素。壳幔分异过程中,铼具有中等不相容性,与Yb的配分行为较为相似。

铼的独立矿物主要有铜铼矿( $\text{CuReS}_2$ )、铼硫化物( $\text{ReS}_2$ , Bernard and Dumortier, 1986; Korzhinsky *et al.*, 1994)及少量自然铼(Bobrov *et al.*, 2008)。铼可以伴生于硫化物和硅酸盐矿物中,如磁黄铁矿、镍黄铁矿、辉钼矿、石榴子石和硅铍钨矿,钨钨钙矿亦可含一定量的铼。辉钼矿是铼最主要的载体矿物。

铼主要伴生于斑岩型矿床之中,其次是砂岩型铜矿床、层控型铜页岩和砂岩型铀矿床。斑岩矿床中的铼含量通常小于 $0.5\text{g/t}$ ,但因斑岩矿床的规模巨大,占据了全球90%以上的铼资源量。主要富铼的斑岩型矿床以安第斯造山带、特提斯造山带以及中亚造山带内的新生代矿床为代表(John *et al.*, 2017)。砂岩型铜矿以哈萨克斯坦红层型铜矿和波兰铜页岩型最为典型,前者铼主要富集在辉铜矿-斑铜矿带,矿石铼品位超过 $1 \times 10^{-6}$ (John *et al.*, 2017),而波兰铜页岩中的铼赋存于细碎屑岩和白云岩化沉积岩中的浸染状铜-铁硫化物之中(Hitzman *et al.*, 2005);典型的砂岩型铀矿伴生铼资源的是乌兹别克斯坦的Kyzylykum盆地内的Sugrally矿床,矿石中铼含量最高可达 $10 \times 10^{-6} \sim 15 \times 10^{-6}$ ,铼主要以 $\text{ReS}_2$ 及 $\text{ReO}_2$ 形式存在(Seltmann *et al.*, 2005)。根据目前的研究,Re的主要富集机理包括以下几个方面:

#### (1) 表生条件下氧化-还原作用对铼的富集过程

在表生氧化条件下,铼可以快速被氧化为可溶态的 $\text{ReO}_4^-$ 并随河流带入到海洋和湖泊之中(Helz and Dolor, 2012)。可溶态的 $\text{ReO}_4^-$ 在氧化性的海水中居留时间很长,但是当所处水体处于弱氧化性或者呈还原状态,即使水体中溶解的 $\text{H}_2\text{S}$ 很低,也会将 $\text{ReO}_4^-$ 还原形成铼的硫化物或者络合物而沉淀(Morford *et al.*, 2012; Sheen *et al.*, 2018), Helz and Dolor (2012)提出 $\text{ReO}_4^-$ 经过硫醇化作用导致的Fe-Mo-Re-S共沉淀是铼在富有机质岩系中富集的主要原因。这些作用促使海底黑色页岩通常具有较高含量的铼(含量最高可到 $1000\text{n} \times 10^{-9}$ , Morford *et al.*, 2012; Dubin and Peucker-Ehrenbrink, 2015; Sheen *et al.*, 2018), Sheen *et al.* (2018)统计了全球1771件黑色页岩中铼的含量,发现不同地质历史时期黑色页岩中铼的含量变化与大气氧逸度条件的波动具有一致性。

铼在黑色岩系中富集的规律是层控型铜页岩矿床富铼的重要原因。波兰上二叠统Kupferschiefer黑色页岩中铼的含量为 $63.6 \times 10^{-9} \sim 1380 \times 10^{-9}$ (Pašava *et al.*, 2010),铜页岩矿石中铼的含量为 $0.4 \times 10^{-6} \sim 1.1 \times 10^{-6}$ (John *et al.*, 2017);德国Mansfeld-Sangerhausen矿床此类型矿石中铼平均含量为 $21 \times 10^{-6}$ (John *et al.*, 2017)。Kupferschiefer黑色页岩在沉积过程中初步富集了一定量的铼,在后期热液活动过程中,黑色页岩中的铼被再次活化并富集于硫化物之中

(Xiong *et al.*, 2006)。

#### (2) 地幔物质的贡献

壳幔分异过程中, 铼为中等不相容元素。如果地幔部分熔融过程中没有发生大量石榴子石和硫化物的残留, 铼会在熔体中发生聚集(Hauri and Hart, 1997; Shirey and Walker, 1998)。芬兰 Ekojoki Ni-Cu(-PGE) 矿床和俄罗斯 Sayan 地区的 Zhelos-Tokty-Oi 超镁铁质岩体中都存在化学式为  $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Os}, \text{Re})_5\text{S}_8$ 、 $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Os}, \text{Re})_4\text{S}_7$ 、 $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Re})\text{S}_2$  的硫化物(Peltonen *et al.*, 1995; Kolotilina *et al.*, 2019), 体现地幔部分熔融过程中铼可以发生一定程度的富集。

毛景文等(1999)以及 Pašava *et al.* (2016) 通过对比 W-Sn 矿床、斑岩型 Cu-Au 矿床、斑岩型 Mo 矿床、碳酸岩型 Mo 矿床辉钼矿中铼的含量, 提出幔源物质加入的多少与辉钼矿中铼的含量具有正相关关系。Stein *et al.* (2001) 及 Berzina *et al.* (2005) 认为地幔底侵交代, 以及镁铁质、超镁铁质岩的加入会提高斑岩型矿床的铼含量; McFall *et al.* (2019) 发现软流圈上涌交代下地壳对 Muratdere 斑岩 Cu-Mo(Au-Re) 矿床的铼高度富集成矿具有关键作用。Mathur *et al.* (2010) 和 Wang *et al.* (2016) 报道了不同类型矿床辉钼矿的铼含量和 Mo 同位素组成, 发现辉钼矿铼含量与  $\delta^{98/95}\text{Mo}$  呈反相关关系, 认为这是地幔物质加入的多少控制着辉钼矿中铼含量高低。

#### (3) 洋壳沉积物的再循环

Golden *et al.* (2013) 统计了全球 135 个地区 422 件辉钼矿中铼的含量, 发现辉钼矿铼含量随着成矿年龄变年轻具有逐渐升高的趋势, 尤其是从 300Ma 开始辉钼矿中的铼含量增幅更加明显, 反映了陆壳风化带入的铼增多, 对应大气氧含量升高的地质过程。与辉钼矿中铼含量逐渐升高的趋势相同, 海底黑色页岩中铼含量随着沉积体系年龄减小而逐渐升高, 反应地表环境逐渐更为氧化的状态(Sheen *et al.*, 2018)。辉钼矿以及黑色岩系中铼含量相似的变化趋势可能表明俯冲洋壳可以将上覆黑色岩系带入到俯冲带中, 黑色岩系中赋存的铼随着板片脱水交代进入上覆地幔楔, 从而对产生的熔体中铼的含量具有重要的影响。Tessalina *et al.* (2008) 认为富有机质沉积物的太平洋板块俯冲促进了 Kudryavy 火山的高铼喷放量。洋壳沉积物和地幔物质之间二者具体的耦合及元素富集机制还需要更深入的研究。

#### (4) 岩浆演化对斑岩矿床铼含量的控制作用

岩浆和岩浆热液的氧逸度 铼主要以氯络合物的形式在热液流体中迁移(Xiong and Wood, 2001; Xiong *et al.*, 2006)。Berzina *et al.* (2005) 发现富铼的斑岩矿床的云母和磷灰石通常具有较高的  $f_{\text{O}_2}$  和  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ , 对应较高的氧逸度。在不考虑 pH 的前提下, 在亚临界状态的热液流体只有在氧化性较强的时候才能运载大量的铼(Xiong *et al.*, 2006); 还原性的(特别是含硫的)成矿流体, 携带 Re 的能力较弱, 因此不利于富铼矿床的形成(Xiong and Wood, 2001)。氧化性的含铼流

体与还原性硫混合可能是铼矿形成的重要机制(Xiong and Wood, 2001)。同一个矿床成矿流体氧逸度的变化在不同期次辉钼矿铼含量上面也有体现, 例如 Muratdere 斑岩 Cu-Mo(Au-Re) 矿床、Cadia Quarry 斑岩 Au-Cu 矿床、Sar Cheshmeh 斑岩 Cu-Mo 矿床、沙坪沟斑岩 Mo 矿床晚阶段辉钼矿中的铼含量更高(Wilson *et al.*, 2007; Aminzadeh *et al.*, 2011; Ren *et al.*, 2018; McFall *et al.*, 2019), 而 Boddington 斑岩 Cu-Au 矿床、El Teniente 斑岩 Cu-Mo 矿床对应早阶段辉钼矿中更为富铼(Stein *et al.*, 2001; Spencer *et al.*, 2015)。这些特征都与成矿流体氧逸度的演化具有紧密联系, 流体的氧化性越强, 对应沉淀下来的辉钼矿铼含量越高。

岩浆去气作用的影响 岩浆去气过程中, 铼容易进入气相, 在岩浆氧逸度升高的条件下, 其挥发性更强(Borisov and Jones, 1999; Gannoun *et al.*, 2015)。Piton de la Fournaise、Tolbachik、Erta Ale 以及 Kudryavy 火山喷气都具有相当高的高铼含量(Taran *et al.*, 1995; Zelenski *et al.*, 2013; Gannoun *et al.*, 2015), Kudryavy 火山喷气冷凝物中发现二硫化铼矿物以及大量富铼的辉钼矿颗粒(Korzhinsky *et al.*, 1994); 夏威夷火山海底喷出岩的洋岛玄武岩铼含量明显高于近地表喷出的玄武岩, 体现岩浆去气过程中会发生铼的散失(Sun *et al.*, 2003a, b)。

不同类型斑岩矿床中铼含量的差异性 斑岩矿床 Mo 的品位与辉钼矿的铼含量呈有反相关的关系, 辉钼矿中铼含量最高的为斑岩型 Cu-Au 矿床, 其次依次为斑岩型 Cu 矿床、斑岩型 Mo-Cu 矿床, 最低的为斑岩型 W-Mo 矿床(Sinclair *et al.*, 2009; Millensifer *et al.*, 2014)。这与不同类型的矿床形成的构造环境(Cooke *et al.*, 2005)、岩浆氧逸度(Berzina *et al.*, 2005; Gannoun *et al.*, 2015)、岩浆热液演化过程中物理化学条件(Candela and Holland, 1986; Xiong *et al.*, 2006)等因素的差异性有关, 但具体的主要控制因素还需要进一步研究和揭示。

## 2.2 In 的超常富集机制

铟(Indium, In) 位于第五周期第 III A 族, 铟在地核、下地幔、上地幔、陆壳、洋壳中的丰度分别为  $0.5 \times 10^{-6}$ 、 $0.01 \times 10^{-6}$ 、 $0.06 \times 10^{-6}$ 、 $0.05 \times 10^{-6}$  及  $0.072 \times 10^{-6}$  (Taylor and McLennan, 1985)。自然界中以 +1 价和 +3 价两种价态为主, 其中又以铟的 +3 价化合物更为稳定(刘英俊, 1984; Yi *et al.*, 1995)。铟属于一种易气化的亲铜元素, 已有研究表明 Kudryavy 和 Merapi 火山喷气中富集 In、Zn、Pb、Cd、Cu 等元素(Wahrenberger *et al.*, 2002), Kudryavy 火山作用形成的闪锌矿中 In 含量高达 14.9% (Kovalenker *et al.*, 1993); 铟在地幔熔融过程中具有中度到高度不相容性, 在岩浆结晶分异过程中, 铟倾向于保留在熔体中。

In 的地球化学性质主要与 Sn、Cd 相近, 其次为 Fe、Ga、Tl、Zn、Cu、Pb, 因而主要富集在某些硫化物矿床里面的闪锌矿、黄铜矿之中。相应的矿物按照成分被定名为硫铟铜矿

( $\text{CuInS}_2$ )、硫钢铁矿( $\text{FeIn}_2\text{S}_4$ )、硫铜银矿( $\text{AgInS}$ )、硫铜铜锌矿 [ $(\text{Cu}, \text{Fe})_2\text{Zn}(\text{In}, \text{Sn})\text{S}_4$ ]、 $\text{ZnCdIn}_2\text{S}_7$ 、 $\text{ZnCdIn}_2\text{S}_5$  等, 这些矿物通常以微小的包裹体分布在闪锌矿、黄铜矿、黄锡矿以及锡石中。此外, 自然界中还存在少量钢的独立矿物: 自然钢( $\text{In}$ )、羟钢石 [ $\text{In}(\text{OH})_3$ ]、大庙矿( $\text{PtIn}$ )、伊逊矿( $\text{Pt}_3\text{In}$ )等矿物。

Schwarz-Schampera and Herzig (2002) 和 Werner *et al.* (2017) 对钢矿床的成因类型进行了较为全面的总结, 主要划分为多金属脉型、矽卡岩型、斑岩型铜矿床、块状硫化物型(VMS)、浅成低温热液型、花岗岩型、矽页岩型铜矿床、以及喷流沉积型(SEDEX)等8类。矽卡岩型和块状硫化物矿床等与岩浆作用相关的矿床是钢的主要赋存矿床类型, 沉积喷流型矿床的钢品位通常并不是特别高, 但是因其规模一般巨大, 具有较大的钢金属量(徐净和李晓峰, 2018)。钢矿床主要分布在大洋或大陆板块边缘以及造山带附近, 与板块俯冲碰撞相关的岩浆作用具有紧密的联系(Schwarz-Schampera and Herzig, 2002; 徐净和李晓峰, 2018)。当前已发现的钢矿床主要分布在环太平洋带、阿尔卑斯造山带、古特提斯成矿带。太平洋板块西缘的钢矿床主要为与板块俯冲作用相关的热液矿床, 如日本 Toyaha、Ashio 等矿床, 福建紫金山高硫型金铜矿床(王少怀等, 2014); 太平洋板块东缘则以安第斯造山带内出现的大量斑岩型和浅成低温热液型矿床中钢富集为代表, 尤其是玻利维亚锡矿带的矿床具有较高 In 含量(Werner *et al.*, 2017); 阿尔卑斯造山带内的钢矿床以葡萄牙 Neves Corvo 矿床、德国 Erzgebirge 矿床及俄罗斯 Gaiskoye 矿床(钢储量 9120t) 为代表(Seifert and Sandmann, 2006; Sinclair *et al.*, 2006; Valkama *et al.*, 2016); 古特提斯成矿带内的钢矿床以我国广西大厂、云南都龙、云南个旧等超大型钢矿床为代表, 西藏班公湖怒江成矿带(如拉屋矽卡岩铜锌矿床, 赵元艺等, 2010) 及江南造山带西段(如贵州金堡、湖南七宝山等矿床, Zhou *et al.*, 2017; Liu, 2017) 都发现了大量钢矿床。已探明的钢储量超过全球总储量的 18% (Werner *et al.*, 2017)。这些矿床都分布在江南古陆(江南造山带)西南缘, 以及扬子地块、哀牢山褶皱系、华南褶皱系等三大构造单元交接部位(涂光炽等, 2004)。徐净和李晓峰(2018) 统计了全球 34 个典型钢矿床的成矿时代和钢储量, 发现钢矿化主要集中在泥盆纪、白垩纪和新第三纪三个时期。

根据目前的研究, In 的超常富集机理主要包括以下三个方面:

