

https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.157



秦岭造山带铅锌矿床中稀散金属分布规律与资源评价

李占轲^{1,2}, 胡佳¹, 张君¹, 李晓明¹, 王畅¹, 索祖真¹, 周俊杰¹, 柯达¹

1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学(武汉)地质过程与成矿预测全国重点实验室, 湖北武汉 430078

摘要: Ga、Ge、In 等稀散金属对高科技发展及国防建设有着重要作用, 被我国和美欧列为战略性关键矿产资源。铅锌矿床不仅是我国铅、锌有色金属的主要来源, 同时蕴藏丰富的稀散金属资源。秦岭造山带是我国重要的铅锌资源产地, 但其稀散金属研究较为薄弱, 尚缺乏系统性的稀散金属资源评价工作。本研究选取秦岭造山带西秦岭和东秦岭地区 19 个代表性铅锌矿床为研究对象, 利用 LA-ICP-MS 测定了不同矿床中闪锌矿微量元素组成并收集前人分析数据, 揭示闪锌矿中稀散金属 Ga、Ge、In、Cd 的含量和赋存状态。研究结果显示, 西秦岭地区铅锌矿床闪锌矿中 Ga、Ge 含量略高于东秦岭地区, 其中冷水北沟矿床 Ga 平均含量最高(约 210×10^{-6}), 锡铜沟矿床平均 Ge 含量最高(约 145×10^{-6})。东秦岭地区铅锌矿床闪锌矿中 In、Cd 含量显著高于西秦岭, 其中骆驼山矿床 In 平均含量最高(约 304×10^{-6}), 破山矿床 Cd 平均含量最高(约 7186×10^{-6})。除少数矿床出现少量含 Ge 独立矿物以外, 秦岭造山带铅锌矿床中 Ga、Ge、In 稀散金属主要以类质同象形式与 Cu 离子(个别矿床有 Ag 离子)共同替代 Zn 离子进入闪锌矿晶格。Cd 则以直接替代 Fe 或与 Fe 共同替代 Zn 的方式进入闪锌矿晶格。结合本次研究结果和铅锌矿床资源量数据, 利用矿物计算法开展秦岭造山带稀散金属资源评价。评价结果表明, 秦岭造山带 Ga 资源分布不均匀, 其中东秦岭冷水北沟矿床 Ga 资源量最高(约 479 t)。Ge 资源主要分布在西秦岭地区, 其中洛坝矿床 Ge 资源量最高(约 190 t)。In 资源集中在东秦岭地区, 其中骆驼山矿床 In 资源量最高(约 450 t)。秦岭造山带 Cd 资源较为丰富, 西秦岭厂坝-李家沟矿床 Cd 资源量高达 2.18 万 t。本研究系统查明了秦岭造山带铅锌矿床中稀散金属的分布规律并进行了初步资源评价, 对区域铅锌矿床中伴生稀散金属的综合利用有着重要的指导意义。

关键词: 秦岭造山带; 铅锌矿床; 稀散金属; 资源评价; 综合利用; 矿物学; 矿床。

中图分类号: P612

文章编号: 1000-2383(2025)06-2083-24

收稿日期: 2024-11-07

Distribution and Resources of Dispersed Metals in Pb-Zn Deposits of Qinling Orogenic Belt

Li Zhanke^{1,2}, Hu Jia¹, Zhang Jun¹, Li Xiaoming¹, Wang Chang¹, Suo Zuzhen¹, Zhou Junjie¹, Ke Da¹

1. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China

2. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430078, China

Abstract: Dispersed metals such as gallium (Ga), germanium (Ge) and indium (In) play significant roles in high-tech development and national defense construction and have been classified as strategic and critical metals in China, USA and Europe. Pb-Zn deposits are not only the primary source of lead and zinc non-ferrous metals, but also rich in dispersed metal resources. The

基金项目: 国家重点研发计划项目(No. 2021YFC2900300); 国家自然科学基金项目(Nos. 41772074, 42172103, 42130814)。

作者简介: 李占轲(1985-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事矿床地质和矿产勘查研究。ORCID: 0000-0002-4213-3894。E-mail: lizk@cug.edu.cn

引用格式: 李占轲, 胡佳, 张君, 李晓明, 王畅, 索祖真, 周俊杰, 柯达, 2025. 秦岭造山带铅锌矿床中稀散金属分布规律与资源评价. 地球科学, 50(6):2083-2106.

Citation: Li Zhanke, Hu Jia, Zhang Jun, Li Xiaoming, Wang Chang, Suo Zuzhen, Zhou Junjie, Ke Da, 2025. Distribution and Resources of Dispersed Metals in Pb-Zn Deposits of Qinling Orogenic Belt. *Earth Science*, 50(6):2083-2106.

