

与花岗岩、伟晶岩有关的稀散元素(铟、镓、锗、碲) 成矿研究进展及展望

周剑琪^{1,2}, 李欢^{1,2*}

(1. 中南大学地球科学与信息物理学院; 2. 中南大学有色金属成矿预测与地质环境监测教育部重点实验室)

摘要:随着全球经济的发展,高精尖科技及未来能源的储集与发掘对国家能源安全、国防安全、经济建设起着决定性作用。稀散元素在高科技领域有着不可替代的作用,但稀散元素的特性导致其在地壳中分布极其稀少,资源储量也相对贫乏。稀散元素地球化学行为研究较为薄弱,成矿机理存在较大争议。随着研究的深入,发现无论是在成矿时间上还是在空间分布上,稀散元素超常富集都表现出与花岗岩、伟晶岩的强相关性。但是,不同稀散元素在富集过程中有着较大差异的地球化学行为:铟在岩浆演化过程中受暗色矿物及其铁镁质矿物含量影响,且与锡表现出强相关性,在后期沉淀中铟的富集则与闪锌矿及其中的铁、镉等元素密切相关;镓在花岗伟晶岩中产出时,表现出与铌、钽、锂、铷等元素的强相关性,主要富集于伟晶岩的白云母和微斜长石中;锗在岩浆演化后期更倾向富集于高挥发分组分中,但在产出环境上,主要与有机物结合形成含锗有机物或络合物,或在闪锌矿中发生动态重结晶而富集;碲主要与铋共生,近年来在伟晶岩及与花岗岩密切相关的钨矿床中都发现了大量碲铋化合物。对稀散元素矿床的研究进行展望,包括稀散金属与主矿种成生关系、稀散金属迁移富集成矿行为过程的精细刻画,以及稀散元素富集矿床的探测技术。这些研究将为稀散金属的进一步开发利用提供新的资料和理论指导。

关键词:稀散金属;富集机制;成矿作用;花岗岩;伟晶岩;地球化学行为

中图分类号:TD11 P618.7

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2024)07-0060-14

doi:10.11792/hj20240712

引言

稀散金属,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} 数量级),且在地质体中趋于分散状态的元素,包括镓(Ga)、锗(Ge)、硒(Se)、镉(Cd)、铟(In)、碲(Te)、铼(Re)、铊(Tl)等8种元素。稀散金属在自然界形成单独矿物的几率极低,产地分散稀少,主要以分散状态伴生于其他元素组成的矿物中^[1]。

稀散金属是重要的战略资源,受到严格的出口管控和储备管理,在高科技工业中被广泛使用:铟被用于核反应堆、微电子、LED 显示屏、天文学、电化学和核能;碲主要应用在光伏太阳能电池中,以及在各种机械中作为铜、铅和钢合金的添加剂;镓被用于集成电路、光电子器件、半导体和晶体管等固态器件,镓氢化物还具有作为储氢新材料的潜力,对中国新能源发展、碳中和有着至关重要的意义;锗则是众多高科技领域的重要原材料,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、生物医学等领域都具有广泛且重要的应用^[1-6]。

在地球化学分类上,这些稀散元素往往表现出复合的亲合性,这也被认为是造成其在地壳中分散的原因之一。例如:铟在自然界中稳定价态为+3价,离子半径为 0.81×10^{-10} m,在地球化学分类中属于亲铜或亲硫元素、不相容元素,地幔熔融过程中具有中度到高度不相容性;镓在矿床中以+1价或+3价产出,离子半径分别为 1.13×10^{-10} m、 0.62×10^{-10} m,从产出状况上地球化学分类中属于亲石与亲硫元素;锗在自然界中以+2价和+4价产出,其原子半径和外层电子结构都与硅相似,这也造成了其在岩浆演化中呈现亲石性,与硅在大多数情况下同步演化,分离程度很小,但其在富集沉淀时却表现为亲铜或亲硫、亲铁及高度的亲有机质特性^[1]。

随着关键战略资源研究的发展,越来越多的稀散金属矿床被发现,甚至出现了稀散元素的独立矿床,且部分稀散金属矿床在成因上与花岗岩和伟晶岩有

收稿日期:2024-02-01;修回日期:2024-04-20

基金项目:湖南省科技创新计划项目(2021RC4055,2022RC1182);地质过程与矿产资源国家重点实验室开放课题(GPMR202112)

作者简介:周剑琪(1999—),男,硕士研究生,从事地球化学和矿床学研究;E-mail:zhoujianqi@163.com

*通信作者:李欢(1985—),男,教授,博士,从事矿床学及构造地质学研究;E-mail:lihuan@csu.edu.cn

密切关系。根据稀散金属的地球化学行为,本文将集中介绍与花岗岩、伟晶岩在成因上密切相关的稀散元素(铟(In)、镓(Ga)、锗(Ge)、碲(Te))矿床成矿模型及其在岩浆和成矿流体中的演化过程,对于在成因上与花岗岩、伟晶岩关系略弱的铼(Re)、铊(Tl)、硒(Se)、镉(Cd)矿床从略介绍。

1 矿床分类及成矿专属性

虽然稀散元素在自然界形成矿物的几率极低且分布较为分散,但其在特定的矿床类型和特定的地质条件下,能够完成超常富集,这种富集与矿床类型有着较强对应关系,称之为稀散元素的成矿专属性,主要表现在某一种类型的矿床能够富集不同的稀散元素^[2]。

铟(In)在自然界中很难形成独立矿床,前人研究指出其绝大多数作为伴生矿产生出于与岩浆作用密切相关的富锡硫化物矿床和铅锌矿床,少量在沉积型铅锌矿床、铜矿床和铁锰矿床中伴生产出^[1-3]。统计数据显示,铟伴生于锡,且有强相关性,相对于贫锡或与锡相关性不大的矿床,铟含量极低;在产出关系上,铟主要在含锡硫化物的闪锌矿中富集伴生^[4-5]。

镓(Ga)属于典型的稀散元素,现阶段只能作为伴生矿种利用。镓主要富集于沉积作用的铝土矿床及中低温热液作用下的铅锌多金属硫化物矿床;少量分布在云英岩型矿床、碱性花岗岩和花岗伟晶岩中,但该类矿床工业开采难度较大,目前只能作为镓的潜在资源^[6]。

锗(Ge)主要产出于煤层及中低温铅锌矿床中,这些铅锌矿床绝大多数在成因及时间上与岩浆作用无关,只能作为伴生资源产出;随着临沧煤层中锗的发现,锗才真正意义上作为独立矿床存在,其富集与晚期的岩浆热液活动有密切关系,在产出形态上,主要为有机质结合态^[1,7-13]。

碲(Te)主要的伴生矿床富集在与碱性岩浆活动有关的金矿床中,形成碲-金矿床,碲的富集与金矿床类型的关系目前尚不明确;近年来,多个钨矿床中发现了含碲化物的钨矿体,其与伟晶岩型及高温热液型钨矿床中的铋在成因上有着密切的联系^[1,12,14]。

稀散元素的成矿专属性,无论是在理论上还是生产实践中都被证实是成立的,特别是存在多种稀散元素以组合形式同时富集于一种矿物或一类矿物组合类型中,它们在地球化学行为中具有强相关性^[9,14-16]。其中,多数元素无论是从成矿物质来源、成矿动力,还是从赋存矿物上都与花岗岩及伟晶岩的岩浆演化有着密切的关联,因此探索稀散元素的地球

化学行为,建立成矿模式对于寻找和综合利用稀散金属矿产有着重要理论指导意义。

2 稀散元素的富集规律与演化过程

2.1 铟(In)

铟位于元素周期表第五周期第ⅢA族,在超基性岩、基性岩、中性岩、花岗岩中的丰度分别为 0.01×10^{-6} 、 0.22×10^{-6} 、 $n \times 10^{-8}$ ($n \in [1, 10]$)、 0.26×10^{-6} ^[1,17-18]。刘英俊^[15]指出,铟的富集从超基性岩→中性岩→基性岩→花岗岩呈逐渐富集的趋势。在岩浆结晶分异过程中,铟倾向于保留在熔体中。

富铟矿床的分布特征是区域性强,主要聚集在地温梯度变化明显、与岩浆活动有关的大型构造带、造山带、板块俯冲带上盘及活动板块边缘带(见图1)^[5,12,19-20]。这些矿床形成与板块俯冲和碰撞作用密切相关,常伴随着双峰式火山活动和高分异高挥发分岩浆。在中国,这些矿床多分布于晚白垩世和少量晚侏罗世时期,其大地构造背景指向了板块碰撞类型岛弧及弧后裂谷的构造环境^[20-22]。全球范围内,富铟矿床主要分布在环太平洋成矿带西侧边缘的俯冲带,包括澳大利亚东北部、亚洲东部、南美板块东侧的玻利维亚、秘鲁,北美洲东缘的美国东部、加拿大东部,以及欧洲中部的海西和阿尔卑斯造山带^[19,22-23]。在中国,富铟矿床主要分布在扬子地块西南缘、岭南成矿带及其以南的华南块体中^[5,12]。

2.1.1 岩浆与流体演化过程

2.1.1.1 物质来源

关于铟的成矿物质来源,目前大多数研究者支持铟的岩浆来源。前人在研究日本含铟矿床(Toyoha与Ashio)时指出,钛铁和磁铁两种系列花岗质岩浆的混合作用是形成铟在岩浆中超富集的重要因素^[21,24-25];EIJUN^[26]认为,铟的富集是大气降水来源的流体与钛铁系列花岗岩成矿流体混合作用的结果,铟来源于钛铁系列花岗岩。无论哪种模式,都强调了铟的地壳来源;也有研究者认为,地幔熔融程度控制着岩浆源区铟的含量,碱性-亚碱性镁铁质源区和花岗岩的共同作用,经历批式熔融和分离结晶过程,叠加多期次的矿化是铟富集的关键因素,强调了铟的地幔熔融来源^[3,8,27];中国学者则在对个旧、白牛厂、大厂、都龙等锡锌多金属矿床进行大量研究后认为,这些与锡相关的硫化矿床富铟矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要在 $-3\text{‰} \sim 3\text{‰}$,以及相关岩体的包裹体中铟含量相对较高,可能是富铟流体与后期大气降水混溶形成的结果,并且富铟矿床在成矿物质来源上大多与燕山晚期花岗岩有关,这都支持了铟岩浆来源的观点^[20,22,25,28-29]。

