

# 贵州从江地虎铜金多金属矿床微量和 稀土元素地球化学

马思根<sup>1, 2</sup>, 何明勤<sup>1</sup>, 周家喜<sup>3</sup>, 肖红俊<sup>4</sup>

1. 贵州大学 资源与环境工程学院, 贵阳 550003; 2. 贵州财经大学 信息学院, 贵阳 550004;
3. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
4. 泰州市科泰岩土工程有限公司, 江苏 泰州 225400

**摘要:** 贵州从江地虎铜金多金属矿床工业矿体产于加车鼻状背斜北东翼, 赋矿围岩为新元古界青白口系下江群甲路组浅变质沉积岩。相关分析显示, Mo-Ga-Cd-As-Co-In 与 Cu-Pb-Zn-Au-Ag 相关, 表明它们是重要的找矿指示元素; 聚类分析表明, Mo 与 Cu 相关, 暗示 Mo 具成矿潜力。与黄铜矿共生黄铁矿的 Co/Ni 值为 3.17~26.5, 具有热液成因特征, 其 Y/Ho 值 (23.4~33.6) 与围岩 (26.2~31.6) 相近, 表明围岩可能为成矿提供了部分成矿物质。全部样品均具有轻稀土富集, Eu 负异常和弱 Ce 异常特征。热液黄铁矿和石英与围岩具有相似的 REE 配分模式, 表明 REE 继承围岩。综合研究认为地虎铜金多金属矿床部分成矿物质源自赋矿地层。

**关键词:** REE; 成矿流体; 物质来源; 地虎铜金多金属矿床; 贵州从江

中图分类号: P618.7 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2013)05-0599-10

## Geochemistry of Trace Elements and REEs in the Dihu Cu-Au Polymetallic Deposit, Congjiang, Guizhou Province

MA Si-gen<sup>1, 2</sup>, HE Ming-qin<sup>1</sup>, ZHOU Jia-xi<sup>3</sup>, XIAO Hong-jun<sup>4</sup>

1. Resource and Environmental Engineering College of Guizhou University, Guiyang 550003, China; 2. Informatics School of Guizhou University of Finance and Economics, Guiyang 550004, China; 3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
4. Taizhou Elcoteq Geotechnical Engineering Company Limited, Taizhou, Jiangsu 225400, China

**Abstract:** Industrial ore bodies of the Dihu Cu-Au polymetallic deposit, Congjiang Count, Guizhou province, are produced in the northeast limb of the Jiache nose-like anticline and hosted in the low-grade metamorphic sedimentary rock of the Jialu Formation, the Neoproterozoic Xiajiang Group. Correlation analyses reveal a correlation between Mo-Ga-Cd-As-Co-In and Cu-Pb-Zn-Ag, suggesting that they are good tracers. Cluster analyses show correlation of Mo and Cu, implicating that Mo is potential ore-forming metal in the mining district. The ratios Co/Ni of pyrite are 3.17 to 26.5, similar to those of hydrothermal genesis pyrites. The Y/Ho ratios of pyrite (23.4-33.6) are similar to those of wall rocks (26.2-31.6), suggesting that the ore-forming metals derived from the host rocks. All samples enrich LREEs, and have negative Eu and weak Ce anomaly. Similar chondrite-normalized REE patterns of the hydrothermal pyrite, quartz and host rock indicate that their REE were inherited from the host rocks. We believe that the ore forming fluids and metals are partially derived from the host rocks.

**Key words:** REE; sources of ore-forming fluids; metals; Dihu Cu-Au polymetallic deposit; Congjiang County, Guizhou Province

收稿日期: 2012-07-12 收到, 08-28 改回

基金项目: 贵州省科学技术基金资助项目(黔科合 J 字[2012]2334 号); 矿床地球化学国家重点实验室开放基金资助项目(2011001)

第一作者简介: 马思根(1972—), 男, 博士研究生, 专业方向: 矿床地球化学. E-mail: 33880925@qq.com.

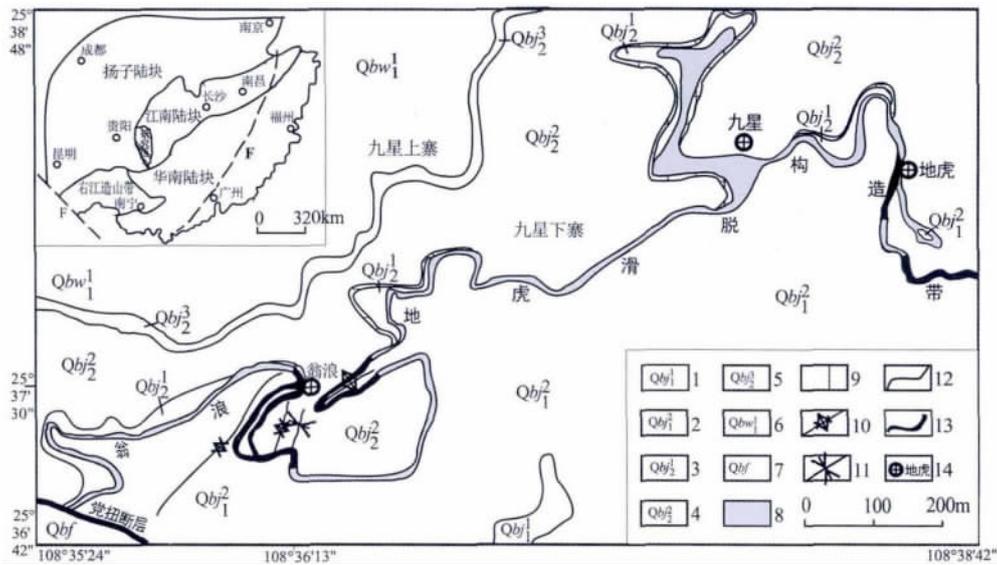
通讯作者: 何明勤(1966—), 男, 教授. E-mail: hemingqin@sohu.com.

贵州从江地虎中型铜金多金属矿床大地构造位置处于扬子与华夏陆块过渡带<sup>[1]</sup>,即江南古陆西南端<sup>[2]</sup>。以开采历史悠久(始于 20 世纪中期)、伴生元素多(Ag-Pb-Zn 等)、研究程度高、类型独特(硅化蚀变岩型),是黔东南地区该类型多金属矿床的典型代表。前人从矿床地质<sup>[1, 3]</sup>、控矿构造<sup>[4~8]</sup>、流体包裹体<sup>[9]</sup>、成矿时代<sup>[10, 11]</sup>等方面对该矿床进行了较为系统的地质-地球化学研究。但对该矿床成矿流体和物质来源的认识仍存在分歧<sup>[1~11]</sup>,如成矿流体来源于深部隐伏中-酸性岩浆活动或新元古代基性-超基性岩抑或浅变质赋矿地层。微量和稀土元素被广泛用于示踪成矿流体来源和反演成矿流体演化过程<sup>[12~19]</sup>。本文在系统深入的矿床地质研究基础上,系统研究地虎铜金多金属矿床赋矿围岩绿泥石千枚岩及贯入其中的石英脉、热液期黄铁矿及其

共生石英微量和稀土元素地球化学,为揭示该矿床成矿流体来源提供更为丰富的信息。

### 1 区域地质概况

从江地虎铜金多金属矿床位于从江县城西南部,平距约 30 km<sup>[1]</sup>。其所处的构造位置,属于江南古陆西南端,矿体产于北西向的加车鼻状背斜东翼(寨蒿断裂南延部分)的东侧,即党扭断层北盘的地虎—翁浪—摆容顺层滑动带的东段<sup>[1]</sup>。区内出露地层主要为新元古界青白口系下江群甲路组、乌叶组和番禺组地层(图 1),以石英绢云母千枚岩、绿泥石石英千枚岩、片岩,变余石英粗砂岩等浅变质沉积岩为主,其中甲路组一段上部厚约 400 m 的绢云母石英绿泥石千枚岩和片岩,为全区主要的含矿围岩<sup>[1, 21]</sup>。