#### (1) 钢的岩浆亲属性

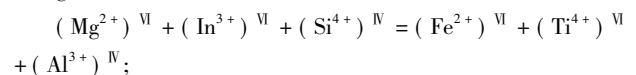
钢矿床主要分布在大洋或大陆板块边缘以及造山带附近(Schwarz-Schampera and Herzig, 2002; 徐净和李晓峰, 2018); 矽卡岩型和块状硫化物矿床等与岩浆作用相关的矿床是钢的主要赋存矿床类型; Kudryavyi 和 Merapi 火山喷气高度富钢以及玻利维亚与火山活动相关的富钢锡多金属矿床都体现出钢与岩浆活动具有紧密联系(Sugaki *et al.*, 1983)。在一些富钢矿区, 诸如孟恩陶勒盖矿床、大厂矿床、

阿根廷 Deseado Massif 地区的 Pinguino 矿床、加拿大 Mount Pleasant 矿床、芬兰 Sarvixviken 地区的含钢多金属脉, 都表现出与矿区附近的富钢花岗岩有紧密的关系, 源区金属含量和岩浆演化过程可能控制了钢的超常富集(张乾等, 2003; 李晓峰等, 2010; Shimizu and Morishita, 2012; Valkama *et al.*, 2016)。

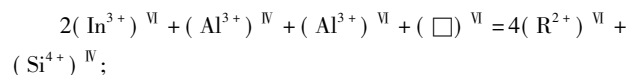
已有研究表明, 岩体能否发生钢矿化主要取决于以下三个因素:

① In 在地幔部分熔融过程中具有中度不相容性(Witt-Eickschen *et al.*, 2009), 地幔熔融程度控制着岩浆源区钢的含量。Pavlova *et al.* (2015) 认为碱性-亚碱性镁铁质源区和花岗岩的共同作用, 叠加多期次的矿化过程是形成高品位钢矿床的重要前提条件。

② 云母和角闪石在岩体中晶出的总量。钢在造岩矿物中的含量不高, 主要含钢的矿物为电气石( $3000 \times 10^{-9} \sim 13000 \times 10^{-9}$ , 均值  $7000 \times 10^{-9}$ ; Ivanov and Rozbianskaya, 1961)、白云母( $20 \times 10^{-9} \sim 4500 \times 10^{-9}$ , 均值  $3000 \times 10^{-9}$ ; Shaw, 1952)、黑云母( $490 \times 10^{-9} \sim 1800 \times 10^{-9}$ , 均值  $1100 \times 10^{-9}$ ; Ivanov, 1963)、角闪石( $< 20 \times 10^{-9} \sim 5800 \times 10^{-9}$ , 均值  $3000 \times 10^{-9}$ ; Shaw, 1952)。Gion *et al.* (2018) 通过高温高压实验测定了铁镁矿物(黑云母和角闪石)和长英质熔体之间钢的分配系数。测得  $D_{\text{In}}^{\text{Bt/Melt}} = 0.6 \sim 16$ , 发现钢在黑云母和熔体之间的分配系数与云母八面体位置  $\text{Fe}^{2+}$  的含量、Al 四面体含量以及 Ti 的含量呈反比, 钢以 Tschermak 替换方式与 Mg/Si 一起代替 Fe/Ti/Al, 替代过程可以简化为:



角闪石中钢的含量相对较为稳定,  $D_{\text{In}}^{\text{Amp/Melt}} = 36$ , 熔体成分的变化对钢进入角闪石晶格的量没有太大的影响。钢主要以 Tschermak 替换方式与 Al 一起代替 Si, 替代过程可以简化为:



以及  $(\text{In}^{3+})^{\text{VI}} + (\text{Al}^{3+})^{\text{IV}} = (\text{R}^{2+})^{\text{VI}} + (\text{Si}^{4+})^{\text{IV}}$  (其中  $\text{R}^{2+}$  表示 2 价金属阳离子,  $\square$  表示空位)。

如果岩浆结晶过程中发生大量铁镁矿物晶出, 会导致岩浆分异的热液中钢含量降低, 形成钢矿床的潜力越低。尤其是角闪石在岩体中的含量越高, 越不利于形成钢矿床, 由于 I 型花岗岩中通常具有较高含量的角闪石, 因此 I 型花岗岩形成钢矿床的潜力往往不如 A 型和 S 型花岗岩(Gion *et al.*, 2019)。

③ 挥发分的影响。Simons *et al.* (2017) 对英格兰 Cornubian 岩体不同岩相分带内的微量元素和矿物学研究发现: F 和 P 可以促使 In 在岩浆分异演化的后期富集。

#### (2) 钢与锡的关系

张乾等(2003) 对我国数十个不同类型的铅锌矿床中钢含量进行调查, 并对比了中国富钢和贫钢的铅锌矿床, 发现

钢主要富集在锡石硫化物型铅锌矿床之中, 提出钢和锡在成矿热液中为共同迁移的特征, 在后续的矿化过程中进入不同的矿物相而发生分离 (Zhang *et al.*, 1998), 这些特征都表现出锡在钢的富集中起到了决定性的作用。俄罗斯 Urals 地区的块状锡石硫化物矿床中矿石的钢品位为  $10 \sim 25 \text{g/t}$ 。富锡硫化物矿石中锡石的钢含量在  $40 \times 10^{-6} \sim 485 \times 10^{-6}$  之间, 铁闪锌矿钢含量为  $100 \times 10^{-6} \sim 25000 \times 10^{-6}$ , 黄铜矿钢含量可高达  $1000 \times 10^{-6}$ , 黄锡矿中钢含量可高达  $60000 \times 10^{-6}$  (Pavlova *et al.*, 2015)。玻利维亚 Huari Huari 矿床中的黄锡矿表现出钢与锡呈反相关关系的特点, In 可能存在类质同象替代 Sn 和 Cu 的现象 (Torró *et al.*, 2019)。不同矿物之间钢含量的差异性体现出锡和钢在沉淀过程中具有分异现象。

### (3) 钢类质同象进入闪锌矿晶格的机制

$\text{In}^{3+}$  离子的半径为  $0.81 \text{Å}$ , 与  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{Å}$ )、 $\text{Cu}^{2+}$  ( $0.72 \text{Å}$ )、 $\text{Fe}^{2+}$  ( $0.72 \text{Å}$ )、 $\text{Cu}^{+}$  ( $0.96 \text{Å}$ )、 $\text{Sn}^{4+}$  ( $0.71 \text{Å}$ )、 $\text{Sn}^{2+}$  ( $0.93 \text{Å}$ ) 的半径相似 (刘英俊, 1984, 转引自涂光炽等, 2004)。因此, 钢可以类质同象进入到闪锌矿、黄铜矿、黄锡矿等矿物中。闪锌矿是钢最主要的赋存矿物, 占据了全球总钢资源量的 95%。

Cook *et al.* (2009) 对日本 Toyaha 钢矿床中的闪锌矿进行 LA-ICP-MS 分析发现, 钢进入闪锌矿的置换方式为  $\text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ , 在 XANES 测试中也得到了相似的认识 (Cook *et al.*, 2012)。Murakami and Ishihara (2013) 对中国、玻利维亚、日本主要富钢矿床中的闪锌矿进行了 fs-LA-ICP-MS 测试, 发现 Huari Huari 及 Bolivar 矿床中钢进入闪锌矿的方式与 Cook *et al.* (2009, 2012) 提出的 In 与 Cu 成对置换 Zn 相一致, 但是认为 Akenobe 矿床、都龙矿床存在  $\text{Ag}^{+} + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$  的现象。Belissont *et al.* (2014) 对法国 Noailhac-Saint-Salvy 矿床富锗闪锌矿的 LA-ICP-MS 测试发现  $\text{Sn}^{3+} + \text{In}^{3+} + \square \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$  的替代机制 ( $\square$  为空位), Frenzel (2016) 也提出了相似的替代机制。

不同矿床中, 由于成矿流体富集的元素不尽一致、成矿流体的物理化学条件和成矿过程的差异性, 会导致钢以不同的方式替代进入闪锌矿之中。但是几乎目前所有发现的替代方式都发现  $\text{In}^{3+}$  需要与  $\text{Cu}^{+}$ 、 $\text{Sn}^{3+}$  或者  $\text{Ag}^{+}$  来共同替换闪锌矿中的锌, 从另一个方面体现出多期次叠加作用在钢富集中具有重要的作用。江南造山带西段的富钢多金属脉中的闪锌矿的钢富集与黄铜矿交代闪锌矿的过程具有很好的对应关系 (Zhou *et al.*, 2018), 黄铜矿交代闪锌矿的接触部位及闪锌矿的裂隙边缘是钢的主要富集区域, 湖南香花岭闪锌矿也具有边部相对于核部更富集钢的特征 (Liu *et al.*, 2017)。此外, 闪锌矿中微量元素特征也控制着钢替代进入闪锌矿的难易程度, Dill *et al.* (2013) 对阿根廷 San Roque 矿床的研究得出, 闪锌矿的钢含量与镉的含量具有相关性, 当闪锌矿镉含量在  $0.2\% \sim 0.6\%$  时闪锌矿中富集铜和钢, 将这一现象称为“钢窗效应” (Indium window), 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

或者硫铜矿的四面体转变。闪锌矿中钢含量还受到成矿流体温度的控制, Frenzel *et al.* (2016) 对大量闪锌矿的 In、Ga、Ge、Fe 和 Mn 含量与流体包裹体测得的温度进行拟合, 认为这些元素的含量是温度的函数, 可以用于来反算成矿流体的温度信息。

## 2.3 Te 的超常富集机制

碲 (Tellurium, Te) 位于第五周期第 VIA 族, 与 S 的化学性质相似, 地壳中的丰度仅为  $3 \times 10^{-9}$  (转引自 Hu and Gao, 2008)。碲虽然属于稀散元素, 但其在海底铁锰结壳 (Hein *et al.*, 2003, 2013) 及与碱性岩有关的金矿床中能够超常富集, 甚至形成独立的碲矿床 (大水沟碲矿床, Mao *et al.*, 2002b)。研究其富集机理可以为合理高效地寻找 Te 资源提供理论基础和科学依据。

### (1) 碱性岩中 Te 的富集机理

Te 易富集在碱性岩浆中已获得广泛共识, Te 的离子属于软碱系列, 可以与软酸 Au 离子以共价键结合, 由此形成大量赋存于碱性岩中的碲金矿床, 如美国 Cripple Creek 和 Golden Sunlight 碲金矿床 (Spry *et al.*, 1997)、斐济 Emperor 碲金矿床 (Ahmad *et al.*, 1987; Scherbarth and Spry, 2006)、我国河北东坪 (Wang *et al.*, 2019) 和三道湾子碲金矿床 (Zhai and Liu, 2014) 等。Te 的源区性质、流体中的运移过程及沉淀机制等对其富集起控制作用:

①源区性质: Te 相对于其他稀散元素 (如 Cd、In 和 Se) 较相容, 在部分熔融过程中易富集在地幔中, 加上富 Te 洋壳 (铁锰结壳、页岩及浮游沉积物等; Cohen, 1984) 的俯冲循环作用, 使地幔中的 Te 含量高于地壳。部分熔融过程中 Te 极易相容于铜硫化物中, 分配系数可达  $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$  (Yi *et al.*, 2000)。因此在许多基性岩中 Te 与 Cu 含量呈强正相关性, 并且随着硫化物含量增高, Te 含量相应增高, 如四川丹巴和甘肃金川等富碲铜镍硫化物矿床 (胡晓强等, 2001; 宋恕夏, 1986)。这也是斑岩铜矿床中 Te 含量高的原因。

一般认为, 碱性岩浆主要来自于地幔, 具有深源的微量元素和同位素组成特征 (Ahmad *et al.*, 1987; Harris *et al.*, 2013; Müller *et al.*, 2002; Richards and Kerrich, 1993)。洋陆板块俯冲碰撞, 使富碲洋壳和上地幔发生部分熔融, 大量 Te 进入硫化物熔体, 形成富 Te 岩浆。不断结晶分异过程形成碱性岩浆, 并上升侵位。需要指出的是碱性岩中并不富集 Te, Te 主要存在随碱性岩浆共同侵位的富硫化物流体中, 该流体可以不断汲取围岩中的成矿物质, 最终沉淀成矿。

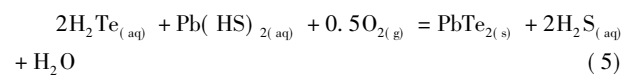
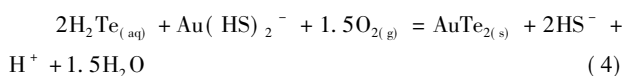
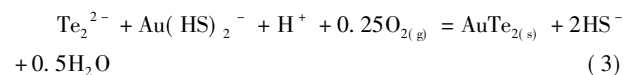
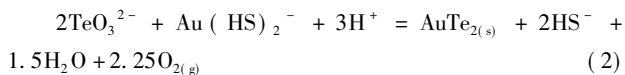
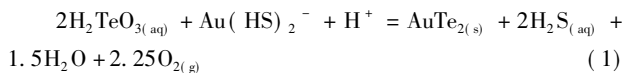
②流体运移过程: 高温氧化流体中, Te 主要以  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  和  $\text{HTeO}_3$  形式存在, 且  $\text{pH} = 8$  时的溶解度是  $\text{pH} = 5$  时的两倍 (Grundler *et al.*, 2013); 还原性流体中 Te 主要以  $\text{H}_2\text{Te}$  和  $\text{HTe}^-$  形式存在, 溶解度很低。Brugger *et al.* (2012) 指出在富 S 富  $\text{CO}_2$  的流体中, Te 主要以  $\text{Te}_2^{2-}$  形式存在, 而碲的氯络合物在极低 pH 条件下稳定, 不是热液流体中的主要存在形式 (Etschmann *et al.*, 2016)。除在流体相中, Te 还与其他

金属(Mo、Cu、Au)一样可以在气相中运移(Heinrich *et al.*, 2004; Pokrovski *et al.*, 2013; Williams-Jones and Heinrich, 2005),从而大大加强了其运移能力。

碱性岩中通常含有大量磁铁矿(氧逸度较高),与钙碱性岩相比,其出溶的流体具有高氧逸度、pH中等偏碱的特点(Smith *et al.*, 2017)。该流体可以溶解迁移大量Au和Te。此外,碱性岩岩浆具有高挥发性的特点(赵振华等, 2002),其形成的富SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和卤素的气相流体可携带大量Te向浅部运移,从而为矿床源源不断地输送成矿物质。

③流体中Te的沉淀机制:成矿流体运移过程中的降温、沸腾、流体混合、冷凝及与围岩发生水岩反应等会导致流体中Te的沉淀。

沸腾是一种常见的矿物沉淀机制,流体沸腾导致 $\alpha_{O_2}$ 、 $\alpha_{H_2S}$ 及 $\alpha_{H_2Te}$ 降低,从而使反应(1)和(2)向右进行,使Te和Au发生沉淀。但对于偏还原性流体,Te以-2价存在,沸腾作用则不会使Te发生明显沉淀。反应(3)到(5)向右进行需要流体中的硫减少,硫化物的沉淀或围岩的硫化作用可能是其触发机制(Zhai *et al.*, 2018)。此外,气相与围岩接触时会发生冷凝作用,使Te聚集在冷凝液滴中,导致流体局部区域Te含量骤然增高并触发反应(1)到(5)向右进行。不同沉淀机制会导致不同的矿物生成顺序,反之,通过矿物组合特征可以推测流体中Te的存在形式。



碱性岩的幔源性、高挥发性及所形成流体的高氧逸度、中等偏碱性等特点,为Te的活化、运移提供了良好的条件。Te极易相容于含铜硫化物中,因此在许多铜矿床中含有丰富的Te。Te与Au易结合,并在运移及沉淀机制等方面具有一致性,从而形成大量碲金矿床。