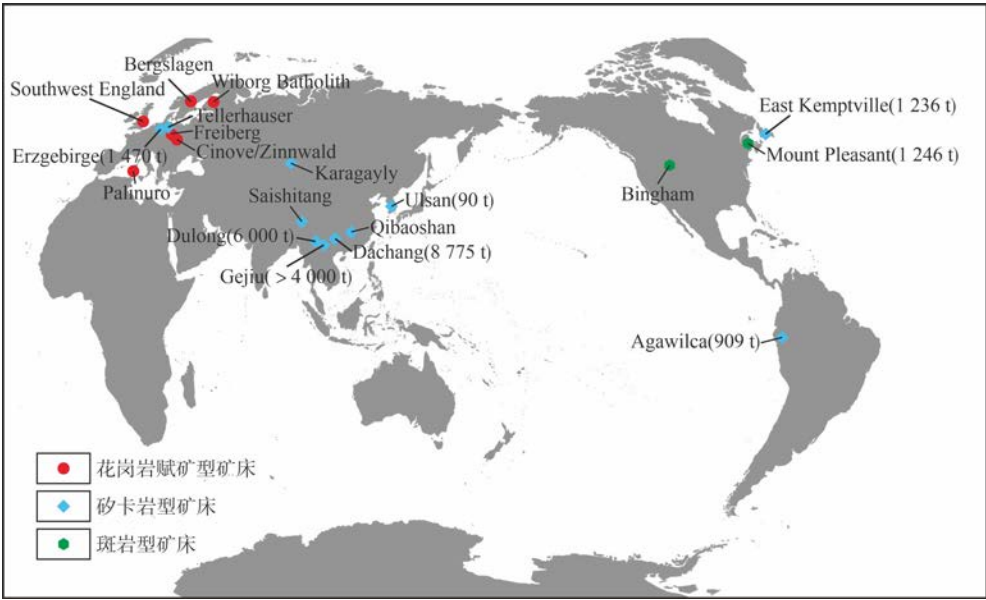


图1 世界富铟矿床分布图(据文献[23]修改)
Fig.1 Distribution of indium deposits across the globe

关于富铟矿物中硫的来源,目前研究认为,硫主要为岩浆和沉积地层混合来源,沉积地层源区的氧逸度和硫逸度的变化控制着铟矿床形成,地层围岩来源的硫含量越高,越有利于铟的沉淀富集^[21,24-25]。

2.1.1.2 岩浆演化过程

铟在地球化学行为分类上属于亲铜元素,但在岩浆分异演化过程中,铟的表现与其他亲石金属如W、Nb和Ta却极为相似,这意味着铟在花岗质岩浆结晶分异过程中相对不相容,属于不相容元素,大部分铟在岩浆结晶分异过程中倾向于保留在熔体中,其富集机制可能与锡类似^[19,21,30-32]。因此,富铟矿床往往与高分异花岗岩具有高度相关性。BETH等^[32]在研究中发现,在花岗岩演化过程中,Li、In、Sn、W会赋存于黑云母中,形成低富集程度的岩浆矿化,高F和P等挥发分降低了熔体结晶温度,使铟可以在岩浆矿化结晶之前在熔体中得以保留,这才使得可以在花岗岩中观察到高含量的Li、In、Sn、W、Nb和Ta^[33]。

前人研究认为,花岗岩中云母类矿物是In和Sn的主要载体矿物^[31-35]。如果岩浆结晶演化过程中暗色矿物(黑云母、角闪石)晶体出现越多,会导致岩浆分异出的热液中铟含量显著降低,形成铟矿床的潜力越低,这就意味着暗色矿物对铟的相容性在岩浆演化过程中逐渐变低^[36]。GION等^[34]通过试验模拟研究了硅酸盐熔体中铟在角闪石、黑云母与熔体之间的配分系数及配分特征,提出了铟进入黑云母和角闪石中的置换机制为 $Mg^{2+} + In^{3+} + Si^{4+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+} + Al^{3+}$ (黑云母), $2In^{3+} + 2Al^{3+} + (空位) \leftrightarrow 4R^{2+} + Si^{4+}$ (角闪石),以及 $In^{3+} + Al^{3+} \leftrightarrow R^{2+} + Si^{4+}$ (角闪石)

石)^[35];高挥发分降低了熔融结晶温度,Li、In、Sn、W富集于黑云母中,当热液进入时,黑云母被证明倾向于分解并释放铟,这可能是成矿流体将铟从花岗岩中抽离出来的有效途径之一^[32]。这些都佐证了铟的富集成矿可能与长英质岩浆房中镁铁质矿物结晶分异程度有关,花岗质岩浆演化过程也是铟逐渐富集的过程^[33-34,36]。

在与富铟矿床成因相关的岩体方面,统计富铟矿床后发现,几乎所有富铟矿床都产于花岗岩的内外接触带上,围绕岩体产出^[5,36-37]。在岩体类型上,与铟形成相关性最高的花岗岩通常是A型或S型花岗岩,与I型花岗岩相关性较低,但当I型花岗岩中缺乏角闪石及其他铁镁质矿物(如白岗岩)时,也会伴随着一定铟富集。随着伴生花岗岩中铁镁质矿物比例增加,从岩浆中提取铟的概率和成矿的可能性将会大大降低^[36]。

2.1.1.3 铟和锡的迁移关系

统计数据显示,不含或含少量锡的铅锌矿床中,闪锌矿的铟含量均不高。前人在研究中发现,贫铟矿床成矿流体中铟、锡含量比富铟矿床中低1~2个数量级,这表明富铟矿床中铟和锡的富集有很强的相关性^[2,33]。王大鹏等^[33]在研究中提出,花岗质岩浆在结晶成岩→分异出成矿流体→遭受变质与蚀变→与围岩发生接触交代的过程中,铟与锡是同时迁移富集的,二者始终保持同步变化。因此,研究者们推测,当锡存在时,铟与锡很可能共同形成结构相同的多核或多齿配合物共同迁移,这种络合物对铟的富集可能是不可或缺的,这样就能很好地解释铟和锡在迁移过程中的正相关性^[2,9,33,38-42]。

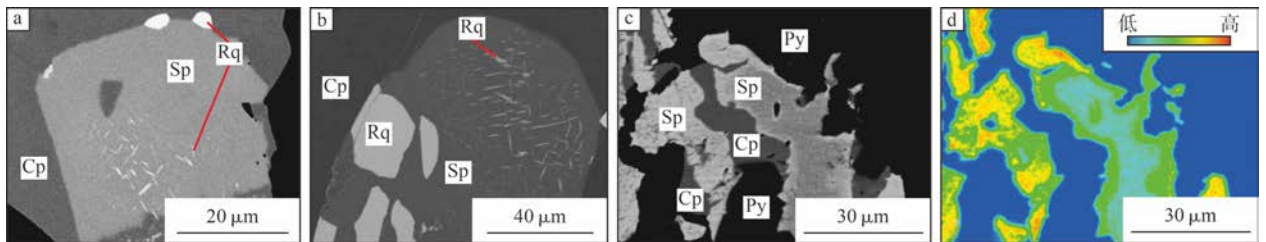
在流体沉淀过程中, 铜与锡却存在分异现象, 铜在高温阶段沉淀成矿, 大量铜则进入具有四面体结构的闪锌矿中, 但不排除铜以类质同象替代锡和铜的现象存在, 锡与铜的分异沉淀现象是精细刻画成矿过程的关键^[42]。现有研究认为, 自然界的锡石中铜的富集主要与流体物化条件中的压力有关, 当压力减少时, 铜含量显著增高^[43-51]。但是, 锡石的形成大多为中高温条件, 这可能是大多数矿床中锡石含铜低的原因之一。也有研究者认为, 铜在晚期的石英-硫化物阶段, 与锡石、闪锌矿等硫化物同时生成, 当体系中缺少铋、钼等元素时, 铜更容易进入闪锌矿、脆硫锑铅矿、黄铜矿等硫化物中^[25,33,37]。

2.1.2 成矿模式

大量研究指出, 在岩浆热液系统中, 铜的氯络离子(如 $[\text{InCl}_4]^-$ 和 $[\text{InClOH}]^+$)可能是铜的主要迁移形式^[35,52-54], 并且成矿流体温度越高, 越有利于铜和氯离子络合^[55], 当处于 300 °C ~ 350 °C 时, 铜的氯络离子浓度最大。除此之外, 铜还可能与其他稀散元素一样, 以氯络合物气态形式(如 InCl 、 InCl_3 和 InBr) 进行元素迁移与富集成矿^[9,29,35,42,54]。

不同类型矿床中, 铜成矿流体的富集机制各不相同。MOURA 等^[16]在研究巴西 Magabeira 锡-铜矿床时认为, 隐伏岩体的交代作用是主要的锡-铜矿化途径, 它将铜迁移至硫化物中, 伴随着热液蚀变的进行和温度的降低, 铜从硫化物结构中被排出, 并以硫铜铜矿(CuInS_2)的形式出现。COOK 等^[56]在芬兰东南

部与 A 型花岗岩有关的铜矿化中发现了以硫铜铜矿为铜载体的富铜矿脉, 其与闪锌矿、黄铜矿和毒砂共生。这类矿脉的特点是含有富含铜的硫化物, 如黄铜矿, 表明硫逸度条件相对较低。也有研究者认为, 闪锌矿是脉状和块状矿石中主要的铜载体, 且脉状矿体中铜更为富集, 其主要特征是闪锌矿中较低的 $w(\text{In})/w(\text{Zn})$ 值, 当足量闪锌矿时, 几乎所有的铜都会分散到闪锌矿中, 铜以质量分数 $500 \times 10^{-6} \sim 1\,500 \times 10^{-6}$ 进入闪锌矿, 而没有形成硫铜铜矿; 当在高 $w(\text{In})/w(\text{Zn})$ 值的情况下, 闪锌矿中高铜低锌的环境将导致铜过饱和, 形成硫铜铜矿在闪锌矿中出溶(见图 2-a、b)^[37,56]。MOURA 等^[16]同样在巴西中部 A 型花岗岩的铜锡金属矿化研究中记录了富含铜的闪锌矿与硫铜铜矿交织在一起, 这被解释为硫铜铜矿出溶的产物。因此, 提出存在一种“锡石-闪锌矿-硫铜铜矿”三元系统。但是, 在实际产出情况上, 以类质同象形式赋存在闪锌矿中的铜约占实际产量的 95%, 因此, 现阶段主流研究认为, 铜是以类质同象的方式进入闪锌矿、黄铜矿、黄铜矿等硫化物中, 闪锌矿作为主要赋存矿物, 铜在赋存矿物边部更为富集^[37](见图 2-c、d)。这主要是由于 In^{3+} 半径与 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^+ 、 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 的半径相似^[15], MOURA 等^[16]提出, 铜进入到闪锌矿结构中可能是根据 $\text{Cu} + \text{In} + \text{Fe} \leftrightarrow 3\text{Zn}$ 的关系发生耦合取代; COOK 等^[57]则认为, 可能存在 $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 的置换方式。



a—硫铜铜矿在闪锌矿中不完全出溶(引自文献[56]) b—闪锌矿内出溶片状硫铜铜矿(引自文献[56])

c—斑岩型铜铅锌矿中富铜闪锌矿的分布(引自文献[37]) d—富铜闪锌矿中铜的分布, 显示边缘的铜比核心更富集(引自文献[37])