1-甲路组第一段第一亚段;2-甲路组第一段第二亚段;3-甲路组第二段第一亚段;4-甲路组第二段第二亚段;  
5-甲路组第二段第三亚段;6-乌叶组第一段第一亚段;7-番禺组;8-顺层滑动带;9-蚀变基性岩;  
10-背斜;11-向斜;12-地质界线;13-铜金矿体;14-矿床位置  
图 1 地虎铜金多金属矿床地质简图(据文献[20]修改)

Fig 1 Geological sketch map of the Dihu Cu-Au polymetallic deposit(modified after ref. [20])

区域地质构造形迹复杂,主要为南北向复式背斜和北西西及南北向断裂构造,其中宰便和刚边两个近南北向背斜是摩天岭复式背斜的重要组成部分<sup>[4~8]</sup>。新元古代—早古生代构造活动,使复式背斜西延至宰便一带,并被北西西向的加车鼻状褶皱叠加,形成复式褶皱,向北倾伏至消失,宰便和刚边背斜亦向北倾伏至消失<sup>[5, 6]</sup>。断裂构造主要有南北向宰便断裂,沿南北向宰便背斜轴部分布,延长数十公里。北西西向陇雷断层和党扭断层,二者组合形成地堑式构造,两断裂延长约 20 km,并将宰便和

刚边两背斜分割成四个半背斜,并控制区域若干矿床(点)的分布<sup>[21]</sup>。此外,区内韧性剪切带和层间滑动带也较发育<sup>[4]</sup>。

本区新元古代岩浆岩十分发育,包括基性-超基性侵入岩(如宰便、加榜辉绿岩体<sup>[21~24]</sup>)、基性火山岩<sup>[25]</sup>、凝灰岩<sup>[26]</sup>、中酸性杂岩体<sup>[27]</sup>和花岗岩(如摩天岭花岗岩<sup>[21, 28]</sup>),以及花岗质斑岩<sup>[29]</sup>与新发现的隐伏花岗斑岩<sup>[30]</sup>。这些岩浆岩分布区域,广泛发育 Cu-Au-Ag-Pb-Zn-W-Sn 等矿(化)体<sup>[21]</sup>,特别是基性岩浆活动与本区 Cu 多金属成矿关系密切<sup>[8, 17, 18, 21~24, 31~33]</sup>。

随着电气石岩<sup>[34]</sup>和隐伏花岗斑岩<sup>[30]</sup>的陆续发现,与酸性岩浆作用有关的多金属矿产,其找矿突破已初见端倪<sup>[32]</sup>。

## 2 矿床地质特征

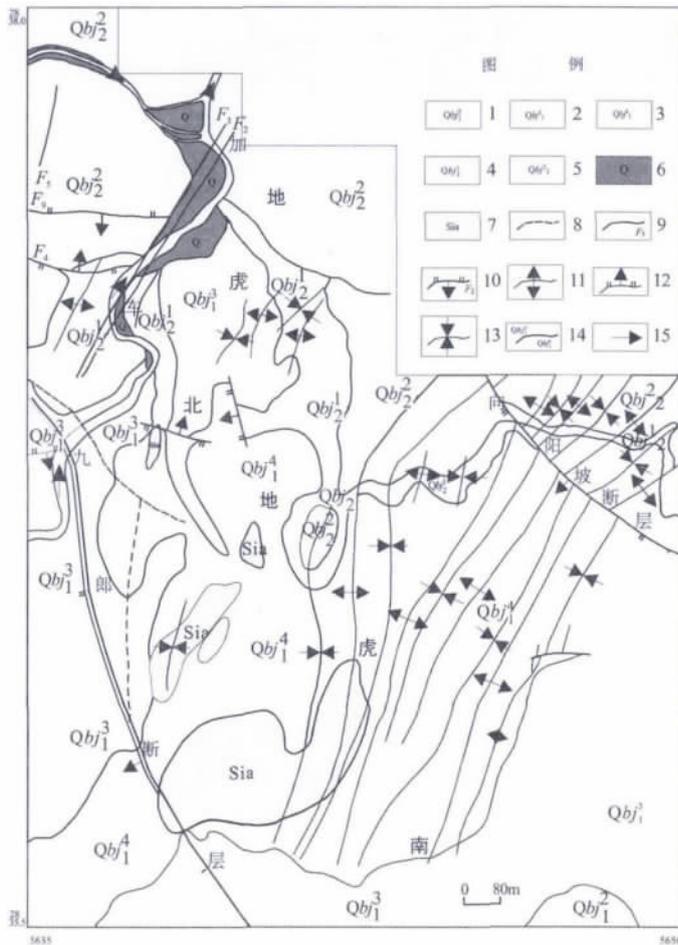
地虎铜金矿区内出露一套新元古界青白口系下江群浅变质沉积岩系(图2),具有南老北新特点,倾向北东和北西向,与地形坡向一致,倾角 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 。地层出露由新至老,分别为甲路组二段二亚段( $Qbj_2^2$ )、甲路组二段一亚段( $Qbj_2^1$ )、甲路组一段四亚段( $Qbj_1^4$ )和甲路组一段三亚段( $Qbj_1^3$ )。甲路组二段二亚段( $Qbj_2^2$ )岩性主要为灰色、灰绿色千枚岩,粉砂质板岩与变余砂岩互层;甲路组二段一亚段( $Qbj_2^1$ )岩性主要为灰绿色钙质千枚岩、绢云绿泥石千枚岩和肉红色绿泥大理岩或硅化大理岩蚀变

体,在千枚岩中偶见星粒状磁铁矿;甲路组一段四亚段( $Qbj_1^4$ )是矿区的主要含矿层,其岩性主要为黑褐色铁锰质绢云绿泥石千枚岩、绿泥石岩、强硅化重结晶石英岩、致密石英岩、绿泥石石英千枚岩和石英千枚岩,其中强硅化粗粒重结晶石英岩是主要赋矿围岩,绿泥石石英千枚岩次之;甲路组一段三亚段( $Qbj_1^3$ )上部为绿泥石石英千枚岩,中部为绿泥石绢云母石英千枚岩和下部为绿泥石绢云母千枚岩,其中上和中部含矿,品位较低,但延伸稳定。

受多期构造运动影响,矿区构造样式复杂,以褶皱和断裂构造为主。加磨背斜是矿区的主体构造,为宽缓开阔复式背斜,倾角 $30^{\circ}$ ,局部为 $10^{\circ}\sim 20^{\circ}$ ,其倾伏端广泛发育同向的花边小褶皱,是矿体赋存的主要空间。断裂构造有九郎断层和向阳坡断层,其中九郎断层斜贯整个矿区,走向北西,倾斜南西,倾角 $60^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ,两侧次级羽状断裂发育,为平移正断层,其上盘控制矿体产出;向阳坡断层在矿区北东面,走向北西,倾向南西,倾角 $50^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ,为张扭性平移正断层。矿区内的次级构造,呈近东西、南北、北西和北北东向四组,均为高角度张扭性平移断层,并表现出北西向断裂切割近南北向断裂,近东西向断裂又错断北西断裂。这些断裂构造具有多期活动特点,断裂角砾发育,部分为矿化角砾岩,硅化强烈。