#### (2) 海底铁锰结壳中Te的富集机理

碲在海底铁锰结壳中超常富集。Hein *et al.* (2003)调查发现全球海洋铁锰结壳中Te含量为 $3 \times 10^{-6} \sim 205 \times 10^{-6}$ ,其中太平洋中的含量最高。Li *et al.* (2005)和游国庆等(2014)调查太平洋不同海山上结壳样品,发现大多数样品中碲含量变化为 $13.4 \times 10^{-6} \sim 115.8 \times 10^{-6}$ ,平均值为 $50 \times 10^{-6}$ 。该值是海水中碲含量的109倍,大陆地壳的5000到50000倍。并且水成铁锰结壳Te含量远高于热液成因的锰结壳( $0.06 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-6}$ ),开放大洋中的结壳要比大陆边缘的结壳更富集碲。

铁锰结壳可以通过表面吸附作用捕获微量元素,带正电的物质吸附在带负电的MnO<sub>2</sub>表面上,而中性和带负电的物质与略带正电的FeOOH结合,Ni、Cu、Se和REEs等微量元素均是通过该机制富集(Hein *et al.*, 2003, 2007, 2013)。Te在海水中以+4和+6价存在,Te(VI)的浓度是Te(IV)的2~3.5倍,但Te(IV)表现为更加稳定,形成该现象的原因是什么?是否是由于铁锰结壳的选择性富集引起?Hein *et al.* (2003)研究认为Te(IV)的结合能力强于Te(VI),Te(IV)可以吸附在FeOOH表面,接着被氧化为Te(VI),并形成强力的共价键而避免Te的再溶解,由此导致海水中Te(IV)的浓度较低。Kashiwabara *et al.* (2014)则认为Te(IV)不会在FeOOH表面氧化,而是在 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>表面发生氧化,由于Te(VI)与Fe(III)具有相似的八面体构型,易于与水铁矿共沉积,从而使Fe-Mn结壳富Te。 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>的氧化作用和水铁矿的共沉积作用使海洋中Te(IV)和Te(VI)的比例保持稳定。游国庆等(2014)通过分析Mo在铁锰结壳中的富集机制认为 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>会形成一种具畸形八面体结构的内氛络合物,使海水中的阴离子附着在其表面形成不同结构状态的络合物。该过程可使海水中带负电的Te离子吸附在MnO<sub>2</sub>表面达到富集作用。由此可见,与 $\delta$ -MnO<sub>2</sub>或FeOOH结合可能是碲富集在铁锰结壳中的重要机制,但结合过程还存在争议,并且也未能很好解释海水中Te(VI)含量高的原因。

除铁锰结壳外,Te也在次生蚀变矿物(Frost *et al.*, 2009)及红层(Parnell *et al.*, 2018)中发生富集。Parnell *et al.* (2018)认为红层中Te的富集机制与铁锰结壳具有一致性,Te(VI)进入水铁矿的晶格发生共沉淀,并且由于Te(IV)不易聚集而发生迁移,利用沉积岩中Te的含量可以判断沉积环境的氧逸度。

#### 2.4 Cd的超常富集机制

镉(Cadmium, Cd)于1817年被德国人Strohmeyer发现,在元素周期表上处于第五周期第二族(锌副族)(涂光焱和高振敏, 2003),常见化合价为+2价。作为典型的稀散元素,镉在地球各地质端元中的含量极低(地壳 $0.2 \times 10^{-6}$ ;大洋壳 $0.19 \times 10^{-6}$ ;大陆壳 $0.14 \times 10^{-6}$ ;原始地幔 $0.04 \times 10^{-6}$ )(Taylor and McLennan, 1985; 因特网上国际地球化学参考模型数据, 1998; 转引自韩吟文和马振东, 2003),但在特殊的地质条件下,镉可形成独立的单矿物(例如硫镉矿, CdS)或者含镉矿物(例如Barquillite, Cu<sub>2</sub>(Cd, Fe)GeS<sub>4</sub>)。在地球化学性质上,镉具有亲硫和亲石性:(1)亲硫性,锌和镉属于同一族且均为亲硫元素,二者具有相似的离子半径和相似的四面体共价半径及构造类型,因此,不同地质环境下,镉和锌有着极为相似的地球化学行为,镉主要存在于富锌矿床中(涂光焱和高振敏, 2003);(2)亲石性,镉的亲石性主要表现为以类质同象形式进入钙和锰的氧化物内(涂光焱和高振敏, 2003; Horner *et al.*, 2011)。

在不同热液体系中,镉和锌紧密相关,镉的超常富集行



为主要与锌的成矿相关。因此,作为最常见和最重要的锌矿物,闪锌矿是研究镉地球化学行为的主要对象。当然,在特殊地质环境下,镉可以形成独立的矿物,如在自然风化条件下,镉可以形成菱镉矿(如云南金顶铅锌矿床;姜凯等,2014)。已有的研究表明,在不同热液体系的铅锌矿床中,镉在闪锌矿中的含量在0.1%~4%之间,如我国川滇黔地区会泽超大型铅锌矿床闪锌矿中镉含量为~0.1%,而贵州大喇叭铅锌矿床闪锌矿中镉的最高含量可达2.6%(朱传威,2014;Wen *et al.*,2016)。LA-ICP-MS表明,罗马尼亚的Baisoara 矽卡岩型矿床闪锌矿中镉的含量可高达13.2%,因此,Cd<sup>2+</sup>进入闪锌矿主要通过替换Zn<sup>2+</sup>(Cook *et al.*,2009)。闪锌矿中因铁含量的变化而表现出不同颜色,Belissont *et al.*(2014)对法国Noailhac-Saint-Salvy 铅锌矿床闪锌矿的不同颜色条带的原位质谱分析表明,浅色闪锌矿更富集镉。该结论与云南富乐铅锌矿床闪锌矿单矿物的化学分析结果一致(Zhu *et al.*,2017)。

不同类型矿床镉的富集程度具有明显的差别。Schwartz(2000)总结了全球480个矿床中发表的与镉相关的数据发现:喷流型具有最低的镉含量( $2400 \times 10^{-6}$ );密西西比河谷型具有最高的镉含量( $4850 \times 10^{-6}$ );热液脉型及其他类型具有中等的镉含量(4370)。由于铅锌成矿的复杂性和闪锌矿自身独特的矿物学特征,目前的研究多止步于闪锌矿中镉含量和赋存形式的研究,缺乏精细的镉活化-迁移-富集过程研究。由于镉在各地质端元含量极低,因此,镉在多数体系中的地球化学行为研究基本处于空白,而已有的研究也多止步于报道镉含量。

#### (1) 高温(热液)体系下镉的地球化学行为

在岩浆岩体系中,鄯明才等(1997)报道了我国东部地壳的元素丰度及岩石平均化学组成,笔者发现在酸性岩至基性岩中(花岗岩-花岗闪长岩-闪长岩-辉长岩),镉含量平均值随着SiO<sub>2</sub>降低而增高( $0.06 \times 10^{-6} \sim 0.11 \times 10^{-6}$ )并表现出极好的线性( $R^2 = 0.994$ ),而在超基性岩(橄辉岩)中镉含量并不符合该规律(镉含量 $0.05 \times 10^{-6}$ )。浙江地区北漳岩体和小将岩体同时代(110Ma)中-酸性岩,亦发现了该规律( $R^2 = 0.6$ )。总体而言,基性岩中镉含量相对最高,而花岗岩和超基性岩含量最低。遗憾的是,由于镉在多数地质样品中含量极低导致镉的精确测定较困难,因此,岩浆岩中镉的赋存形式(矿物)和规律等还需要更深入研究。

在高温热液体系中, Metz and Trefery(2000)测定了全球三个热液区海底喷口热液(流体温度介于332~400℃之间)、玄武岩和相应硫化物中锌和镉含量,发现Zn/Cd比值在这三个端元中相对稳定(600~1000),Zn和Cd含量线性回归系数为0.90( $R^2$ ),因此,其认为镉和锌在从玄武岩中萃取,经过热液迁移至最终沉淀形成硫化物的过程中几乎没有发生锌和镉的元素分异。

#### (2) 中低温热液体系下镉的地球化学行为

中低温热液体系下镉的地球化学行为研究主要集中在

我国川滇黔地区,该区因稀散元素富集种类多(包括Cd、In、Se、Ga和Ge等)、富集程度高而成为稀散元素研究的重要平台之一。对该区热液矿床的研究,笔者发现镉在相对低温的铅锌矿床中富集程度更高,而不同矿床闪锌矿中的铁含量对镉含量有着一定的抑制作用:云南富乐铅锌矿床闪锌矿中Fe在 $300 \times 10^{-6} \sim 1400 \times 10^{-6}$ ,而镉含量极高( $5000 \times 10^{-6} \sim 35000 \times 10^{-6}$ )(Zhu *et al.*,2017);云南会泽铅锌矿床闪锌矿中Fe在3.1%~5.7%,而镉含量较低( $909 \times 10^{-6} \sim 2440 \times 10^{-6}$ )(朱传威,2014;王兆全,2017);四川天宝山铅锌矿床闪锌矿中Fe在0.36%~1.35%,而镉含量中等( $1998 \times 10^{-6} \sim 4887 \times 10^{-6}$ )(Zhu *et al.*,2016)。笔者最近对云南会泽铅锌矿床黑色-浅黄色晕状闪锌矿的原位面扫描(LA-ICP-MS)发现(未发表成果),深色闪锌矿比浅色闪锌矿明显富集Fe而相对贫Cd,而浅色闪锌矿中明显富集Cd而相对贫Fe。可见,无论是“宏观”(不同矿床之间)还是“微观”(单个矿物内部),闪锌矿中Fe的含量对矿床中镉的富集程度可能有着重要的影响。Schwartz(2000)认为流体中还原硫的活性、pH、Zn/Cd比值以及流体温度影响着矿床中闪锌矿的镉含量;Wen *et al.*(2016)分析了我国9个典型热液矿床中闪锌矿的镉及其同位素,基于热力学模型发现,流体的性质和镉的源区是控制闪锌矿中镉含量的最主要因素。镉稳定同位素的研究表明,川滇黔地区铅锌矿床闪锌矿中Cd同位素组成与Cd含量之间呈现正相关关系( $R^2 = 0.52$ ),这些矿床包括会泽、富乐、杉树林和天宝山,说明该区矿床中镉的来源很可能是混合成因;基于该区矿床和地质端元的地球化学特征对比(镉比值和镉同位素),认为该区特殊的地质背景(扬子地台边缘+峨眉山火山岩省)和地层特征(盖层+基底)是该区稀散元素超常富集的重要原因。

## 2.5 Ge的超常富集机制

锗(Germanium, Ge)早在1871年被俄国门捷列夫预言并于1886年被德国化学家Winkler成功分离出该元素,在元素周期表上处于第四周期第IV族(涂光炽和高振敏,2003),常见化合价为+2价和+4价。相比于镉,锗在地球各端元的含量高一个数量级:锗在原始地幔( $1.1 \times 10^{-6} \sim 1.3 \times 10^{-6}$ )、大洋地壳( $1.4 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$ )、大陆地壳( $1.4 \times 10^{-6} \sim 1.6 \times 10^{-6}$ )中几乎均一,但在特殊的地质环境中,锗可以形成独立的矿物。锗具有亲硫、亲石及亲有机质性等,其在自然界中的赋存状态复杂(Sarykin,1977;涂光炽和高振敏,2003;Bernstein,1985;Höll *et al.*,2007;Rakov,2015);目前,工业锗主要来自于铅锌矿床和富锗煤矿等,如云南会泽超大型铅锌锗矿床和云南临沧富锗煤矿床。

在铅锌矿床中,部分学者基于电子探针分析,认为方铅矿是锗的赋存矿物之一(付绍洪等,2004;周家喜等,2008;王乾等,2008,2009,2010);然而,化学分析研究表明,方铅矿中Ge和Zn之间呈现正相关性,而闪锌矿中Ge和Pb没有相关性,说明Ge主要赋存在闪锌矿中,方铅矿中的Ge主要

来自方铅矿所包裹的微细闪锌矿(张羽旭等, 2012)。Zhu *et al.* (2017) 通过详细的镜下和扫描电镜研究发现, 方铅矿在微观尺度均包裹有微细的闪锌矿颗粒, 其极可能是导致方铅矿中富 Ge 和 Cd 的原因。Belissont *et al.* (2016) 通过同步辐射等手段的研究表明, 在闪锌矿中, 锗主要以 +4 价形式存在。最新闪锌矿中 LA-ICP-MS 及 Ge 形态的研究表明, Ge 主要以四价形式, 通过和一价金属元素的结合从而以类质同象形式占据闪锌矿晶格中四面体二价金属元素位置, 例如  $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^+$  (Belissont *et al.*, 2014, 2016)。笔者对云南会泽铅锌矿中闪锌矿的颜色环带 La-ICP-MS 研究表明, 锗和铜在元素 mapping 图上具有极好的正相关关系, 证实  $\text{Ge}^{4+}$  和  $\text{Cu}^+$  一起替代  $\text{Zn}^{2+}$  的类质同象过程(未发表成果); 而锗在不同颜色环带中没有明显的分布规律。总体而言, 锗在铅锌矿床中主要以类质同象替代锌进入闪锌矿中, 只有极少数矿床发现了少量锗的单矿物, 张伦尉等(2008)报道了云南会泽与闪锌矿共生的锗的单矿物, 根据其报道的化学成分, 笔者推测该矿物为 Kieselite ( $\text{Al}_2(\text{GeO}_4)\text{F}_2$ )。

由于锗和硅具有相似的原子半径和化学性质, 锗亦可以类质同象形式广泛存在于硅酸盐矿物中(如石英)(Evans and Derry, 2002; Kurtz *et al.*, 2002; Qi *et al.*, 2005)。在富锗煤矿中, 锗主要富集在煤灰中, 一般锗在煤层的底部和(或)顶部富集, 如云南临沧锗矿床底部煤层的锗含量达  $2000 \times 10^{-6}$ , 而在中部和顶部为  $100 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$  (涂光焜和高振敏, 2003; Qi *et al.*, 2011); 而在内蒙古呼伦贝尔盆地群海拉尔盆地北缘的伊敏煤田, 锗主要富集在顶部, 底部和中部富集程度相对较低(林莹琦等, 2016)。锗在煤中的赋存状态复杂, 一般未见锗的单矿物, 煤中锗的赋存形式一般认为和有机质相关(张琦等, 2008), 杜刚等(2003)对胜利煤矿的研究表明, 锗倾向于和有机质结合形成锗的络合物及有机化合物, 部分呈现吸附状态, 少量以类质同象状态替代硅而存在于含硅矿物中。