Cp—黄铜矿 Sp—闪锌矿 Rq—硫铜铜矿 Py—黄铁矿

图 2 富铜闪锌矿的形态

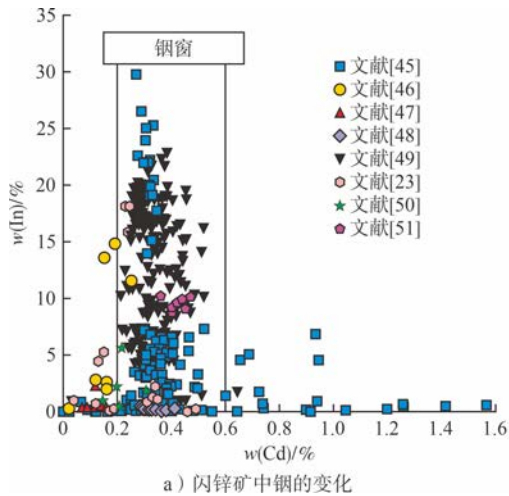
Fig. 2 Morphology of indium-rich sphalerite

在中国, 前人在大厂的富铜矿床研究中也同样发现了这一点, 大厂岩浆源区富铜, 同之前研究相同, 认为其不存在来自地层围岩的铜来源。在成矿期次上, 认为先期形成的是含铜的铁闪锌矿, 随着晚期花岗斑岩侵入, 在后期接受富 Cu、In、Sn 成矿流体的改造, 利用 $\text{Cu}^+ + \text{In}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 的置换方式, 交代先期含铜的铁闪锌矿形成富 Cd、Cu、In 的铁闪锌矿^[25,29]。李晓峰等^[25]同时认为, 铜的超常富集, 还存在另一种富集规律, 即当富铜流体在流经围岩时, 由于生物碎屑的吸附

和大气降水流体加入的强还原作用, 以及硫和铁含量相对较高的特点导致了富铜流体沉淀, 并认为两种富集模式可能同时存在, 但仍以元素的替换为主。

DILL 等^[45]在研究阿根廷低温热液多金属矿床时提出, 铜富集在闪锌矿中存在“铜窗”效应(见图 3-a), 闪锌矿特殊的晶格构造, 使得当闪锌矿中的铜质量分数在 0.2% ~ 0.6% 时, 闪锌矿中的铜出现了爆发式富集(铜质量分数高达 29.91%)。在“铜窗”效应中, 当闪锌矿中含有一定的铜且富铁

的闪锌矿相比于普通闪锌矿更为富集(见图3-b),故认为闪锌矿中镉置换元素以铁元素为主,因此,只有当闪锌矿中含有相当比例的铁,才有利于镉进入闪锌矿的晶格中,形成“钢窗”效应^[25,29]。这与



前人在研究大厂时提出的后期成矿流体交代铁闪锌矿的模式也相吻合,进一步证明了 MOURA 等^[16]提出的 $Cu + In + Fe \leftrightarrow 3Zn$ 置换方式的成矿机制与富钢矿床在实际产出关系上是吻合的。

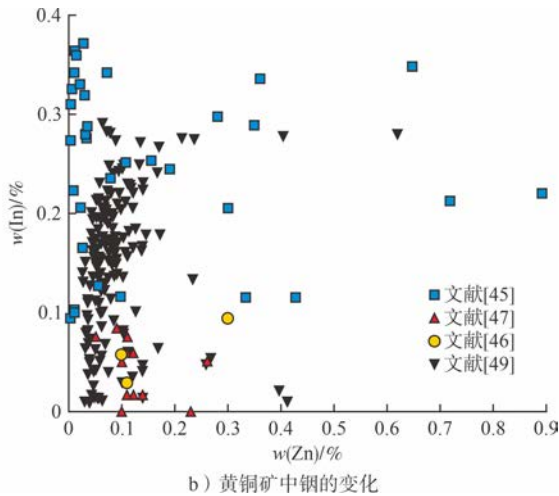


图3 闪锌矿和黄铜矿中钢的变化

Fig.3 Indium variation in sphalerite and chalcopyrite

综上所述,无论以何种方式替代,都涉及到铜,因此铜在矿物系统中的可利用程度决定了闪锌矿中铜的时空分布。进而推测,铜在富金属岩浆热液中的高可利用性可能是钢在闪锌矿中富集的主要控制因素。

2.2 镓(Ga)

镓位于元素周期表第四周期第ⅢA族,相对原子质量为69.723,是稀散元素中最为特殊的一员。它具有特殊的地球化学性质,在稀散元素中,镓的丰度最高,但其独立矿物数最少;镓既广泛分散于各类岩石中,又能在某些类型矿床中形成工业富集,因而其富集具有很强的规律性。镓有两个稳定同位素,即⁶⁹Ga和⁷¹Ga,它们在自然界中的相对丰度为⁶⁹Ga占60.5%,⁷¹Ga占39.5%^[1]。镓在岩浆演化中,凸显亲石性,在结晶过程中以类质同象的方式进入硅铝酸盐矿物中,在超基性岩类→基性岩类→中性岩类→酸性岩类的岩浆演化中镓含量依次增高。在造岩矿物中,白云母最富含镓(含镓多在 10×10^{-6} 以上),其次为长石(含镓 $10 \times 10^{-6} \sim 30 \times 10^{-6}$),石英含镓最低^[1,6]。

2.2.1 岩浆与流体演化过程

PROKOF'EV等^[58]在统计了大量岩浆岩熔体和流体包裹体的镓质量分数后,发现不同地球动力学环境下产生的岩浆熔体中镓质量分数表现出不同差异(见图4),最小质量分数为岛弧熔体(含镓平均值 16.0×10^{-6}),最大质量分数出现在大洋岛屿熔体(含镓平均值 29.1×10^{-6})和大陆裂谷与热点(含镓平均值 26.5×10^{-6})中。再进一步和流体包裹体中镓质量分数对比后,认为与岩浆熔体(含镓 $0.47 \times 10^{-6} \sim 495 \times 10^{-6}$)相比,流体包裹体的镓质量分数

($0.02 \times 10^{-6} \sim 11\,260 \times 10^{-6}$)变化范围更广,认为岩浆熔体和流体包裹体中镓质量分数和行为的差异,可能与流体-岩浆相互作用的具体情况有关。

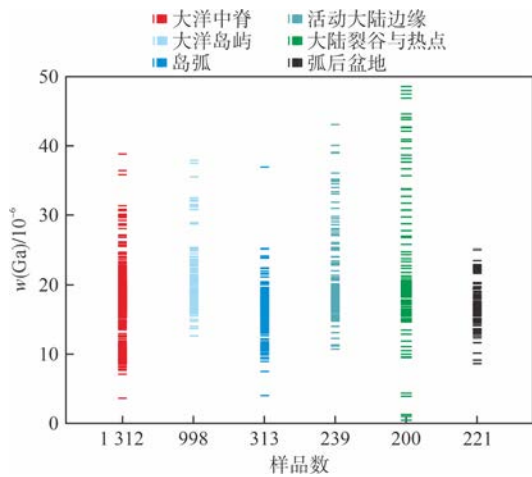


图4 主要地球动力环境中岩浆熔体中镓质量分数
(数据来源于文献[58])

Fig.4 Gallium mass fraction in magmatic melts of main geodynamic settings

前人在研究中指出,在岩浆分异过程中,镓以羟基配合物的形式进行迁移,在高挥发分熔体中,无论母岩浆的地球化学类型如何,都会出现镓的相对富集^[9-10]。由于镓在高分异高挥发分的硅酸盐熔体中得到富集,因此更容易在高分异花岗岩和伟晶岩中得以富集。BREITER等^[10]在研究捷克波西米亚地块花岗岩时指出,在花岗质熔体的分异过程中,镓质量分数从 16×10^{-6} 增加到 77×10^{-6} 。刘英俊^[6]在对华南地区的富镓矿床研究中指出,镓在伟晶岩中主要赋

存在白云母(含镓可达 200×10^{-6})和微斜长石(含镓多为 30×10^{-6})中,镓在花岗岩中的含量与花岗岩化作用程度成反比,与花岗岩类的云英岩化和碱质蚀变交代作用强度成正比。

2.2.2 成矿模式

镓在与花岗岩有关的矽卡岩矿床中多富集于闪锌矿中,这表现出镓在高硫逸度环境下的亲硫性,且在同一矿床不同空间位置,镓的富集情况也不尽相同。BENITES 等^[59]在对秘鲁 Morococha 多金属矿集区进行研究时发现,闪锌矿中镓质量分数最高可达 2.137×10^{-6} ;在对镓如何进入闪锌矿的替代机制及赋存状态进行研究时发现,铜和镓的分布十分相似,其含量最高的部位都位于靠近岩体且富铜的位置^[59-60]。含矿流体中铜的高可利用性对铜富集有着很强的控制作用,在对于镓的耦合替代与富集中,SAHLSTRÖM 等^[60]指出,铜在其中同样起着重要的控制作用。但是,对于具体的耦合替代方式,BENITES 等^[59]认为,耦合替换主要为 $\text{Cu}^+ + \text{Ga}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$, $(\text{Sn}, \text{Ge})^{4+} + (\text{Ga}, \text{In})^{3+} + (\text{Cu}, \text{Ag})^+ \leftrightarrow 4\text{Zn}^{2+}$ 为次要替换形式,无论何种替换机制,都涉及到铜,因此铜在流体中的含量变化可能是控制镓在闪锌矿中富集与否的重要因素。

在富镓的花岗伟晶岩矿床中,李建忠等^[61]在对滇西腾冲小龙河大型锡稀土铷镓矿床的研究指出该类矿床与 A_2 亚型(造山后)花岗岩密切相关,推断其产于造山后的伸展构造环境。大量前人研究指出,镓在产出关系上与铌、钽、锂、铷有明显的相关性^[9,62-73],刘英俊^[6]在研究中发现,某些稀有金属交代的复杂花岗伟晶岩,特别是在含锂或铌-钽-锂的花岗伟晶岩中,镓也同样有着明显的富集,其中锂辉石和白云母中常含镓 $70 \times 10^{-6} \sim 200 \times 10^{-6}$ 。根据矿床统计结果,镓含量在碱性伟晶岩中的含量高于花岗伟晶岩,这类岩体的矿化大都经历多阶段多期次的岩浆作用和热液蚀变作用。

镓在花岗伟晶岩矿床中,自身含量很难达到独立成矿的条件,并且由于花岗伟晶岩体积不大和形态复杂的开采技术特点,只能将其作为潜在的资源储量,具有远景价值,现阶段可开采利用的工业意义不大。

2.3 锗(Ge)

锗位于元素周期表第四周期第Ⅳ族,原子序数为32,常见化合价为+2价和+4价,相对原子质量为72.6,包括5种稳定同位素,相对丰度分别为⁷⁰Ge占20.55%、⁷²Ge占27.37%、⁷³Ge占7.67%、⁷⁴Ge占36.74%和⁷⁶Ge占7.67%^[1],其地球化学性质复杂,有亲铁、亲硫、亲石及亲有机质等特性,导致了赋存状态和成矿条件极其复杂。

