

# 豫西栾川县骆驼山硫锌多金属矿床闪锌矿 微量元素地球化学特征及其地质意义

裴秋明<sup>1</sup>, 张寿庭<sup>1</sup>, 曹华文<sup>1</sup>, 唐利<sup>1</sup>, 许腾<sup>1</sup>, 李军军<sup>2</sup>, 张旭晃<sup>2</sup>, 郭娜娜<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 栾川县地质矿产局, 河南 洛阳 471500)

**摘要:** 豫西栾川晚侏罗世中酸性岩浆热液活动形成了一套 Mo-W(Fe)-Pb-Zn-Ag 多金属成矿系列。其中骆驼山硫锌多金属矿床位于南泥湖矿田岩体的外接触带。在野外地质调查的基础上, 通过 ICP-MS 对该矿床中闪锌矿/黄铁矿微量元素地球化学特征进行了详细研究。研究表明, 矿床中闪锌矿微量元素的组成以富集 Cd、In、Cu, 亏损 Ga、Tl 为主要特征; Cd、In、Ga 等分散元素主要赋存在闪锌矿中, Co、Ni 主要富集在黄铁矿中。闪锌矿/黄铁矿中的  $\Sigma$ REE 含量均明显低于近矿围岩, 早阶段闪锌矿轻重稀土元素分馏明显, 配分曲线右倾; 晚阶段闪锌矿 LREE 含量降低, 配分曲线趋向平缓, 并与晚阶段黄铁矿呈现互补性异常。闪锌矿的部分微量元素如 Ga、Ge、Cd、In、Tl 等能指示成矿温度、成矿流体特征及矿床成因, 总体上闪锌矿微量元素组成特征与岩浆热液型矿床一致, 与栾川中鱼库矿床成因相近, 矿床形成于中高温环境。通过与邻区矿床对比分析, 显示从成矿系列的过渡带到外围, 成矿温度等特征呈规律性变化。

**关键词:** 闪锌矿; 微量元素; 地球化学; 成矿系列; 骆驼山

**中图分类号:** P595; P618.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-6524(2015)05-0741-14

## Trace element geochemistry of the Luotuoshan sulfur-zinc polymetallic deposit in Luanchuan, western Henan, and its geological implications

PEI Qiu-ming<sup>1</sup>, ZHANG Shou-ting<sup>1</sup>, CAO Hua-wen<sup>1</sup>, TANG Li<sup>1</sup>, XU Teng<sup>1</sup>, LI Jun-jun<sup>2</sup>,  
ZHANG Xu-huang<sup>2</sup> and GUO Na-na<sup>2</sup>

(1. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Luanchuan Bureau of Geology and Ores, Luoyang 471500, China)

**Abstract:** The intermediate-acid magmatic hydrothermal activity in the late Jurassic led to the formation of a Mo-W(Fe)-Pb-Zn-Ag polymetallic metallogenic series in Luanchuan area, western Henan. The Luotuoshan sulfur-zinc polymetallic deposit is located in the contact zone between the rock mass and the strata in the Nannihu orefield. The characteristics of trace elements were studied by using ICP-MS analysis of sphalerite and pyrite based on field geological investigation. Trace element data confirm that the sphalerite from the Luotuoshan deposit is characterized by enrichment of Cd, In and Cu and depletion of Ga and Tl. The dispersed elements such as Cd, In, Ga mainly occur in sphalerite, while Co and Ni mainly occur in pyrite. The values of rare earth elements ( $\Sigma$ REE) in sphalerite and pyrite are obviously lower than those in wall rocks. REE of the early stage sphalerite shows a fairly pronounced fractionation and has right-inclined patterns. The REE fractionation is not pronounced, with lower  $\Sigma$ LREE, and the patterns are relatively flat, which shows a opposite trend in the

收稿日期: 2015-02-27; 修订日期: 2015-08-11

基金项目: 国家十二五科技支撑计划项目(2011BAB04B06); 中国地质调查局地质调查项目(1212011220925)

作者简介: 裴秋明(1989-), 男, 汉族, 博士研究生, 主要从事矿产勘查研究, E-mail: peiqm2010@163.com。

pyrite when it came to the late stage. Some kinds of trace elements like Ga, Ge, Cd, In and Tl can be indicators for metallogenic temperature, ore-forming fluid and genesis. The features of trace elements in sphalerite are closely related to the magmatic hydrothermal activity and suggest that this is a relatively medium-high temperature deposit which is similar to the Zhongyuku deposit in Luanchuan. Ore-forming conditions such as metallogenic temperature exhibit regular variation, as shown by the comparative analysis of the deposits from the proximal part to the periphery of the metallogenic series.

**Key words:** sphalerite; trace element; geochemistry; metallogenic series; Luotuoshan

闪锌矿是铅锌及多金属矿床中分布最广的矿石矿物之一,是 Zn 的最主要来源之一,为 Cd、Ga、Ge、In 等分散元素的主要寄主矿物,同时也是 Ag、As、Mn、Co 等元素的载体矿物(涂光炽等,2004; Cook *et al.*, 2009; Murakami and Ishihara, 2013)。闪锌矿中微量元素蕴含着有关成矿物理化学条件、成矿流体性质、成矿物源等丰富的成矿作用信息,可以用于反演矿床形成条件(夏学惠,1992; 王晓虎等,2011; 袁波等,2014)、指示矿床成因类型(童潜明,1984; Cook *et al.*, 2009)、指导找矿工作(Palero-Fernandez and Martin-Izard, 2005; Murakami and Ishihara, 2013)等。

豫西栾川地区是中国重要的 Mo-W-Pb-Zn-Ag 矿集区,一系列金属矿床围绕中酸性小岩体呈规律性分布。近年来,成矿系统论在矿床学研究中得到了广泛关注和运用(侯增谦等,1998; 翟裕生等,2002; 陈毓川等,2006; 汤中立等,2011; 翟明国,2013),同时随着栾川矿集区矿床基础地质、地球物理、同位素地球化学等多元信息的不断积累,诸多专家学者逐渐认识到该区多金属矿床与中酸性小岩体形成于同一构造-岩浆-热液成矿事件中,并构成了晚侏罗世与斑岩体有关的岩浆热液成矿系列(王长明等,2006; 叶会寿,2006; 毛景文等,2009; 向君峰等,2012)。该成矿系列从岩体中心到外围地层可以划分为3个带:中心成矿带(Mo、W 为主)→过渡带(Fe、Cu、Pb、Zn 为主)→边缘成矿带(Pb、Zn、Ag、Au 为主),对应矿床类型由斑岩型钼钨矿→矽卡岩型钼钨矿、矽卡岩型(铅)锌多金属矿→热液脉型铅锌多金属矿,其中骆驼山硫锌多金属矿床以及中鱼库铅锌矿床分别被认为是过渡带的典型代表(段士刚等,2010; 唐利等,2014)。本文在野外地质调查的基础上,对骆驼山矿床矿石组构特征以及闪锌矿(包括伴生的黄铁矿)微量元素地球化学特征进行研究,并与栾川矿集区(图1)内中鱼库、赤土店及其他地区不同成因类型(铅)锌矿床的闪锌矿微量元素进行对比,

印证了闪锌矿的部分微量元素特征能够有效用于反演成矿条件,区分铅锌矿床成因类型,并为该区成矿系列研究提供新的依据。

## 1 区域及矿床地质特征

豫西栾川地区在大地构造位置上位于华北克拉通南缘与秦岭褶皱系东段的衔接部位(图1)。区域地层主要隶属于华北板块南缘以及北秦岭两大地层分区,前者具有典型的克拉通结构,基底为太古宇太华岩群,盖层岩系主要为长城系熊耳群、蓟县系官道口群、新元古界栾川群和下古生界陶湾群;而北秦岭地层分区涉及到栾川地区主要地层为中元古界宽坪岩群。区域整体构造线方向以北西西向为主,同时发育北东向、近北向张性断裂,整体呈网状断裂系统。代表性的有北侧马超营断裂,经历了多期次的挤压收缩、伸展滑脱、逆冲推覆等变形变质作用,与多金属成矿作用关系密切(刘红樱等,1998);南侧洛南-栾川断裂,发育有韧性剪切带和大型脆性断裂带两类变形,并将本区所在地体与南部的北秦岭造山带分开(宋传中等,2009)。这两条断裂之间为一系列复杂的逆冲断裂系及轴向为北西西向的背向斜构造。区域岩浆活动频繁,从元古宙、古生代至中生代均有表现(张国伟等,1995),其中燕山期中酸性小岩体(如上房沟、南泥湖、黄背岭、鱼库、石宝沟等岩体)与金属成矿最为密切,多在北西向构造与北东向构造交汇处以小岩株、小岩床、岩墙和岩脉状产出(杨永飞等,2009)。

研究区(图2)主要出露的地层为中元古界官道口群白术沟组( $Pt_3b$ )、新元古界栾川群三川组( $Pt_3s$ )和南泥湖组( $Pt_3n$ )。白术沟组岩性主要为黑板状千枚岩、炭质板岩、泥硅质板岩,炭质板岩的 Rb-Sr 等时线年龄为  $902 \pm 48$  Ma(叶会寿,2006),整体应属半封闭的边缘海沉积。三川组为主要的赋矿地层,可以细分为上下两段:下段主要为灰褐色-灰