尽管铅锌矿床的研究成果较多, 但涉及锗的来源研究还比较少, 已有的铅锌矿中锗的研究多关注于锗赋存状态的研究。随着质谱技术的发展, 高精度测试锗的稳定同位素组成成为可能。Belissont *et al.* (2014) 对法国 Noailhac-Saint-Salvy 铅锌矿床的锗同位素研究表明, 相对于地幔, 铅锌矿床中的硫化物强烈富集锗的轻同位素, 而在闪锌矿中锗含量和  $\delta^{74/70}\text{Ge}$  的值之间成正相关关系暗示了铅锌矿床的成矿流体的混合源特征。不同成矿温度下, 锗同位素变化与流体温度关系密切, 其中  $\delta^{74/70}\text{Ge}_{\text{闪锌矿}140^\circ\text{C}}$  与  $\delta^{74/70}\text{Ge}_{\text{闪锌矿}80^\circ\text{C}}$  的差值可达 2.98‰ (Belissont *et al.*, 2016)。Meng *et al.* (2015) 对我国云南金顶、贵州杉树林和贵州天桥的锗同位素研究表明, 锗的轻同位素富集规律为黄铁矿 < 闪锌矿 < 方铅矿, 而硫化物中锗含量和锗同位素之间没有相关性, 可能是动力学分馏的结果。Rouxel *et al.* (2017) 对比了已发表的硫化物中的锗同位素组成, 认为几乎所有硫化物均富集锗的轻同位素组成, 没有显示出系统的锗同位素差异, 可能说明铅锌矿床形

成过程中经历了相似的地球化学过程, 但何种机制导致硫化物中富集轻同位素还有待深入研究。云南富乐铅锌矿床的锗同位素研究发现, 锗同位素和镉同位素组成具有极好的线性相关性, 暗示富乐铅锌矿床的稀散元素可能经历了相似的地球化学过程。在川滇黔地区, 由于碳酸盐地层中锗极度亏损( $\sim 10 \times 10^{-9}$  级别), 在如此亏损的地层中形成如会泽超大型铅锌锗矿床, 其锗的来源是否和赋矿地层相关、锗的富集机制是什么以及是否有其他锗源等科学问题是该地区甚至稀散元素研究的重点和难点。

相对于铅锌矿床, 煤中锗的来源基本达成初步的共识, 建立了经典的煤-锗矿床成矿模式。胡瑞忠等(1996, 2000)通过对临沧锗矿床的研究发现, 热液作用是矿区所在盆地形成富锗煤矿床的重要条件, 在煤形成过程中, 同沉积构造作用形成热液, 流经二云母花岗岩后形成富锗和硅的热热水后锗被煤中的有机质固定进而形成富锗煤矿。目前, 该模式被应用于解释内蒙古胜利煤田中锗的富集(王婷灏等, 2016)。

### 3 稀散金属成矿作用研究的未来发展方向

根据以上的分析, 针对稀散金属矿产, 建议重点加强如下研究:

(1) 元素地球化学行为对稀散金属富集的控制, 包括稀散元素成矿的专属性、元素共生分异、分配系数研究, 物理化学条件与化学动力学机制等。

(2) 稀散金属超常富集机制研究。可根据不同稀散元素的性质分为深部地幔岩浆作用(如富 Te 的岩浆铜镍硫化物矿床、富 Te 的碱性岩矿床)、浅部地壳高分异岩浆作用(如富 In 的锡石硫化物矿床和富锡的铅锌矿床)、热液作用(如富 Te 的造山型金矿床、卡林型金矿床、浅成低温热液矿床, 富 Ge 的低温热液型铅锌矿床)、表生风化-沉积作用(如煤型 Ga-Ge 矿床, 黑色岩系型 Re 矿床, 碳酸盐粘土型 Ga-Li-REE 矿床, 玄武岩古风化壳型 Ga-Nb-REE 矿床) 等来分别研究。

(3) 稀散金属超常富集的动力学机制研究。稀散元素具有在地核中强烈富集的特点, 相对的在地幔和地壳中则显示强烈亏损的特点, 因此, 要形成稀散元素的超常富集往往需要十分苛刻的条件。如扬子地块西缘形成了世界级的稀散元素超常富集区, 目前已发现的铟、锗、镓储量分别占全球的 60%、21% 和 18%。此外, 该区的硒、镉、碲、铊等稀散金属也均形成了超常富集, 并形成众多大型超大型的独立矿床或共生稀散金属矿床。初步的研究表明该区具有稀散元素超常富集物质基础和地球化学背景, 稀散元素的超常富集主要与区域内出现的三大地质-成矿事件密切相关, 包括早古生代黑色岩系成矿系统、晚古生代地幔柱成矿系统、中生代大面积低温成矿系统, 是多期多阶段多种形式的地质事件耦合的结果, 总体具有“大器晚成”的特点(胡瑞忠等, 2014)。但为什么该区具有稀散金属高的地质背景, 各种地质事件(作用)如何对稀散金属的富集起作用, 为什么多种稀散元素在

同一地区均形成超常富集,目前的认识还很薄弱。

(4) 非常规类型稀散金属矿床的成矿潜力研究。随着研究工作的不断深入,特别是,一些与传统的成矿专属性认识不同的新类型分散元素矿床的发现,为进一步突破“分散元素成矿”理论,扩大分散元素资源储量提供了可能性。这些重要的发现和进展主要包括:①“黄铁矿型”富 Tl 矿床(范裕等, 2005, 2007, 2008); “辉锑矿型”富 Se 矿床(俞惠隆, 1987; 张德和王顺金, 1994); “富有机质型”富 Ga 矿床(易同生等, 2007; 秦勇等, 2009; 王文峰等, 2011); “铁矿型”富 Ge(Ga、In)矿床(杨光明, 1980; 罗泰义等, 2008); “海底多金属结壳型”富 Te(Tl)矿床。“非常规类型稀散元素矿床”往往具有巨大的资源潜力,一般资源量多超过传统的分散元素矿床,往往形成大型-超大型矿床。金顶铅锌矿床中富含的“黄铁矿型”Tl 矿化,其一个矿床的资源量可占全球的一半左右(17000 吨, USGS Report, 2018),富有机质岩系(煤、黑色页岩)中的镓资源远高于传统的铝土矿和铅锌矿床中的镓资源(Dai *et al.*, 2006),海底铁锰结壳中碲资源将完全颠覆以往的传统认识。同时,“非常规类型分散元素矿床”尚难以完全用传统的稀散元素成矿理论解释,其往往具有独特的成矿过程和背景。“非常规类型稀散元素矿床”的研究程度一般较低,之前的研究已有部分发现,但未引起足够重视,国内外对此类矿床的认识还很薄弱;然而通过对这些“非常规类型稀散元素矿床”的持续研究,完全有可能成为稀散金属的主要矿床和工业类型,从而成为区别于传统认识的、新的、更为重要的资源类型。

## 4 主要进展

围绕上述的研究进展和存在的科学问题,国家重点研发计划项目“稀散矿产资源基地深部探测技术示范(2017YFC0602500)”启动以来,经过全体项目组成员的艰苦努力,在详细的野外调查和室内实验基础上,获得了稀散金属成矿的许多新认识,主要涉及岩浆热液型矿床中稀散金属的超常富集成矿、低温热液型铅锌矿床稀散金属的超常富集成矿与表生风化-沉积过程中稀散金属的富集成矿、以及稀散金属矿床的探测技术与预测方法研究等。本专辑共录用了 13 篇文章,主要研究进展如下:

杜胜江等(2019)实测了扬子西缘典型代表区(贵州)的新元古界-中生界剖面,系统地对不同时代的地层样品进行了测试。发现寒武系底部的黑色岩系(成矿系统)以及峨眉山玄武岩层可能是重要的稀散(金属)元素矿源层。稀散金属矿床的赋矿层位下部一般为高背景层,反映了成矿物质来源/就近的特点。

李晓峰等(2019)综述了钢的成矿类型及关键科学问题,提出钢的选择性超常富集(如钢窗、钢爆)机制是将来一段时间钢成矿作用研究中的关键。

凌坤跃等(2019)研究了黔中早石炭世九架炉组铝土矿

中三稀金属的主要物源和富集机制,认为这些元素大部分与九架炉组共有同一母岩,且富集程度受母岩的风化作用控制,并且认为碳酸盐岩风化过程中,含钙矿物磷灰石是稀土元素分配的重要控制因素。

吴越等(2019)采用 LA-ICP-MS 技术分别测定了扬子板块西南缘的会泽铅锌矿床、金沙厂铅锌矿床、大梁子铅锌矿床,扬子板块北缘的马元铅锌矿床以及扬子板块东南缘的凤凰茶田锌(铅)汞矿床中闪锌矿的微量元素组成,揭示闪锌矿中微量元素,特别是稀散元素,的富集规律和赋存状态,并为矿床成因类型的厘定及矿产资源综合利用提供更多依据。

李珍立等(2019)回答了川滇黔铅锌矿床是否属于 MVT 型矿床这一长期争议,通过 LA-ICP-MS 研究富乐黄铁矿中微量元素及稀散元素的富集特征,发现黄铁矿中也富集 Ge,以富乐矿床为例,在 Co-Ni 和稀散元素 Se-Tl 含量投影图上,富乐矿床黄铁矿的投影点与 MVT 型矿床投影区基本一致。

胡宇思等(2019)以川滇黔麻栗坪铅锌矿床不同硫化物为研究对象,通过 LA-ICP-MS 原位测试和元素 Mapping 分析,认识该矿床中 Ge 等微量元素在不同硫化物中分布与赋存状态,表明麻栗坪铅锌矿床形成于中低温条件。此外,该矿床闪锌矿以相对富集 Ge 和 Cd 而贫 Mn 和 Fe 为特征,与典型 MVT 铅锌矿闪锌矿富集 Ge、Cd 和 As 等特征一致。

姜德波等(2019)通过采用探索性分析方法和基于分形理论的浓度-面积(C-A)方法以及证据权模型,分析川滇黔接壤处低密度水系沉积物测量数据 Zn、Ge 元素的数字特征和分布规律,在圈定地球化学块体的基础上,结合热液矿床受构造控制,圈定了黑区-赤普等 11 个远景区的找矿工作。

任涛等(2019)通过富乐铅锌矿床的原位硫铅同位素,认为富乐铅锌矿床是一个形成于挤压背景下、受层间构造控制的高品位、富稀散元素后生碳酸盐岩型铅锌矿床。

谈树成等(2019)通过微区硫同位素工作,得出毛坪铅锌矿床的还原 S 来自对应赋矿地层中的蒸发岩层,并经历了 BSR(生物硫酸盐还原作用)和 TSR(硫酸盐热化学还原作用)过程。

王大鹏等(2019)研究了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及部分砂岩矿物、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。研究发现,花岗岩浆从结晶成岩→遭受变质与蚀变→与围岩发生接触交代→分异出成矿流体的全过程,In 与 Sn 始终保持同步变化的正相关关系,而 In 与 Cu、Pb、Zn 之间不存在这种关系。

燕永锋等(2019)系统收集整理了铜坑矿床资源勘查、开发过程中形成的 1642 个工程的编录资料,建立了三维空间数据库,对具有空间属性的 Sn、Zn、Pb 化验数据进行了统计分析,分析结果显示,相对 92 号矿体和细脉带矿体,91 号矿体 Sn、Zn 品位高、富磁黄铁矿、主量金属相关性差,推测该矿体存在富含 Sn、Zn 的高温成矿流体叠加。岩浆期后热液型矿床随着远离含矿热液源 Zn/Pb 值呈降低趋势,推测铜坑

锡多金属矿床属喷流沉积-叠加改造复合成因。东岩墙(花岗岩斑岩脉)东西两侧随距离变远,Zn/Pb 值呈近似对称性降低,推测东岩墙是成矿热液运移的通道。

杨光树等(2019)以都龙和南秧田矿区含矿矽卡岩为对象,通过详细的地球化学研究,认为含矿矽卡岩可能主要形成于晚燕山期花岗岩岩浆热液的充填、交代作用,“层状”矽卡岩可能是热液沿层间构造、岩相突变带等有利位置进行交代的结果。

朱艺婷等(2019)对白杨河矿床不同产状的电气石进行了详细的矿物化学研究工作,表明形成电气石的流体是富Al、富F的流体;Be可能主要以氟化物或者氟络合物、U主要以氟化物或者氟碳酸盐的形式在热液流体中迁移;电气石或萤石的沉淀导致含U和含Be的氟化物或者氟络合物失稳,致使铍、铀富集成矿。