由于锗在不同地质环境条件下表现出不同地球化学特性,导致锗的质量分数变化甚微,锗倾向富集于岩浆演化分异晚期的硅酸盐矿物、高浓度挥发分条件下结晶的岩石和晚期热液中^[74-75]。锗并不只在特定矿床中富集,其通常以微量元素或矿物包裹体的形式赋存于不同时代的各类矿床中^[74]。在中国,工业型锗矿床以赋存在褐煤和长焰煤等煤化程度较低的煤中、耦合替代闪锌矿中微量元素的方式赋存在碳酸盐岩中的低温热液矿床为主。富锗煤矿床大体分布在中国西南缘和东北缘(见图5),西南缘的成矿年代集中在新近纪,东北缘及远东富锗煤矿床成矿年代多集中在侏罗纪至白垩纪;低温热液成因的富锗铅锌矿床主要集中在中国西南的“川滇黔铅锌矿集区”,由于低温热液矿床复杂的成矿机理,目前对锗的物质来源、富集机制争议较大^[75]。欧洲的富锗矿床以脉型多金属矿床为主,其构造背景复杂,赋矿层位复杂多变,矿体多为填充成因,在岩浆岩、变质岩和沉积岩中均有产出,锗的富集多为后生成因,与岩浆侵入和构造形变密切相关^[76-81]。

2.3.1 岩浆演化过程

由于锗和硅具有相似的原子半径和化学性质,因此,一般条件下锗的地球化学行为最明显的趋势是替代硅酸盐矿物晶格中的硅,并以类质同象形式赋存于硅酸盐矿物(如石英)中^[64-66]。也因为如此,锗同样很难在岩浆演化中出现明显有工业价值的富集成矿^[67],但在实际矿床研究中,如临沧独立锗矿床,大量前人研究都把锗的主要来源指向了临沧盆地基底的富锗花岗岩,这表明在特定的岩浆演化条件下,锗还是会发生一定程度富集^[7,62,68-73]。

AUDÉTAT 等^[9]在研究中发现,在岩浆演化分异过程中,GeO₂溶解度会随着流体密度的增加而增加;随着岩浆向更酸性方向的演化,在岩浆作用后期,岩浆体系越来越富Si和Th、U等元素,如果在锗背景值较高的条件下,有可能同时富集锗。硅酸盐矿物中锗质量分数取决于硅酸盐的特定结构,质量分数从高到低依次为岛状硅酸盐、环状硅酸盐、链状硅酸盐和架状硅酸盐^[7,74]。研究认为,在岩浆演化晚期结晶过程中,锗会富集在晚期富含挥发分的岩石(如伟晶岩、云英岩)及矿物中^[74-75]。BREITER 等^[10]也同样发现,在岩浆演化过程中, $w(\text{Si})/1\,000w(\text{Ge})$ 值显著下降,从320下降到62,在一些花岗伟晶岩中,锗可富集于黄玉、锂辉石、透锂长石、铈榴石、石榴子石中,这可能与 Ge^{4+} 与这些矿物中的 Al^{3+} 置换有关^[62]。针对这一问题,BREITER 等^[10]认为,镓和锗以羟基配合物的形式共同进行迁移。在分异结束时,由于熔体中高挥发分的存在,镓和铝的离子半径和络合电位的

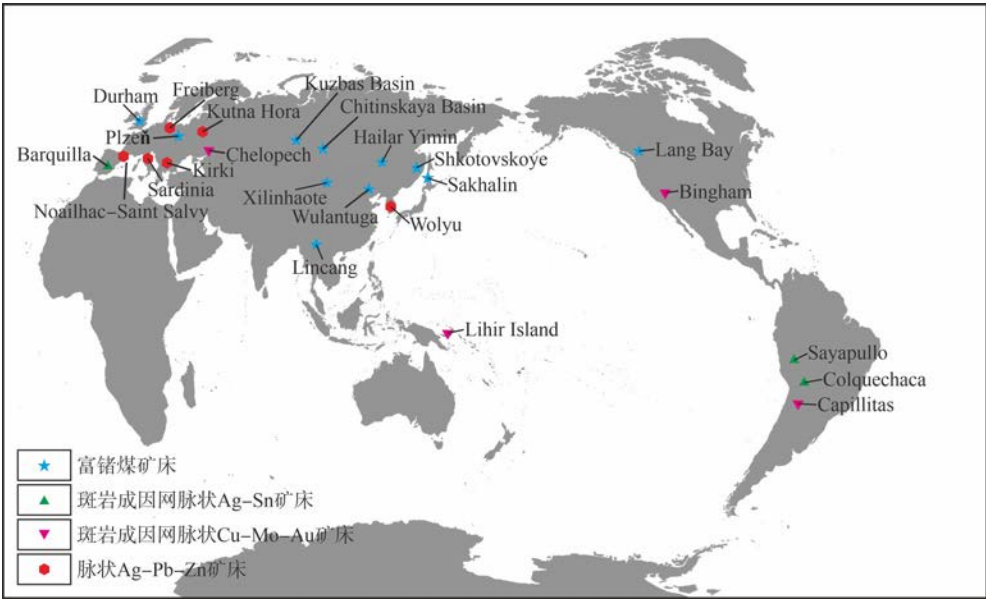


图5 世界富锗矿床分布图(据文献[74-75]修改)
Fig.5 Distribution of germanium deposits across the globe

差异变得更加明显, 镓更趋向于保存在熔体中, 而锗则倾向于保存在新结晶的石英和黄玉中。

2.3.2 成矿模型

在已发现的富锗矿床中, 锗很难形成独立矿物, 目前锗主要以有机质的状态赋存在煤矿床和铅锌矿床中, 以类质同象赋存在闪锌矿中^[3,68]。

关于锗在煤矿中的富集, 陶琰等^[11]在研究临沧独立锗矿床时指出, 绝大多数锗富集在有机相中, 大多数锗(86%~89%)赋存于团块腐殖体中, 少量(2%~10%)分布在轻质组分中。因此, 临沧锗矿床中的锗主要呈有机质结合态。章明等^[62]根据现代地热流体与洋中脊热液研究结果, 只有热液体系才能将大量锗从花岗岩中搬运至有机质中。对临沧锗矿床锗富集状态研究时发现, 锗更倾向富集于含锗煤层与硅质岩或硅质灰岩接触带底部^[11,76], 而这些硅质岩、硅质灰岩正属于热水沉积成因。当锗在岩浆演化过程中完成预富集后, 岩浆期后热液对花岗岩中的锗进行萃取, 并伴随热液运移, 锗可能是在水岩相互作用过程中, 因为锗的亲有机性而被腐殖质胶体吸附或形成螯合物, 在成岩过程中, 这部分锗很难被运移, 绝大多数锗保留在煤的结构中, 且越靠近岩体的部分锗越富集(见图6)^[7,62,68-73,76]。ARBUZOV等^[77]在研究俄罗斯远东的Pavlovka煤矿时, 发现除煤层中富集的有机锗外, 在靠近云英岩化花岗岩的风化壳附近发现含锗铝硅酸盐、各种亚铁矿物(水针铁矿、针铁矿、黄钾铁矾矿)及多种矿物相, 在以往的认识中, 煤层中的锗矿化主要发生在泥炭阶段^[74], 这些次生矿物相的发现表明, 锗发生矿化的时间可能比以往的认识要长, 甚至可以是多期的, 且不局限于泥炭阶段, 这也将成为

精细化探究锗成矿作用过程的重要窗口。

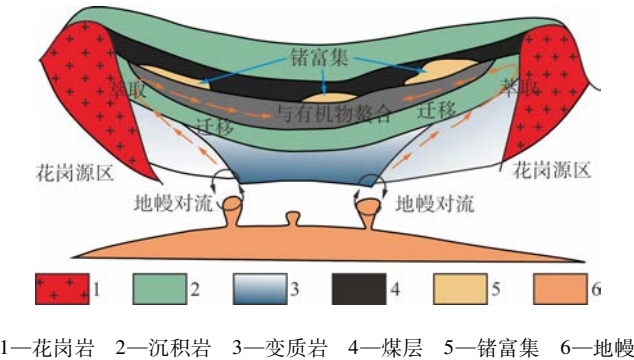
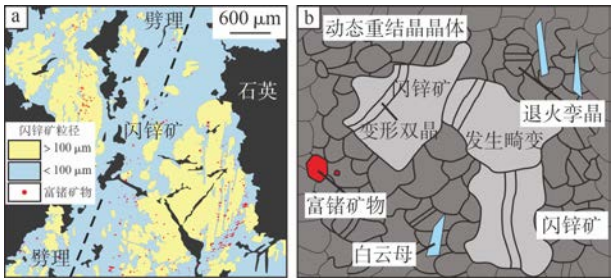


图6 锗在与煤有关矿床中的来源-迁移-富集模型
(据文献[78]修改)

Fig.6 Source - migration - enrichment model of germanium in coal-related deposits

在脉状多金属铅锌矿床的研究中, 由于锗赋存条件多样, 成因复杂, 矿体受构造控制, 多呈充填形态。一些与花岗岩侵入或与其变质作用有关的脉状多金属矿床中, 闪锌矿中可能会有锗的高度富集^[79]。CUGERONE等^[80]在研究比利牛斯造山带Pb-Zn-Cu多金属矿床时, 局部发现质量分数高达70%锗的富锗矿物在闪锌矿中富集(见图7-a), 其粒径<100 μm。原生闪锌矿中锗含量在 $n \times 10^{-4}$ ($n \in [1, 10]$), 在后期构造变形过程中, 闪锌矿母体发生动态重结晶, 锗以固态形式在晶格内变形过程中通过位错蠕变从闪锌矿母体晶格中实现内部迁移完成初步富集, 留下贫锗的闪锌矿母体, 后期借助流体沿劈理完成溶解-沉淀蠕变, 使锗重新活化(见图7-b)并完成矿物结晶, 这一过程是内部应变增加和随后恢复的结果^[81]。



a—不同粒度闪锌矿中的锗矿物,以细粒重结晶闪锌矿带为标志(据文献[80]修改)
b—闪锌矿晶粒具有重结晶和变形双晶等特征,闪锌矿晶界处发育富锗矿物(据文献[81]修改)

图 7 闪锌矿中锗的重结晶作用

Fig. 7 Recrystallization of germanium in sphalerite

对中低温热液型多金属矿床的闪锌矿中锗富集研究认为,这类矿床在成因上与花岗岩关系不是很紧密,且主流研究观点认为锗的赋存状态多通过 $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^{+}$ 的方式以类质同象进入闪锌矿,这类中低温热液型矿床的成因无论是在空间还是时间上都与花岗岩关系不大^[68],因此本文不再赘述。

2.4 碲(Te)