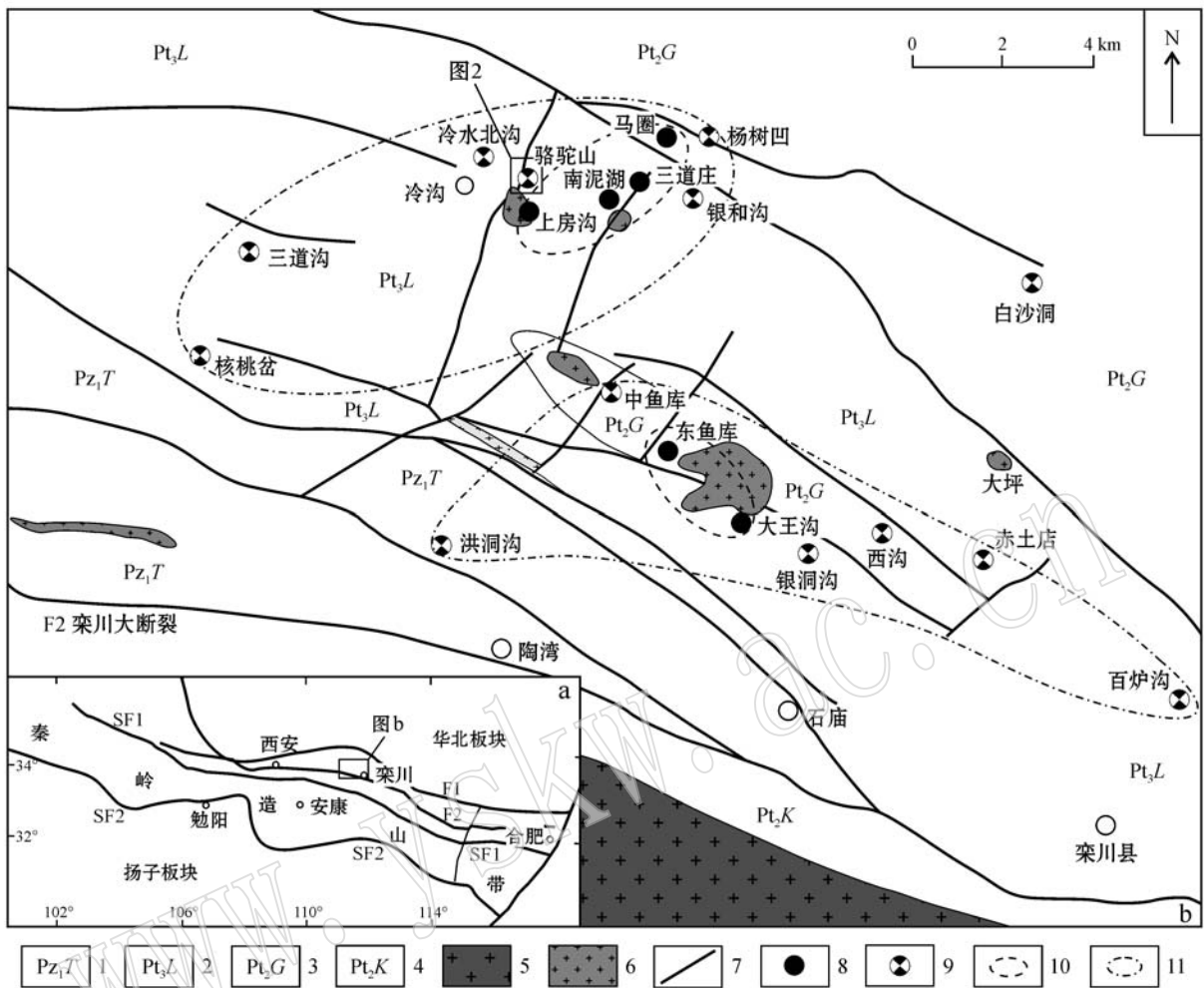


图 1 栾川钼钨铅锌银矿集区地质简图[据叶会寿(2006)修编]

Fig. 1 Simplified geological map of the Mo-W-Pb-Zn-Ag ore deposits in Luanchuan County (modified after Ye Huishou, 2006)

1—震旦系陶湾群; 2—新元古界栾川群; 3—中元古界官道口群; 4—中元古界宽坪群; 5—白垩纪花岗岩; 6—侏罗纪花岗岩; 7—断层; 8—钼钨矿床; 9—铅锌银矿床; 10—中心成矿带; 11—矿田范围; SF1—商丹缝合带; SF2—勉略缝合带; F1—三宝断裂; F2—栾川断裂

1—Sinian Taowan Group; 2—Neoproterozoic Luanchuan Group; 3—Mesoproterozoic Guandaokou Group; 4—Mesoproterozoic Kuanping Group; 5—Cretaceous granite; 6—Jurassic granite; 7—fault; 8—Mo-W ore deposit; 9—Pb-Zn-Ag ore deposit; 10—central mineralization belt; 11—ore-field range; SF1—Shangdan suture zone; SF2—Mianlue suture zone; F1—Sanbao fault; F2—Luanchuan fault

白色变石英细砂岩夹薄层炭质板岩, 岩石结构较致密; 上段为灰白色-青灰色中厚层状大理岩、黑云大理岩以及条带状大理岩, 夹钙质粉砂岩薄层。南泥湖组为三川组之外的另一赋矿层位, 可以细分为 3 段: 下段为白色-灰色石英砂岩、钙质砂岩; 中段以钙质绢云片岩为主, 局部可见炭质石英片岩和薄层状大理岩; 上段主要为黑云母大理岩、绢云母大理岩夹钙质片岩。

研究区整体位于栾川-三川复向斜(上房沟向斜部分)北翼, 东侧为西洼-黑庙岭断裂带, 主要发育北西西、北北东及北东东向 3 组断裂, 其中含矿矽卡岩

的形成和分布主要受北西西向层间断裂带的控制。新元古代辉长岩在研究区南部侵入栾川群中, 出露宽度 300~700 m, 并与大理岩发生了接触交代, 形成矽卡岩型金属硫化物矿化。在研究区西北部, 沿区域性北北东向压扭性断裂有花岗斑岩体呈岩墙状侵入。

目前区内共发现 3 个硫锌多金属矿体, 呈层状、似层状、透镜状产出, 矿床严格受矽卡岩控制, 与地层产状一致, 并在距离研究区东面约 1.4 km 的三道庄大型 W-Mo 矿区也见到该赋矿层位, 显示出明显的层控特征(徐兆文等, 1995; 燕长海等, 2009)。其

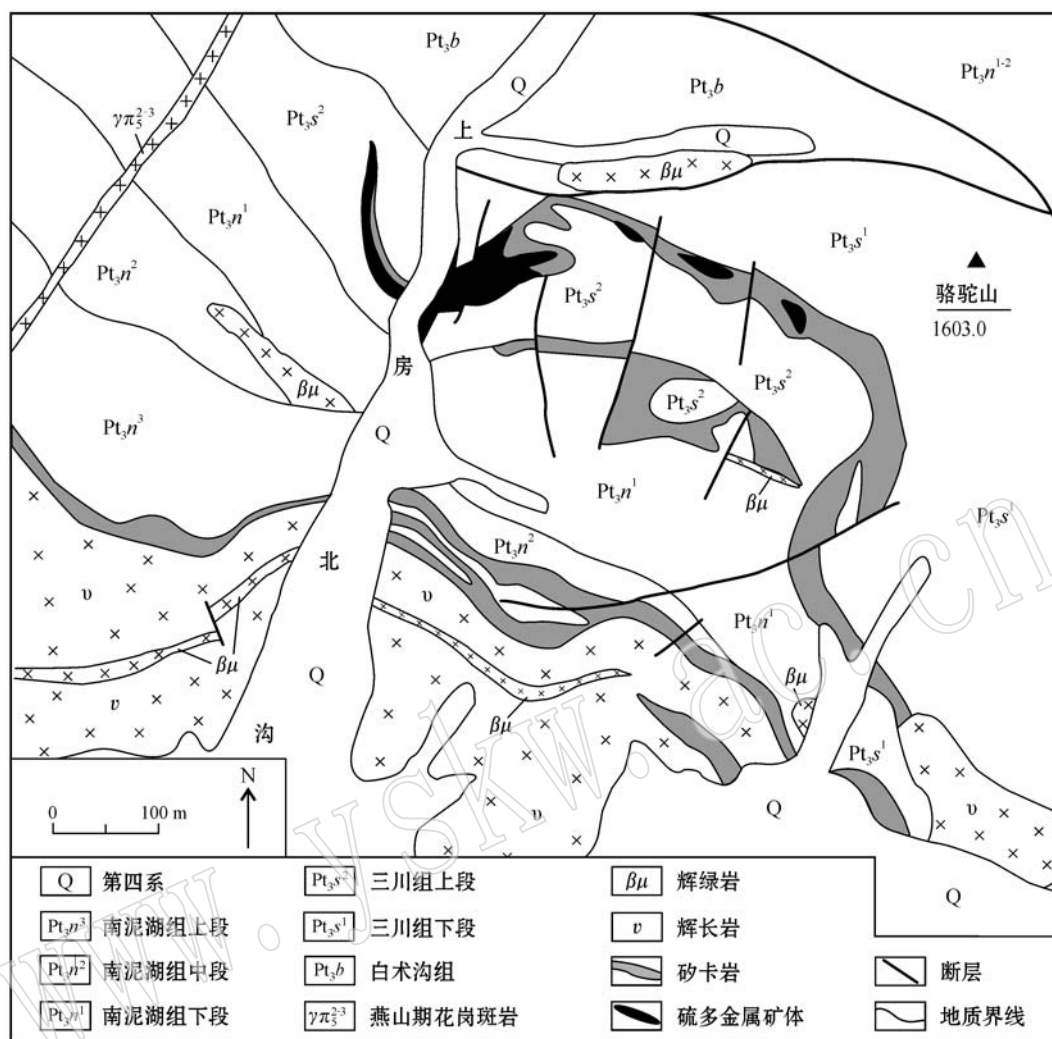


图 2 骆驼山矿床地质简图[据燕长海等(2009)修编]

Fig. 2 Geological map of the Luotuoshan sulfide polymetallic deposit (modified after Yan Changhai *et al.*, 2009)

中 I 号矿体为主要矿体,产于新元古代栾川群三川组大理岩、石英岩中,长约 600 m,沿倾向延伸 300~840 m,厚度 2~54 m,倾向南西,倾角 30°~50°。矿石中的主要有用组分:S 含量 14.2%~17.97%,平均 17.63%;Zn 含量 1.83%~3.84%,平均 3.03%;Cu 含量 0.33%~0.49%,平均 0.39%;WO<sub>3</sub> 含量 0.14%~0.29%,平均 0.21%。主要伴生组分:BeO 含量约 0.018%,CaF<sub>2</sub> 含量约 3.82%,Pb 含量约 0.01%(燕长海等,2009)。该矿床金属矿物以黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿为主,白钨矿、黄铜矿、斑铜矿次之。脉石矿物主要有钙铁榴石、透辉石、石英、钾长石、阳起石、萤石等。矿石结构主要有:他形粒状结构、半自形结构、自形粒状结构,胶状结构,还可见黄铜矿、闪锌矿等交代早期黄铁矿、磁黄铁矿形成的

交代充填结构等。矿石构造主要有块状构造、浸染状构造、脉状构造、团块状构造。

依据矿物共生组合关系及矿物结构构造特征等,可以将该区矿化作用过程分为矽卡岩期、热液期及表生期,矽卡岩期是本区最强烈的矿化作用期,可进一步分为早、晚两个阶段,早矽卡岩阶段又称“干矽卡岩”阶段,主要形成钙铁榴石、透辉石、硅灰石等,晚期矽卡岩阶段又称“湿矽卡岩”阶段,出现含水硅酸盐矿物如阳起石、绿帘石以及晚期的钾长石等;热液期可以划分为硫化物阶段和碳酸盐阶段,硫化物阶段形成了磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿、白钨矿、黄铜矿等硫化物,非金属矿物主要包括石英、萤石、绿帘石等,碳酸盐阶段则出现热液石英及方解石;在表生期,矿石发生了次生氧化淋滤作用,主要形成褐铁