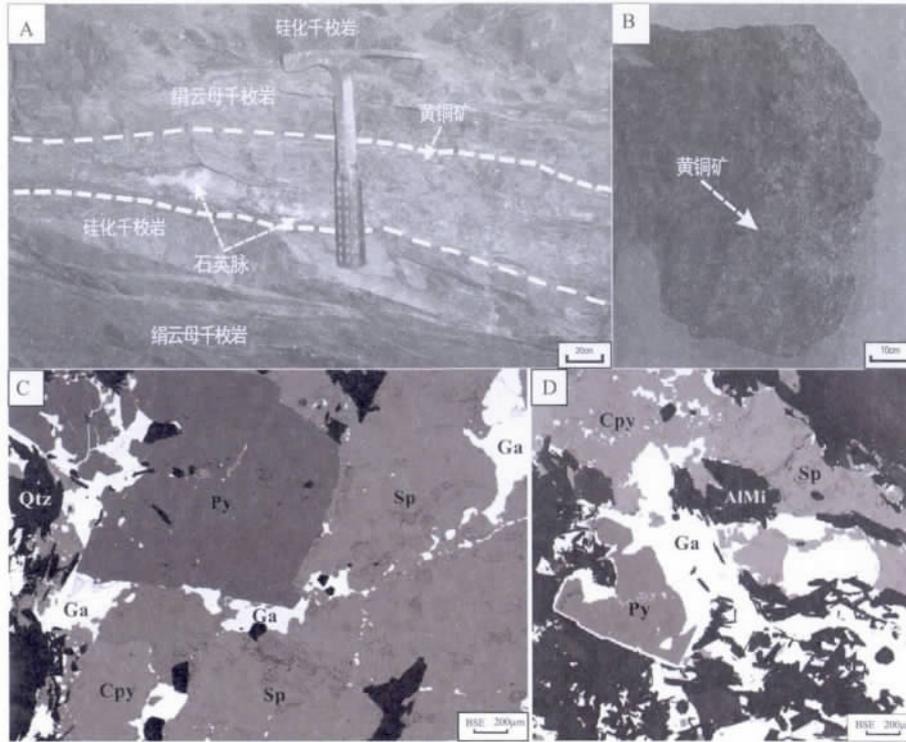
矿体类型主要有石英脉型和硅化蚀变岩型两类。这些矿体按蚀变强度分四个矿带,即强硅化重结晶石英岩矿带、致密石英岩矿带、石英千枚岩矿带和绿泥石石英千枚岩矿带。其中强硅化重结晶石英岩矿带位于最上部,包含矿体数量最多、所占储量比例最大、伴生多种有益元素。该矿带中的矿体,一般延伸不长,但厚度较大,多为透镜体状、扁豆状、似层状、扁豆状,呈北西、北东倾向,倾角 $15^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 。

主要金属矿物有黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、闪锌矿,其次为黝铜矿、硫锑铅矿、车轮矿、自然金、银金矿及少量硫锑铜银矿、银黝铜矿。次生氧化矿物在近地表的氧化带内发育,主要有针铁矿、褐铁矿、孔雀石、铜蓝等<sup>[3]</sup>。脉石矿物以石英、绿泥石、绢云母等为主。矿石类型有石英-硫化物型和石英-千枚岩-硫化物型。矿石结构有包晶结构、自形一半自形结构、他形结构、粒状结构、交代溶蚀结构和斑状变晶结构等;矿体构造以块状、细脉浸染状、条带状和脉状充填交代角砾状构造为主(图3)。



1-甲路组一段二亚段;2-甲路组一段三亚段;3-甲路组一段四亚段;4-甲路组二段一亚段;5-甲路组二段二亚段;6-第四系冲积层、坡积层;7-硅化粗粒石英岩;8-推测性质不明断层;9-不明性质断层及编号;10-逆断层及编号;11-背斜;12-正断层;13-向斜;14-地质界线;15-河流及流向  
图2 地虎铜金多金属矿床地质略图(据文献<sup>[35]</sup>修改)

Fig. 2 Geological sketch of the Dihu Cu-Au polymetallic deposit (modified after ref. <sup>[35]</sup>)



A-J<sub>1</sub> 矿带中的似层状矿体; B-J<sub>1</sub> 矿体中的块状矿石; C-多金属矿物共生, Qtz: 石英; Py: 黄铁矿; Ga: 方铅矿; SP: 闪锌矿; Cpy: 黄铜矿; D-多金属矿物与蚀变矿物共生, AlMn: 蚀变矿物; Py: 黄铁矿; Ga: 方铅矿; SP: 闪锌矿; Cpy: 黄铜矿

图3 地虎铜金多金属矿床矿体、矿石及矿物组成特征

Fig. 3 Ore body, ore and mineral characteristics of the Dihu Cu-Au polymetallic deposit

围岩蚀变主要有硅化、绿泥石-绢云母化、黄铁矿化、滑石化、磷酸盐化、绿帘石化、磁铁矿化及磁黄铁矿化等。其中以硅化最为重要,可分为强硅化重结晶粗粒石英岩、强硅化重结晶致密细粒石英岩、硅化石英千枚岩和硅化大理岩四种,前三者是主要的近矿蚀变找矿标志。黄铁矿化和绿泥石-绢云母化常与矿体密切伴生,亦为找标志之一。

### 3 样品来源及分析方法

样品采自地虎铜金多金属矿床的不同中段探矿及采矿坑道的不同位置(表1),采样过程中兼顾不同标高中段、不同岩层及其矿体,使样品对矿床有充分的代表性。在进行单矿物挑选前,先将样品清洗干净,然后将样品粉碎至40~60目。在双目镜下进行单矿物挑选,挑选出的黄铁矿和石英单矿物经过了详细的镜下检查,纯度高于99%。选好的共生黄铁矿、石英样品用Milli-Q超纯水超声清洗,除去吸附在表面的杂质,再用玛瑙研钵磨至200目以下。绿泥石千枚岩、石英脉等全岩样品,经挑选、粉碎及研磨至200目以下后,和单矿物样品一起在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室化学分析实验室进行处理

及分析,分析仪器为ICP-MS,测试过程以Rh作为内标,用BCR-1标样监控测试精度,分析误差低于5%<sup>[36]</sup>。

## 4 分析结果

### 4.1 微量元素地球化学

黄铁矿、石英、围岩中石英脉及围岩千枚岩中微量元素分析结果列入表1。与上陆壳元素平均含量<sup>[37]</sup>相比,从矿床矿物、岩石微量元素比值蛛网图(图4)可以看出,整体上黄铁矿、石英和石英脉的微量元素变化趋势跟绿泥石千枚岩基本一致,只是含量大小不同。其中,黄铁矿与绿泥石千枚岩的微量元素含量大小较一致,除了黄铁矿中Co、As和Bi等元素明显比全岩高外,其它大多数微量元素的含量都在同一个数量级上,说明黄铁矿是大多数微量元素的寄主矿物,特别是Co、As和Bi等元素;石英脉与石英的微量元素含量大小较一致,除了石英中的Co元素含量偏低外,其他大多数元素的含量都在一个数据级上,但与黄铁矿和全岩中的微量元素含量比较,都要低一个数量级,这说明石英不是微量元素的寄主矿物。再结合样品的岩性特征可知,绿泥石千枚岩的硅化越强(石英含量越高),其微量

表 1 从江地虎铜金多金属矿床不同类型矿物和岩石中成矿元素含量

Table 1 Metallogenic elements contents of different minerals and rocks, Dihu Cu-Au polymetallic deposit