碲在元素周期表中位于第五周期 VIA 族,原子序数为 52,常见化合价为 -2 价、+4 价和 +6 价,相对原

子质量为 127.6。碲在地壳中的丰度很低,地球化学行为分类上,属于亲硫元素,但在自然界中,不同的地球化学环境下,碲表现出亲氧和亲硫元素的双重属性。自然界中碲由 8 种同位素组成:¹²⁰Te (0.09 %)、¹²²Te (2.55 %)、¹²³Te (0.89 %)、¹²⁴Te (4.74 %)、¹²⁵Te (7.07 %)、¹²⁶Te (18.84 %)、¹²⁸Te (31.74 %)和¹³⁰Te (34.08 %)^[82]。

目前,中国四川的大水沟和马家沟浅成低温热液成因的碲矿床和瑞典 Kankberg 火山成因块状硫化物(VMS)矿床是世界上仅有的已发现和正在开采的、碲达到工业品位指标的矿床,绝大多数工业用碲是作为铜和其他多金属硫化物电解精炼阳极泥中的副产品回收,这些矿石通常从斑岩型矿床、火山成因块状硫化物矿床(VMS)、岩浆镍-铜-铂族金属硫化物矿床和矽卡岩型矿床中被开采(见图 8)。北美主要富碲矿床类型为斑岩成因的岩浆-热液型矿床,通常在俯冲带上方活动大陆边缘的斑岩侵入体中发育^[83]。碲-金矿床也是现阶段碲作为副矿物进行共同开采回收的重要矿床类型,其主要分布于环太平洋成矿带、特提斯成矿带、古老克拉通边缘,并且多受深大断裂控制^[84]。

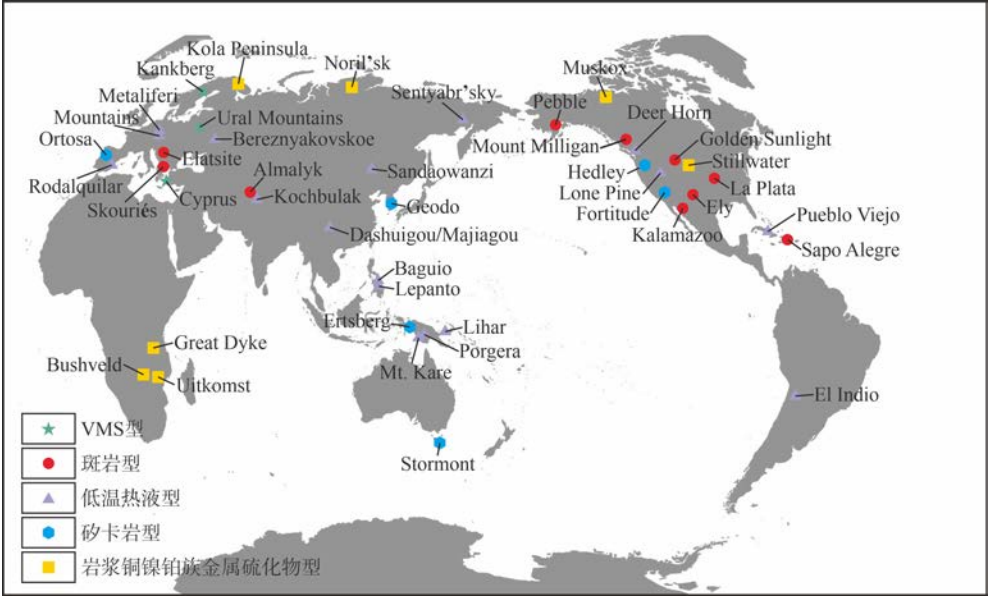


图 8 世界富碲矿床分布图(据文献[83]修改)

Fig. 8 Distribution of tellurium deposits across the globe

2.4.1 富碲流体演化过程

作为一种亲地幔、地核的元素,碲具有挥发性强等特点,在地壳中极易分散,碲通过深部流体和气体进行搬运。前人在研究中发现,碲在热液迁移过程中氧化物相和气相可能同时存在^[57,85]。由于碲多为从地幔搬运至地壳中,因此,碲的富集可为地幔流体成矿提供良好的指示作用^[86-87]。碲在岩浆熔离过程中,地球化学行为表现为亲硫性,绝大多数碲与硒以类质

同象形式分散地分布于硫化物晶格中^[88]。
WANG 等^[89]在研究河北大白阳碲金矿床时,将成矿过程分为 4 个阶段,在最为重要的金-碲化物阶段,认为此时成矿热液中金与碲以 $[\text{Au}(\text{HTe})]^{2-}$ 的形式共同迁移;EVANS 等^[90-91]认为,碲在流体中以 $[\text{HTeO}]^{3-}$ 、 $[\text{HTe}]^{-}$ 等碲氢络合物的形式进行迁移,之后成矿流体发生还原或氧化,碲进而富集沉淀。在对中国富碲矿床研究时提出,在高温氧化流

体中,碲以 H_2TeO_3 和 $HTeO_3$ 形式进行运移,气体的冷凝作用和流体的沸腾作用导致的流体 pH 升高、氧逸度降低是诱发碲化物沉淀和富集的主要机制^[3,14,92-93]。

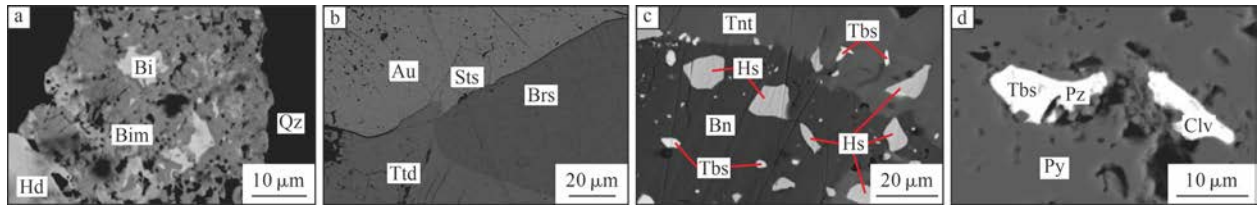
由于在中酸性、还原性的高温流体中很难携带大量碲(溶解度在 10×10^{-9} 以下),国外部分学者在研究碲的成矿过程中提出成矿热液中碲以气相运移而非液相^[94],因此,很难形成具有经济价值的矿体^[86,89]。

碲在岩浆和热液中的溶解和迁移尚不完全清楚,尤其在岩浆岩熔体及高级变质的地质体中。加上碲元素固有的低丰度、在任何类型矿床中碲浓度的不均

匀性及碲化物矿物的极细粒度,限制了预测特定类型矿床中可能出现碲资源的潜力。

2.4.2 成矿模式

涂光炽^[95]在对碲的成矿问题进行总结时指出,从大地构造背景上来看,富碲矿床主要围绕环太平洋成矿带、特提斯成矿带及古老克拉通边缘,并受深大断裂控制,其成矿年龄均落在晚中生代、新生代及第四纪;从成矿组合上看,将富碲矿床分为铋碲矿床与含碲化物金矿床,KONDRATIEVA 等^[96]又进一步将含碲化物金矿床按照矿物共生组合将碲矿物划分为 Au-Bi-Te(见图9-a、b)和 Au-Ag-Te(见图9-c、d)两种矿化系列。



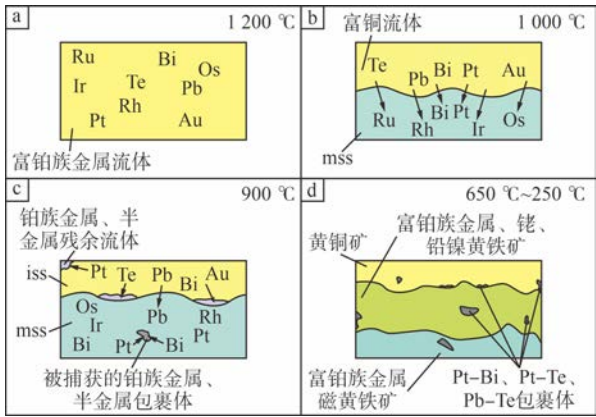
Hd—钙铁辉石 Bim—铋华 Bi—铋单质 Qz—石英 Ttd—辉铋矿
Brs—柱辉铋铅矿 Sts—六方硫铋碲矿 Au—自然金 Bn—斑铜矿 Tbs—碲铋矿
Tnt—砷黝铜矿 Hs—碲银矿 Pz—碲金银矿 Clv—碲金矿 Py—黄铁矿

图9 Au-Bi-Te 矿化系列(a)(b)(据文献[96,98]修改)、Au-Ag-Te 矿化系列(c)(d)(据文献[96,99]修改)
Fig.9 (a)(b) Au-Bi-Te mineralization series; (c)(d) Au-Ag-Te mineralization series

在成矿物质来源方面,目前研究认识大体分为幔源岩浆来源和围岩来源。幔源岩浆来源认为,地幔上涌及壳幔相互作用将碲搬运至地表,并在有利的成矿条件下沉淀富集成矿,通过硫同位素及铅同位素判断富碲矿床可能是深部岩浆来源且与碱性岩浆作用密不可分^[88,97-100]。JENSEN 等^[101]在评论碲化物与碱性岩浆作用的关联性时强调,富碲海底沉积物的重熔可能是俯冲环境中幔源碱性岩浆的关键来源。围岩来源认为,在矿体赋存于高碲浓度围岩中的矿床,高碲背景值为碲富集成矿提供物质来源,深部幔源流体流经围岩捕获碲形成富碲流体,并在适宜沉淀环境中富集成矿^[102-103]。

HOLWELL 等^[104]在研究岩浆镍-铜-铂族金属硫化物矿床时提出流体演化模型:在岩浆流体逐步冷却的过程中,碲与铋共同迁移,从初始的富铂族金属流体(见图10-a)中,伴随着单硫化物固溶体(mss)析出,碲留在残余的富铜流体(见图10-b)中;在进一步冷却到900℃左右时,富铜流体结晶形成中间固溶体(iss)(见图10-c),iss结晶并没有残留流体,铅、铂、金等与碲、铋以络合物的形式在铂族金属、半金属残余流体中富集;当温度降至650℃以下时,mss再结晶为磁黄铁矿(FeS)和镍黄铁矿($(Fe,Ni)_9S_8$),iss再结晶为黄铜矿($CuFeS_2$),这些再结晶的精确温度取

决于mss中硫含量,碲与铋以 Pt-Te、Pb-Te、Pt-Bi 包裹体的形式在所有硫化物相中存在(见图10-d)^[104-109]。



mss—单硫化物固溶体 iss—中间固溶体

图10 富铂族元素硫流体的分馏过程
(据文献[104]修改)

Fig.10 Fractionating process of platinum group element-rich sulfide fluid

碲在成因上与花岗岩密切相关。研究花岗斑岩-矽卡岩型碲矿床时,LIU 等^[110]认为,热液在向上运移时,随着温度的降低,硫氢金属离子开始解体,热液中 H^+ 含量增加,碲与金以 $[Au(HTe)]^{2-}$ 的形式运输,随着硫逸度降低和碲逸度升高,碲开始沉淀,并