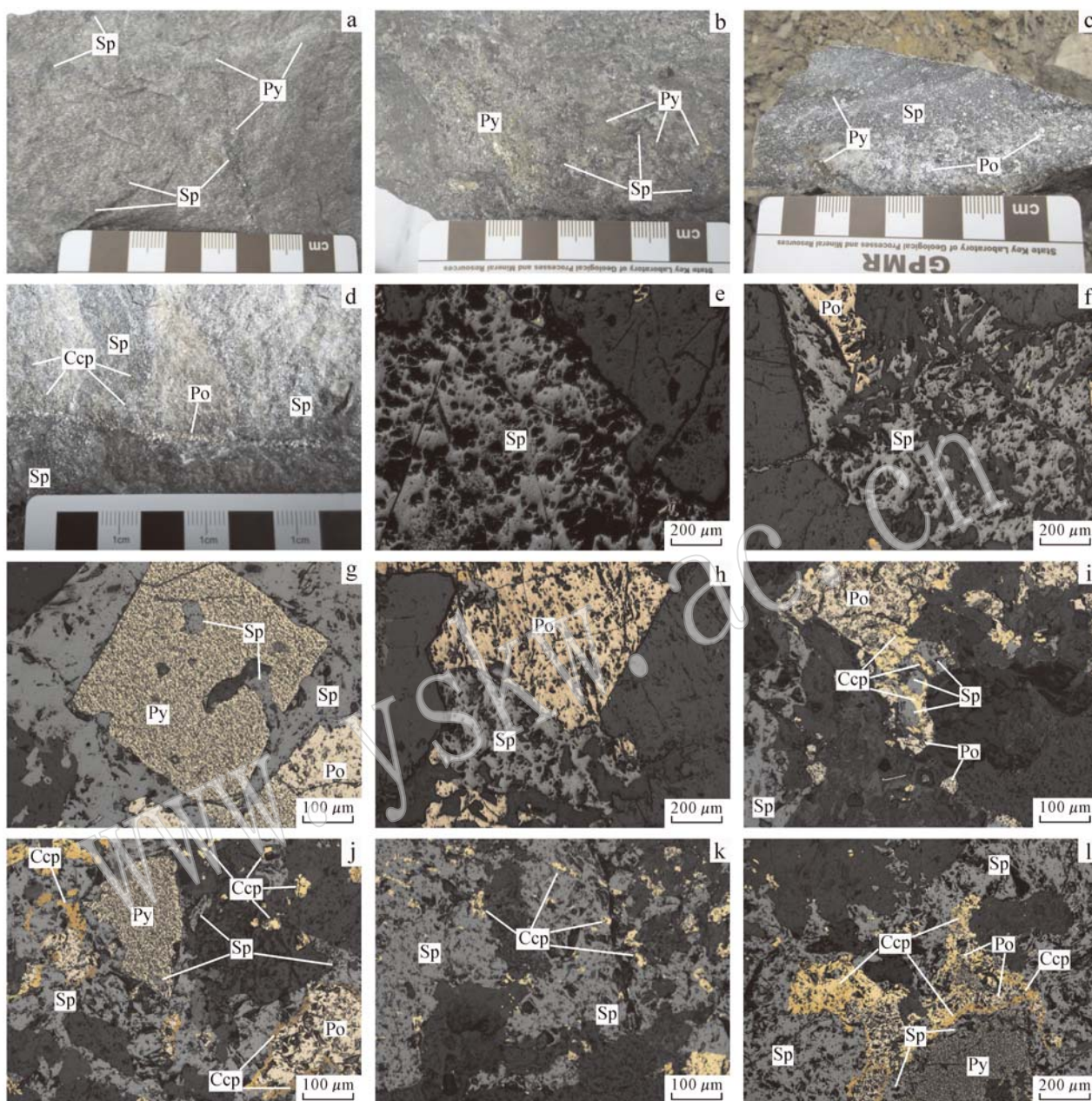


图3 骆驼山矿床矿石样品手标本及显微镜下照片

Fig. 3 Photograph of samples from Luotuoshan sulfur-zinc polymetallic deposit

a—细脉状、斑状闪锌矿；b—浸染状闪锌矿与黄铁矿共生；c—闪锌矿与磁黄铁矿、黄铁矿共生；d—脉状闪锌矿；e—早阶段半自形闪锌矿（反射光）；f—早阶段闪锌矿沿裂隙充填（反射光）；g—闪锌矿交代立方体黄铁矿（反射光）；h—闪锌矿切割磁黄铁矿（反射光）；i—黄铜矿交代闪锌矿与磁黄铁矿（反射光）；j—黄铁矿/磁黄铁矿被闪锌矿交代并被黄铜矿交代（反射光）；k—黄铜矿的“病毒”结构（反射光）；l—黄铜矿交代磁黄铁矿与黄铁矿又被闪锌矿包裹交代（反射光）；Sp—闪锌矿；Py—黄铁矿；Po—磁黄铁矿；Ccp—黄铜矿

a—veinlet and porphyritic sphalerite；b—disseminated sphalerite and pyrite；c—sphalerite coexistent with pyrrhorite and pyrite；d—vein sphalerite；e—hypautomorphic sphalerite（reflected light）；f—sphalerite filling the fractures（reflected light）；g—cubic pyrite replaced by sphalerite（reflected light）；h—sphalerite crosscutting pyrrhorite（reflected light）；i—sphalerite and pyrrhorite replaced by chalcopyrite（reflected light）；j—chalcopyrite replacing pyrite/pyrrhorite which were replaced by sphalerite（reflected light）；k—structure of chalcopyrite “disease” in sphalerite（reflected light）；l—sphalerite replacing pyrite and pyrrhorite which were replaced by chalcopyrite（reflected light）；Sp—sphalerite；Py—pyrite；Po—pyrrhorite；Ccp—chalcopyrite

矿、蓝铜矿、孔雀石、白云石等矿物。

## 2 样品采集与测试

本次研究工作的样品采自骆驼山矿区平硐中,其中样品 LTS-01~LTS-04 采自主矿脉边缘,样品 LTS-05(S/P)~LTS-08(S/P)则靠近主矿脉中心,均为新鲜未经风化的闪锌矿石。

早期闪锌矿主要为半自形-他形粒状结构,呈细脉浸染状、细脉状、斑状构造,与浸染状-星点状黄铁矿产于致密块状矿石中,见图 3a、3b;晚阶段闪锌矿主要呈脉状、条带状与黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿产出,常见晚期脉状金属矿物穿插早期矿物,靠近矿脉中心,粒度变大,矿石中金属矿物含量明显增大,见图 3c、3d。根据矿物显微照片,早期闪锌矿主要沿裂隙充填,形态不规整,晶形呈他形(图 3e、3f),后期金属矿物之间的交生关系较复杂,可见闪锌矿交代早期黄铁矿形成骸晶结构(图 3g)以及穿插切割早期磁黄铁矿(图 3h),常被黄铜矿交代(图 3i、3j),同时可见黄铜矿为乳滴状、叶片状出溶体于闪锌矿中,呈现“病毒”结构(图 3k)。此外,还可见黄铜矿交代早期黄铁矿、磁黄铁矿后又被后期闪锌矿包裹交代等现象(图 3l)。由此初步判断骆驼山矿床矿物生成顺序为:早期黄铁矿→磁黄铁矿→闪锌矿→自形(主要为立方体)粒状黄铁矿→自形粒状磁黄铁矿→黄铜矿→晚期闪锌矿。

对 8 件矿石样品的闪锌矿及黄铁矿进行单矿物挑样(纯度至 99% 以上),并进行微量元素测试,其中 LTS-01~LTS-04 为早阶段闪锌矿, LTS-05S~LTS-08S 为晚阶段闪锌矿, LTS-05H~LTS-08H 为晚阶段黄铁矿。8 件闪锌矿和 4 件黄铁矿共计 12 件单矿物样品的微量元素测试在核工业北京地质研究院分析测试研究中心进行,测试仪器为 PerkinElmer Elan DCR-e 型等离子体质谱分析仪(ICP-MS),采用的测试方法和依据为 GB/T 14506.30-2010,测试温度为 20℃,相对湿度为 30%。测试元素包括 Li、Be、Sc、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Rb、Sr、Y、Nb、Mo、Cd、In、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ta、W、Re、Tl、Pb、Bi、Th、U、Zr 及 Hf 共 44 个元素,其中元素的检测下限:Cu、Zn 为  $1 \times 10^{-7}$ , Li、Be、Sc、V、Cr、Sr、W 及 Pb 为  $n \times 10^{-8}$ , 其余元素为  $n \times 10^{-9}$ ;分析误差一般小于 10%。

## 3 测试结果

### 3.1 微量元素特征

微量元素测试结果见表 1,骆驼山硫锌多金属矿床闪锌矿中主要的微量元素为 Cu、Cd、In、W,黄铁矿中主要的微量元素为 Zn、Cu、Co、Ni、W,其他微量元素富集程度不明显。闪锌矿、黄铁矿中除 Cd、In、Ga、Co、Ni 等元素外,其他微量元素含量差别较小,且早、晚不同阶段闪锌矿的微量元素组成差异不大,分异不明显。总体而言,该矿床闪锌矿/黄铁矿中微量元素组成具有以下特征:

(1) Cd、In 与 Ga 在闪锌矿中富集,而黄铁矿中含量低。闪锌矿中富集 Cd、In,且含量稳定,Cd 含量为  $1.232 \times 10^{-6} \sim 1.381 \times 10^{-6}$ ,平均  $1.304 \times 10^{-6}$ ,略低于研究区西南侧中鱼库矽卡岩型铅锌矿床(属中间成矿带)(曹华文等,2014),低于研究区东南侧赤土店铅锌矿床(属边缘成矿带)(田浩浩等,2015),并低于闪锌矿中 Cd 含量的平均值  $5.652 \times 10^{-6}$  ( $n = 1396$ )(刘铁庚等,2015)。In 含量为  $384 \times 10^{-6} \sim 613 \times 10^{-6}$ ,平均  $514 \times 10^{-6}$ ,与岩浆期后热液型铅锌矿床 In 含量特征相似(童潜明,1984),富集程度与赤土店(均值为  $541 \times 10^{-6}$ )相当,略大于中鱼库(均值为  $318 \times 10^{-6}$ ),远大于南秦岭 MVT、Sedex 矿床,如陕西马元 MVT 型铅锌矿 In 平均含量为  $0.89 \times 10^{-6}$ ,陕西铅铜山 Sedex 矿床 In 平均含量为  $0.51 \times 10^{-6}$ (李厚民等,2009)。该区闪锌矿中 Cd、In 含量高也是栾川地区矽卡岩类矿石中高度富集 Cd、In(顾文帅,2012)的一个重要原因。Ga 的富集程度明显低于 Cd 和 In,含量范围为  $6.99 \times 10^{-6} \sim 14.4 \times 10^{-6}$ ,均值为  $10.2 \times 10^{-6}$ ,略大于中鱼库(均值  $6.27 \times 10^{-6}$ ),而低于赤土店(均值  $20.5 \times 10^{-6}$ ),与四川大梁子铅锌矿床含量相近,低于马元 MVT 型铅锌矿以及铅铜山 Sedex 矿床。而在黄铁矿中,Cd 的含量为  $0.831 \times 10^{-6} \sim 28.5 \times 10^{-6}$ ,均值为  $13.2 \times 10^{-6}$ ;In 的含量为  $0.204 \times 10^{-6} \sim 12.6 \times 10^{-6}$ ,均值为  $5.6 \times 10^{-6}$ ;Ga 的含量为  $0.255 \times 10^{-6} \sim 3.01 \times 10^{-6}$ ,均值为  $1.1 \times 10^{-6}$ 。闪锌矿中 Cd、In 含量明显高出黄铁矿中近 100 倍,Ga 的含量高出黄铁矿中近 10 倍,可见闪锌矿是 Cd、In 等分散元素的主要寄主矿物,与前人研究一致(张乾等,2008),如贵州天桥铅锌矿中 Ga、Cd 和 In 在闪锌矿的含量是黄铁矿中的 14~85 倍(周家喜等,2009)。