编号	DH04902	DH0121	DH04302	DH0138	DH030	DH052	DH041	DH0120	DH0104	DH0118
特征	黄铁矿	黄铁矿	黄铁矿	地层石英	地层石英	热液石英	热液石英	石英脉	石英脉	石英脉
位置	348m	460m	470m	355m	390m	420m	470m	450m	地虎南	440m
Co	225	495	1323	0.016	0.019	0.019	0.052	0.188	0.303	0.053
Ni	71.0	18.7	75.5	1.93	0.653	0.529	0.654	0.496	1.17	0.078
Cu	13.02	243	124	27.2	3.06	7.14	17.3	15.0	11.4	135
Zn	26.3	678	2189	1.57	2.85	2.09	2.39	33.4	6.12	5.91
Ga	0.511	1.36	0.664	0.011	0.015	0.014	0.014	0.088	0.147	0.21
Ge	0.774	1.09	1.44	1.49	1.89	0.940	1.02	0.913	1.75	2.02
As	120	140	892	6.61	6.05	5.98	6.04	7.96	9.51	10.7
Mo	0.534	6.81	0.881	0.045	0.031	0.085	0.041	0.083	0.148	0.021
Ag	1.72	7.13	12.0	0.131	0.010	0.012	0.106	0.043	0.589	0.103
Cd	0.041	4.93	20.8	0.005	0.014	0.019	0.017	0.332	0.048	0.021
In	0.001	0.103	0.648	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	0.003
Sn	0.270	0.233	0.193	0.012	0.014	0.014	0.016	0.031	0.132	0.015
Sb	7.17	12.1	6.50	4.05	1.670	0.293	1.12	0.582	2.56	1.40
Tl	1.07	0.177	0.450	0.007	0.007	0.004	0.005	0.008	0.004	0.004
Pb	646	646	706	0.975	2.20	1.44	8.70	7.88	10.9	8.27
Bi	0.653	274	53.4	0.004	0.013	0.046	4.43	0.515	0.458	0.006
Co/Ni	3.17	26.5	17.5							

编号	DH0116	DH0102	DH010	DH012	DH023	DH029	DH0129	DH0130	DH009	DH0125
特征	石英脉	石英脉	硅化千枚岩	硅化绿泥石千枚岩	铁锰质千枚岩	绿泥石千枚岩	绿泥石千枚岩	硅化绿泥石千枚岩	绿泥石千枚岩	绿泥石千枚岩
位置	460m	地虎南	355m	381m	420m	420m	475m	480m	490m	地虎南
Co	0.325	2.23	2.01	27.7	31.8	17.2	8.11	17.5	8.25	3.04
Ni	1.12	0.526	7.51	52.8	60.8	38.8	23.3	33.1	23.4	4.21
Cu	9.21	13.5	18.4	121	529	13.0	53.2	31.8	122	2026
Zn	2.71	34.0	56.0	4403	2722	265	1763	1287	137	1812
Ga	0.103	4.41	10.1	6.58	21.3	21.4	19.3	19.3	12.3	27.1
Ge	2.11	1.93	2.77	3.35	4.41	4.05	2.66	2.55	2.00	2.46
As	10.4	13.0	62.3	76.2	96.7	60.4	65.4	156	116	52.3
Mo	0.151	0.039	0.367	0.875	0.383	0.272	0.588	0.462	0.248	10.3
Ag	0.097	0.152	0.538	6.50	1.60	0.418	0.909	0.796	1.75	2.88
Cd	0.016	0.133	0.230	34.0	7.57	0.486	1.38	2.49	0.121	26.2
In	0.001	0.020	0.069	0.042	0.099	0.101	0.073	0.091	0.056	0.076
Sn	0.131	1.18	2.26	1.76	3.68	3.43	3.00	3.04	1.74	3.28
Sb	2.78	48.0	2.25	20.1	92.3	1.97	5.78	19.7	18.9	3.13
Tl	0.013	0.539	2.16	2.71	3.10	3.81	3.01	3.14	1.92	4.68
Pb	66.7	35.7	70.2	4330	633	29.9	93.0	99.6	513	1450
Bi	0.210	0.038	0.527	0.671	2.36	0.078	0.151	0.643	0.358	1.42

分析者: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;注:元素含量单位为  $\mu\text{g/g}$

元素含量越低,即硅化的强弱与微量元素含量成反比。同时,黄铁矿富集 Co、Cu、Zn、As、Mo、Ag、Cd、In、Sb、Pb 和 Bi 等元素(富集系数均大于 1),相对亏损 Ni、Ga、Ge、Sn 和 Tl(富集系数小于 1);石英中仅有 As、Sb 和 Bi 的富集(富集系数大于 1),其它元素均亏损严重;石英脉中 Ge、As、Ag、Sb、Pb 和 Bi 为富集元素,其它元素相对亏损;赋矿围岩千枚岩中除了 Co、Ni、Ga 和 In 等元素相对亏损外,其它元素均为富集,且大多数元素富集程度较高。微量元素富集特征和规律表明,赋矿围岩千枚岩具有提供大量成矿

物质的潜力。

#### 4.2 稀土元素地球化学

黄铁矿、石英、围岩中石英脉和赋矿围岩千枚岩的稀土元素含量分析结果列入表 2。由表 2 可见如下特征:

(1)黄铁矿总稀土含量较低,3 件黄铁矿样品的  $\Sigma\text{REE}$  含量为  $0.723 \times 10^{-6} \sim 4.33 \times 10^{-6}$ ,均值为  $1.97 \times 10^{-6}$ ;  $\Sigma\text{LREE} / \Sigma\text{HREE}$  为  $0.99 \sim 5.27$ ,均值为 3.22,表现为轻稀土相对富集特征;其  $(\text{La} / \text{Yb})_N$  为  $0.78 \sim 3.50$ ,均值为 2.36,  $(\text{La} / \text{Sm})_N$  为  $1.60 \sim$

表 2 地虎铜金多金属矿床稀土元素含量及特征值  
Table 2 REE compositions and features of the Dihu Cu-Au polymetallic deposit