认为此过程发生在热液作用晚期;在伟晶岩矿床中, MARQUEZ-ZAVALIA 等^[111]在研究阿根廷萨尔塔 EL Quemado 伟晶岩时,发现了其中富含铋、含碲矿物的集合体,这种伟晶岩矿床代表了一种锂辉石亚类、稀有元素类花岗岩及伟晶岩的晚期矿化。矿物出现在一个不规则、体积较小的联合体中,主要是细粒白云母和石英,并伴有锆石、铋华、辉石,以及少量金属硫化物,硫铋碲矿通常以极小的晶粒形式被包裹在辉铋矿中,其成分为 $\text{Bi}_{1.98}\text{Te}_{1.00}\text{S}_{1.02}$ 。推测是原生铋初始沉淀后硫逸度增加,最后阶段碲的质量分数增加或累积。

对于成矿机制方面的研究,目前主流认识是碲主要沉淀环境是高碲逸度和低硫逸度^[95]。同时需要碲、铋、金(银)的富集程度达到三四个数量级,这种极其严苛的富集沉淀条件,是形成碲矿床的主要障碍。在与花岗岩及伟晶岩有关的碲矿床研究中,华南多个伟晶岩及高温热液钨矿床相继发现含有辉铋矿和自然铋,在伟晶岩和高温热液阶段,铋、钨共生是很普遍的现象^[6,14]。因此,其在成因上可能与花岗岩有关钨矿床相似。碲在伟晶岩矿床中的富集大多数都是因为铋,由于碲化铋作为中间矿物存在,使得华南大量与花岗岩有关的钨矿床和伟晶岩矿床成为碲综合利用的远景区^[14]。

3 与花岗岩、伟晶岩有关的稀有元素研究展望

随着全球经济的发展,高精尖科技及未来能源的储集与发掘对国家能源安全、国防安全、经济建设起着决定性作用。稀有元素在高科技领域有着不可替代的作用,由于稀有元素在地壳中较低的丰度、特殊的元素地球化学行为决定了其严苛的成矿环境条件。为探究稀有元素在不同岩浆-热液系统中富集迁移机制,精细刻画稀有金属富集成矿行为,明晰稀有元素富集成矿的关键因素,创新突破稀有金属勘探技术,仍需加强以下方面研究。

3.1 稀有元素与主矿种共生关系

稀有元素的主要赋存状态是以类质同象的方式伴生在独立矿物之中。由于稀有元素中某些金属成对迁移富集,在某些特定矿床类型中综合利用潜力较大,稀有元素在传统已探明矿床中的矿化特征及富集机制将成为突破传统矿床研究思维的一个新方向,在中国传统探明矿床中,虽然稀有元素富集的报道频出,但目前大都尚未厘定其综合回收利用品位和已有的稀有元素矿产储量,以及稀有元素在主矿种中的产出状态、空间展布等基本问题,这将是下一步传统金属矿床发展的新方向,也是综合利用回收稀有元素的重要突破口。

3.2 稀有元素的物质来源与富集迁移沉淀条件

目前,对于稀有元素矿床中元素富集、演化过程、矿床构造环境、深部地球动力学背景之间的联系、矿体储集部位与构造环境的关系等关键问题还有待进一步研究及成体系的总结。例如:稀有元素在耦合替换赋存的过程中,耦合替换机制不同,可能存在多种替换机制并存,厘清这些替换机制十分重要。稀有元素在构造变形动态重结晶的条件下,不同元素迁移再分配行为的约束也存在较大差异^[112-113],如何从定性到定量地探究其迁移过程也将是下一步精细刻画稀有元素富集成矿行为的重要方向;将宏观和显微构造观测与微量元素化学填图耦合,可能是未来了解稀有元素自然赋存状态的关键,这对于研究稀有元素的选择性超异常富集现象及建立成矿模型有巨大的帮助^[80]。

3.3 稀有元素探测技术

稀有元素的地球化学性质导致其成矿难,成矿预测和地质勘探更难^[114-116]。在研究其分布规律和富集机制的基础上,利用不同探测技术从多维度寻找成矿远景区、评价成矿潜力、刻画矿床模型等。例如:利用地球物理勘测技术(重力异常、磁性矿物的各向异性和辐射测量等方法)来勾勒侵入岩的形状和深度,预测相关勘探靶区^[117];如何利用多元地质数据,对不同矿床类型的成矿弱信息进行提取识别;建立稀有元素富集成矿的指示性标志认知体系及类似矿床的特殊地球化学指纹等,还有待进一步研究和总结。

4 结 论

1) 稀有元素(铟、镓、锗、碲)无论是从成矿物质来源、成矿动力,还是从赋存矿物上都与花岗岩、伟晶岩的岩浆演化有着密切的关联,这些岩浆岩具有较强的成矿专属性,因此摸索探寻成矿元素的地球化学行为、建立成矿模式对于寻找和综合利用稀有元素矿产有着重要的经济价值和战略意义。

2) 铟大多为岩浆来源,富铟矿床往往与高分异的花岗岩有着高度相关性。花岗岩中云母类矿物是铟的主要载体矿物。铟和锡在流体迁移过程中具有较强正相关性,当体系中缺少铈、钽等元素时,铟更容易进入闪锌矿。铟的氯络离子可能是铟的主要迁移方式。铜在富金属岩浆热液中的高可利用性可能是铟在闪锌矿中富集的主要控制因素。

3) 镓在岩浆演化中具有亲石性,以类质同象的方式进入硅铝酸盐矿物中。镓在伟晶岩内主要赋存在白云母和微斜长石中,镓在花岗岩中的含量与云英岩化和碱质蚀变交代作用的演化程度成正比。镓在矽卡岩矿床中多富集于闪锌矿中,这表现出镓在高硫逸度环境下的亲铜性,铜在流体中的含量变化可能是

控制镓在闪锌矿中富集与否的重要因素。

4) 锗的地球化学行为最明显的趋势是替代硅酸盐矿物晶格中的硅,并以类质同象形式赋存于硅酸盐矿物中。锗的主要赋存形式为以有机质的状态赋存在煤矿床和铅锌矿床中,以类质同象赋存在闪锌矿中。

5) 碲在岩浆熔离过程中,地球化学行为表现为亲硫性,绝大多数的碲与硒以类质同象的形式分散地分布于硫化物晶格中。碲主要以 H_2TeO_3 和 HTeO_3 形式存在,气体的冷凝作用和流体的沸腾作用导致流体 pH 升高、氧逸度降低,是诱发碲化物沉淀和富集的主要机制。多个含碲化物钨矿床相继被发现,表明其在成因上可能与花岗岩有关钨矿床相似。

6) 展望未来,稀散元素矿床的研究主要可能在稀散元素与主矿种成生关系、稀散元素迁移富集成矿行为过程的精细刻画,以及稀散元素富集矿床的探测等方面取得突破,以期对稀散元素的进一步开发利用提供新的资料。

[参考文献]

- [1] 涂光炽. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京:地质出版社, 2004.
- [2] 张乾,刘玉平,叶霖,等. 分散元素成矿专属性探讨[J]. 矿物岩石地球化学通报,2008,27(3):247-253.
- [3] 温汉捷,周正兵,朱传威,等. 稀散金属超常富集的主要科学问题[J]. 岩石学报,2019,35(11):3 271-3 291.
- [4] 袁莹,薛培,李顺庭,等. 我国稀散金属元素铟在铅锌矿山中的分布规律与金属资源量初步估算[J]. 矿产与地质,2020,34(2):203-209.
- [5] 张乾,王大鹏. 中国富铟矿床的成矿规律及找矿方向[C]//《矿物学报》编辑部. 第九届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要集. 北京:《矿物学报》编辑部,2019:196-197.
- [6] 刘英俊. 中国含镓矿床的主要成因类型[J]. 矿床地质,1982,1(1):51-60.
- [7] 刘德亮,黄启帅,史仁灯,等. 锗石 Ge 含量和年龄对云南临沧锗矿床物质来源的约束[J]. 矿床地质,2015,34(1):139-148.
- [8] 苏航,韦文彪,陶志华,等. 云南都龙矿区隐伏花岗岩地质地球化学特征与锡锌成矿作用[J]. 矿物学报,2016,36(4):488-496.
- [9] AUDÉTAT A,ZHANG D H. Abundances of S,Ga,Ge,Cd,In,Tl and 32 other major to trace elements in high-temperature (350-700 °C) magmatic-hydrothermal fluids[J]. Ore Geology Reviews,2019,109:630-642.
- [10] BREITER K,GARDENOVÁ N,KANICKY V,et al. Gallium and germanium geochemistry during magmatic fractionation and post-magmatic alteration in different types of granitoids: A case study from the bohemian massif (Czech Republic)[J]. Geologica Carpathica,2013,64(3):171-180.
- [11] 陶琰,胡瑞忠,唐永永,等. 西南地区稀散元素伴生成矿的主要类型及伴生富集规律[J]. 地质学报,2019,93(6):1 210-1 230.
- [12] 张乾,刘志浩,战新志,等. 分散元素铟富集的矿床类型和矿物专属性[J]. 矿床地质,2003,22(3):309-316.
- [13] LI L J,HAN R S,ZHANG Y,et al. Trace element signatures of sphalerite in the Sichuan Daliangzi Ge-rich Pb-Zn deposit and its

implications for deep ore prospecting[J]. Frontiers in Earth Science,2022,10:928738.

- [14] 方贵聪,毛景文,冯佐海,等. 钨矿床的碲化物研究现状及展望[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),2019,46(4):449-459.
- [15] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,1984.
- [16] MOURA M A,BOTELHO N F,MENDONÇA F C D. The indium-rich sulfides and rare arsenates of the Sn-in-mineralized mangabeira A-type granite,central Brazil[J]. The Canadian Mineralogist,2007,45(3):485-496.
- [17] TAYLOR S R. The continental crust:Its composition and evolution: An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks[M]. Oxford:Blackwell Scientific Publications,1985.
- [18] TAYLOR S R. Planetary Science:A Lunar Perspective[M]. Houston: Lunar and Planetary Institute,1982.
- [19] 李晓峰,WATANABE Y,毛景文. 铜矿床研究现状及展望[J]. 矿床地质,2007,26(4):475-480.
- [20] SATOSHI M. Indium: Geology, mineralogy, and economics [J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists,2002,97(6):1 347-1 348.
- [21] 徐净,李晓峰. 铜矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程[J]. 岩石学报,2018,34(12):3 611-3 626.
- [22] 成永生. 关于富铜矿床分布特征及其产出规律的探讨[J]. 矿物学报,2013,33(增刊2):199-200.
- [23] HIROYASU M,SHUNSO I. Trace elements of indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia,China And Japan: A femto-second LA-ICP MS study[J]. Ore Geology Reviews,2013,53:223-243.
- [24] SHUNSO I,KENICHI H,HIROYASU M,et al. Resource evaluation and some genetic aspects of indium in the Japanese ore deposits[J]. Resource Geology,2006,56(3):347-364.
- [25] 李晓峰,杨锋,陈振宇,等. 广西大厂锡矿铟的地球化学特征及成因机制初探[J]. 矿床地质,2010,29(5):903-914.
- [26] EIJUN O. Polymetallic mineralization at the Toyoha mine,Hokkaido, Japan[J]. Mining Geology,1991,41(5):279-295.
- [27] PAVLOVA G G,PALESSKY S V,BORISENKO A S,et al. Indium in cassiterite and ores of tin deposits[J]. Ore Geology Reviews,2015,66:99-113.
- [28] THOMAS S,DIRK S. Mineralogy and geochemistry of indium-bearing polymetallic vein-type deposits: Implications for host minerals from the Freiberg district, eastern Erzgebirge, Germany[J]. Ore Geology Reviews,2005,28(1):1-31.
- [29] 皮桥辉,胡瑞忠,王登红,等. 广西大厂锡多金属矿田西矿带稀散元素铟的富集规律研究——来自矿石组构和闪锌矿地球化学的证据[J]. 矿床地质,2015,34(2):379-396.
- [30] KOVALENKER V,JELEN S,SANDOMIRSKAYA S. Minerals of the system Ag-Cu-Pb-Bi-S from the polymetallic veins of the Stianica-Hodrusa Ore Field (Slovakia)[J]. Geologica Carpathica,1993,44(6):409-419.
- [31] LEHMANN B. Metallogeny of tin[M]. Heidelberg:Springer,1990.
- [32] BETH S,ANDERSEN J C,SHAIL R K,et al. 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[J]. Lithos,2017,278/279/280/281:491-512.
- [33] 王大鹏,张乾,武丽艳,等. 花岗岩中铟与锡铜铅锌的关系及其富集成矿意义[J]. 岩石学报,2019,35(11):3 317-3 332.
- [34] GION A M,PICCOLI P M,CANDELA P A. Partitioning of indium