Qinling orogenic belt is an important Pb-Zn resource-producing area in China. Research on dispersed metals in the Pb-Zn deposits of this area is relatively weak, and there is a lack of systematic evaluation of dispersed metal resources. This study selected 19 representative Pb-Zn deposits in the West Qinling and East Qinling districts as the research objects. The trace element composition of sphalerite from different deposits determined using LA-ICP-MS with previous analytical data were summarized to reveal the contents and occurrences of dispersed metals Ga, Ge, In, and Cd. The research results indicate that the contents of Ga and Ge in sphalerite from Pb-Zn deposits in the West Qinling district are slightly higher than those in the East Qinling district. Among them, the Ga content in the Lengshuibei deposit is the highest (ave. $\sim 210 \times 10^{-6}$), and the Ge content in the Xitonggou deposit is the highest (ave. $\sim 145 \times 10^{-6}$). The contents of In and Cd in sphalerite from Pb-Zn deposits in the East Qinling district were significantly higher than those in the West Qinling district. Among them, the Luotuoshan deposit contains the highest In (ave. $\sim 304 \times 10^{-6}$) while the Poshan deposit contains the highest Cd (ave. $\sim 7\ 186 \times 10^{-6}$). With the exception of a few deposits that contained a small amount of independent Ge minerals, the dispersed metals Ga, Ge, In, and Cd in the Pb-Zn deposits of the Qinling orogenic belt mainly entered the sphalerite lattice in the form of isomorphism with Cu ions replacing Zn ions. Based on the results of this study and the zinc resource data of the deposits, the evaluation of dispersed metal resources in the Qinling orogenic belt was carried out using the mineral calculation method. The evaluation results demonstrate that the distribution of Ga resources in the Qinling orogenic belt is uneven. Among them, the Lengshuibei deposit in the East Qinling district has the highest Ga resources (~ 479 t). Ge resources are mainly distributed in the West Qinling district, with the Ge resource of the Luoba deposit being the highest (~ 190 t). In resources are concentrated in the East Qinling district, with the In resources of the Luotuoshan deposit being the highest (~ 450 t). The Cd resource in the Qinling orogenic belt is relatively abundant, with the Cd resources of the Changba-Lijiagou deposit reaching as high as 21 000 t. This study systematically identified the distribution patterns of dispersed metals Ga, Ge, In, and Cd in Pb-Zn deposits in the Qinling orogenic belt and conducted a preliminary resource evaluation, which holds significant guiding significance for the comprehensive utilization of associated dispersed metals in Pb-Zn deposits in the area.

Key words: Qinling orogenic belt; Pb-Zn deposit; dispersed metals; resource evaluation; comprehensive utilization; mineralogy; ore deposit.

0 引言

稀散金属主要包括镓(Ga)、锗(Ge)、铟(In)、镉(Cd)、铊(Tl)、硒(Se)、碲(Te)、铼(Re)等元素,具有“稀”“细”“伴”等特点,多伴生于其他金属矿床而较少形成独立矿床(涂光炽等,2004)。稀散金属在国民经济建设尤其是“高”“精”“尖”新兴科技产业发展中有重要作用,例如Ga金属具有低熔点、高沸点的特性,在电子工业和生物医学方面有重要用途;Ge金属是优良半导体,广泛应用于半导体材料、红外光学仪器等;In金属具有较好的光渗透性和导电性,主要用于生产屏幕靶材、电子半导体材料等;Cd金属有一定毒性,却是重要的蓄电池和电镀材料。因对全球高科技领域原材料供应有重要作用,Ga、Ge、In、Cd等稀散金属长期被欧美多国列为战略物资或关键矿产。我国具有良好的Ga、Ge、In等稀散金属资源禀赋,长期以来生产供应了全球95%以上的Ga、65%以上的Ge、55%以上的In、40%以上的Cd(王安建和袁小晶,2022)。如何巩固我国在Ga、Ge、In、Cd等稀散金属在资源储量和生产方面的优势并强化在全球市场的话语权,推动全链条产业的