## References

- Ahmad M, Solomon M and Walshe JL. 1987. Mineralogical and geochemical studies of the emperor gold telluride deposit, Fiji. *Economic Geology*, 82(2): 345–370
- Aminzadeh B, Shahabpour J and Maghami M. 2011. Variation of rhenium contents in molybdenites from the Sar Cheshmeh porphyry Cu–Mo deposit in Iran. *Resource Geology*, 61(3): 290–295
- Anderson JS. 1953. Observation on the geochemistry of indium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4(5): 225–240
- Angerer G, Erdmann L, Marscheider-Weidemann F, Scharp M, Lüllmann A, Handke V and Marwede M. 2009. Rohstoffe für Zukunftstechnologien: Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage. *Fraunhofer ISI*, 1–383
- Belissant R, Boiron MC, Luais B and Cathelineau M. 2014. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518–540
- Belissant R, Muñoz M, Boiron MC, Luais B and Mathon O. 2016. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by  $\mu$ -XRF and K-edge  $\mu$ -XANES: Insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 298–314
- Bernard A and Dumortier P. 1986. Identification of natural rhenium sulfide ( $\text{ReS}_2$ ) in volcanic fumaroles from the Usu volcano, Hokkaido, Japan. In: *Proceedings of the XI<sup>th</sup> International Congress on Electron Microscopy*. Kyoto, Japan: Japanese Society of Electron Microscopy, 1691–1692
- Bernstein LR. 1985. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(11): 2409–2422
- Bernstein LR. 1986. Geology and mineralogy of the Apex germanium-gallium mine, Washington County. *USGS Bulletin*, 1577–1586
- Berzina AN, Sotnikov VI, Economou-Eliopoulos M and Eliopoulos DG. 2005. Distribution of rhenium in molybdenite from porphyry Cu–Mo and Mo–Cu deposits of Russia (Siberia) and Mongolia. *Ore Geology Reviews*, 26(1–2): 91–113
- Borisov A and Jones JH. 1999. An evaluation of Re, as an alternative to Pt, for the 1 bar loop technique: An experimental study at 1400°C. *American Mineralogist*, 84(10): 1528–1534
- Bobrov A, Hurskiy D, Merkushyn I, Voloshyn O, Stepanyuk L, Lysenko O and Goshovski S. 2008. The first occurrence of native rhenium in natural geological systems. In: *Proceedings of the 33<sup>rd</sup> International Geological Congress*. Oslo, Norway
- Brugger J, Etschmann BE, Grundler PV, Liu WH, Testemale D and Pring A. 2012. XAS evidence for the stability of polytellurides in hydrothermal fluids up to 599°C, 800bar. *American Mineralogist*, 97(8–9): 1519–1522
- Candela PA and Holland HD. 1986. A mass transfer model for copper and molybdenum in magmatic hydrothermal systems: The origin of porphyry-type ore deposits. *Economic Geology*, 81(1): 1–19
- Cao ZM, Wen CQ, Li BH, Luo YN, Fu DM and Zhou SD. 1995. Discussion on the origin of the first independent tellurium deposit. *Science in China (Series B)*, 25(6): 647–654 (in Chinese)
- Chen YC, Mao JW, Luo YN, Wei JX, Zeng ZM, Yin JZ, Zhou JX and Yang BC. 1996. *Geology and Geochemistry of the Dashiugou Tellurium (Gold) Deposit in Western Sichuan, China*. Beijing: Atomic Energy Press, 1–127 (in Chinese)
- Geology Editorial Committee, China Encyclopedia Press. 1993. *China Encyclopedia (Geology)*. Beijing: China Encyclopedia Press, 1–137 (in Chinese)
- Cohen BL. 1984. Anomalous behavior of tellurium abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1): 203–205
- 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  $\mu$ -XANES spectroscopy. *American Mineralogist*, 97(2–3): 476–479
- Cooke DR, Hollings P and Walshe JL. 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Economic Geology*, 100(5): 801–818
- Cui YQ, Tong X, Zhou QH, Liu SQ and Rao F. 2005. Reviews of recovering rare and dispersed metals germanium and gallium by mineral processing in China. *Engineering Science*, 7(Suppl.): 161–165 (in Chinese with English abstract)
- Dai SF, Ren DY and Li SS. 2006. Discovery of the superlarge gallium ore deposit in Jungar, Inner Mongolia, North China. *Chinese Science Bulletin*, 51(18): 2243–2252
- Dai SF, Ren DY, Chou CL, Finkelman RB, Seredin VV and Zhou YP. 2012a. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94: 3–21
- Dai SF, Zou JH, Jiang YF, Ward CR, Wang XB, Li T, Xue WF, Liu SD, Tian HM, Sun XH and Zhou D. 2012b. Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai mine, Daqingshan coalfield, Inner Mongolia, China: Modes of occurrence and origin of diaspore, gorceixite, and ammonian illite. *International Journal of Coal Geology*, 94: 250–270
- Dai SF, Seredin VV, Ward CR, Jiang JH, Hower JC, Song XL, Jiang YF, Wang XB, Gornostaeva TT, Li X, Liu HD, Zhao LX and Zhao CL. 2014. Composition and modes of occurrence of minerals and elements in coal combustion products derived from high-Ge coals. *International Journal of Coal Geology*, 121: 79–97
- Dai SF, Ren DY, Zhou YP, Seredin VV, Li DH, Zhang MQ, Hower JC, Ward CR, Wang XB, Zhao L and Song XL. 2014. Coal-hosted rare metal deposits: Genetic types, modes of occurrence, and utilization evaluation. *Journal of China Coal Society*, 39(8): 1707–1715 (in Chinese with English abstract)
- Deng W, Liu ZD, Yang HY and Liu RD. 2002. Resource and recovery of Ge and Ga in Fankou lead-Zinc mine. *Nonferrous Metals*, 54(1): 54–57 (in Chinese with English abstract)
- 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 Aan Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina): With special reference to the "indium window" in zinc sulfide. *Ore Geology Reviews*, 51: 103 – 128
- Du G, Tang DZ, Wu W, Sun PC, Bai YL, Xuan YQ and Huang J. 2003. Preliminary discussion on genetic geochemistry of paragenetic germanium deposit in Shengli coalfield, Inner Mongolia. *Geoscience*, 17(4): 453 – 458 (in Chinese with English abstract)
- Du SJ, Wen HJ, Zhu CW, Luo CG, Zhou ZB, Yang ZM, Chen JS and Zhu X. 2019. Geochemical background on the super-enriching of disperse metal elements on the western margin of the Yangtze plate. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3355 – 3369 (in Chinese with English abstract)
- Dubin A and Peucker-Ehrenbrink B. 2015. The importance of organic-rich shales to the geochemical cycles of rhenium and osmium. *Chemical Geology*, 403: 111 – 120
- Etschmann BE, Liu WH, Pring A, Grundler PV, Tooth B, Borg S, Testemale D, Brewe D and Brugger J. 2016. The role of Te(IV) and Bi(III) chloride complexes in hydrothermal mass transfer: An X-ray absorption spectroscopic study. *Chemical Geology*, 425: 37 – 51
- Evans MJ and Derry LA. 2002. Quartz control of high germanium/silicon ratios in geothermal waters. *Geology*, 30(11): 1019 – 1022
- Fan HF, Wen HJ, Hu RZ and Zhao H. 2011. Selenium speciation in Lower Cambrian Se-enriched strata in South China and its geological implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7725 – 7740
- Fan Y, Zhou TF, Voicu G, Hu QH, Yuan F and Zhang X. 2005. Metallogenic regularities of thallium deposits. *Geological Science and Technology Information*, 24(1): 55 – 60 (in Chinese with English abstract)
- Fan Y, Zhou TF, Yuan F, Zhang QM, Wu MA, Hou JM and Hu QH. 2007. Geological-geochemical features and genesis of Xiangquan independent thallium deposit in Hexian County, Anhui Province. *Mineral Deposits*, 26(6): 597 – 608 (in Chinese with English abstract)
- Fan Y, Zhou TF and Yuan F. 2008. Geochemical characteristics and genesis of pyrite in Xiangquan independent thallium deposit in Anhui Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(Suppl.): 100 – 101 (in Chinese)
- Frenzel M. 2016. The distribution of gallium, germanium and indium in conventional and non-conventional resources: Implications for global availability. Ph. D. Dissertation. Freiberg: TU Bergakademie Freiberg
- 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
- Frost RL, Dickfos MJ and Keefe EC. 2009. Raman spectroscopic study of the tellurite minerals: Carlfriesite and spiroffite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(5): 1663 – 1666
- Fu SH, Gu XX, Wang Q, Li FY and Zhang M. 2004. A preliminary study on the enrichment regularity of dispersed elements in lead-zinc deposits in the SW margin of the Yangtze platform. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 23(2): 105 – 108 (in Chinese with English abstract)
- Gannoun A, Vlastélic I and Schiano P. 2015. Escape of unradiogenic osmium during sub-aerial lava degassing: Evidence from fumarolic deposits, Piton de la Fournaise, Réunion Island. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 166: 312 – 326
- Gao ZM and Li CY. 1999. Geochemistry of dispersed element deposits. In: *Resources, Environment and Sustainable Development*. Beijing: Science Press, 241 – 248 (in Chinese)
- Gion AM, Piccoli PM and Candela PA. 2018. Partitioning of indium between ferromagnesian minerals and a silicate melt. *Chemical Geology*, 500: 30 – 45
- Gion AM, Piccoli PM and Candela PA. 2019. Constraints on the formation of granite-related indium deposits. *Economic Geology*, 114(5): 993 – 1003
- Golden J, McMillan M, Downs RT, Hystad G, Goldstein I, Stein HJ, Zimmerman A, Sverjensky DA, Armstrong JT and Hazen RM. 2013. Rhenium variations in molybdenite (MoS<sub>2</sub>): Evidence for progressive subsurface oxidation. *Earth and Planetary Science Letters*, 366: 1 – 5
- Goldschmidt VM. 1954. *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press
- Grundler PV, Brugger J, Etschmann BE, Helm L, Liu WH, Spry PG, Tian Y, Testemale D and Pring A. 2013. Speciation of aqueous tellurium (IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120: 298 – 325
- Gu J, Huang ZL, Fan HP, Jin ZG, Yan ZF and Zhang JW. 2013. Mineralogy, geochemistry, and genesis of lateritic bauxite deposits in the Wuchuan-Zheng'an-Doazhen area, northern Guizhou Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 130: 44 – 59
- Gu T and Li CY. 1998. Resources survey and research significance of cadmium: A clue from Niujiaotang Pb-Zn deposit, Guizhou Province. *Geology-Geochemistry*, 26(4): 38 – 41 (in Chinese with English abstract)
- Han YW and Ma ZD. 2003. *The Geochemical*. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)
- Harris CR, Pettke T, Heinrich CA, Rosu E, Woodland S and Fry B. 2013. Tethyan mantle metasomatism creates subduction geochemical signatures in non-arc Cu-Au-Te mineralizing magmas, Apuseni Mountains (Romania). *Earth and Planetary Science Letters*, 366: 122 – 136
- Hauri EH and Hart SR. 1997. Rhenium abundances and systematics in oceanic basalts. *Chemical Geology*, 139(1–4): 185 – 205
- Hein JR, Koschinsky A and Halliday AN. 2003. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(6): 1117 – 1127
- Hein JR, Bargar J, Koschinsky A, Dunham R and Halliday AN. 2007. Sequestration of tellurium from seawater by ferromanganese crusts: A XANES/EXAFS perspective. In: *American Geophysical Union, Fall Meeting*. AGU
- Hein JR, Mizell K, Koschinsky A and Conrad TA. 2013. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geology Reviews*, 51: 1 – 14
- Heinrich CA, Driesner T, Stefánsson A and Seward TM. 2004. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. *Geology*, 32(9): 761 – 764
- Helz GR and Dolor MK. 2012. What regulates rhenium deposition in euxinic basins? *Chemical Geology*, 304–305: 131 – 141
- Hitzman M, Kirkham R, Broughton D, Thorson J and Selley D. 2005. The sediment-hosted stratiform copper ore system. In: *Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ and Richards JP (eds.)*. *Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume, 1905 – 2005*. Society of Economic Geologists, 609 – 642
- Höll R, Kling M and Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium: A review. *Ore Geology Reviews*, 30(3–4): 145 – 180
- Horner TJ, Rickaby REM and Henderson GM. 2011. Isotopic fractionation of cadmium into calcite. *Earth and Planetary Science Letters*, 312(1–2): 243 – 253
- Hu RZ, Bi XW, Ye ZJ, Su WC and Qi L. 1996. The genesis of Lincang germanium deposit: A preliminary investigation. *Acta Mineralogica Sinica*, 16(2): 97 – 102 (in Chinese with English abstract)

- Hu RZ, Bi XW, Su WC and Ye ZJ. 1997. Some considerations on germanium mineralization in coal: As exemplified by Lincang germanium deposit. *Acta Mineralogica Sinica*, 17(4): 364–368 (in Chinese with English abstract)
- Hu RZ, Bi XW, Su WC, Qi HW and Ye ZJ. 1999. Ge-rich hydrothermal solutions and abnormal enrichment of Ge in coal. *Chinese Science Bulletin*, 44(Supp.): 257–258
- Hu RZ, Su WC, Qi HW and Bi XW. 2000. The Geochemistry, occurrence and mineralization of germanium. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(4): 215–217 (in Chinese)
- Hu RZ, Wen HJ, Su WC, Peng JT, Bi XW and Chen YW. 2014. Some advances in ore deposit geochemistry in last decade. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(2): 127–144 (in Chinese with English abstract)
- Hu XQ, Li YQ and Shuai DQ. 2001. Ore mineral research on Danba Cu-Ni-Pt Deposit in Sichuan. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 21(1): 14–18 (in Chinese with English abstract)
- Hu YS, Ye L, Huang ZL, Li ZL, Wei C and Danyushevsky L. 2019. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3477–3492 (in Chinese with English abstract)
- Hu ZC and Gao S. 2008. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology*, 253(3–4): 205–221
- Ishihara S, Murakami H and Li XF. 2011. Indium concentration in zinc ores in plutonic and volcanic environments: Examples at the Dulong and Dachang mines, South China. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, 62(7–8): 259–272
- Ivanov VV and Rozbianskaya AA. 1961. Geochemistry of indium in cassiterite-silicate-sulphide ores. *Geokhimiya*, 1: 71–83
- Ivanov VV. 1963. Indium in some igneous rocks of the USSR. *Geochemistry*, 12: 1150–1160
- Jiang K, Yan YF, Zhu CW and Zhang L. 2014. The research on distributions of thallium and cadmium in the Jinding lead-zinc deposit, Yunnan Province. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 33(5): 753–758 (in Chinese with English abstract)
- John DA, Seal RR II and Polyak DE. 2017. Rhenium. In: Schulz KJ, DeYoung JH Jr, Seal RR II and Bradley DC (eds.). *Critical Mineral Resources of the United States: Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. Geological Survey, 575–623
- Kashiwabara T, Oishi Y, Sakaguchi A, Sugiyama T, Usui A and Takahashi Y. 2014. Chemical processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131: 150–163
- Kolotilina TB, Mekhonoshin AS and Orsoev DA. 2019. Re Sulfides from Zhelos and Tokty-Oi Intrusions (East Sayan, Russia). *Minerals*, 9(8): 479
- Korzhinsky MA, Tkachenko SI, Shmulovich KI, Taran YA and Steinberg GS. 1994. Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavoy volcano. *Nature*, 369(6475): 51–52
- Kovalenker VA, Laputina IP, Znamenskii VS and Zotov IA. 1993. Indium mineralization of the Great Kuril Island Arc. *Geology of Ore Deposits*, 35: 491–495
- Kurtz AC, Derry LA and Chadwick OA. 2002. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9): 1525–1537
- Lehmann B, Nägler TF, Holland HD, Wille M, Mao JW, Pan JY, Ma DS and Dulski P. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater. *Geology*, 35(5): 403–406
- Li T and Ni SB. 1990. *Abundance of Chemical Elements in Earth and Crust*. Beijing: Geological Publishing House, 1–136 (in Chinese)
- Li XF, Watanabe Y and Mao JW. 2007. Research situation and economic value of indium deposits. *Mineral 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 XF, Xu J, Zhu YT and Lü YH. 2019. Critical minerals of indium: Major ore types and scientific issues. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3292–3302 (in Chinese with English abstract)
- Li Y. 2014. Chalcophile element partitioning between sulfide phases and hydrous mantle melt: Applications to mantle melting and the formation of ore deposits. *Journal of Asian Earth Sciences*, 94: 77–93
- Li YH, Wang YM, Song HB and Yue GL. 2005. Extreme enrichment of tellurium in deep-sea sediments. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 547–551
- Li ZL, Ye L, Hu YS, Wei C, Huang ZL, Nian HL, Cai JJ and Danyushevsky L. 2019. The trace (dispersed) elements in pyrite from the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China, and its genetic information: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3370–3384 (in Chinese with English abstract)
- Lin KQ, Huang WH, Wang YZ and Chen L. 2016. Germanium-rich coal distribution pattern and metallogenic mechanism analysis in Wumuchang district, Yimin coalfield. *Coal Geology of China*, 28(2): 1–6 (in Chinese with English abstract)
- Ling KY, Wen HJ, Zhang ZW, Zhu XQ and Tang HS. 2019. Geochemical characteristics of dolomite weathering profiles and revelations to enrichment mechanism of trace elements in the Jiujialu Formation, central Guizhou Province. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3385–3397 (in Chinese with English abstract)
- Liu JP. 2017. Indium mineralization in a Sn-poor skarn deposit: A case study of the Qibaoshan deposit, South China. *Minerals*, 7(5): 76
- Liu JP, Rong Y, 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 JJ and Zheng MH. 1992. The selenium-sulfide series of antimony were discovered for the first time. *Chinese Science Bulletin*, 37(9): 864 (in Chinese)
- Liu JJ, Zheng MH, Liu JM, Zhou YF, Gu XX, Zhang B, Lin L and Lu WQ. 1997. Selenium enrichment in Cambrian stratabound gold deposits in western Qinling Mountains: Characteristics, origin and prospects. *Acta Geologica Sinica*, 71(3): 266–273 (in Chinese with English abstract)
- Liu JJ, Liu JM, Zheng MH and Liu XF. 2000a. Au-Se paragenesis in Cambrian stratabound gold deposits, western Qinling Mountains, China. *International Geology Review*, 42(11): 1037–1045
- Liu JJ, Zheng MH, Liu JM and Su WC. 2000b. Geochemistry of the La'erma and Qiongmo Au-Se deposits in the western Qinling Mountains, China. *Ore Geology Reviews*, 17(1–2): 91–111
- Liu P. 2007. Characteristics of associate gallium distributed in the bauxite in Guizhou and its prospects for comprehensive utilization: Nine treatments of bauxite ores. *Guizhou Geology*, 24(2): 90–96 (in Chinese with English abstract)
- Liu TG and Ye L. 2000. Geological-geochemical characteristics of Niujiaotang independent cadmium deposit. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(3): 279–285 (in Chinese with English abstract)
- Liu YJ. 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 1–548 (in Chinese)
- Liu YP, Li CG, Gu T and Wang JL. 2000. Isotopic constraints on the source of ore-forming materials of Dulong Sn-Zn polymetallic deposit, Yunnan. *Earth and Environment*, 8(4): 75–82 (in Chinese with English abstract)
- Lou DB, Zhang CQ, Shan CD and Liu H. 2019. Role of regional geochemical survey for Ge mineral prediction in Chuan-Dian-Qian