- between ferromagnesian minerals and a silicate melt[J]. *Chemical Geology*, 2018, 500, 30–45.
- [35] 李晓峰, 徐净, 朱艺婷, 等. 关键矿产资源源: 主要成矿类型及关键科学问题[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3 292–3 302.
- [36] GION A M, PICCOLI P M, CANDELA P A. Constraints on the formation of granite-related indium deposits[J]. *Economic Geology*, 2019, 114(5): 993–1 003.
- [37] LIU J P, RONG Y N, ZHANG S G, et al. Indium mineralization in the Xianghualing Sn-polymetallic orefield in southern Hunan, southern China[J]. *Minerals*, 2017, 7(9): 173.
- [38] MAO J W, CHEN Y C, BI S C. Geology of tin deposits in China[J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1995, 4(2): 121–177.
- [39] EUGSTER H P. Granites and hydrothermal ore deposits: A geochemical framework[J]. *Mineralogical Magazine*, 1985, 49: 7–23.
- [40] HEINRICH C A. The chemistry of hydrothermal tin (– tungsten) ore deposition[J]. *Economic Geology*, 1990, 85(3): 457–481.
- [41] TAYLOR J R, WALL V J. Cassiterite solubility, tin speciation, and transport in a magmatic aqueous phase[J]. *Economic Geology*, 1993, 88(2): 437–460.
- [42] MÜLLER B, FRISCHKNECHT R, SEWARD T, et al. A fluid inclusion reconnaissance study of the Huanuni tin deposit (Bolivia), using LA – ICP – MS micro-analysis[J]. *Mineralium Deposita*, 2001, 36(7): 680–688.
- [43] 朱笑青, 张乾, 何玉良, 等. 富铜及贫铜矿床成矿流体中铜与锡铅锌的关系研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(1): 6–12.
- [44] 毛光武, 朱玉磷, 胡明安. 福建省龙岩中甲铁矿床特征及分散元素铜锡的富集规律[J]. *地质与勘探*, 2013, 49(1): 130–143.
- [45] DILL H G, GARRIDO M M, MELCHER F, et al. Sulfidic and non-sulfidic indium mineralization of the epithermal Au – Cu – Zn – Pb – Ag Deposit San Roque (Provincia Rio Negro, SE Argentina) with special reference to the "Indium Window" in zinc sulfide[J]. *Ore Geology Reviews*, 2013, 51: 103–128.
- [46] XU J, COOK N J, CIOBANU C L, et al. Indium distribution in sphalerite from sulfide – oxide – silicate skarn assemblages: A case study of the Dulong Zn – Sn – In deposit, southwest China[J]. *Mineralium Deposita*, 2020, 56(2): 1–18.
- [47] CARVALHO J R S, RELVAS J M R S, PINTO A M M, et al. Indium and selenium distribution in the Neves – Corvo deposit, Iberian pyrite belt, Portugal[J]. *Mineralogical Magazine*, 2018, 82(S1): 5–41.
- [48] LI Y B, TAO Y, ZHU F L, et al. Distribution and existing state of indium in the Gejiu tin polymetallic deposit, Yunnan province, SW China[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2015, 34(4): 469–483.
- [49] BAUER M E, SEIFERT T, BURISCH M, et al. Indium-bearing sulfides from the Hämmerlein skarn deposit, Erzgebirge, Germany: Evidence for late-stage diffusion of indium into sphalerite[J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 54(2): 175–192.
- [50] SINCLAIR W D, KOOIMAN G J A, MARTIN D A, et al. Geology, geochemistry and mineralogy of indium resources at Mount Pleasant, New Brunswick, Canada[J]. *Ore Geology Reviews*, 2003, 28(1): 123–145.
- [51] LIU J P, RONG Y, GU X P, et al. Indium mineralization in the Yejiwei Sn – polymetallic deposit of the Shizhuyuan orefield, southern Hunan, China[J]. *Resource Geology*, 2018, 68(1): 22–36.
- [52] SEWARD T M, HENDERSON C M B, CHARNOCK J M. Indium (III) chloride complexing and solvation in hydrothermal solutions to 350 °C: An EXAFS study[J]. *Chemical Geology*, 2000, 167(1/2): 117–127.
- [53] WOOD S A, SAMSON I M, SCHWARZ – SCHAMPERA U. The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium[J]. *Ore Geology Reviews*, 2003, 28(1): 57–102.
- [54] 张荣华, 胡书敏. 地球深部流体演化与矿石成因[J]. *地学前缘*, 2001, 8(4): 297–310.
- [55] 杜胜江, 温汉捷, 朱传威, 等. 扬子板块西缘稀散金属超常富集地球化学背景[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3 355–3 369.
- [56] COOK N J, SUNDBLAD K, VALKAMA M, et al. Indium mineralisation in A-type granites in southeastern Finland: Insights into mineralogy and partitioning between coexisting minerals[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(1): 62–73.
- [57] COOK N J, CIOBANU C L, PRING A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA – ICP MS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(16): 4 761–4 791.
- [58] PROKOF'EV V Y, NAUMOV V B, DOROFEEVA V A. Gallium concentration in natural melts and fluids[J]. *Geochemistry International*, 2016, 54(8): 691–705.
- [59] BENITES D, TORRÓ L, VALLANCE J, et al. Distribution of indium, germanium, gallium and other minor and trace elements in polymetallic ores from a porphyry system: The Morococha district, Peru[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 136: 104236.
- [60] SAHLSTRÖM F, ARRIBAS A, DIRKS P, et al. Mineralogical distribution of germanium, gallium and indium at the Mt Carlton high-sulfidation epithermal deposit, NE Australia, and comparison with similar deposits worldwide[J]. *Minerals*, 2017, 7(11): 213.
- [61] 李建忠, 陆生林, 丁俊, 等. 滇西小龙河锡稀土铷镓矿床同岩浆构造控矿的证据[C]//《矿物学报》编辑部. 第八届全国成矿理论与找矿方法学术讨论会论文摘要文集. 北京:《矿物学报》编辑部, 2017: 194–195.
- [62] 章明, 顾雪祥, 付绍洪, 等. 锗的地球化学性质与锗矿床[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2003, 22(1): 82–87.
- [63] 汤艳杰, 贾建业, 刘建朝. 豫西杜家沟铝土矿中镓的分布规律及控制因素浅析[J]. *地质与勘探*, 2001, 37(6): 9–12.
- [64] EVANS M J, DERRY L A. Quartz control of high germanium/silicon ratios in geothermal waters[J]. *Geology*, 2002, 30(11): 1 019–1 022.
- [65] KURTZ A C, DERRY L A, CHADWICK O A. Germanium-silicon fractionation in the weathering environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(9): 1 525–1 537.
- [66] QI H W, HU R Z, QI L. Experimental study on the interaction between peat, lignite and germanium-bearing solution at low temperature[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2005, 48(9): 1 411–1 417.
- [67] BERNSTEIN L R. Germanium geochemistry and mineralogy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(11): 2 409–2 422.
- [68] 赵汀, 王登红, 刘超, 等. 中国锗矿成矿规律与开发利用现状[J]. *地质学报*, 2019, 93(6): 1 245–1 251.
- [69] HU R Z, BI X W, YE Z J, et al. The genesis of Lincang germanium deposit — A preliminary investigation[J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 1996, 15(1): 44–50.
- [70] QI H W, ROUXEL O, HU R Z, et al. Germanium isotopic systematics in Ge-rich coal from the Lincang Ge deposit, Yunnan, southwestern China[J]. *Chemical Geology*, 2011, 286(3/4): 252–265.
- [71] 邓军, 王长明, 李龚健. 三江特提斯叠加成矿作用样式及过