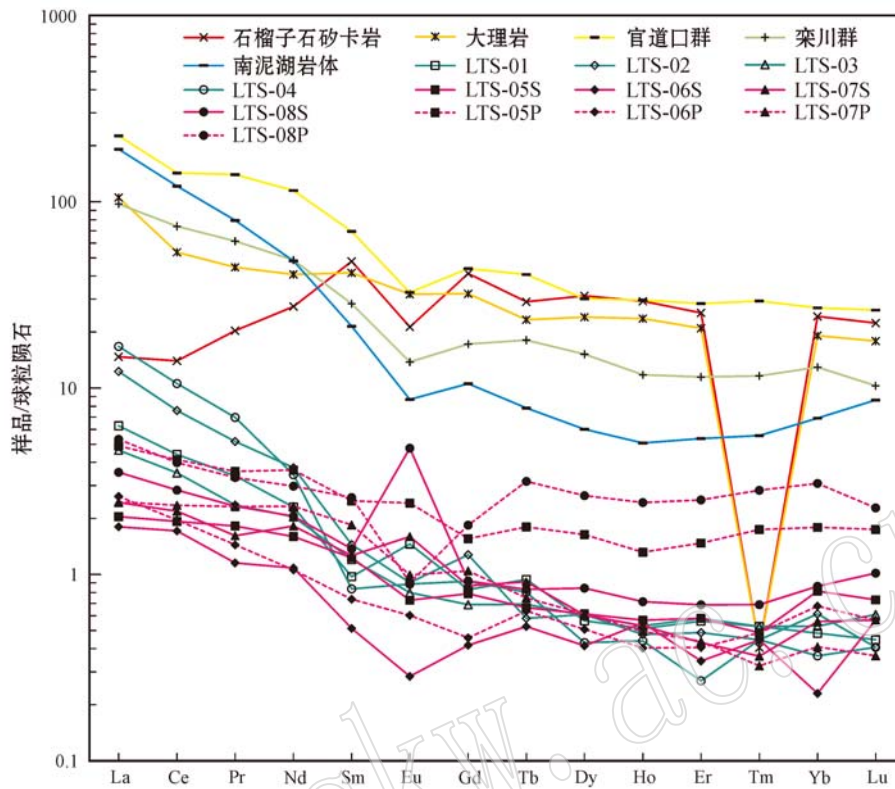


图4 骆驼山硫锌多金属矿床近矿围岩、闪锌矿及黄铁矿的稀土元素配分曲线图

Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns of wall rocks, sphalerites and pyrites from the Luotuoshan deposit

(2) Co、Ni 主要在黄铁矿中富集,而在闪锌矿中含量明显降低。黄铁矿中,Co 含量  $0.835 \times 10^{-6} \sim 127 \times 10^{-6}$ , 平均  $46.1 \times 10^{-6}$ ; Ni 含量  $4.29 \times 10^{-6} \sim 22.7 \times 10^{-6}$ , 平均  $11.4 \times 10^{-6}$ 。闪锌矿中,Co 含量为  $0.172 \times 10^{-6} \sim 4.13 \times 10^{-6}$ , 平均  $0.95 \times 10^{-6}$ ; Ni 含量  $0.183 \times 10^{-6} \sim 0.985 \times 10^{-6}$ , 平均  $0.51 \times 10^{-6}$ 。闪锌矿中 Co、Ni 含量明显低于黄铁矿中的含量,主要是由于 Co、Ni 可以类质同像置换黄铁矿中的 Fe,这一分布特征在河南洛宁沙沟 Ag-Pb-Zn 矿床(李占轲等,2010)和新疆霍什布拉克铅锌矿床(李志丹等,2014)中均有体现。

(3) 闪锌矿中 Cu 元素显著富集,其含量  $942 \times 10^{-6} \sim 2288 \times 10^{-6}$ , 均值为  $1696 \times 10^{-6}$ , Cu、In 可与 Zn 可发生置换反应:  $2\text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^{+} + \text{In}^{3+}$  (Murakami and Ishihara, 2013),同时 Cu 的值变化范围较大,也暗示了闪锌矿颗粒内部可能具有丰富的黄铜矿包体(Bortnikov *et al.*, 1992)。

(4) 闪锌矿中 Tl 元素亏损,含量范围为  $0.015 \times 10^{-6} \sim 0.08 \times 10^{-6}$ , 均值为  $0.046 \times 10^{-6}$ ,这一含量值与中鱼库 Tl 含量非常接近(15 个样均值  $0.048$

$\times 10^{-6}$ ),低于赤土店铅锌矿床(14 个样均值  $0.08 \times 10^{-6}$ )。Tl 主要在低温热液硫化物矿床中富集(涂光炽等,2004),暗示了矿床成矿温度较高。

### 3.2 稀土元素特征

表2列出了骆驼山矿床闪锌矿/黄铁矿以及赋矿围岩的稀土元素数据,区域主要地层为官道口群和栾川群,近矿围岩主要为石榴子石砂卡岩、大理岩以及南泥湖岩体,数据来源见表2说明;图4为相对应的球粒陨石标准化分布曲线。

(1) 近矿围岩稀土元素总量明显高于闪锌矿/黄铁矿中稀土元素含量,整体趋势为:岩体、地层原岩>大理岩>砂卡岩>单矿物,稀土元素的这种赋存规律在其他地区或矿床中也有体现(杨庆坤等,2014)。近矿围岩中, $\Sigma\text{REE}$  含量为  $61.88 \times 10^{-6} \sim 248.08 \times 10^{-6}$ ,南泥湖岩体轻重稀土元素分馏较明显, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  值为 27.82,其余近矿围岩轻重稀土元素分馏相对不明显, $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{N}}$  值为  $0.61 \sim 8.36$ 。Eu 和 Ce 均亏损,其中 Eu 的亏损程度更高, $\delta\text{Eu}$  为  $0.48 \sim 0.87$ , $\delta\text{Ce}$  为  $0.78 \sim 0.98$ 。闪锌矿(包括黄铁矿)中, $\Sigma\text{REE}$  含量  $2.52 \times 10^{-6} \sim 13.32 \times 10^{-6}$ ,早

表 1 骆驼山矿床闪锌矿/黄铁矿微量元素含量  
Table 1 Trace elements for sphalerite and pyrite of the Luotuoshan deposit

| 样品名称                | 样品编号    | Li    | Be    | Sc    | V    | Cr    | Co    | Ni    | Cu   | Zn    | Ga    | Rb    | Sr    | Y     | Nb    | Mo    | Cd    | In    | Sb     | Cs    | Ba   | Ta     | W    | Re     | Tl    | Pb   | Bi   | Th    | U    | Zr    | Hf    | Ga/In |
|---------------------|---------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|------|--------|------|--------|-------|------|------|-------|------|-------|-------|-------|
| 早阶段闪锌矿 <sup>1</sup> | LTS-01  | 1.74  | 10.4  | 1.49  | 29.9 | 2.19  | 0.304 | 0.629 | 2288 | -     | 10    | 4.59  | 3.83  | 0.833 | 0.17  | 5.36  | 1360  | 546   | <0.002 | 0.085 | 13.5 | 0.005  | 43.4 | 0.007  | 0.023 | 21.5 | 2.9  | 0.5   | 1.64 | 3.4   | 0.09  | 0.02  |
|                     | LTS-02  | 9.5   | 5.04  | 1.04  | 7.67 | 1.54  | 4.13  | 0.287 | 942  | -     | 6.99  | 17.9  | 0.919 | 0.482 | 0.104 | 0.572 | 1261  | 557   | 0.61   | 0.442 | 7.85 | <0.002 | 138  | 0.007  | 0.075 | 4.31 | 1.05 | 0.417 | 2.24 | 3.17  | 0.106 | 0.01  |
|                     | LTS-03  | 10.9  | 1.51  | 1.52  | 13.7 | 1.68  | 0.172 | 0.759 | 1955 | -     | 7.35  | 16.2  | 0.927 | 0.637 | 0.082 | 1.87  | 1243  | 527   | 0.143  | 0.353 | 4.45 | 0.003  | 195  | 0.003  | 0.08  | 3.43 | 2.23 | 0.254 | 1.75 | 2.56  | 0.077 | 0.01  |
|                     | LTS-04  | 0.318 | 11.6  | 1.6   | 20.4 | 2.4   | 1.47  | 0.985 | 1923 | -     | 11.7  | 1.1   | 3.14  | 0.549 | 0.354 | 2.12  | 1334  | 385   | 0.144  | 0.025 | 25.7 | 0.008  | 137  | 0.003  | 0.015 | 19.9 | 3.46 | 0.469 | 3.11 | 3.63  | 0.086 | 0.03  |
| 晚阶段闪锌矿 <sup>2</sup> | LTS-05S | 8.89  | 0.84  | 0.896 | 9.35 | 2.09  | 0.28  | 0.33  | 1639 | -     | 8.38  | 15    | 0.691 | 0.718 | 0.105 | 0.791 | 1353  | 586   | 0.143  | 0.432 | 8.09 | 0.003  | 102  | 0.005  | 0.066 | 5.87 | 1.5  | 0.601 | 1.87 | 3.11  | 0.08  | 0.01  |
|                     | LTS-06S | 9.54  | 0.51  | 0.529 | 4.61 | 1.16  | 0.635 | 0.183 | 1719 | -     | 8.2   | 15.2  | 0.764 | 0.476 | 0.023 | 5.94  | 1381  | 613   | 0.157  | 0.365 | 4.29 | <0.002 | 76   | <0.002 | 0.037 | 5.68 | 1.58 | 0.372 | 4.45 | 1.15  | 0.056 | 0.01  |
|                     | LTS-07S | 1.21  | 9.19  | 1.13  | 24.9 | 1.64  | 0.35  | 0.305 | 1371 | -     | 14.4  | 0.525 | 0.927 | 0.796 | 0.12  | 1.02  | 1266  | 510   | 0.301  | 0.031 | 5.74 | 0.003  | 83.7 | 0.008  | 0.028 | 20.1 | 1.67 | 0.195 | 1.6  | 2.83  | 0.086 | 0.03  |
|                     | LTS-08S | 3.75  | 75.9  | 1.47  | 66   | 1.63  | 0.219 | 0.615 | 1729 | -     | 14.4  | 6.23  | 1.06  | 0.919 | 0.125 | 4.18  | 1232  | 384   | 0.327  | 0.161 | 4.18 | 0.007  | 460  | 0.01   | 0.045 | 4.58 | 1.46 | 0.305 | 5.75 | 2.67  | 0.093 | 0.04  |
| 晚阶段黄铁矿 <sup>3</sup> | LTS-05H | 6.33  | 5.07  | 3     | 21.4 | 2.79  | 0.835 | 22.7  | 2327 | 11783 | 3.01  | 11.1  | 0.789 | 1.82  | 0.226 | 4.48  | 28.5  | 12.6  | 0.073  | 0.393 | 8.54 | 0.01   | 1283 | 0.036  | 0.188 | 9.08 | 3.37 | 1.29  | 3.62 | 4.29  | 0.118 | 0.24  |
|                     | LTS-06H | 2.59  | 2.26  | 1.67  | 8.49 | 0.831 | 6     | 11.6  | 2119 | 4022  | 0.524 | 3.92  | 1.08  | 0.509 | 0.033 | 7.9   | 9.41  | 4     | 0.073  | 0.141 | 4.61 | <0.002 | 864  | 0.025  | 0.086 | 14.2 | 2.67 | 0.251 | 3.81 | 0.778 | 0.043 | 0.13  |
|                     | LTS-07H | 0.21  | 1.65  | 0.996 | 3.83 | 0.475 | 127   | 7.17  | 1032 | 6422  | 0.546 | 0.491 | 0.645 | 0.564 | 0.057 | 1.54  | 14.1  | 5.74  | 0.111  | 0.017 | 3.76 | <0.002 | 171  | 0.016  | 0.406 | 16.5 | 5.06 | 0.192 | 2.94 | 1.23  | 0.05  | 0.10  |
|                     | LTS-08H | 0.895 | 0.765 | 0.921 | 3.23 | 0.529 | 50.6  | 4.29  | 229  | 315   | 0.255 | 3.13  | 0.804 | 2.46  | 0.183 | 4.13  | 0.831 | 0.204 | 0.068  | 0.049 | 12.8 | 0.004  | 181  | 0.024  | 0.091 | 4.31 | 5.38 | 0.365 | 5.62 | 1.3   | 0.075 | 1.25  |