- Pb-Zn(Ge) metallogenic region. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3407–3428 (in Chinese with English abstract)
- Luo TY, Dai XD, Zhu D, Tao Y, Song XY and Zhang H. 2008. Mineralization of gallium: Implication to Emeishan large igneous province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(3–4): 281–286 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Zhang ZH, Zhang ZC, Yang JM, Wang ZL and Du AD. 1999. Re-Os age dating of molybdenites in the Xiaoliugou Tungsten deposit in the northern Qilian Mountains and its significance. *Geological Review*, 45(4): 412–417 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Lehmann B, Du AD, Zhang G, Ma D, Wang Y, Zeng M and Kerrich R. 2002a. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance. *Economic Geology*, 97(5): 1051–1061
- Mao JW, Wang YT, Ding TP, Chen YC, Wei JX and Yin JZ. 2002b. Dashuigou tellurium deposit in Sichuan Province, China: S, C, O, and H isotope data and their implications on hydrothermal mineralization. *Resource Geology*, 52(1): 15–23
- McDonough WF and Sun SS. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120(3–4): 223–253
- McFall K, Roberts S, McDonald I, Boyce AJ, Naden J and Teagle D. 2019. Rhenium enrichment in the muratdere Cu-Mo (Au-Re) porphyry deposit, turkey: Evidence from stable isotope analyses ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$ ) and laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of sulfides. *Economic Geology*, 114(7): 1443–1466
- Meng YM, Qi HW and Hu RZ. 2015. Determination of germanium isotopic compositions of sulfides by hydride generation MC-ICP-MS and its application to the Pb-Zn deposits in SW China. *Ore Geology Reviews*, 65: 1095–1109
- Metz S and Trefry JH. 2000. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2267–2279
- Millensifer TA, Sinclair D, Jonasson I and Lipmann A. 2014. Rhenium. In: Gunn G (ed.). *Critical Metals Handbook*. Oxford: John Wiley & Sons, 340–360
- Mookherjee A. 1962. Certain aspects of the geochemistry of cadmium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26(2): 351–360
- Morford JL, Martin WR and Carney CM. 2012. Rhenium geochemical cycling: Insights from continental margins. *Chemical Geology*, 324–325: 73–86
- Murakami H and Ishihara S. 2013. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 53: 223–243
- 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
- Müller D, Kaminski K, Uhlig S, Graupner T, Herzig PM and Hunt S. 2002. The transition from porphyry- to epithermal-style gold mineralization at Ladolam, Lihir Island, Papua New Guinea: A reconnaissance study. *Mineralium Deposita*, 37(1): 61–74
- Parnell J, Spinks S and Brolly C. 2018. Tellurium and selenium in Mesoproterozoic red beds. *Precambrian Research*, 305: 145–150
- Pašava J, Oszczepalski S and Du AD. 2010. Re-Os age of non-mineralized black shale from the Kupferschiefer, Poland, and implications for metal enrichment. *Mineralium Deposita*, 45(2): 189–199
- Pašava J, Svojtka M, Veselovský F, Ďurišová J, Ackerman L, Pour O, Drábek M, Halodová P and Haluzová E. 2016. Laser ablation ICPMS study of trace element chemistry in molybdenite coupled with scanning electron microscopy (SEM): An important tool for identification of different types of mineralization. *Ore Geology Reviews*, 72: 874–895
- 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
- Peltonen P, Pakkanen L and Johanson B. 1995. Re-Mo-Cu-Os sulphide from the Ekojoki Ni-Cu deposit, SW Finland. *Mineralogy and Petrology*, 52(3–4): 257–264
- Poirier A and Hillaire-Marcel C. 2011. Improved Os-isotope stratigraphy of the Arctic Ocean. *Geophysical Research Letters*, 38(14): L14607
- Pokrovski GS, Borisova AY and Bychkov AY. 2013. Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 76(1): 165–218
- Qi HW, Hu RZ, Su WC, Qi L and Feng JY. 2003. Genesis of continental hydrothermal sedimentary genesis siliceous rocks and superlarge antimony deposits: A case study of Linfen deposit. *Science in China (Series D)*, 33(3): 236–246 (in Chinese)
- Qi HW, Hu RZ and Qi L. 2005. Experimental study on the interaction between peat, lignite and germanium-bearing solution at low temperature. *Science in China (Series D)*, 48(9): 1411–1417
- Qi HW, Hu RZ and Zhang Q. 2007a. Concentration and distribution of trace elements in lignite from the Shengli coalfield, Inner Mongolia, China: Implications on origin of the associated Wulantuga germanium deposit. *International Journal of Coal Geology*, 71(2–3): 129–152
- Qi HW, Hu RZ and Zhang Q. 2007b. REE Geochemistry of the Cretaceous lignite from Wulantuga germanium deposit, Inner Mongolia, northeastern China. *International Journal of Coal Geology*, 71(2–3): 329–344
- Qi HW, Rouxel O, Hu RZ, Bi XW and Wen HJ. 2011. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, southwestern China. *Chemical Geology*, 286(3–4): 252–265
- Qin Y, Wang WF, Cheng AG, Liu XH and Zhao JL. 2009. Study of ore-forming potential of gallium in coal for the first group of state programmed mining districts. *Coal Geology of China*, 21(1): 17–21 (in Chinese with English abstract)
- Rakov LT. 2015. Role of germanium in isomorphic substitutions in quartz. *Geochemistry International*, 53(2): 171–181
- Redwood SD. 2003. Famous mineral localities: The Pacajake selenium mine, Potosi, Bolivia. *Mineralogical Record*, 34(4): 339–357
- Ren T, Zhou JX, Wang D, Yang GS and Lü CL. 2019. Trace elemental and S-Pb isotopic geochemistry of the Fule Pb-Zn deposit, NE Yunnan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3493–3505 (in Chinese with English abstract)
- Ren Z, Zhou TF, Hollings P, White NC, Wang FY and Yuan F. 2018. Trace element geochemistry of molybdenite from the Shapinggou super-large porphyry Mo deposit, China. *Ore Geology Reviews*, 95: 1049–1065
- Richards JP and Kerrich R. 1993. The Porgera gold mine, Papua New Guinea: Magmatic hydrothermal to epithermal evolution of an alkalic-type precious metal deposit. *Economic Geology*, 88(5): 1017–1052
- Rouxel OJ and Luais Béatrice. 2017. Germanium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82(1): 601–656
- Sarykin FY. 1977. Deposits of germanium. In: Smirnov VI (ed.). *Ore Deposits of the U. S. S. R*, vol. III. New York: Pitman Publishing, 442–451
- Scherbarth NL and Spry PG. 2006. Mineralogical, petrological, stable isotope, and fluid inclusion characteristics of the Tuvatu gold-silver telluride deposit, Fiji: Comparisons with the emperor deposit. *Economic Geology*, 101(1): 135–158
- Schwartz MO. 2000. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a

- polluting element. *International Geology Review*, 42(5): 445–469
- Schwarz-Schampera U and Herzog PM. 2002. *Indium: Geology, Mineralogy, and Economics*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1–216
- Schwarz-Schampera U. 2013. *Critical Metals Handbook*. 10. 1002/9781118755341.ch4
- Seifert T and Sandmann D. 2006. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, Eastern Erzgebirge, Germany. *Ore Geology Reviews*, 28(1): 1–31
- Seltmann R, Shatov V and Yakubchuk A. 2005. Mineral deposits database and thematic maps of Central Asia, scale 1:1500000: Explanatory Notes to ArcView 3.2 and MapInfo 7 GIS packages. Centre for Russian and Central Asian Mineral Studies, NHM London, p 117
- Shaw DM. 1952. The geochemistry of indium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2(3): 185–206
- Shaw DM. 1957. *Physics and Chemistry of the Earth*. Vol. 2. London: Pergamon Press, 164–211
- Sheen AI, Kendall B, Reinhard CT, Creaser RA, Lyons TW, Bekker A, Poulton SW and Anbar AD. 2018. A model for the oceanic mass balance of rhenium and implications for the extent of Proterozoic ocean anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 227: 75–95
- 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
- Shirey SB and Walker RJ. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 26(1): 423–500
- Simons B, Andersen JCØ, 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
- Sinclair WD, Kooiman GJA, Martin DA and Kjarsgaard IM. 2006. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada. *Ore Geology Reviews*, 28(1): 123–145
- Sinclair WD, Jonasson IR, Kirkham RV and Soregaroli AE. 2009. Rhenium and other platinum-group metals in porphyry deposits. Ottawa, Canada: Geological Survey of Canada
- Sindeeva ND. 1964. *Mineralogy and Types of Deposits of Selenium and Tellurium*. New York: Interscience Publishers
- Smith DJ, Naden J, Jenkin GRT and Keith M. 2017. Hydrothermal alteration and fluid pH in alkaline-hosted epithermal systems. *Ore Geology Reviews*, 89: 772–779
- Song CZ. 1989. A brief description of the Yutangba sedimentary type selenium mineralized area in southwestern Hubei. *Mineral Deposits*, 8(3): 83–89 (in Chinese with English abstract)
- Song SX. 1986. Discovery and occurrence of platinum rich group in Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit. *Geology and Exploration*, (3): 36–39 (in Chinese)
- Spencer ET, Wilkinson JJ, Creaser RA and Seguel J. 2015. The distribution and timing of molybdenite mineralization at the El Teniente Cu-Mo porphyry deposit, Chile. *Economic Geology*, 110(2): 387–421
- Spry PG, Foster F, Truckle JS and Chadwick TH. 1997. The mineralogy of the Golden Sunlight gold-silver telluride deposit, Whitehall, Montana, U. S. A. *Mineralogy and Petrology*, 59(3–4): 143–164
- Stein HJ, Markey RJ, Morgan JW, Hannah JL and Scherstén A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13(6): 479–486
- Sugaki A, Ueno H, Shimada N, Kusachi I, Kitakaze A, Hayashi K, Kojima S and Sanjines VO. 1983. Geological study on the polymetallic ore deposits in the Potosi district, Bolivia. *Science Reports Tohoku University, Series III*, 15: 409–460
- Sun WD, Arculus RJ, Bennett VC, Eggins SM and Binns RA. 2003a. Evidence for rhenium enrichment in the mantle wedge from submarine arc-like volcanic glasses (Papua New Guinea). *Geology*, 31(10): 845–848
- Sun WD, Bennett VC, Eggins SM, Arculus RJ and Perfit MR. 2003b. Rhenium systematics in submarine MORB and back-arc basin glasses: Laser ablation ICP-MS results. *Chemical Geology*, 196(1–4): 259–281
- Tan SC, Zhou JX, Luo K, Xiang ZZ, He XH and Zhang YH. 2019. The sources of ore-forming elements of the Maoping large-scale Pb-Zn deposit, Yunnan Province: Constrains from in-situ S and Pb isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3461–3476 (in Chinese with English abstract)
- Tang YJ, Jia JY and Liu JC. 2002. Study on distribution laws of gallium in bauxite deposits in the western area of Henan Province. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 22(1): 15–20 (in Chinese with English abstract)
- Taran YA, Hedenquist JW, Korzhinsky MA, Tkachenko SI and Shmulovich KI. 1995. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1749–1761
- Taylor SR and McLennan SM. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution: An Examination of the Geochemical Record Preserved in Sedimentary Rocks*. Oxford: Blackwell Scientific
- Tessalina SG, Yudovskaya MA, Chaplygin IV, Birek JL and Capmas F. 2008. Sources of unique rhenium enrichment in fumaroles and sulphides at Kudryavy volcano. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(3): 889–909
- Torró L, Melgarejo JC, Gemmrich L, Mollinedo D, Cazorla M, Martínez Á, Pujol-Solà N, Farré-de-Pablo J, Camprubí A, Artiaga D, Torres B, Alfonso P and Arce O. 2019. Spatial and temporal controls on the distribution of indium in Xenothermal vein-deposits: The Huari Huari district, Potosí, Bolivia. *Minerals*, 9(5): 304
- Tu GC. 1994. Dispersed elements can form an independent deposit—a new mineral field that needs to be deepened. In: *New Progress in Mineralogy Geochemistry in China*. Lanzhou: Lanzhou University Press, 234 (in Chinese)
- Tu GC and Gao ZM. 2003. Ore-forming mechanism of the dispersed elements. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 18(5): 358–361 (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, 1–153 (in Chinese)
- U. S. Geological Survey (USGS). 2013. *Metal prices in the United States through 2010: U. S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5188*, 1–204
- U. S. Geological Survey (USGS). 2018. *Mineral commodity summaries 2018: U. S. Geological Survey*, 1–200
- Valkama M, Sundblad K, Cook NJ and Ivashchenko VI. 2016. Geochemistry and petrology of the indium-bearing polymetallic skarn ores at Pitkäranta, Ladoga Karelia, Russia. *Mineralium Deposita*, 51(6): 823–839
- Van der Weijden CH, Reichart GJ and van Os BJH. 2006. Sedimentary trace element records over the last 200kyr from within and below the northern Arabian Sea oxygen minimum zone. *Marine Geology*, 231(1–4): 69–88
- Wahrenberger C, Seward TM and Dietrich V. 2002. Volatile trace-element transport in high-temperature gases from Kudryavy volcano (Iturup, Kurile Islands, Russia). In: *Hellmann R and Wood AW*