- 程[J]. 岩石学报, 2012, 28(5): 1 349 – 1 361.
- [72] 戚华文, 胡瑞忠, 漆亮. 低温含锗溶液与泥炭和褐煤相互作用实验研究[J]. 中国科学(D辑: 地球科学), 2005, 35(5): 428 – 433.
- [73] 韩润生, 李波, 倪培, 等. 闪锌矿流体包裹体显微红外测温及其矿床成因意义——以云南会泽超大型富锗银铅锌矿床为例[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2016, 46(1): 91 – 104.
- [74] HÖLL R, KLING M, SCHROLL E. Metallogenesis of germanium—A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2005, 30(3): 145 – 180.
- [75] 叶霖, 韦晨, 胡宇思, 等. 锗的地球化学及资源储备展望[J]. 矿床地质, 2019, 38(4): 711 – 728.
- [76] HU R Z, QI H W, ZHOU M F, et al. Geological and geochemical constraints on the origin of the giant Lincang coal seam-hosted germanium deposit, Yunnan, SW China: A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2009, 36(1/2/3): 221 – 234.
- [77] ARBUZOV S I, SPEARS D A, ILENOK S S, et al. Modes of occurrence of germanium and tungsten in the Spetsugli Germanium ore field, Pavlovka Brown coal deposit, Russian Far East[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 132: 103986.
- [78] JIU B, HUANG W H, SUN Q L. Distribution characteristics and enrichment model of germanium in coal: An example from the Yimin coalfield, Hailar basin, China[J]. *Natural Resources Research*, 2020, 30(1): 725 – 740.
- [79] FRENZEL M, KETRIS M P, GUTZMER J. On the geological availability of germanium[J]. *Mineralium Deposita*, 2014, 49(4): 471 – 486.
- [80] CUGERONE A, CENKI-TOK B, OLIOT E, et al. Redistribution of germanium during dynamic recrystallization of sphalerite[J]. *Geology*, 2020, 48(3): 236 – 241.
- [81] CUGERONE A, CENKI-TOK B, CHAUVET A, et al. Relationships between the occurrence of accessory Ge-minerals and sphalerite in Variscan Pb – Zn deposits of the Bossost anticlinorium, FRENCH PYRENEAN Axial zone: Chemistry, microstructures and ore-deposit setting[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 95: 1 – 19.
- [82] 陈加杰, 冷成彪, 许德如, 等. 碲同位素研究进展及其地质应用展望[J]. 地质学报, 2020, 94(5): 1 655 – 1 663.
- [83] GOLDFARB R J, BERGER B R, GEORGE M W, et al. Tellurium[J]. United States. Geological Survey Professional Papers, 2017: 1 – 27.
- [84] 胡新露, 姚书振, 何谋恣, 等. 富碲化物金矿床中碲的成矿作用研究进展[J]. 地球科学, 2021, 46(11): 3 807 – 3 817.
- [85] BI S J, LI J W, ZHOU M F, et al. Gold distribution in As-deficient pyrite and telluride mineralogy of the Yangzhaiyu gold deposit, Xiaoqinling district, southern north China Craton[J]. *Mineralium Deposita*, 2011, 46(8): 925 – 941.
- [86] 吴建标, 皮桥辉, 胡云沪, 等. 大宝山多金属矿床稀散元素的赋存状态[J]. 桂林理工大学学报, 2019, 39(3): 537 – 550.
- [87] 定立, 刘妍, 赵元艺, 等. 江西永平铜多金属矿床岩相学、矿相学特征及其意义[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2014, 44(3): 796 – 816.
- [88] 国显正, 周涛发, 汪方跃, 等. 长江中下游成矿带城门山斑岩 – 矽卡岩型铜金矿床碲元素赋存状态及沉淀机制初步研究[J]. 岩石学报, 2021, 37(9): 2 723 – 2 742.
- [89] WANG D Z, ZHEN S M, LIU J J, et al. Mineral paragenesis and hydrothermal evolution of the Dabaiyang tellurium – gold deposit, Hebei province, China: Constraints from fluid inclusions, H – O – He – Ar isotopes, and physicochemical conditions[J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 130: 103904.
- [90] EVANS K A, PHILLIPS G N, POWELL R. Rock-buffering of auriferous fluids in altered rocks associated with the golden mile-style mineralization, Kalgoorlie gold field, western Australia[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2006, 101(4): 805 – 817.
- [91] SAUNDERS J A, BRUESEKE M E. Volatility of Se and Te during subduction-related distillation and the geochemistry of epithermal ores of the western United States[J]. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, 2012, 107(1): 165 – 172.
- [92] 张志华, 孙丰月, 舒旭. 黑龙江三道湾子金矿 Au – Ag – Te 系列矿物特征及其成矿阶段分析[J]. 地质与勘探, 2018, 54(增刊1): 1 416 – 1 424.
- [93] GRUNDLER P V, BRUGGER J, ETSCHMANN B E, et al. Speciation of aqueous tellurium (IV) in hydrothermal solutions and vapors, and the role of oxidized tellurium species in Te transport and gold deposition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 298 – 325.
- [94] MCPHAIL D. Thermodynamic properties of aqueous tellurium species between 25 and 350 °C[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(5): 851 – 866.
- [95] 涂光炽. 初论碲的成矿问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(4): 211 – 214.
- [96] KONDRATIEVA L A, ANISIMOVA G S, KARDASHEVSKAIA V N. Types of tellurium mineralization of gold deposits of the Aldan Shield (Southern Yakutia, Russia)[J]. *Minerals*, 2021, 11(7): 698.
- [97] YIN J, SHI H. Mineralogy and stable isotopes of tetradyte from the Dashuigou tellurium deposit, Tibet Plateau, Southwest China[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 4 634.
- [98] WEI B, WANG C Y, WANG Z C, et al. Mantle-derived gold scavenged by bismuth – (tellurium)-rich melts: Evidence from the Cesozeic Wulong gold deposit in the north China Craton[J]. *Ore Geology Reviews*, 2021, 131: 104047.
- [99] SPENCE-JONES C P, JENKIN G R T, BOYCE A J, et al. Tellurium, magmatic fluids and orogenic gold: An early magmatic fluid pulse at Cononish gold deposit, Scotland[J]. *Ore Geology Reviews*, 2018, 102: 894 – 905.
- [100] COOK N J, CIOBANU C L, SPRY P G, et al. Understanding gold – (silver) – telluride – (selenide) mineral deposits[J]. *Episodes*, 2009, 32(4): 249 – 263.
- [101] JENSEN E P, BARTON M D, HAGEMANN S G, et al. Gold deposits related to alkaline magmatism[J]. *Reviews in Economic Geology*, 2000, 13: 279 – 314.
- [102] 银剑钊, 陈毓川, 周剑雄, 等. 世界首例独立碲矿床赋矿围岩的地质地球化学研究[J]. 长春地质学院学报, 1996, 26(3): 83 – 87.
- [103] MUELLER A G, MUHLING J R. Early pyrite and late telluride mineralization in vanadium-rich gold ore from the Oroya Shoot, Paringa South Mine, Golden Mile, Kalgoorlie: 3. Ore mineralogy, Pb – Te (Au – Ag) melt inclusions, and stable isotope constraints on fluid sources[J]. *Mineralium Deposita*, 2019, 55(4): 1 – 34.
- [104] HOLWELL D A, MCDONALD I. A review of the behaviour of platinum group elements within natural magmatic sulfide ore systems[J]. *Platinum metals review*, 2010, 54(1): 26 – 36.
- [105] HOLWELL D A, MCDONALD I, BUTLER I B. Precious metal enrichment in the platreef, bushveld complex, south Africa: Evi-

- dence from homogenized magmatic sulfide melt inclusions [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2011, 161 (6): 1 011 – 1 026.
- [106] HUTCHINSON D, MCDONALD I. Laser ablation ICP – MS study of platinum group elements in sulphides from the Plat Reef at Turfspruit, northern limb of the Bushveld Complex, South Africa [J]. Mineralium Deposita, 2008, 43 (6): 695 – 711.
- [107] CABRI L J, LAFLAMME J H G. The mineralogy of the platinum-group elements from some copper – nickel deposits of the Sudbury area, Ontario [J]. Economic Geology, 1976, 71 (7): 1 159 – 1 195.
- [108] PRICHARD H M, HUTCHINSON D, FISHER P C. Petrology and crystallization history of multiphase sulfide droplets in a mafic dike from Uruguay: Implications for the origin of Cu – Ni – PGE sulfide deposits [J]. Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, 2004, 99 (2): 365 – 376.
- [109] HELMY H M, BALLHAUS C, BERNDT J, et al. Formation of Pt, Pd and Ni tellurides; Experiments in sulfide-telluride systems. [J]. Contributions to Mineralogy and Petrology, 2007, 153 (5): 577 – 591.
- [110] LIU Y, LI S, SANTOSH M, et al. Ore-forming physicochemical conditions of tellurium – gold deposits: A case study from the Guilaizhuang deposit, eastern north China [J]. Geological Journal, 2018, 54 (4): 2 400 – 2 418.
- [111] MARQUEZ – ZAVALIA M F, GALLISKI M A, CERNY P, et al. An assemblage of bismuth-rich, tellurium-bearing minerals in the EL Quemado granitic pegmatite, Nevados de Palermo, Salta, Argentina [J]. The Canadian Mineralogist, 2012, 50 (6): 1 489 – 1 498.
- [112] BAELE J, BOUZAHAZAH H, PAPIER S, et al. Trace-element imaging at macroscopic scale in a Belgian sphalerite – galena ore using Laser – Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. Geologica Belgica, 2021, 24 (3/4): 125 – 136.
- [113] GEORGE L L, COOK N J, CIOBANU C L. Partitioning of trace elements in Co-crystallized sphalerite – galena – chalcopyrite hydrothermal ores [J]. Ore Geology Reviews, 2016, 77: 97 – 116.
- [114] 余煜棉, 李少明, 庄小洪. 萃取反萃取原子吸收光谱法测定地质物料中的金、银、镓、铟、铊和碲 [J]. 黄金, 1991, 12 (5): 46 – 51.
- [115] 蔡艳荣, 黄宏志. GFAAS 法测定铜实验条件的研究 [J]. 黄金, 2008, 29 (3): 55 – 57.
- [116] 廖为新, 王吉坤, 梁铎强. 富锗硫化锌精矿的氧压酸浸研究 [J]. 黄金, 2008, 29 (3): 39 – 42.
- [117] THOMAS M D, FORD K L, KEATING P. Review paper: Exploration geophysics for intrusion-hosted rare metals [J]. Geophysical Prospecting, 2016, 64 (5): 1 275 – 1 304.

Progress and prospects of the research on mineralization of dispersed elements (In, Ga, Ge, Te) related to granite and pegmatite

Zhou Jianqi^{1,2}, Li Huan^{1,2}

(1. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University;

2. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals and Geological Environment Monitoring, Central South University)

Abstract: With the advancement of the global economy, the significance of cutting-edge technology and the preservation and development of future energy can be decisive in ensuring national energy security, homeland security, and economic development. Dispersed elements play an indispensable role in high-tech industries, but their unique characteristics contribute to their scarcity in the earth's crust and limited reserves. The research on the geochemical behavior of dispersed elements is relatively weak, and there is considerable controversy regarding their metallogenic mechanisms. With the progress of research, it has been found that the anomalous enrichment of dispersed elements shows a strong correlation with granite and pegmatite in both mineralization time and spatial distribution. Nevertheless, different dispersed elements exhibit significantly different geochemical behaviors during the enrichment process. During magmatic evolution, indium is influenced by the content of dark minerals and their iron and magnesium minerals and shows a strong correlation with tin. In the later stages of precipitation, indium enrichment is closely related to sphalerite and its iron and cadmium content. When present in granitic pegmatite, gallium shows a strong correlation with niobium, tantalum, lithium, and rubidium, mainly enriching in muscovite and microcline in pegmatite. In the later stages of magmatic evolution, germanium tends to enrich in highly volatile components but primarily associates with organic matter to form germanium-containing organic compounds or complexes or dynamically recrystallizes in sphalerite to enrich. Tellurium mainly coexists with bismuth. Recently, large quantities of tellurium – bismuth compounds have been found in pegmatite and tungsten deposits closely related to granite. The outlook of the research on dispersed element deposits is made, including the relationship between dispersed metals and primary minerals, detailed characterization of the migration and enrichment processes of dispersed metals, and detection technologies for enriched dispersed element deposits. These studies will provide new data and theoretical guidance for the further development and utilization of dispersed metals.

Keywords: dispersed metals; enrichment mechanisms; metallogenesis; granite; pegmatite; geochemical behavior