表 2 骆驼山矿床闪锌矿/黄铁矿稀土元素含量  
Table 2 REE for sphalerite of the Luotuoshan deposit

| 样品名称                 | 样品编号    | La    | Ce    | Pr    | Nd    | Sm    | Eu    | Gd    | Tb    | Dy    | Ho    | Er    | Tm    | Yb    | Lu     | ΣREE   | ΣLREE | ΣHREE | L/H   | δEu  | δCe   | (La/Yb) <sub>N</sub> | (La/Sm) <sub>N</sub> | (Gd/Yb) <sub>N</sub> |
|----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|------|-------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 早阶段闪锌矿 <sup>1</sup>  | LTS-01  | 1.490 | 2.700 | 0.314 | 1.050 | 0.144 | 0.082 | 0.165 | 0.034 | 0.139 | 0.028 | 0.090 | 0.013 | 0.078 | 0.011  | 6.34   | 5.78  | 0.56  | 10.36 | 1.62 | 0.95  | 12.98                | 6.46                 | 1.71                 |
|                      | LTS-02  | 2.910 | 4.650 | 0.480 | 1.710 | 0.214 | 0.051 | 0.254 | 0.021 | 0.150 | 0.026 | 0.078 | 0.011 | 0.099 | 0.010  | 10.66  | 10.02 | 0.65  | 15.43 | 0.67 | 0.95  | 19.97                | 8.49                 | 2.08                 |
|                      | LTS-03  | 1.100 | 2.150 | 0.219 | 0.933 | 0.178 | 0.045 | 0.137 | 0.025 | 0.148 | 0.029 | 0.093 | 0.013 | 0.085 | 0.015  | 5.17   | 4.63  | 0.55  | 8.49  | 0.88 | 1.06  | 8.79                 | 3.86                 | 1.30                 |
|                      | LTS-04  | 3.970 | 6.490 | 0.647 | 1.570 | 0.124 | 0.050 | 0.183 | 0.029 | 0.106 | 0.024 | 0.043 | 0.011 | 0.059 | 0.010  | 13.32  | 12.85 | 0.47  | 27.64 | 1.01 | 0.98  | 45.71                | 19.99                | 2.51                 |
| 晚阶段闪锌矿 <sup>2</sup>  | LTS-05S | 0.485 | 1.180 | 0.169 | 0.730 | 0.182 | 0.041 | 0.157 | 0.024 | 0.151 | 0.031 | 0.093 | 0.012 | 0.131 | 0.018  | 3.40   | 2.79  | 0.62  | 4.52  | 0.74 | 1.00  | 2.52                 | 1.66                 | 0.97                 |
|                      | LTS-06S | 0.427 | 1.050 | 0.107 | 0.496 | 0.076 | 0.016 | 0.083 | 0.019 | 0.102 | 0.030 | 0.055 | 0.011 | 0.037 | 0.014  | 2.52   | 2.17  | 0.35  | 6.19  | 0.61 | 1.19  | 7.84                 | 3.51                 | 1.81                 |
|                      | LTS-07S | 0.577 | 1.340 | 0.150 | 0.831 | 0.187 | 0.090 | 0.173 | 0.033 | 0.149 | 0.029 | 0.069 | 0.009 | 0.090 | 0.014  | 3.74   | 3.18  | 0.57  | 5.61  | 1.53 | 1.10  | 4.36                 | 1.93                 | 1.56                 |
|                      | LTS-08S | 0.837 | 1.740 | 0.216 | 0.938 | 0.203 | 0.268 | 0.184 | 0.030 | 0.208 | 0.039 | 0.110 | 0.017 | 0.139 | 0.025  | 4.95   | 4.20  | 0.75  | 5.59  | 4.23 | 0.99  | 4.09                 | 2.57                 | 1.07                 |
| 晚阶段黄铁矿 <sup>3</sup>  | LTS-05P | 1.160 | 2.530 | 0.332 | 1.660 | 0.368 | 0.136 | 0.310 | 0.065 | 0.403 | 0.072 | 0.236 | 0.043 | 0.288 | 0.043  | 7.65   | 6.19  | 1.46  | 4.24  | 1.23 | 0.99  | 2.74                 | 1.97                 | 0.87                 |
|                      | LTS-06P | 0.622 | 1.200 | 0.134 | 0.483 | 0.109 | 0.034 | 0.091 | 0.023 | 0.125 | 0.022 | 0.065 | 0.012 | 0.109 | 0.014  | 3.04   | 2.58  | 0.46  | 5.60  | 1.04 | 1.01  | 3.88                 | 3.56                 | 0.68                 |
|                      | LTS-07P | 0.581 | 1.440 | 0.215 | 1.060 | 0.273 | 0.056 | 0.208 | 0.027 | 0.151 | 0.027 | 0.070 | 0.008 | 0.066 | 0.009  | 4.19   | 3.63  | 0.57  | 6.40  | 0.72 | 0.99  | 5.98                 | 1.33                 | 2.55                 |
|                      | LTS-08P | 1.260 | 2.440 | 0.308 | 1.360 | 0.383 | 0.051 | 0.366 | 0.114 | 0.652 | 0.133 | 0.402 | 0.070 | 0.496 | 0.056  | 8.09   | 5.80  | 2.29  | 2.53  | 0.42 | 0.95  | 1.73                 | 2.05                 | 0.60                 |
| 石榴子石砂卡岩 <sup>1</sup> | 349     | 8.59  | 1.89  | 12.53 | 7.10  | 1.20  | 8.20  | 1.05  | 7.70  | 1.60  | 4.06  | 0.01  | 3.91  | 0.55  | 61.88  | 34.80  | 27.08 | 1.29  | 0.48  | 0.81 | 0.61  | 0.31                 | 1.70                 |                      |
| 大理岩 <sup>1</sup>     | 24.96   | 32.90 | 4.13  | 18.60 | 6.16  | 1.80  | 6.39  | 0.84  | 5.91  | 1.29  | 3.35  | 0.01  | 3.08  | 0.44  | 109.86 | 88.55  | 21.31 | 4.16  | 0.87  | 0.78 | 5.51  | 2.53                 | 1.68                 |                      |
| 官道口群 <sup>2</sup>    | 53.50   | 87.50 | 13.00 | 52.50 | 10.25 | 1.84  | 8.73  | 1.47  | 7.42  | 1.62  | 4.55  | 0.73  | 4.35  | 0.65  | 248.08 | 218.59 | 29.50 | 7.41  | 0.59  | 0.80 | 8.36  | 3.26                 | 1.62                 |                      |
| 桑川群 <sup>2</sup>     | 23.04   | 45.26 | 5.71  | 22.27 | 4.20  | 0.78  | 3.44  | 0.65  | 3.74  | 0.64  | 1.83  | 0.29  | 2.08  | 0.25  | 114.18 | 101.25 | 12.93 | 7.83  | 0.62  | 0.95 | 7.51  | 3.43                 | 1.33                 |                      |
| 南泥湖岩体 <sup>3</sup>   | 45.45   | 74.45 | 7.37  | 22.03 | 3.18  | 0.49  | 2.11  | 0.28  | 1.48  | 0.28  | 0.86  | 0.14  | 1.11  | 0.21  | 159.43 | 152.97 | 6.46  | 23.67 | 0.58  | 0.98 | 27.82 | 8.93                 | 1.53                 |                      |

注:上标 1 代表数据源自徐兆文等(1995);上标 2 代表数据源自燕长海等(2009);上标 3 代表数据源自包志伟等(2009)。

晚不同阶段单矿物中稀土元素含量、轻重稀土元素分馏程度以及 Eu 的富集亏损程度等具有较大差异。值得注意的是,赋矿围岩石榴子石矽卡岩、大理岩中还存在明显的  $T_m$  异常,这一低值异常在百卢沟矿床赋矿围岩中同样存在(燕长海等,2009),部分学者认为  $T_m$  严重亏损与构造背景相关(王振涛等,2014),具体原因有待于进一步探讨。

(2) 早阶段闪锌矿  $\Sigma REE$  含量为  $5.17 \times 10^{-6} \sim 13.32 \times 10^{-6}$ ,轻重稀土元素分异明显,  $(La/Yb)_N$  值为  $8.79 \sim 45.71$ ,且轻稀土元素分异较强,而重稀土元素分异相对较弱,  $(La/Sm)_N$  平均 9.7,  $(Gd/Yb)_N$  平均 1.9。稀土元素配分模式图明显右倾,与近围岩中南泥湖岩体更接近,且与中鱼库早阶段闪锌矿配分模式基本一致。