岩(矿)	样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	$\Sigma$ REE*	LREE/HREE	$\delta$ Eu	$\delta$ Ce	$\frac{La_N}{Yb_N}$	$\frac{La_N}{Sm_N}$	$\frac{Gd_N}{Yb_N}$	$\frac{Y}{Ho}$			
黄铁矿	DH04902	0.143	0.349	0.026	0.110	0.028	0.011	0.052	0.008	0.054	0.009	0.029	0.005	0.035	0.004	0.293	0.863	0.667	0.197	3.39	0.87	1.29	2.77	3.21	1.22	33.6	
	DH0121	0.085	0.148	0.014	0.067	0.033	0.013	0.057	0.021	0.110	0.021	0.055	0.013	0.073	0.012	0.647	0.723	0.360	0.363	0.99	0.93	0.94	0.78	1.60	0.63	30.8	
	DH04302	0.773	1.53	0.160	0.601	0.139	0.038	0.097	0.030	0.190	0.044	0.142	0.024	0.149	0.016	1.02	4.33	3.64	0.691	5.27	0.95	1.26	3.50	3.50	3.50	0.53	23.4
	平均值																1.97	1.56	0.417	3.22	0.92	1.16	2.36	2.77	0.79	29.3	
石英	DH0138	0.069	0.139	0.016	0.056	0.003	0.002	0.007	0.003	0.017	0.003	0.011	0.001	0.011	0.001	0.011	0.331	0.278	0.052	5.31	1.31	0.91	4.29	12.7	0.52	3.19	
	DH030	1.08	2.430	0.297	1.20	0.332	0.136	0.454	0.081	0.401	0.078	0.176	0.022	0.124	0.018	0.253	6.83	5.48	1.35	4.05	1.07	1.02	5.87	2.05	2.96	3.24	
	DH052	0.234	0.512	0.038	0.126	0.042	0.008	0.061	0.008	0.076	0.012	0.038	0.008	0.045	0.004	0.048	1.21	0.963	0.251	3.83	0.62	1.19	3.55	3.47	1.11	4.10	
	DH041	0.131	0.234	0.027	0.090	0.013	0.003	0.024	0.003	0.027	0.005	0.013	0.003	0.016	0.003	0.012	0.593	0.499	0.094	5.30	0.59	0.90	5.56	6.34	1.24	2.55	
平均值																2.24	1.80	0.438	4.62	0.90	1.00	4.82	6.15	1.46	3.27		
石英脉	DH0118	0.397	0.726	0.049	0.224	0.088	0.034	0.133	0.010	0.042	0.010	0.043	0.007	0.051	0.007	0.033	1.82	1.52	0.303	5.01	0.97	1.07	5.28	2.85	2.12	3.29	
	DH0120	4.35	8.86	1.02	4.08	0.966	0.271	1.16	0.258	1.65	0.352	1.14	0.171	1.17	0.135	0.997	25.6	19.5	6.03	3.24	0.78	0.98	2.51	2.83	0.80	2.83	
	DH0116	3.21	5.60	0.664	2.10	0.383	0.073	0.210	0.042	0.165	0.023	0.059	0.006	0.030	0.005	0.425	12.6	12.0	0.540	22.3	0.71	0.88	71.7	3.07	0.97	18.2	
	DH0104	0.848	1.82	0.177	0.667	0.174	0.041	0.122	0.031	0.129	0.023	0.079	0.010	0.102	0.011	0.072	5.23	4.73	0.508	9.31	0.82	1.67	5.61	5.27	5.61	26.3	
平均值																9.84	8.21	1.63	8.79	0.85	1.15	17.6	3.60	2.16	10.8		
绿泥石 千枚岩	DH010	23.1	49.7	5.44	19.1	2.79	0.581	2.49	0.491	2.46	0.469	1.50	0.209	1.44	0.228	14.8	110	101	9.29	10.9	0.89	1.03	10.8	5.21	1.40	31.6	
	DH012	12.0	24.3	2.68	10.2	2.07	0.556	1.80	0.304	1.48	0.273	0.845	0.113	0.767	0.116	7.43	57.5	51.8	5.70	9.10	0.86	0.99	10.5	3.65	1.89	27.2	
	DH023	45.0	91.7	9.75	36.7	8.48	2.01	8.00	1.38	7.20	1.45	4.26	0.593	3.73	0.554	43.4	221	194	27.2	7.13	0.74	1.01	8.13	3.34	1.73	29.9	
	DH029	37.0	76.9	8.50	31.4	6.43	1.20	5.56	0.960	5.04	0.982	3.09	0.435	2.85	0.446	26.4	181	161	19.4	8.34	0.60	1.01	8.75	3.62	1.57	26.9	
平均值																150	17.1	8.77	0.94	1.08	8.55	3.48	1.29	26.2			
千枚岩	DH0129	34.0	69.6	7.98	30.2	6.15	1.66	4.27	0.873	4.67	0.893	2.86	0.400	2.68	0.408	23.4	167	148	17.1	8.65	0.76	1.11	8.87	3.88	1.51	26.9	
	DH0130	34.2	69.8	7.98	29.4	5.55	1.31	4.86	0.882	4.46	0.881	2.69	0.410	2.60	0.364	23.7	165	148	17.1	8.65	0.76	1.11	8.87	3.88	1.51	26.9	
	DH009	20.7	35.2	2.92	9.07	1.50	0.241	1.19	0.219	1.11	0.246	0.906	0.139	0.993	0.189	6.80	74.6	69.6	4.99	14.0	0.53	0.96	14.1	8.68	0.96	27.6	
	DH0125	18.8	39.4	4.47	16.0	2.99	0.525	2.29	0.489	2.82	0.622	2.13	0.327	2.27	0.338	17.8	93.5	82.2	11.3	7.28	0.59	1.00	5.58	3.96	0.82	28.6	
平均值																134	120	14.0	9.26	0.74	1.03	9.41	4.48	1.40	28.1		

分析者: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;注: \* $\Sigma$ REE 和 HREE 值不含 Y 元素;稀土元素含量为  $\mu\text{g/g}$

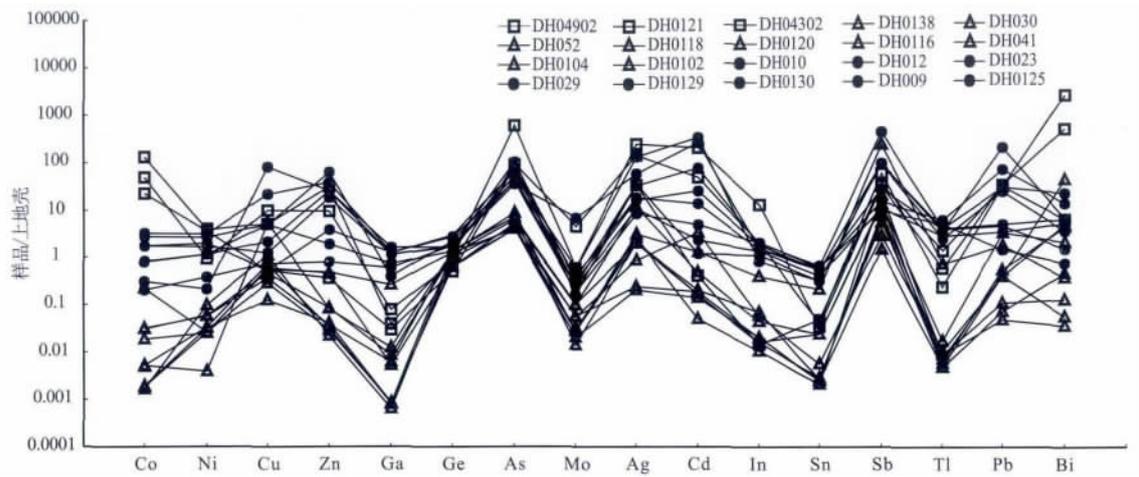


图4 地虎铜金多金属矿床岩石矿物微量元素比值蛛网图

Fig. 4 Spider diagram of trace elements of chlorite phyllite in the Dihu copper-polymetallic deposit

3.50, 均值为 2.77,  $(Gd/Yb)_N$  为 0.53~1.22, 均值为 0.79, 表明轻、重稀土间分异较为明显, 轻稀土内部分异也较明显, 而重稀土内部分异不显著;  $\delta Eu$  变化范围为 0.87~0.95, 均值为 0.92, 具有弱的 Eu 负异常特征;  $\delta Ce$  为 0.94~1.29, 均值为 1.16, 具有弱的 Ce 正异常特征。

(2) 石英总稀土含量相对较低, 4 件石英样品的 REE 为  $0.331 \times 10^{-6} \sim 6.83 \times 10^{-6}$ , 均值为  $2.24 \times 10^{-6}$ ; LREE/HREE 为 3.83~5.31, 均值为 4.62, 与黄铁矿相似, 也表现出轻稀土富集特征; 其  $(La/Yb)_N$  为 3.55~5.56, 均值为 4.82,  $(La/Sm)_N$  为 2.05~12.7, 均值为 6.15,  $(Gd/Yb)_N$  为 0.52~2.96, 均值为 1.46, 表明轻、重稀土间分异较为明显, 而轻稀土和重稀土内部分异也较显著;  $\delta Eu$  为 0.59~1.31, 均值为 0.90, 其中 2 件样品均有正 Eu 异常特征与该样品为地层石英吻合, 另 2 件样品具有负 Eu 异常特征;  $\delta Ce$  为 0.90~1.19, 均值为 1.0, 基本没有 Ce 异常特征。