- (eds.). Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar. The Geochemical Society Special Publication, 7: 307–327
- Wang DH, Wang RJ, Li JK, Zhao Z, Yu Y, Dai JJ, Chen ZH, Li DX, Qu WJ, Deng MC, Fu XF, Sun Y and Zheng GD. 2013. The progress in the strategic research and survey of rare earth, rare metal and rare-scattered elements mineral resources. *Geology in China*, 40(2): 361–370 (in Chinese with English abstract)
- Wang DH, Wang RJ, Sun Y, Li JK, Zhao Z, Zhao T, Qu WJ, Fu XF, Jiang SY, Huang HG, Feng WJ, Xu P, Li SM, Huang XP, Zhou H, Zhu YX, Tu QJ, Li XR, Fang YP and Zhou YY. 2016. A review of achievements in the three-type rare mineral resources (rare resources, rare earth and rarely scattered resources) survey in China. *Acta Geoscientica Sinica*, 37(5): 569–580 (in Chinese with English abstract)
- 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 the significance to indium mineralization. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3317–3332 (in Chinese with English abstract)
- Wang DZ, Liu JJ, Zhai DG, Carranza EJM, Wang YH, Zhen SM, Wang J, Wang JP, Liu ZJ and Zhang FF. 2019. Mineral paragenesis and ore-forming processes of the Dongping gold deposit, Hebei Province, China. *Resource Geology*, 69(3): 287–313
- Wang Q, Gu XX, Fu SH, Zhang M and Li FY. 2008. Enrichment of the dispersed elements Cd, Ge and Ga in the Huize lead-zinc deposit, Yunnan. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 28(4): 69–73 (in Chinese with English abstract)
- Wang Q, An YL, Gu XX, Fu SH and Li FY. 2009. Enrichment law of the dispersed elements Gd, Ge and Ga in the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 36(4): 395–401 (in Chinese with English abstract)
- Wang Q, An YL, Gu XX, Fu SH, Li FY and Yang HY. 2010. Enrichment of the dispersed elements Cd, Ge and Ga in the Daliangzi lead-zinc deposit, Huidong, Sichuan. *Sedimentary Geology and Tethyan Geology*, 30(1): 78–84 (in Chinese with English abstract)
- Wang SH, He S and Huang HX. 2014. Discovery of roquesite in the Zijinshan Cu-Au deposit, Fujian Province, and its implications for deep exploration. *Geological Bulletin of China*, 33(9): 1425–1429 (in Chinese with English abstract)
- Wang TH, Huang WH, Yan DY and Tang XY. 2016. Progress of research on mineralization mode of large coal-Ge deposits in China: Coal-Ge deposit in Wulantuga of Inner Mongolia and Lincang of Yunnan. *Earth Science Frontiers*, 23(3): 113–123 (in Chinese with English abstract)
- Wang WF, Qin Y, Liu XH, Zhao JL, Wang JY, Wu DG and Liu JT. 2011. Distribution, occurrence and enrichment causes of gallium in coals from the Jungar coalfield, Inner Mongolia. *Science China (Earth Sciences)*, 54(7): 1053–1068
- Wang ZQ, Pan JY, Cao SL, Guan TY and Zhang GY. 2006. Super-enriching mechanism of disperse-elements Re and Se in interlayer oxidation: A case study of the Zhajistan Interlayer oxidation zone sandstone-type uranium deposit, Ili Basin, Xinjiang. *Geological Review*, 52(3): 358–362 (in Chinese with English abstract)
- Wang ZQ. 2017. Enrichment regularity of dispersed elements in Huize super-large Pb-Zn deposit. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences, 1–57 (in Chinese with English summary)
- Wen HJ and Qiu YZ. 1999. Organic and inorganic occurrence of selenium in Laerma Se-Au deposit. *Science in China (Series D)*, 42(6): 662–669
- Wen HJ, Qiu YZ, Yao LB, Lu JL, Peng PA and Lin Q. 2000. Organic geochemistry and biomarkers of some Lower Cambrian high-selenium formations in China. *Geochimica*, 29(1): 28–35 (in Chinese with English abstract)
- Wen HJ, Qiu YZ and Liu SR. 2003. Different occurrence of selenium in kerogen: TEM evidence. *Geochimica*, 32(1): 21–28 (in Chinese with English abstract)
- Wen HJ, Carignan J, Qiu YZ and Liu SR. 2006. Selenium speciation in kerogen from two Chinese selenium deposits: Environmental implications. *Environmental Science and Technology*, 40(4): 1126–1132
- Wen HJ, Carignan J, Hu RZ, Fan HF, Chang B and Yang GS. 2007. Large selenium isotopic variations and its implication in the Yutangba Se deposit, Hubei Province. *Chinese Science Bulletin*, 52(17): 2443–2447
- Wen HJ and Carignan J. 2011. Selenium isotopes trace the source and redox processes in the black shale-hosted Se-rich deposits in China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6): 1411–1427
- Wen HJ, Carignan J, Chu XL, Fan HF, Cloquet C, Huang J, Zhang YX and Chang HJ. 2014. Selenium isotopes trace anoxic and ferruginous seawater conditions in the Early Cambrian. *Chemical Geology*, 390: 164–172
- Wen HJ, Zhang YX, Cloquet C, Zhu CW, Fan HF and Luo CG. 2015. Tracing sources of pollution in soils from the Jinding Pb-Zn mining district in China using cadmium and lead isotopes. *Applied Geochemistry*, 52: 147–154
- Wen HJ, Zhu CW, Zhang YX, Cloquet C, Fan HF and Fu SH. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6: 25273
- 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
- Williams-Jones AE and Heinrich CA. 2005. 100<sup>th</sup> Anniversary special paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 100(7): 1287–1312
- Wilson AJ, Cooke DR, Stein HJ, Fanning CM, Holliday JR and Tedder IJ. 2007. U-Pb and Re-Os geochronological evidence for two alkalic porphyry ore-forming events in the Cadia district, New South Wales, Australia. *Economic Geology*, 102(1): 3–26
- Witt-Eickchen G, Palme H, O'Neill HSC and Allen CM. 2009. The geochemistry of the volatile trace elements As, Cd, Ga, In and Sn in the Earth's mantle: New evidence from in situ analyses of mantle xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(6): 1755–1778
- Wu Y, Kong ZG, Chen MH, Zhang CQ, Cao L, Tang YJ, Yuan X and Zhang P. 2019. Trace elements in sphalerites from the Mississippi Valley-Type lead-zinc deposits around the margins of Yangtze Block and its geological implications: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3443–3460 (in Chinese with English abstract)
- Xiong YL and Wood SA. 2001. Hydrothermal transport and deposition of rhenium under subcritical conditions (up to 200°C) in light of experimental studies. *Economic Geology*, 96(6): 1429–1444
- Xiong YL, Wood S and Kruszewski J. 2006. Hydrothermal transport and deposition of rhenium under subcritical conditions revisited. *Economic Geology*, 101(2): 471–478
- 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)
- Yan MC, Chi QH, Gu TX and Wang CS. 1997. Chemical composition of upper crust in eastern China. *Science in China (Series D)*, 40(5): 530–539
- Yan YF, Jia FJ, Yang GS, Qin DX, Chen AB and Yang HF. 2019. Sn-Zn-Pb mineralization regularity and geological significance of Tongkeng tin-indium polymetallic deposit based on big data analysis. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3398–3406 (in Chinese with

English abstract)

- Yang GM. 1980. Study on the occurrence status of iron in the hematite-type rare earth ore. *Geology and Exploration*, (7): 35–40 (in Chinese)
- Yang GS, Wang K, Yan YF, Jia FJ, Li PY, Mao ZB and Zhou Y. 2019. Genesis of the ore-bearing skarns in Laojunshan Sn-W-Zn-In polymetallic ore concentration area, southeastern Yunnan Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3333–3354 (in Chinese with English abstract)
- Yao LB, Gao ZM, Yang ZS and Long HB. 2002. Origin of seleniferous cherts in Yutangba Se deposit, Southwest Enshi, Hubei Province. *Science in China (Series D)*, 45(8): 741–754
- Ye L and Liu TG. 1997. A preliminary discussion on cadmium resource of Duyun area, Guizhou and its prospect. *Guizhou Geology*, 14(2): 160–163 (in Chinese with English abstract)
- Ye L, Liu TG and Shao SX. 2000. Geochemistry of mineralizing fluid of Cd-rich zinc deposit: Taking Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou for example. *Geochimica*, 29(6): 597–603 (in Chinese with English abstract)
- Ye L and Liu TG. 2001. Distribution features and existing forms of cadmium in the Niujiaotang Cd-rich zinc deposit, Guizhou, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(1): 115–118 (in Chinese with English abstract)
- 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
- Yi TS, Qin Y, Wu YY and Li ZF. 2007. Gallium accumulation and geological controls in coal seam and its floor from Liangshan Formation, Kaili, eastern Guizhou, China. *Journal of China University of Mining & Technology*, 36(3): 330–354 (in Chinese with English abstract)
- Yi W, Halliday AN, Lee DC and Christensen JN. 1995. Indium and tin in basalts, sulfides, and the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(24): 5081–5090
- Yi W, Halliday AN, Alt JC, Lee DC, Rehkämper M, Garcia MO, Langmuir CH and Su YJ. 2000. Cadmium, indium, tin, tellurium, and sulfur in oceanic basalts: Implications for chalcophile element fractionation in the Earth. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B8): 18927–18948
- Yin JZ, Chen YC, Zhou JX and Yang BC. 1995. Discussions on the tellurium resources as well as the first and the only independent tellurium ore deposit in the world. *Journal of Hebei College of Geology*, 18(4): 348–354 (in Chinese with English abstract)
- You GQ, Liu SQ and Pan JH. 2014. Geochemical characteristics and enrichment mechanism of tellurium in Co-rich crusts from Pacific Ocean. *Mineral Deposits*, 33(1): 223–232 (in Chinese with English abstract)
- Yu HL. 1987. The material source and the properties of ore-forming solutions responsible for stratabound Sb deposits in carbonate rocks at Xujiashan, Hubei Province. *Geochimica*, 16(2): 167–175 (in Chinese with English abstract)
- Zelenski ME, Fischer TP, de Moor JM, Marty B, Zimmermann L, Ayalew D, Nekrasov AN and Karandashev VK. 2013. Trace elements in the gas emissions from the Erta Ale volcano, Afar, Ethiopia. *Chemical Geology*, 357: 95–116
- Zhai DG and Liu JJ. 2014. Gold-telluride-sulfide association in the Sandaowanzi epithermal Au-Ag-Te deposit, NE China: Implications for phase equilibrium and physicochemical conditions. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 853–871
- Zhai DG, Williams-Jones AE, Liu JJ, Tombros SF and Cook NJ. 2018. Mineralogical, fluid inclusion, and multiple isotope (H-O-S-Pb) constraints on the genesis of the Sandaowanzi epithermal Au-Ag-Te deposit, NE China. *Economic Geology*, 113(6): 1359–1382
- Zhang BG and Zhang Z. 1999. The main geochemical characteristics of Langmunchang independent thallium deposit. In: *Resources, Environment and Sustainable Development*. Beijing: Science Press, 122–124 (in Chinese)
- Zhang D and Wang SJ. 1994. Mineralogical characteristics and geological significance of Se, Te-rich stibnite in Sb ore belt, southern Anhui Province. *Earth Science (Journal of China University of Geosciences)*, 19(2): 169–173 (in Chinese with English abstract)
- Zhang LW, Huang ZL and Li XB. 2009. Discovery of the independent mineral of germanium in the Huize large-scale Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(1): 15–16 (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, Qi HW, Hu RZ and Wang XF. 2008. Mineralogy of Ge-bearing coal from Wulantuga superlarge germanium deposit, Inner Mongolia, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(4): 426–438 (in Chinese with English abstract)
- Zhang SL, Yin JS and Wang SY. 1988. Study on existent forms of germanium in coal, Bangmai basin, Yunnan. *Acta Sedimentologica Sinica*, 6(3): 29–40 (in Chinese with English abstract)
- Zhang YX, Zhu CW, Fu SH, Zhou GF, Qin TR, Fan HF and Wen HJ. 2012. A study on the enrichment regularity of dispersed elements Ge in Pb-Zn deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 32(1): 60–64 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Z, Zhang XM and Zhang BG. 1998. Elemental geochemistry and metallogenic model of Nanhua As-Tl deposit in Yunnan Province, China. *Geochimica*, 27(3): 269–275 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Z, Zhang XM and Zhang BG. 1999. Alkali metal, alkali earth and REE geochemistry of the Nanhua As-Tl deposit, Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(1): 112–119 (in Chinese with English abstract)
- Zhang Z, Zhang BG, Chen YC and Zhang XM. 2000. The Lanmunchang Tl deposit and its environmental geochemistry. *Science in China (Series D)*, 43(1): 50–62
- Zhao YY, Liu Y, Cui YB, Lü LN, Song L and Qu XM. 2010. Discovery and Significance of indium mineralization belt in Bangong Lake-Nujiang River metallogenic belt and adjacent regions in Xizang (Tibet). *Geological Review*, 56(4): 568–578 (in Chinese with English abstract)
- Zhao ZH, Xiong XL, Wang Q, Bao ZW, Zhang YQ, Xie YW and Ren SK. 2003. Alkali-rich igneous rocks and related Au and Cu large and superlarge deposits in China. *Science in China (Series D)*, 46 (Suppl.): 1–13
- Zhou JX, Huang ZL, Li XB, Zhou GF, Liu SR, Fu SH and Zheng WQ. 2008. New evidence for the enrichment of germanium in galena of the Huidong Daliangzi large-scale Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(4): 473–475 (in Chinese with English abstract)
- Zhou ZB, Wen HJ, Qin CJ and Liu L. 2017. Geochemical and isotopic evidence for a magmatic-hydrothermal origin of the polymetallic vein-type Zn-Pb deposits in the northwest margin of Jiangnan Orogen, South China. *Ore Geology Reviews*, 86: 673–691
- Zhou ZB, Wen HJ, Qin CJ, Fourestier J, Liu L and Shi QP. 2018. The genesis of the Dahebian Zn-Pb deposit and associated barite mineralization: Implications for hydrothermal fluid venting events along the Nanhua basin, South China. *Ore Geology Reviews*, 101:

785-802

- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX, Fan HF, Fu SH, Xu J and Qin TR. 2013. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China. *Science China (Earth Sciences)*, 56(12): 2056-2065
- Zhu CW. 2014. Isotopic geochemistry of Cd and Ge in lead-zinc deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces and their applications. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX and Fan HF. 2016. Cadmium and sulfur isotopic compositions of the Tianbaoshan Zn-Pb-Cd deposit, Sichuan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 76: 152-162
- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX, Fu SH, Fan HF and Cloquet C. 2017. Cadmium isotope fractionation in the Fule Mississippi Valley-type deposit, Southwest China. *Mineralium Deposita*, 52(5): 675-686
- Zhu YT, Li XF, Zhang L, Wang G and Zhang D. 2019. The characteristics of tourmaline in Baiyanghe Be-U deposit and its implications for mineralization, Xinjiang. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3429-3442 (in Chinese with English abstract)
- Zhuang HP, Lu JL, Fu JM, Liu JZ, Ren CG and Zou DG. 1998. Germanium occurrence in Lincang superlarge deposit in Yunnan, China. *Science in China (Series D)*, 41(Suppl.): 21-27
- 附中文参考文献**
- 曹志敏, 温春齐, 李保华, 骆耀南, 付德明, 周邵东. 1995. 首例独立碲矿床成因探讨. *中国科学(B辑)*, 25(6): 647-654
- 陈毓川, 毛景文, 骆耀南等. 1996. 四川大水沟碲(金)矿床地质和地球化学. 北京: 原子能出版社, 1-127
- 崔毅琦, 童雄, 周庆华, 刘四清, 饶峰. 2005. 我国伴生稀散金属锗镓的选矿回收研究概况. *中国工程科学*, 7(增): 161-165
- 代世峰, 任德贻, 周义平, Seredin VV, 李大华, 张名泉, Hower JC, Ward CR, 王西勃, 赵蕾, 宋晓林. 2014. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价. *煤炭学报*, 39(8): 1707-1715
- 邓卫, 刘侦德, 阳海燕, 刘瑞弟. 2002. 凡口铅锌矿锗和镓资源与回收. *有色金属*, 54(1): 54-57
- 杜刚, 汤达祯, 武文, 孙培城, 白云来, 玄艳琴, 黄俊. 2003. 内蒙古胜利煤田共生锗矿的成因地球化学初探. *现代地质*, 17(4): 453-458
- 杜胜江, 温汉捷, 朱传威, 罗重光, 周正兵, 杨志明, 陈建书, 朱勋. 2019. 扬子板块西缘稀散金属超常富集的地球化学背景. *岩石学报*, 35(11): 3355-3369
- 范裕, 周涛发, Voicu G, 胡清华, 袁峰, 张鑫. 2005. 铊矿床成矿规律. *地质科技情报*, 24(1): 55-60
- 范裕, 周涛发, 袁峰, 张千明, 吴明安, 候明金, 胡清华. 2007. 安徽和县香泉独立铊矿床的地质地球化学特征及成因探讨. *矿床地质*, 26(6): 597-608
- 范裕, 周涛发, 袁峰. 2008. 安徽香泉独立铊矿床中黄铁矿的地球化学特征及其成因. *矿物学报*, 27(增): 100-101
- 付绍洪, 顾雪祥, 王乾, 李发源, 章明. 2004. 扬子地块西南缘铅锌矿床 Cd、Ge 与 Ga 富集规律初步研究. *矿物岩石地球化学通报*, 23(2): 105-108
- 高振敏, 李朝阳. 1999. 分散元素矿床地球化学. 见: 资源环境与可持续发展. 北京: 科学出版社, 241-248
- 谷团, 李朝阳. 1998. 分散元素镉的资源概况及其研究意义——来自牛角塘铅锌矿的线索. *地质地球化学*, 26(4): 38-41
- 胡吟文, 马振东. 2003. 地球化学. 北京: 地质出版社
- 胡瑞忠, 毕献武, 叶造军, 苏文超, 漆亮. 1996. 临沧锗矿床成因初探. *矿物学报*, 16(2): 97-102
- 胡瑞忠, 毕献武, 苏文超, 叶造军. 1997. 对煤中锗矿化若干问题的思考——以临沧锗矿为例. *矿物学报*, 17(4): 364-368
- 胡瑞忠, 苏文超, 戚华文, 毕献武. 2000. 锗的地球化学、赋存状态和成矿作用. *矿物岩石地球化学通报*, 19(4): 215-217
- 胡瑞忠, 温汉捷, 苏文超, 彭建堂, 毕献武, 陈佑纬. 2014. 矿床地球化学近十年若干研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 33(2): 127-144
- 胡晓强, 李云泉, 帅德权. 2001. 四川丹巴地区 Cu-Ni-Pt 族元素矿床的矿石矿物特征. *矿物岩石*, 21(1): 14-18
- 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 李珍立, 韦晨, Danyushevsky L. 2019. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS 研究. *岩石学报*, 35(11): 3477-3492
- 姜凯, 燕永锋, 朱传威, 张璐. 2014. 云南金顶铅锌矿床中铊、镉元素分布规律研究. *矿物岩石地球化学通报*, 33(5): 753-758
- 黎彤, 倪守斌. 1990. 地球和地壳的化学元素丰度. 北京: 地质出版社, 1-136
- 李晓峰, Watanabe Y, 毛景文. 2007. 铟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. 广西大厂锡矿铟的地球化学特征及成因机制初探. *矿床地质*, 29(5): 903-914
- 李晓峰, 徐净, 朱艺婷, 吕友虎. 2019. 关键矿产资源铟: 主要成矿类型及关键科学问题. *岩石学报*, 35(11): 3292-3302
- 李珍立, 叶霖, 胡宇思, 韦晨, 黄智龙, 念红良, 蔡金君, Danyushevsky L. 2019. 云南富乐铅锌矿床黄铁矿微量(稀散)元素组成及成因信息: LA-ICPMS 研究. *岩石学报*, 35(11): 3370-3384
- 林堃琦, 黄文辉, 汪远征, 陈立. 2016. 伊敏煤田五牧场区富锗煤分布规律及成矿机理分析. *中国煤炭地质*, 28(2): 1-6
- 凌坤跃, 温汉捷, 张正伟, 朱笑青, 汤好书. 2019. 白云岩风化剖面元素地球化学特征: 对黔中九架炉组“三稀金属”富集机制的启示. *岩石学报*, 35(11): 3385-3397
- 刘家军, 郑明华. 1992. 首次发现铋的硒-硫化物系列. *科学通报*, 37(9): 864
- 刘家军, 郑明华, 刘建明, 周渝峰, 顾雪祥, 张斌, 林丽, 卢文全. 1997. 西秦岭寒武系层控金矿床中硒的矿化富集及其找矿前景. *地质学报*, 71(3): 266-273
- 刘平. 2007. 贵州铝土矿伴生镓的分布特征及综合利用前景——九论贵州之铝土矿. *贵州地质*, 24(2): 90-96
- 刘铁庚, 叶霖. 2000. 都匀牛角塘大型独立镉矿床的地质地球化学特征. *矿物学报*, 20(3): 279-285
- 刘英俊. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1-548
- 刘玉平, 李朝阳, 谷团, 王金良. 2000. 都龙锡镉多金属矿床成矿物质来源的同位素示踪. *地质地球化学*, 8(4): 75-82
- 娄德波, 张长青, 山成栋, 刘欢. 2019. 川滇黔铅(锗)成矿区区域地球化学测量在找锗预测中的作用. *岩石学报*, 35(11): 3407-3428
- 罗泰义, 戴向东, 朱丹, 陶琰, 宋谢炎, 张欢. 2008. 镓的成矿作用

- 及其在峨眉山大火成岩省中的成矿效应. 矿物学报, 27(3-4): 281-286
- 毛景文, 张作衡, 张招崇, 杨建民, 王志良, 杜安道. 1999. 北祁连山小柳沟钨矿床中铀钼矿 Re-Os 年龄测定及其意义. 地质论评, 45(4): 412-417
- 戚华文, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮, 冯家毅. 2003. 陆相热水沉积成因硅质岩与超大型锆矿床的成因——以临沧锆矿床为例. 中国科学(D辑), 33(3): 236-246
- 秦勇, 王文峰, 程爱国, 刘新花, 赵建岭. 2009. 首批煤炭国家规划矿区煤中镓的成矿前景. 中国煤炭地质, 21(1): 17-21
- 任涛, 周家喜, 王蝶, 杨光树, 吕昶良. 2019. 滇东北富乐铅锌矿床微量元素和 S-Pb 同位素地球化学研究. 岩石学报, 35(11): 3493-3505
- 宋成祖. 1989. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况. 矿床地质, 8(3): 83-89
- 宋恕夏. 1986. 金川硫化铜镍矿床-矿区铂富集体的发现及其赋存状态研究. 地质与勘探, (3): 36-39
- 谈树成, 周家喜, 罗开, 向震中, 何小虎, 张亚辉. 2019. 云南毛坪大型铅锌矿床成矿物质来源: 原位 S 和 Pb 同位素制约. 岩石学报, 35(11): 3461-3476
- 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 2002. 豫西地区铝土矿中镓的分布规律研究. 矿物岩石, 22(1): 15-20
- 涂光炽. 1994. 分散元素可以形成独立矿床——一个有待开拓深化的新矿产领域. 见: 中国矿物学岩石学地球化学研究新进展. 兰州: 兰州大学出版社, 234
- 涂光炽, 高振敏. 2003. 分散元素成矿机制研究获重大进展. 中国科学院院刊, 18(5): 358-361
- 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, 1-153
- 王登红, 王瑞江, 李建康, 赵芝, 于扬, 代晶晶, 陈郑辉, 李德先, 屈文俊, 邓茂春, 付小方, 孙艳, 郑国栋. 2013. 中国三稀矿产资源战略调查研究进展综述. 中国地质, 40(2): 361-370
- 王登红, 王瑞江, 孙艳, 李建康, 赵芝, 赵汀, 屈文俊, 付小方, 江善元, 黄华谷, 冯文杰, 徐平, 李胜苗, 黄新鹏, 周辉, 朱永新, 涂其军, 李新仁, 方一平, 周园园. 2016. 我国三稀(稀有稀土稀散)矿产资源调查研究成果综述. 地球学报, 37(05): 569-580
- 王大鹏, 张乾, 武丽艳, 叶霖, 刘玉平, 蓝江波. 2019. 花岗岩中铜与锡铜铅锌的关系及其富集成矿意义. 岩石学报, 35(11): 3317-3332
- 王乾, 顾雪祥, 付绍洪, 章明, 李发源. 2008. 云南会泽铅锌矿床分散元素镉镓的富集规律. 沉积与特提斯地质, 28(4): 69-73
- 王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 付绍洪, 李发源. 2009. 四川天宝山铅锌矿床分散元素镉镓富集规律. 成都理工大学学报(自然科学版), 36(4): 395-401
- 王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 付绍洪, 李发源, 杨红英. 2010. 四川大梁子铅锌矿床分散元素镉、锑、铋的富集规律. 沉积与特提斯地质, 30(1): 78-84
- 王正其, 潘家永, 曹双林, 管太阳, 张国玉. 2006. 层间氧化带分散元素铈与硒的超常富集机制探讨——以伊犁盆地扎吉斯坦层间氧化带砂岩型铀矿床为例. 地质论评, 52(3): 358-362
- 王少怀, 何升, 黄宏祥. 2014. 硫铜矿在福建紫金山铜金矿床的发现及深部找矿意义. 地质通报, 33(9): 1425-1429
- 王婷灏, 黄文辉, 闫德宇, 唐修义. 2016. 中国大型煤-锆矿床成矿模式研究进展: 以云南临沧和内蒙古乌兰图嘎煤-锆矿床为例. 地学前缘, 23(3): 113-123
- 王文峰, 秦勇, 刘新花, 赵建岭, 王钧漪, 吴国代, 刘炯天. 2011. 内蒙古准格尔煤田煤中镓的分布赋存与富集成因. 中国科学(地球科学), 41(2): 181-196
- 王兆全. 2017. 云南会泽超大型铅锌矿床分散元素富集规律. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-57
- 温汉捷, 裘愉卓. 1999. 拉尔玛硒-金矿床元素有机/无机结合态及硒的赋存状态研究. 中国科学(D辑), 29(5): 426-432
- 温汉捷, 裘愉卓, 姚林波, 卢家烂, 彭平安, 林清. 2000. 中国若干下寒武统高硒地层的有机地球化学特征及生物标志物研究. 地球化学, 29(1): 28-35
- 温汉捷, 裘愉卓, 刘世荣. 2003. 硒在干酪根中的两种不同赋存状态: TEM 证据. 地球化学, 32(1): 21-28
- 温汉捷, Carignan J, 胡瑞忠, 樊海峰, 畅斌, 杨光树. 2007. 湖北渔塘坝钨矿床中最大硒同位素分馏的发现及其指示意义. 科学通报, 52(4): 1845-1848
- 吴越, 孔志岗, 陈懋弘, 张长青, 曹亮, 唐友军, 袁鑫, 张沛. 2019. 扬子板块边缘 MVT 型铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征与指示意义: LA-ICPMS 研究. 岩石学报, 35(11): 3443-3460
- 徐净, 李晓峰. 2018. 铜矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程. 岩石学报, 34(12): 3611-3626
- 鄢明才, 迟清华, 顾铁新, 王春书. 1997. 中国东部上地壳化学组成. 中国科学(D辑), 27(3): 193-199
- 燕永锋, 贾福聚, 杨光树, 秦德先, 陈爱兵, 杨鸿飞. 2019. 基于大数据分析的铜坑锡铜多金属矿床 Sn-Zn-Pb 矿化规律及其地质意义. 岩石学报, 35(11): 3398-3406
- 杨光明. 1980. 赤铁矿型锆矿石中锆的赋存状态研究. 地质与勘探, (7): 35-40
- 杨光树, 王凯, 燕永锋, 贾福聚, 李丕佑, 毛致博, 周艳. 2019. 滇东南老君山锡-钨-铋-铜多金属矿集区含矿砂卡岩成因研究. 岩石学报, 35(11): 3333-3354
- 叶霖, 刘铁庚. 1997. 都匀地区镉(Cd)矿产资源及其远景初探. 贵州地质, 14(2): 160-163
- 叶霖, 刘铁庚, 邵树勋. 2000. 富镉锌矿成矿流体地球化学研究: 以贵州都匀牛角塘富镉锌矿为例. 地球化学, 29(6): 597-603
- 叶霖, 刘铁庚. 2001. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿床中镉的分布及赋存状态探讨. 矿物学报, 21(1): 115-118
- 易同生, 秦勇, 吴艳艳, 李壮福. 2007. 黔东南凯里梁山组煤层及其底板中镓的富集与地质成因. 中国矿业大学学报, 36(3): 330-334
- 银剑钊, 陈毓川, 周剑雄, 杨百川. 1995. 全球碲矿资源若干问题综述——兼述中国四川石棉县大水沟独立碲矿床的发现. 河北地质学院学报, 18(4): 348-354
- 游国庆, 刘淑琴, 潘家华. 2014. 太平洋富钴结壳中碲元素的地球化学特征及其富集机制探讨. 矿床地质, 33(1): 223-232
- 俞惠隆. 1987. 徐家山碳酸盐地层中层控锑矿床的矿质来源与矿液性质. 地球化学, 16(2): 167-175
- 张宝贵, 张忠. 1999. 滥木厂独立铈矿床主要地球化学特征. 见: 资

- 源环境与可持续发展. 北京: 科学出版社, 122 - 124
- 张德, 王顺金. 1994. 皖南锑矿带富硒、碲辉锑矿的矿物学特征及其地质意义. 地球科学—中国地质大学学报, 19(2): 169 - 173
- 张伦尉, 黄智龙, 李晓彪. 2008. 云南会泽超大型铅锌矿床发现锗的独立矿物. 矿物学报, 28(1): 15 - 16
- 张乾, 刘志浩, 战新志, 邵树勋. 2003. 分散元素铜富集的矿床类型和矿物专属性. 矿床地质, 22(3): 309 - 316
- 张琦, 戚华文, 胡瑞忠, 王小飞. 2008. 乌兰图嘎超大型锗矿床含锗煤的矿物学. 矿物学报, 28(4): 426 - 438
- 张淑苓, 尹金双, 王淑英. 1988. 云南帮卖盆地煤中锗存在形式的研究. 沉积学报, 6(3): 29 - 40
- 张羽旭, 朱传威, 付绍洪, 周国富, 覃延荣, 樊海峰, 温汉捷. 2012. 川滇黔地区铅锌矿床中锗的富集规律研究. 矿物学报, 32(1): 60 - 64
- 张忠, 张兴茂, 张宝贵. 1998. 南华砷铌矿床元素地球化学和成矿模式. 地球化学, 27(3): 269 - 275
- 张忠, 张兴茂, 张宝贵. 1999. 南华砷铌矿床碱金属碱土金属和稀土元素地球化学. 矿物学报, 19(1): 112 - 119
- 赵元艺, 刘妍, 崔玉斌, 吕立娜, 宋亮, 曲晓明. 2010. 西藏班公湖—怒江成矿带与邻区铜矿化带的发现及意义. 地质论评, 56(4): 568 - 578
- 赵振华, 熊小林, 王强, 包志伟, 张玉泉, 谢应雯, 任双奎. 2002. 我国富碱火成岩及有关的大型—超大型金铜矿床成矿作用. 中国科学(D辑), 32(增): 1 - 10
- 中国大百科全书总编辑委员会《地质学》编辑委员会, 中国大百科全书出版社编辑部. 1993. 中国大百科全书(地质学). 北京: 中国大百科全书出版社, 1 - 137
- 周家喜, 黄智龙, 李晓彪, 周国富, 刘世荣, 付绍洪, 郑文勤. 2008. 四川会东大梁子铅锌矿床锗富集于方铅矿中的新证据. 矿物学报, 28(4): 473 - 475
- 朱传威. 2014. 川滇黔地区铅锌矿床中分散元素镉和锗同位素地球化学及其应用. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所
- 朱艺婷, 李晓峰, 张龙, 王果, 张迪. 2019. 新疆白杨河 U-Be 矿床中电气石的矿物学特征及其成矿指示. 岩石学报, 35(11): 3429 - 3442
- 庄汉平, 卢家烂, 傅家谟, 刘金钟, 任焯刚, 邹德刚. 1998. 临沧超大型锗矿床锗赋存状态研究. 中国科学(D辑), 28(增): 37 - 42