(3) 晚阶段闪锌矿/黄铁矿中的闪锌矿  $\Sigma REE$  含量较早阶段闪锌矿减少,含量为  $2.52 \times 10^{-6} \sim 4.95 \times 10^{-6}$ ,尤其是  $\Sigma LREE$ ,由早期闪锌矿中  $8.32 \times 10^{-6}$  降到  $3.08 \times 10^{-6}$  (平均值),相对而言, HREE 变化并不明显。  $(La/Yb)_N$  均值为 4.70,显示晚阶段闪锌矿中轻重稀土元素分异程度明显降低。而晚阶段闪锌矿/黄铁矿中的黄铁矿相较而言,  $\Sigma REE$  稍高于晚阶段闪锌矿,含量为  $3.04 \times 10^{-6} \sim 8.09 \times 10^{-6}$ ,且各样品之间稀土元素含量差异更大,稀土元素配分模式图上更加分散。晚阶段闪锌矿和黄铁矿中某些稀土元素(如 Eu),显示出互补性异常,表明晚阶段闪锌矿、黄铁矿之间发生了稀土元素的迁移。

## 4 讨论

在(铅)锌矿床的成矿作用过程中,微量元素往往以络合物、羟基化合物等形式与成矿元素一起搬运,并主要以类质同像的方式与  $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{+}$ 、 $S^{2-}$  等发生置换而进入硫化物晶格中(Huston *et al.*, 1995; 李艳军等,2014)。微量元素的富集过程明显会受结晶温度、成流矿体、氧化还原条件等因素的制约,这就为利用主要的寄主矿物(如闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等)中的微量元素组成特征来研究成矿作用提供了前提和依据。

### 4.1 成矿温度

闪锌矿是 In 的主要寄主矿物,In 的富集需要较高温度,一般比同一矿床中的其他金属形成温度要高  $50 \sim 100^{\circ}C$  (李晓峰等,2007),据统计,富 In(一般

$>20 \times 10^{-6}$ )闪锌矿的成矿温度大于  $250^{\circ}C$  (张乾等,2003),骆驼山矿床 In 显著富集,含量为  $384 \times 10^{-6} \sim 613 \times 10^{-6}$ ,中鱼库 In 含量  $273 \times 10^{-6} \sim 349 \times 10^{-6}$ ,显示成矿温度相近,赤土店 In 含量变化范围较大,其值介于  $11 \times 10^{-6} \sim 1150 \times 10^{-6}$ 。

闪锌矿 Ga/In 比值可以指示成矿流体温度, Ga/In 值  $0.001 \sim 0.05$  (平均 0.015) 为高温闪锌矿,一般温度大于  $300^{\circ}C$ ; Ga/In 值为  $0.01 \sim 5.0$  (平均 0.1) 为中温闪锌矿,一般温度为  $200 \sim 300^{\circ}C$ ; Ga/In 值为  $1.0 \sim 100.0$  (平均 11.0) 为低温闪锌矿,一般温度小于  $200^{\circ}C$  (韩照信,1994)。骆驼山闪锌矿 Ga/In 值介于  $0.01 \sim 0.04$  之间,中鱼库闪锌矿 Ga/In 值介于  $0.015 \sim 0.025$  之间(曹华文等,2014),赤土店闪锌矿 Ga/In 值介于  $0.02 \sim 2.4$  之间,平均 0.2(田浩浩等,2015),指示骆驼山、中鱼库成矿温度较接近,为中高温,赤土店形成于中温阶段。

此外,研究表明黄铁矿中微量元素的分布规律也与成矿温度相对应, Mo、W、Co 和 Ni 等高-中温元素易在斑岩型、矽卡岩型黄铁矿中富集,而 Pb、Zn、Cu、Au、Ag 和 Sb 等中-低温元素在热液脉型黄铁矿中富集(李占轲,2013)。研究区黄铁矿中富集 Co、Ni、W 等高温元素,指示成矿温度较高。

骆驼山闪锌矿微量元素组成特征、In 含量、Ga/In 比值、黄铁矿中 Co、Ni、W 等高温元素富集等特征均显示骆驼山矿床形成于中高温环境,与中鱼库相似,高于赤土店。与骆驼山矿床中的宏观矿物特征以及前人测得的闪锌矿中测得的包体温度  $370 \sim 420^{\circ}C$  (印修章等,2004)相吻合。

### 4.2 成矿流体特征

在矿床学研究中,往往会借助稀土元素的相似性和分异性来示踪矿化过程(李闰华等,2007)。成矿流体特征的研究是矿床成矿机理研究的重要问题,不少学者利用热液矿物(如石英、萤石、方解石、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等)的稀土元素特征来探讨成矿流体的来源及其演化(黄智龙等,2003; 杨庆坤等,2014)。

稀土元素一般不以类质同像形式进入硫化物晶格,稀土元素组成主要受矿物沉淀时成矿热液中稀土元素、沉淀时温度、压力、pH 值以及氧化还原条件等因素影响(邹志超等,2012)。骆驼山早阶段闪锌矿稀土元素配分模式轻稀土富集、稀土元素配分曲线明显右倾,与南泥湖岩体较接近,显示了岩浆活动与成矿的密切联系;晚阶段闪锌矿以及黄铁矿中稀

土元素配分曲线过渡为缓右倾,轻稀土元素含量降低,轻重稀土元素分异程度变小,整体更趋向于围岩地层,反映随岩浆逐渐冷凝固晶,成矿流体中混染了更多围岩地层中的稀土元素,并导致了稀土元素配分模式的改变,一般而言,轻稀土元素离子半径较大,更容易被流体带出,导致稀土元素配分模式向 LREE 相对亏损的趋势发展(丁振举等,2003)。

### 4.3 矿床成因指示

据前人研究,南泥湖岩体成岩年龄(LA-ICP-MS 锆石 U-Pb 法)为  $149.56 \pm 0.36$  Ma(包志伟等,2009),南泥湖大型钼矿床的辉钼矿 Re-Os 同位素模式年龄为  $141.8 \pm 2.1$  Ma(向君峰等,2012),骆驼山矿床形成于 138 Ma 左右(向君峰面告,未发表资料),外围冷水北沟铅锌银矿床形成于  $137.87 \pm 0.39$  Ma(王长明等,2007),存在一定的成岩-成矿时差,研究指出大型、超大型同源岩浆钼矿床的成岩-成矿时差可以达到 14 Ma(杜保峰等,2010),栾川地区南泥湖矿田的成岩-成矿时差属于正常的同源岩浆成因的时差范围内,应属一个构造-岩浆-热液成矿事件中,骆驼山矿床中早阶段闪锌矿的稀土配分模式与岩体的配分模式相近,显示较强的成因联系;但晚阶段显示出“混染”的特征,指示围岩地层可能提供部分物质来源。不同阶段闪锌矿 REE 配分模式与中鱼库矿床特征相似,暗示了两者的矿床成因。

与岩浆活动有关的(铅)锌矿床中,闪锌矿更富集 In,相对亏损 Ga,Ga 含量一般小于  $10 \times 10^{-6}$ ,可以利用  $\ln Ga - \ln In$  图解来进行成因判别(张乾,1987),岩浆热液相关矿床位于  $Ga/In > 1$  的 I 区;矿床成因与岩浆活动无直接联系的,落入  $Ga/In < 1$  的 II 区,如陕西南郑马元 MVT 型铅锌矿床、陕西凤县铅硐山、二里河(类)Sedex 铅锌矿床;而火山岩型矿床分布于  $Ga/In = 1$  线两侧。本区骆驼山矿床全部落入岩浆热液相关矿床区域(图 5),显示骆驼山矿床与岩浆热液关系密切。

研究指出,MVT 型和岩浆热液型铅锌矿床闪锌矿中的 Tl 的含量具有显著差别,如在湖南地区,岩浆热液型矿床闪锌矿中 Tl 的含量  $< 0.6 \times 10^{-6}$ ,而 MVT 型铅锌矿床中为  $28 \times 10^{-6}$ (谢文安,1982)。骆驼山矿床闪锌矿中 Tl 含量为  $0.015 \times 10^{-6} \sim 0.075 \times 10^{-6}$ ,均值为  $0.046 \times 10^{-6}$ ,中鱼库为  $0.050 \times 10^{-6}$ ( $n=15$ ),赤土店为  $0.08 \times 10^{-6}$ ( $n=14$ ),均指示岩浆热液型矿床特征。

从该区成岩成矿时代、硫化物 REE 配分型式、

Ga、In、Tl 等分散元素及元素对的指示作用,均显示骆驼山矿床与岩浆热液作用关系密切,应为岩浆热液交代成因的矽卡岩矿床。

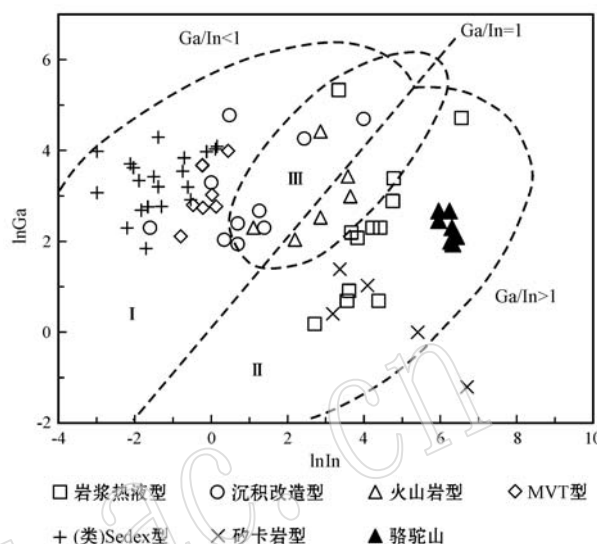


图 5 骆驼山矿床闪锌矿  $\ln Ga - \ln In$  图解[图中原始数据 MVT、(类)Sedex 型据李厚民等(2009);矽卡岩型据 Cook 等(2009);底图及其他类型矿床据张乾(1987)]

Fig. 5  $\ln Ga - \ln In$  diagram of sphalerite from the Luotuoshan deposit (data of MVT, Sedex type after Li Houmin *et al.*, 2009; skarn type after Cook *et al.*, 2009; other data after Zhang Qian, 1987)

## 5 结论

(1) 骆驼山硫锌多金属矿床闪锌矿中微量元素以富集 Cd、In、Cu, 亏损 Ga、Tl 为主要特征,形成于中高温;Cd、In、Ga 等分散元素主要赋存在闪锌矿中,Co、Ni 主要富集在黄铁矿中,其他微量元素含量差别较小。总体上闪锌矿微量元素组成特征与岩浆热液型矿床一致。