(3) 5 件石英脉 REE 为  $1.82 \times 10^{-6} \sim 25.6 \times 10^{-6}$ , 均值为  $9.84 \times 10^{-6}$ , 变化范围较大; LREE/HREE 为 3.24~22.3, 均值为 8.79, 轻稀土富集明显; 其  $(La/Yb)_N$  为 2.51~71.7, 均值为 17.6,  $(La/Sm)_N$  介于 2.83~5.27, 均值为 3.60,  $(Gd/Yb)_N$  为 0.80~5.61, 均值为 2.16, 表明轻、重稀土间分异显著, 且变化范围大, 而轻稀土和重稀土内部分异相对较小;  $\delta Eu$  为 0.71~0.97, 均值为 0.85, 具有弱负 Eu 异常特征;  $\delta Ce$  的变化范围为 0.88~1.67, 均值为 1.15, Ce 则表现为弱正异常为主, 部分样品可能受到热液影响。

(4) 8 件赋矿围岩千枚岩 REE 为  $57.5 \times 10^{-6} \sim$

$221 \times 10^{-6}$ , 均值为  $134 \times 10^{-6}$ , 含量较高, 变化范围较大。LREE/HREE 为 7.13~14.0, 平均值为 9.26, 变化范围不大, 轻稀土富集特征明显;  $(La/Yb)_N$  为 5.58~14.1, 平均值为 9.41,  $(La/Sm)_N$  为 3.34~8.68, 均值为 4.48,  $(Gd/Yb)_N$  为 0.82~1.89, 均值为 1.40, 表明轻、重稀土间分异较为显著, 且轻稀土内部分异较强, 而重稀土内部分异较弱;  $\delta Eu$  为 0.53~0.94, 均值为 0.74, 具有 Eu 负异常特征;  $\delta Ce$  为 0.99~1.11, 均值为 1.03, 具有极弱正异常特征。

## 5 讨论

### 5.1 微量元素相关性分析

相关分析表明(表 3), Mo 和 Ga 与 Cu 的相关系数  $r$  分别为 0.85 和 0.57; Cd 和 Zn 与 Pb 的相关系数分别为 0.87、0.81; Cd、Pb 和 Ag 与 Zn 的相关系数分别为 0.85、0.81 和 0.60; As、Co、In、Cd 和 Zn 与 Ag 的相关系数分别为 0.83、0.82、0.81、0.70 和 0.60。Mo、Cd、In、Sb、Tl、Bi 与 Cu、Au 呈较强的正相关性<sup>[38]</sup>, 表明它们是重要的成矿指示元素。

### 5.2 微量元素聚类分析

从聚类分析图(图 5)中可以看出, 与 Cu 相关性最为密切的元素是 Mo, 两元素的相关系数  $r$  达到 0.848。在  $r$  大于 0.8, 距离小于 5 时, 有以下 4 个元素组合: ① As、In、Co、Ag; ② Ga、Sn、Tl; ③ Cu、Mo; ④ Au、Cu、Cd、Pb、Zn<sup>[38]</sup>。整体上看, 微量元素聚类分析的元素组合具有显著的热液硫化物矿石元素组合特征, 说明矿床经历了一个多金属矿化过程。根据元素分带理论和 Cu 与 Mo 强相关关系, 推测地虎铜多金属矿区深边部有 Mo 成矿潜力。

表 3 微量元素含量的相关系数表

Table 3 Correlation coefficients of trace elements contents

微量元素	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Mo	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Tl	Pb	Bi
Co	1.00															
Ni	0.23	1.00														
Cu	-0.03	-0.07	1.00													
Zn	0.27	0.15	0.34	1.00												
Ga	-0.19	-0.02	0.57(**)	0.43	1.00											
Ge	-0.19	-0.09	0.21	0.54(*)	0.74(**)	1.00										
As	0.98(**)	0.29	0.00	0.36	-0.04	-0.08	1.00									
Mo	0.05	-0.06	0.85(**)	0.24	0.38	-0.02	0.05	1.00								
Ag	0.82(**)	0.25	0.17	0.60(**)	-0.05	-0.04	0.83(**)	0.36	1.00							
Cd	0.37	0.10	0.56(*)	0.85(**)	0.28	0.29	0.41	0.50(*)	0.70(**)	1.00						
In	0.96(**)	0.17	0.07	0.39	0.07	0.04	0.98(**)	0.10	0.81(**)	0.44	1.00					
Sn	-0.20	0.02	0.43	0.49(*)	0.97(**)	0.83(**)	-0.04	0.24	-0.04	0.27	0.07	1.00				
Sb	-0.06	0.12	0.11	0.42	0.36	0.52(*)	0.02	-0.08	0.04	0.12	0.05	0.45(*)	1.00			
Tl	-0.16	0.13	0.55(*)	0.55(*)	0.96(**)	0.75(**)	0.00	0.38	0.06	0.44	0.09	0.96(**)	0.28	1.00		
Pb	0.07	0.21	0.29	0.81(**)	0.15	0.30	0.13	0.29	0.53(*)	0.87(**)	0.11	0.21	0.15	0.37	1.00	
Bi	0.28	-0.01	0.03	0.04	-0.18	-0.26	0.24	0.51(*)	0.54(*)	0.07	0.24	-0.20	-0.01	-0.20	0.05	1.00

\*\* Correlation is significant at the 0.01 level (1-tailed); \* Correlation is significant at the 0.05 level (1-tailed)

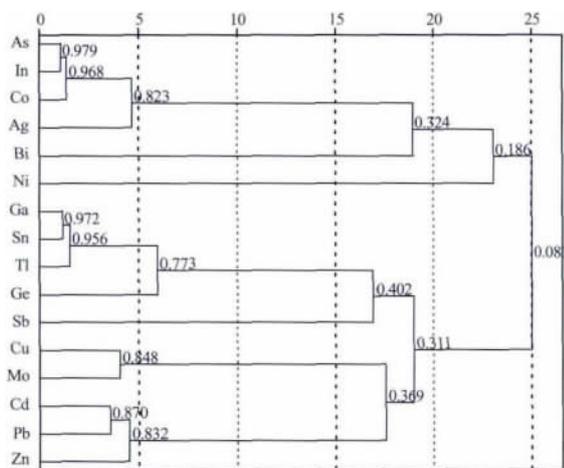


图 5 微量元素 R 型聚类分析图

Fig. 5 R-style cluster analysis of trace elements (rescaled distance cluster combine)

### 5.3 微量元素对矿床成因的指示信息

热液矿物中所含的微量元素,在一定程度上可以反映矿物形成的环境,是矿床成因的指示剂<sup>[37]</sup>。Co 和 Ni 是黄铁矿中最为常见的元素,自然界几乎可出现任何 Fe、Co、Ni 比例的矿物<sup>[39]</sup>。通常,高温条件下,Co、Ni 以类质同像替代 Fe 的形式进入黄铁矿晶格,因而早期沉淀的黄铁矿中其含量较高<sup>[40]</sup>,而 Co 在周期表中的位置离 Fe 更近,所以 Co 较 Ni 更易进入黄铁矿晶格中。因此,黄铁矿中的 Co/Ni 比值对成矿环境具有较好的指示意义。一般来说,Co/Ni 比值越大,其形成温度越高<sup>[41]</sup>。Bralia A 等<sup>[42]</sup>在研究不同成因类型黄铁矿 Co、Ni 含量后认