高质量、可持续发展,一直是国家重视和行业思考的问题。

铅锌矿床作为全球铅、锌金属资源的主要提供者,同时蕴藏有丰富的稀散金属资源(Schwartz, 2000;涂光炽等,2004;Cook *et al.*, 2009;温汉捷等, 2019;吴越等,2019;刘英超等,2022;Zheng *et al.*, 2023)。除部分Ga赋存于铝土矿或煤矿、部分Ge赋存于煤矿(汤艳杰等,2002;代世峰等,2014),Ga、Ge、In、Cd稀散金属常常与热液铅锌矿床伴生富集成矿,主要以类质同象或独立矿物形式赋存于闪锌矿中(Gunn, 2014;Frenzel *et al.*, 2016;徐净和李晓峰,2018;温汉捷等,2019,2020)。我国Ga、Ge、In、Cd稀散金属资源分布极不均匀,主要集中在西南地区、中南地区和华北地区(李德先等,2024)。秦岭造山带是我国重要的矿产资源产地,蕴藏有丰富的铅锌金属资源(姚书振等,2002;张复新等,2004;Leach and Song, 2019)。西秦岭地区铅锌矿床主要分布于古生代沉积盆地中,已探明铅锌资源量达2 500万t以上,占全国探明储量的11.8%左右(张长青等,2013;胡乔青等,2012;浩德成,2021)。其中位于西秦岭地区的厂坝—李家沟矿床铅锌资源储

量达 1248 万 t,是我国第四大铅锌矿床(Leach and Song, 2019;浩德成等, 2021).东秦岭地区铅锌矿床大多分布于晚中生代岩浆岩周缘,铅锌资源储量超过 500 万 t(叶会寿等, 2006;Cao *et al.*, 2015).

前人围绕秦岭造山带铅锌矿床的稀散金属开展了一些研究工作(祁思敬和李英, 1993;韩照信, 1994;王集磊等, 1996;任鹏等, 2013),大部分稀散元素含量数据为电子探针等实验方法获得,这类方法检测限高、误差相对较大,很多时候无法准确揭示闪锌矿中低含量稀散元素的组成.近年来一些学者利用 LA-ICP-MS 技术揭示了数个铅锌矿床中稀散元素含量与赋存状态(邢波等, 2017;Chen *et al.*, 2023;Guo *et al.*, 2023;Xu *et al.*, 2023;Zhao *et al.*, 2023;张荣臻等, 2023),刘英超等(2022)总结了厂坝成矿带沉积岩容矿铅锌矿床中稀散元素的分布特征与富集机制.总的来说,秦岭造山带铅锌矿床稀散金属研究较为薄弱,系统性的稀散金属资源潜力评价工作尚未开展.本文选取秦岭造山带代表性铅锌矿床为对象,重点利用激光剥蚀电感耦合等离子体质谱仪(LA-ICP-MS)分析不同矿床闪锌矿的稀散元素含量,综合前人数据系统讨论稀散元素在秦岭造山带铅锌矿床的分布规律并开展资源评价.研究成果不仅有助于理解秦岭造山带铅锌矿床中

稀散元素的赋存状态和分布规律,而且获得了秦岭造山带稀散金属的金属量或资源量,对该地区铅锌矿床中稀散金属的综合利用具有指导意义.

1 秦岭造山带地质背景与构造演化

秦岭造山带横亘于我国中部,夹持于华北板块与华南板块之间,西接祁连—昆仑造山带,东经桐柏山至大别—苏鲁地区,东西延伸近 2 000 km,是中国大陆重要的巨型构造带(张国伟等, 1996;Ratschbacher *et al.*, 2003)(图 1).秦岭造山带西段与东段在地貌特征、岩石圈性质、岩浆活动时期等方面存在差异,据此以宝成铁路或徽成盆地、宁陕断裂为界(冯益民等, 2003;冯志强等, 2013;孟庆任, 2017),可将秦岭造山带划分为西秦岭、东秦岭.在纵向上秦岭造山带以商丹缝合带和勉略缝合带为界,由北向南划分为华北地块南缘、北秦岭地体、南秦岭地体以及扬子地块北缘(张国伟等, 1995).太古界至第四系地层在秦岭造山带均有不同程度的出露,各时代地层呈近东西向或北西西向展布,主要为断层接触关系.北秦岭地体以及商丹和勉略缝合带附近主要出露早古生代及其之前的古老地层,南秦岭地体则主要发育古生代及其之后的年轻地层(Dong *et al.*, 2011).