(2) 闪锌矿/黄铁矿中  $\Sigma REE$  均明显低于赋矿围岩,早阶段闪锌矿 REE 配分曲线右倾,富集 LREE,与南泥湖岩体基本一致;晚阶段闪锌矿 LREE 降低,并与晚阶段黄铁矿具有互补性异常,REE 配分模式更接近赋矿围岩。

(3) 闪锌矿微量元素组成以及 REE 配分模式特征指示骆驼山、中鱼库矿床成因相似,从骆驼山、中鱼库→赤土店矿床,成矿温度逐渐降低,暗示了从岩浆热液成矿系列过渡带到边缘,成矿温度降低。

## References

- Bao Zhiwei, Zeng Qiaosong, Zhao Taiping, *et al.* 2009. Geochemistry and petrogenesis of the ore-related Nannihu and Shangfanggou granite porphyries from east Qinling belt and their constraints on the molybdenum mineralization[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2 523~2 536(in Chinese with English abstract).
- Bortnikov N S, Genkin A D, Dobrovol'skaya M G *et al.* 1992. The nature of chalcopryrite inclusions in sphalerite: exsolution, coprecipitation, or "disease"? [J]. *Economic Geology*, 87(4): 1 192 ~ 1 193.
- Cao Huawen, Zhang Shouting, Zheng Luo, *et al.* 2014. Geochemical Characteristics of trace element of sphalerite in the Zhongyuku (Pb)-Zn Deposit of the Luanchuan, Southwest of China[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 34(3): 50~59(in Chinese with English abstract).
- Chen Yuchuan, Pei Rongfu and Wang Denghong. 2006. On Mineralogetic(Metallogenetic) series: third Discussion[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(10): 1 501~1 508(in Chinese with English abstract).
- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, *et al.* 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4 761~4 791.
- Ding Zhenju, Liu Congqiang, Yao Shuzhen, *et al.* 2003. The REE constraints on ore sources of the Donggouba polymetallic deposit[J]. *Journal of Jinlin University(Earth Science Edition)*, 33(4): 437~442(in Chinese with English abstract).
- Du Baofeng, Wei Junhao, Wang Qi, *et al.* 2010. Discussion on metallogenic setting and time difference between magmatism and mineralization of molybdenum deposits in East China[J]. *Mineral Deposits*, 29(6): 935~955(in Chinese with English abstract).
- Duan Shigang, Xue Chunji, Feng Qiwei, *et al.* 2010. Carbon and oxygen isotope compositions of gangue carbonates in Pb-Zn ore deposits in Luanchuan district, Southwest Henan Province[J]. *Geoscience*, 24(4): 767~775(in Chinese with English abstract).
- Gu Wenshuai. 2012. Enrichment Characteristics of Paragenetic and Associated Elements and Their Prospecting Significance for Molybdenum Polymetallic Deposits in Luanchuan Ore Concentrated district [D]. China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Han Zhaoxin. 1994. The typomorphic characteristic of the sphalerite in the Qinling devonian system lead-zinc metallogenic belt[J]. *Journal of Xi'an College of Geology*, 16(1): 12~17(in Chinese with English abstract).
- Hou Zengqian and Li Hongyang. 1998. A tentative discussion on the mantle plume tectonics and metallogenic system as exemplified by the Sanjiang tethyan metallogenic domain[J]. *Mineral Deposits*, 17(2): 97~113(in Chinese with English abstract).
- Huang Zhilong, Li Wenbo, Chen Jin, *et al.* 2003. REE geochemistry of calcites from fault zone of Huize superlarge Pb-Zn Deposits in Yunnan Province[J]. *Mineral Deposits*, 22(2): 199~207(in Chinese with English abstract).
- Huston D L, Sie S H, Suter G F, *et al.* 1995. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta 34S values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. *Economic Geology*, 90(5): 1 167~1 196.
- Li Houmin, Wang Denghong, Zhang Changqing, *et al.* 2009. Characteristics of trace and rare earth elements in minerals from some typical lead-zinc deposits of Shaanxi Province[J]. *Mineral Deposits*, 28(4): 434~448(in Chinese with English abstract).
- Li Xiaofeng, Yasushi W and Mao Jingwen. 2007. Research situation and economic value of indium deposits[J]. *Mineral Deposits*, 26(4): 475~480(in Chinese with English abstract).
- Li Yanhua, Yan Yunfei, Tan Jun, *et al.* 2007. The application of rare earth elements in research of ore deposits[J]. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 22(4): 294~298(in Chinese with English abstract).
- Li Yanjun and Wei Junhao. 2014. A review of trace elements enrichment in sulfides from Pb-Zn deposits and associated critical testing technology[J]. *Geological Science and Technology Information*, 33(1): 191~198(in Chinese with English abstract).
- Li Yongfeng, Mao Jingwen, Bai Fengjun, *et al.* 2003. Re-Os isotopic dating of molybdenites in the Nannihu molybdenum(tungsten) ore-field in the Eastern Qinling and its geological significance[J]. *Geological Review*, 49(6): 652~659(in Chinese with English abstract).
- Li Zhanke. 2013. Metallogenesis of the Silver-lead-zinc Deposits along the Southern Margin of the North China Craton[D]. China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- Li Zhanke, Li Jianwei, Chen Lei, *et al.* 2010. Occurrence of silver in the Shagou Ag-Pb-Zn deposit, Luoning country, Henan Province:

- implications for mechanism of silver enrichment[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 35(4): 621~636(in Chinese with English abstract).
- Li Zhidan, Xue Chunji, Dong Xinfeng, *et al.* 2014. Trace element geochemistry of the Huoshibulake zinc-lead deposit, Xinjiang[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 33(3): 540~550(in Chinese with English abstract).
- Liu Hongying, Hu Shouxi and Zhou Shunzhi. 1998. A study of rock-controlling and ore-controlling role of the machaoying fault in western Henan[J]. *Mineral Deposits*, 17(1): 71~82(in Chinese with English abstract).
- Liu Tiegeng, Ye Lin, Shen Nengping, *et al.* 2015. Cd content in sphalerite with different color[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 35(1): 51~55(in Chinese with English abstract).
- Mao Jingwen, Ye Huishou, Wang Ruiting, *et al.* 2009. Mineral deposit model of Mesozoic porphyry Mo and vein-type Pb-Zn-Ag ore deposits in the eastern Qinling, Central China and its implication for prospecting[J]. *Geological Bulletin of China*, 28(1): 72~79(in Chinese with English abstract).
- 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[J]. *Ore Geology Reviews*, 53(55): 223~243.
- Palero-Fernandez F J and Martin-Izard A. 2005. Trace element contents in galena and sphalerite from ore deposits of the Alcudia Valley mineral field (Eastern Sierra Morena, Spain)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 86(1): 1~25.
- Song Chuanzhong, Zhang Guowei, Ren Shenglian, *et al.* 2009. The research on deformation features of some structural zones in the Qinling-Dabieshan orogenic belt[J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 39(3): 368~380(in Chinese with English abstract).
- Tang Li, Zhang Shouting, Cao Huawen, *et al.* 2014. Metallogenic system and evolutionary characteristics of Mo-W-Pb-Zn-Ag polymetallic concentration area in Luanchuan, Henan, China[J]. *Journal of Chengdu University of Technology: Science & Technology Edition*, 41(3): 356~368(in Chinese with English abstract).
- Tang Zhongli, Qian Zhuangzhi, Jiang Changyi, *et al.* 2011. Trends of research in exploration of magmatic sulfide deposits and small intrusions metallogenic system[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 33(1): 1~9(in Chinese with English abstract).
- Tian Haohao, Zhang Shouting, Cao Huawen, *et al.* 2015. Geochemical characteristics of trace elements of sphalerite in the Chitudian deposit, West Henan Province[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 34(2): 334~342(in Chinese with English abstract).
- Tong Qianming. 1984. Trace elements in some ore minerals as genetic criteria for the lead-zinc-pyrite ore deposits in the south of Hunan[J]. *Acta Petrologica Mineralogica et Analytica*, 3(4): 322~330(in Chinese with English abstract).
- Tu Guangchi, Gao Zhenmin, Hu Ruizhong, *et al.* 2004. *Geochemistry and Mineralization Mechanism of Dispersed Elements*[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Wang Xiaohu, Song Yucui, Hou Zengqian, *et al.* 2011. Characteristics of trace elements and S-Pb isotopes in sphalerites from lead-zinc polymetallic deposits in Fulongchang area, Lanping Basin, western Yunnan Province, and their implications[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(1): 45~59(in Chinese with English abstract).
- Wang Changming, Deng Jun, Zhang Shouting, *et al.* 2006. Endogenic metallogenic systems of Nannihu Mo-W-Cu-Pb-Zn-Ag-Au ore-forming area[J]. *Geological Science and Technology Information*, 25(6): 47~52(in Chinese with English abstract).
- Wang Changming, Zhang Shouting, Deng Jun, *et al.* 2007. Geological-geochemical features and genesis of Lengshuibigou Pb-Zn deposit in Henan[J]. *Mineral Deposits*, 26(2): 175~183(in Chinese with English abstract).
- Wang Zhentao, Zhou Hongrui, Wang Xunlian, *et al.* 2014. Provenance and tectonic settings analysis of Yingtaogou formation of Middle Ordovician in Helan mountain area[J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 32(2): 205~217(in Chinese with English abstract).
- Xia Xuehui. 1992. Characteristics and formation conditions of sphalerite in the Dongshengmiao polymetallic pyrite deposit[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 11(4): 375~383(in Chinese with English abstract).
- Xiang Junfeng, Mao Jingwen, Pei Rongfu, *et al.* 2012. New geochronological data of granites and ores from the Nannihu Sandaozhuang Mo(W) deposit[J]. *Geology in China*, 39(2): 458~473(in Chinese with English abstract).
- Xie Wenan. 1982. Typomorphic characteristics of sphalerite in the stratabound and magmatic type deposit in Hunan Province and its geological significance[J]. *Geology-Geochemistry*, (2): 55~58(in Chinese).
- Xu Zhaowen, Ren Qijiang, Qiu Jiansheng, *et al.* 1995. A comparative investigation of ore-bearing skarns in Sandaozhuang and Huangbeil-