为,沉积成因黄铁矿,其 Co、Ni 含量较低,Co/Ni < 1,均值为 0.63;热液成因黄铁矿 Co、Ni 含量及 Co/Ni 比值相对较高,为  $1.17 < \text{Co/Ni} < 5$ ;火山成因黄铁矿以高 Co 含量(均值为  $480 \times 10^{-6}$ ),低 Ni 含量(小于  $100 \times 10^{-6}$ )及高 Co/Ni 比值(5~50,平均 8.7)为特征。地虎铜金多金属矿床黄铁矿中 Co 含量较高(表 1),为  $225 \times 10^{-6} \sim 1323 \times 10^{-6}$ ,均值为  $681 \times 10^{-6}$ ;而 Ni 含量较低,  $18.7 \times 10^{-6} \sim 75.5 \times 10^{-6}$ ,均值为  $55.1 \times 10^{-6}$ ;其 Co/Ni 比值为 3.17~26.5,均值为 15.7。有 2 件样品具有火山成因特征,1 件样品具有热液成因。由于本区尚未发现火山作用,而隐伏斑岩具有富 Co 特征<sup>[30]</sup>,因而可能对本区矿床造成高 Co 影响。

Y 和 Ho 元素具有在价态、离子半径和地球化学性质等方面十分相似的特点,因而成岩和变质作用等对 Y/Ho 比值不会产生较大影响。地虎铜金多金属矿床赋矿围岩千枚岩和黄铁矿的 Y/Ho 均值分别为 29.3 和 28.1(表 2),且变化范围相似,表明赋矿围岩千枚岩可能是黄铁矿的主要矿源层。

### 5.4 成矿流体中稀土元素来源及对成矿环境的指示意义

稀土元素是示踪成矿流体来源的有效方法之一<sup>[43,44]</sup>,并为成矿环境重要的指示信息<sup>[45]</sup>。在稀土元素球粒陨石标准化模式图(图 6)上,黄铁矿及共生石英与赋矿围岩千枚岩及其中石英脉具有相似的稀土配分模式,即均为轻稀土富集型(图 6)。特别是黄铁矿与赋矿围岩千枚岩在 Eu、Ce 异常等方

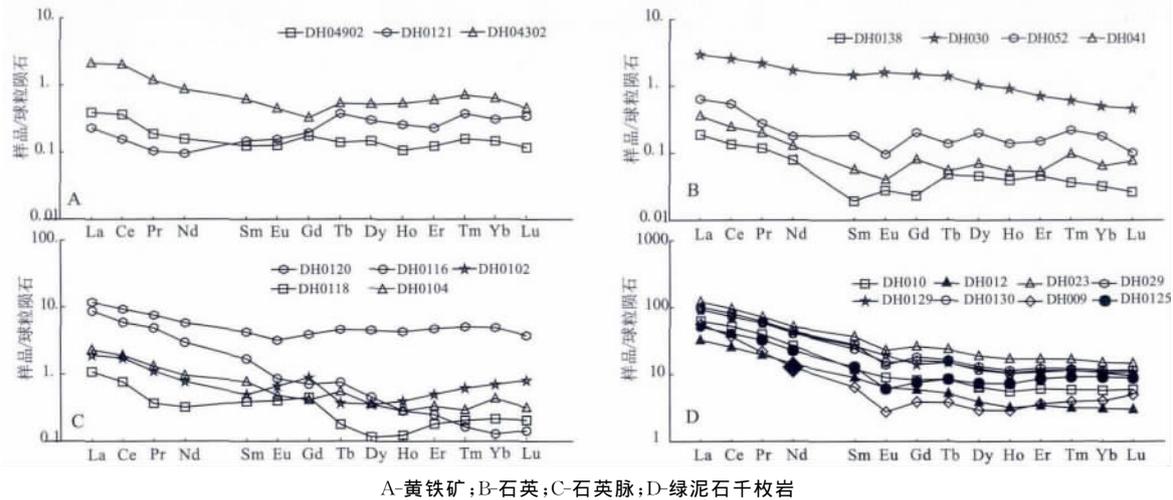


图 6 地虎铜金多金属矿床岩石和矿物稀土元素标准化模式图(REE 标准化值采用文献[46]的球粒陨石值)  
 Fig 6 Chondrite-normalized REE patterns of rocks and minerals of the Dihu Cu-Au polymetallic deposit  
 (Standardization value of REE from ref. [46])

面具有高度一致性,表明成矿流体的稀土元素很可能是继承围岩千枚岩的,这与 Co、Ni、Y、Ho 含量及 Co/Ni 和 Y/Ho 比值等参数得到的认识是一致的。

一般来讲,稀土元素不以类质同像形式进入硫化物晶格。因此,硫化物稀土元素特征受矿物沉淀时成矿热液中 REE 组成特征和沉淀时的温度、压力、pH 值和 Eh 值等物理化学条件的影响<sup>[47]</sup>。稀土元素在地质作用过程中,通常整体进行运移,具有相似的地球化学特征和行为,而根据配位化学理论,REE<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup>、Eu<sup>2+</sup> 具有不同的性质,所以在一些地球化学过程中出现 Ce<sup>4+</sup>、Eu<sup>2+</sup> 与 REE<sup>3+</sup> 分离,导致或正或负的 Eu、Ce 异常。本次分析的 7 件矿物样品 δCe 值为 0.90~1.29,平均值大于 1,可见全部矿物样品具有弱负至正 Ce 异常为主。7 件矿物样品 δEu 值在 0.59~1.31 之间,平均值小于 1,除了 2 件地层石英(DH0138, DH030)样品大于 1 外,其他样品的 δEu 值均小于 1,说明成矿流体中 Eu 以弱正至负异常为主。因此,矿物 Eu 和 Ce 异常特征,表明矿物沉淀是在还原环境下进行的。

## 6 结 论

(1)成矿元素分析显示,赋矿地层具有提供大量成矿物质的潜力;REE、Co/Ni 和 Y/Ho 均反映部分成矿物质和流体起源于赋矿地层。

(2)相关分析显示,Mo、Ga、Cd、As、Co、In 与 Cu、Au、Pb、Zn、Ag 密切相关,是重要的成矿指示元素。R 型聚类分析表明,Cu 与 Mo 组合,推测本区具有 Mo 成矿潜力。

致谢:感谢从江铜矿有限责任公司陆文标和梁福明两位工程师在样品的采集过程中给予的支持与帮助。

## 参考文献 (References):

- [1] 陈璠,杜定全,吴学益,张家勇. 贵州从江地虎金多金属矿床构造特征及模拟实验[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2009, 26(4): 53-55.
- [2] 杨德智,周家喜,王劲松,丁伟,刘永坤,陈远兴. 黔东南州那哥铜多金属矿床地质地球化学[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2010, 29(2): 202-209.
- [3] 张宏,杜定全,毛铁,叶春,曹卫刚. 从江地虎铜多金属矿床矿物特征初步研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2012, 29(1): 54-57.
- [4] 刘灵,王康年,李吉春,曾昭光,张华. 贵州从江地区滑脱构造初步研究[J]. 贵州地质, 2003, 20(3): 139-144.
- [5] 王亮. 贵州东南部深部构造与区域矿产的关系[J]. 贵州地质, 2003, 20(2): 75-79.
- [6] 卢焕章,王中刚,吴学益,陈文益,朱笑青,郭迪江,胡瑞忠, Moussa K. 贵州东部的地质构造与金矿床的关系[J]. 地质学报, 2005, 79(1): 98-105.
- [7] 杜定全,刘志臣,孙士军,顾尚义,陈璠,杜威. 黔东南地区金矿控矿构造的空间关系分析[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 29(4): 380-387.
- [8] 孙载波,周家喜,杨德智,王劲松. 黔东南从江地区岩浆岩构造与多金属成矿关系[J]. 矿物学报, 2009 (suppl.): 472.
- [9] 陈璠,杜定全,孙士军,张家勇. 贵州从江地虎一九星金矿流体包裹体研究[J]. 贵州地质, 2009, 26(2): 125-128.
- [10] 朱笑青,王甘露,卢焕章,吴学益,陈文益. 黔东南金矿形成时代的确定兼论湘黔加里东金矿带[J]. 中国地质, 2006, 33(5): 1092-1099.
- [11] 王加昇,温汉捷,李超,丁伟,张锦让. 黔东南石英英脉型金矿毒砂 Re-Os 同位素定年及其地质意义[J]. 地质学报, 2011, 85(6): 955-964.

- [12] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 2009, 29(4): 471-480.
- [13] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 金中国, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S-Pb 同位素和 REE 制约[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 513-524.
- [14] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 曾乔松. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 93-101.
- [15] 王睿. 从江翁浪地区蚀变岩型金矿微量元素地球化学特征[J]. 地球学报, 2009, 30(1): 95-102.
- [16] 王睿, 李霞, 董成, 金晓玲, 刘柯. 从江翁浪地区蚀变岩型金矿床常量元素及稀土元素迁移规律研究[J]. 矿床地质, 2010, 29(3): 489-500.
- [17] 陈芳, 周家喜, 王劲松, 杨德智. 黔东南那哥铜多金属矿床微量元素地球化学[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 412-418.
- [18] 杨德智, 周家喜, 王劲松, 陈昌平, 丁伟, 刘永坤, 杨捷. 黔东南那哥铜、铅多金属矿床构造地球化学特征及矿质来源初探[J]. 矿产与地质, 2011, 25(2): 131-137.
- [19] Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Li X B, Ding W, Bao G P. Trace elements and rare earth elements geochemistry of sulfide minerals of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou province, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(1): 189-199.
- [20] 贵州省地质调查院. 中华人民共和国(1:5 万窄便幅, 高武幅)区域地质调查报告[R]. 贵州省地质调查院, 2003.
- [21] 杨德智, 周家喜, 王劲松, 陈昌平, 刘永坤. 贵州从江窄便多金属矿区成矿规律初探[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2009, 28(suppl.): 237.
- [22] 曾雯, 周汉文, 钟增球, 曾昭光, 李惠明. 黔东南新元古代岩浆岩单颗粒锆石 U-Pb 年龄及其构造意义[J]. 地球化学, 2005, 34(6): 548-556.
- [23] 王劲松, 周家喜, 杨德智, 范良伍, 丁伟, 龙宣霖. 黔东南窄便新元古代镁铁-超镁铁质岩地球化学[J]. 矿物学报, 2010, 30(2): 215-222.
- [24] 王劲松, 周家喜, 杨德智, 刘金海. 黔东南窄便辉绿岩锆石 U-Pb 年代学和地球化学研究[J]. 地质学报, 2012, 86(3): 460-469.
- [25] 曾昭光, 刘灵, 舒永宽, 张华, 王景腾. 贵州窄便-高武地区中新元古代火山岩的发现及其意义[J]. 贵州地质, 2003, 20(3): 135-138.
- [26] 高林志, 戴传固, 刘燕学, 王敏, 王雪华, 陈建书, 丁孝忠. 黔东地区下江群凝灰岩锆石 SHRIMP U-Pb 年龄及其地层意义[J]. 中国地质, 2010, 37(4): 1071-1080.
- [27] 樊俊雷, 罗金海, 曹远志, 韩伟, 张敬艺. 黔东南新元古代花岗质岩石的特征及其地质意义[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2010, 40(4): 672-678.
- [28] 李献华. 广西北部新元古代花岗岩锆石 U-Pb 年代学及其构造意义[J]. 地球化学, 1999, 28(1): 1-9.
- [29] 王敏. 贵州从江地区花岗质斑岩的地球化学特征[J]. 贵州地质, 1999, 16(4): 278-281.
- [30] 周家喜, 陈志明, 王劲松, 刘金海. 黔东南从江隐伏似花岗岩的发现及其找矿意义[J]. 矿物学报, 2011, 31(1): 160.
- [31] 杨德智, 周家喜, 王劲松, 刘金海, 刘永坤. 黔东南从江那哥铜多金属矿床成矿流体来源 S、H 和 O 同位素制约[J]. 地质与勘探, 2010, 46(3): 455-461.
- [32] 杨旭, 周家喜, 杨捷, 杨光龙. 贵州从江那哥铜多金属矿床地-物-化特征及找矿前景[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 353-359.
- [33] 周家喜, 朱祥坤, 黄智龙, 王劲松, 杨德智. 黔东南那哥铜多金属矿床铜同位素地球化学初探[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2011, 30(suppl.): 517.
- [34] 王劲松, 周家喜, 杨德智, 陈昌平, 包广萍, 刘永坤. 贵州大坪电气石岩的发现及其找矿意义[J]. 矿物岩石学杂志, 2010, 29(1): 32-40.
- [35] 贵州省有色地质勘探公司六总队二分队. 贵州省从江县地虎银多金属矿详细普查地质报告[R]. 中国有色金属工业总公司贵州地质勘探公司六总队, 1988.
- [36] Qi L, Hu J, Gregoire D C. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Talanta, 2000, 51(3): 507-513.
- [37] 毛光周, 华仁民, 高剑峰, 赵葵东, 龙光明, 陆慧娟, 姚军明. 江西金山金矿床含金黄铁矿的稀土元素和微量元素特征[J]. 矿床地质, 2006, 25(4): 412-426.
- [38] 张家勇. 从江地虎-翁浪-摆容多金属成矿带构造控矿规律研究[D]. 贵州大学, 2009, 28-31.
- [39] Springer G, Schachner-Korn D, Long JVP. Metastable solid solution relations in the system FeS<sub>2</sub>-CoS<sub>2</sub>-NiS<sub>2</sub> [J]. Economic Geology (English Edition), 1964, 59: 475-491.
- [40] 饶东平, 曹新志, 徐伯骏, 张旺生. 新疆金窝子矿田岩矿石微量元素因子分析[J]. 有色金属(矿山部分), 2010, 62(3): 14-18.
- [41] 盛继福, 李岩, 范书义. 大兴安岭中段铜多金属矿床微量元素研究[J]. 矿床地质, 1999, 18(2): 153-160.
- [42] Bralía A, Sabatini G, Troja F. Revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems: Evidences from southern Tuscany pyritic deposits [J]. Mineralium Deposita, 1979, 14(3): 353-374.
- [43] 赵振华. 微量元素地球化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 238.
- [44] Henderson P. Rare earth element geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1984.
- [45] 赵葵东. 华南两类不同成因锡矿床同位素地球化学及成矿机理研究[D]. 南京: 南京大学, 2005: 39-51.
- [46] Boynton W V. Cosmochemistry of the rare earth elements: Meteorite studies. In: Henderson P. (ed.) Rare earth element geochemistry [M]. Amsterdam: Elsevier, 1984: 63-114.
- [47] 李厚民, 沈远超, 毛景文, 刘铁兵, 朱和平. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家金矿为例[J]. 岩石学报, 2003, 19(2): 267-274.