- ing, Luanchuan county, Henan Province[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 15(1): 88~96(in Chinese with English abstract).
- Yan Changhai, Liu Guoyin, Peng Yi, *et al.* 2009. Pb-Zn-Ag Metallogenic Regularities in Southwest Henan Province[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese with English abstract).
- Yang Qingkun, Meng Xiangjin, Guo Fusheng, *et al.* 2014. Characteristics of trace elements in gangue minerals of the Xiangshan uranium polymetallic deposit, Jiangxi, and its geological significance[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 33(4): 457~465(in Chinese with English abstract).
- Yang Yongfei, Li Nuo and Yang Yan. 2009. Fluid inclusion study of the Nannihu porphyry Mo-W deposit, Luanchuan county, Henan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(10): 2 550~2 562(in Chinese with English abstract).
- Ye Huishou. 2006. The mesozoic tectonic evolution and Pb-Zn-Ag metallogeny in the south margin of north China Craton[D]. Chinese Academy of Geological Sciences(in Chinese with English abstract).
- Yin Xiuzhang and Hu Aizhen. 2004. A tentative discussion on the genesis of some Pb-Zn deposits in western Henan based on typomorphic characteristics of sphalerite[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 28(5): 413~414(in Chinese with English abstract).
- Yuan Bo, Mao Jingwen, Yan Xinghu, *et al.* 2014. Sources of metallogenic materials and metallogenic mechanism of Daliangzi Ore Field in Sichuan Province: Constraints from geochemistry of S, C, H, O, Sr isotope and trace element in sphalerite[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 209~220(in Chinese with English abstract).
- Zhai Mingguo. 2013. Secular changes of metallogenic systems link with continental evolving of the North China Craton[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 29(5): 1 759~1 773(in Chinese with English abstract).
- Zhai Yusheng, Deng Jun, Peng Runmin, *et al.* 2002. Study on metallogenic system and its significance to mineral resource and environmental protection[J]. *Geological Journal of China Universities*, 8(1): 1~8(in Chinese with English abstract).
- Zhang Guowei, Zhang Zongqing and Dong Yunpeng. 1995. Nature of main tectono-lithostratigraphic units of the Qinling orogen: implications for the tectonic evolution[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 11(2): 101~114(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qian. 1987. Distinguish the genetic type of lead-zinc deposits by trace element diagrams of galena and sphalerite[J]. *Geology-Geochemistry*, (9): 64~66(in Chinese).
- Zhang Qian, Liu Yuping, Ye Lin, *et al.* 2008. Study on Specialization of dispersed element mineralization[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 27(3): 247~253(in Chinese with English abstract).
- Zhang Qian, Liu Zhihao, Zhan Xinzh, *et al.* 2003. Specialization of ore deposit types and minerals for enrichment of indium[J]. *Mineral Deposits*, 22(3): 309~316(in Chinese with English abstract).
- Zhou Jiayi, Huang Zhilong, Zhou Guofu, *et al.* 2009. The occurrence states and regularities of dispersed elements in Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 29(4): 471~480(in Chinese with English abstract).
- Zou Zhichao, Hu Ruizhong, Bi Xianwu, *et al.* 2012. Trace element geochemistry of the Liziping Pb-Zn deposit, the Lanping Basin, Northwest Yunnan Province, China[J]. *Geochimica*, 41(5): 482~496(in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 包志伟, 曾乔松, 赵太平, 等. 2009. 东秦岭钼矿带南泥湖-上房沟花岗岩成因及其对钼成矿作用的制约[J]. *岩石学报*, 25(10): 2 523~2 536.
- 曹华文, 张寿庭, 郑 璐, 等. 2014. 河南栾川矿集区中鱼库(铅)锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征[J]. *矿物岩石*, 34(3): 50~59.
- 陈毓川, 裴荣富, 王登红. 2006. 三论矿床的成矿系列问题[J]. *地质学报*, 80(10): 1 501~1 508.
- 丁振举, 刘从强, 姚书振, 等. 2003. 东沟坝多金属矿床矿质来源的稀土元素地球化学限制[J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 33(4): 437~442.
- 杜保峰, 魏俊浩, 王 启, 等. 2010. 中国东部钼矿成矿背景与成岩-成矿时差讨论[J]. *矿床地质*, 29(6): 935~955.
- 段士刚, 薛春纪, 冯启伟, 等. 2010. 豫西南栾川地区铅锌矿床碳、氧同位素地球化学[J]. *现代地质*, 24(4): 767~775.
- 顾文帅. 2012. 栾川矿集区钼多金属矿床共生元素富集特征及找矿意义[D]. 中国地质大学(北京).
- 韩照信. 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征[J]. *西安工程学院学报*, 16(1): 12~17.
- 侯增谦, 李红阳. 1998. 试论幔柱构造与成矿系统: 以三江特提斯成矿域为例[J]. *矿床地质*, 17(2): 97~113.
- 黄智龙, 李文博, 陈 进, 等. 2003. 云南会泽超大型铅锌矿床构造带方解石稀土元素地球化学[J]. *矿床地质*, 22(2): 199~207.
- 李厚民, 王登红, 张长青, 等. 2009. 陕西几类重要铅锌矿床的矿物微量元素和稀土元素特征[J]. *矿床地质*, 28(4): 434~448.
- 李晓峰, Yasushi W, 毛景文. 2007. 钨矿床研究现状及展望[J].

- 矿床地质, 26(4): 475~480.
- 李闰华, 鄢云飞, 谭俊, 等. 2007. 稀土元素在矿床学研究中的应用[J]. 地质找矿论丛, 22(4): 294~298.
- 李艳军, 魏俊浩. 2014. 铅锌矿床中微量元素富集及关键测试技术研究新进展[J]. 地质科技情报, 33(1): 191~198.
- 李占轲. 2013. 华北克拉通南缘中生代银—铅—锌矿床成矿作用研究[D]. 中国地质大学.
- 李占轲, 李建威, 陈蕾, 等. 2010. 河南洛宁沙沟 Ag-Pb-Zn 矿床银的赋存状态及成矿机理[J]. 地球科学(中国地质大学学报), 35(4): 621~636.
- 李志丹, 薛春纪, 董新丰, 等. 2014. 新疆霍什布拉克铅锌矿床微量元素地球化学[J]. 岩石矿物学杂志, 33(3): 540~550.
- 刘红樱, 胡受奚, 周顺之. 1998. 豫西马超营断裂带的控岩控矿作用研究[J]. 矿床地质, 17(1): 71~82.
- 刘铁庚, 叶霖, 沈能平, 等. 2015. 闪锌矿的 Cd 含量与颜色关系[J]. 矿物学报, 35(1): 51~55.
- 毛景文, 叶会寿, 王瑞廷, 等. 2009. 东秦岭中生代钨铅锌银多金属矿床模型及其找矿评价[J]. 地质通报, 28(1): 72~79.
- 宋传中, 张国伟, 任升莲, 等. 2009. 秦岭—大别造山带中几条重要构造带的特征及其意义[J]. 西北大学学报(自然科学版), 39(3): 368~380.
- 唐利, 张寿庭, 曹华文, 等. 2014. 河南栾川矿集区钨钼铅锌银多金属矿成矿系统及演化特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 41(3): 356~368.
- 汤中立, 钱壮志, 姜常义, 等. 2011. 岩浆硫化物矿床勘查研究的趋势与小岩体成矿系统[J]. 地球科学与环境学报, 33(1): 1~9.
- 田浩浩, 张寿庭, 曹华文, 等. 2015. 豫西赤土店铅锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征[J]. 矿物岩石地球化学通报, 34(2): 334~342.
- 童潜明. 1984. 湘南铅锌矿床成因类型划分的单矿物微量元素地球化学标志[J]. 岩石矿物及测试, 3(4): 322~330.
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社.
- 王晓虎, 宋玉财, 侯增谦, 等. 2011. 滇西兰坪盆地富隆厂一带铅锌多金属矿床中闪锌矿的微量元素、S-Pb 同位素特征及意义[J]. 岩石矿物学杂志, 30(1): 45~59.
- 王长明, 邓军, 张寿庭, 等. 2006. 河南南泥湖 Mo-W-Cu-Pb-Zn-Ag-Au 成矿区内生成矿系统[J]. 地质科技情报, 25(6): 47~52.
- 王长明, 张寿庭, 邓军, 等. 2007. 河南冷水北沟铅锌矿地质地球化学特征及成因探讨[J]. 矿床地质, 26(2): 175~183.
- 王振涛, 周洪瑞, 王训练, 等. 2014. 贺兰山地区中奥陶统樱桃沟组物源及构造背景分析[J]. 沉积学报, 32(2): 205~217.
- 夏学惠. 1992. 东升庙多金属硫铁矿床闪锌矿特征及形成条件[J]. 岩石矿物学杂志, 11(4): 375~383.
- 向君峰, 毛景文, 裴荣富, 等. 2012. 南泥湖—三道庄钨(钼)矿的成岩成矿年龄新数据及其地质意义[J]. 中国地质, 39(2): 458~473.
- 谢文安. 1982. 湖南层控与岩浆型铅锌矿床中闪锌矿的标型特征及其地质意义[J]. 地质地球化学, (2): 55~58.
- 徐兆文, 任启江, 邱检生. 1995. 河南省栾川三道庄和黄背岭矿区合矿矽卡岩的对比研究[J]. 矿物学报, 15(1): 88~96.
- 燕长海, 刘国印, 彭翼, 等. 2009. 豫西南地区铅锌银成矿规律[M]. 北京: 地质出版社.
- 杨庆坤, 孟祥金, 郭福生, 等. 2014. 江西相山矿田脉石矿物微量元素特征及其地质意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 33(4): 457~465.
- 杨永飞, 李诺, 杨艳. 2009. 河南省栾川南泥湖斑岩型钨钼矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 25(10): 2550~2562.
- 叶会寿. 2006. 华北陆块南缘中生代构造演化与铅锌银成矿作用[D]. 中国地质科学院.
- 印修章, 胡爱珍. 2004. 以闪锌矿标型特征浅论豫西若干铅锌矿成因[J]. 物探与化探, 28(5): 413~414.
- 袁波, 毛景文, 闫兴虎, 等. 2014. 四川大梁子铅锌矿成矿物质来源与成矿机制: 硫、碳、氢、氧、锶同位素及闪锌矿微量元素制约[J]. 岩石学报, 30(1): 209~220.
- 翟明国. 2013. 华北前寒武纪成矿系统与重大地质事件的联系[J]. 岩石学报, 29(5): 1759~1773.
- 翟裕生, 邓军, 彭润民, 等. 2002. 成矿系统研究及其资源、环境意义[J]. 高校地质学报, 8(1): 1~8.
- 张国伟, 张宗清, 董云鹏. 1995. 秦岭造山带主要构造岩石地层单元的构造性质及其大地构造意义[J]. 岩石学报, 11(2): 101~114.
- 张乾. 1987. 利用方铅矿、闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型[J]. 地质地球化学, (9): 64~66.
- 张乾, 刘玉平, 叶霖, 等. 2008. 分散元素成矿专属性探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报, 27(3): 247~253.
- 张乾, 刘志浩, 战新志, 等. 2003. 分散元素钼富集的矿床类型和矿物专属性[J]. 矿床地质, 22(3): 309~316.
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 2009. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 29(4): 471~480.
- 邹志超, 胡瑞忠, 毕献武, 等. 2012. 滇西北兰坪盆地李子坪铅锌矿床微量元素地球化学特征[J]. 地球化学, 41(5): 482~496.