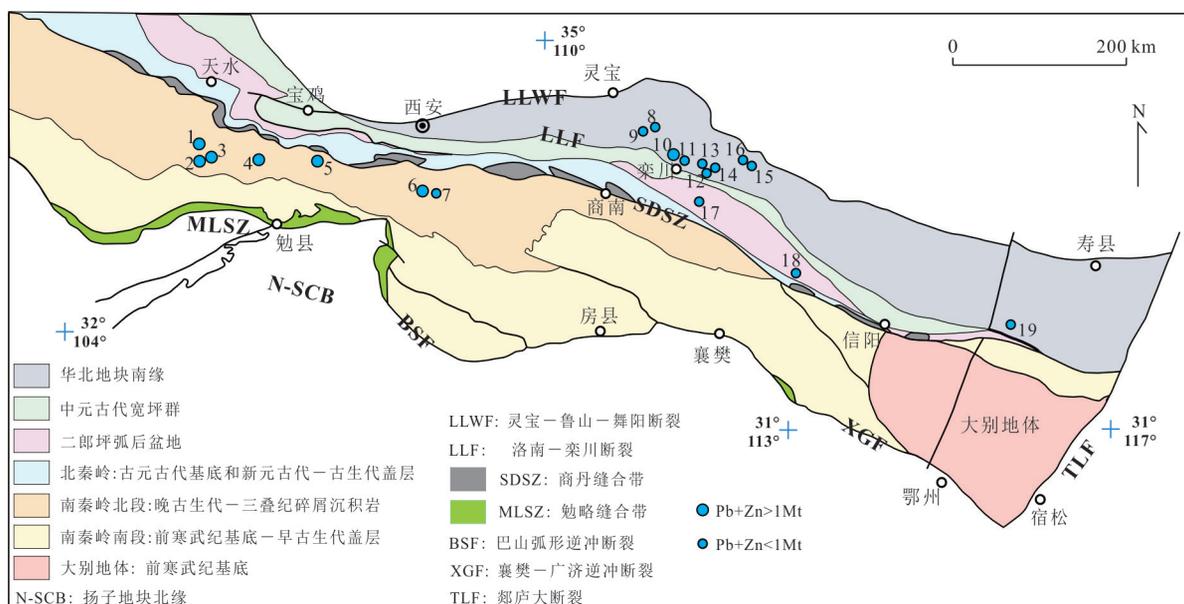


图 1 秦岭造山带构造分区及代表性铅锌矿床分布图(修编自 Dong *et al.*, 2011)

Fig.1 Tectonic districts and distribution of representative Pb-Zn deposits in the Qinling orogenic belt (modified from Dong *et al.*, 2011)

代表性铅锌矿床: 1.厂坝—李家沟; 2.邓家山; 3.毕家山; 4.洛坝; 5.八方山—二里河; 6.锡铜沟; 7.关子沟; 8.蒿坪沟; 9.沙沟; 10.冷水北沟; 11.骆驼山; 12.栾川银洞沟; 13.中鱼库; 14.西沟; 15.王坪西沟; 16.老代仗沟; 17.内乡银洞沟; 18.破山; 19.汞洞冲

秦岭造山带内华北、扬子及其之间的秦岭微板块,沿商丹和勉略两个缝合带经历长期且复杂的俯冲、增生、碰撞造山演化,伴随着持续不断的岩浆—沉积—成矿事件.秦岭造山带的构造演化历史主要包括:(1)新太古代—中元古代基底形成与演化.秦岭造山带主要为两类不同的基底岩系,分别为晚太古代—早元古代强烈变质改造的结晶杂岩基底和中元古代变火山岩为主体的浅变质过渡性基底(张国伟等,1995).(2)早古生代—早中生代由洋陆俯冲至陆陆碰撞形成造山带.商丹洋自晚寒武世向北俯冲,于早志留世彻底闭合消亡,期间北秦岭微陆块分离独立、二郎坪弧后盆地打开、诸地体间发生了多次俯冲增生、弧陆碰撞,秦岭造山带早古生代增生造山事件于早泥盆世达到顶峰(Liu *et al.*, 2013; Wu and Zheng, 2013).在勉略洋盆于晚石炭世俯冲增生至南秦岭陆块后,造山带由洋陆俯冲逐渐转向陆陆碰撞.随着勉略洋盆于中—晚三叠世消亡闭合,扬子板块与华北板块最终沿勉略缝合带完成碰撞拼合(Dong *et al.*, 2011).(3)晚中生代陆内造山演化.自晚中生代,随着中国大陆构造体制发生转换,西秦岭与东秦岭在构造演化体制上逐渐产生差异(朱赖民等,2008).从侏罗纪开始,在陆内造山以及太平洋板块西向俯冲继而回撤的动力学背景下,东秦岭由挤压转向强烈的伸展—垮塌,并产生了大规模的岩浆侵位事件(高山等,1999;陈衍景,2006;Li *et al.*, 2012; Wu and Zheng, 2013; 朱日祥等, 2015);而西秦岭因受喜马拉雅板块碰撞造山动力学体系的影响(朱赖民等,2008),地壳向西增厚隆升.

秦岭造山带作为岩石圈板块俯冲、增生、碰撞作用最为复杂的场所,不仅形成了多种多样的岩石构造组合,也促使成矿物质富集从而形成了各式各样的矿床类型,是我国金属矿产资源的重要聚集地(陈衍景,2002;毛景文等,2005;肖文交等,2008).秦岭造山带内已发现有大量且不同成因的铜、金、银、铅、锌、钼、汞、铋、铀、镍等金属及非金属矿床,是中国最重要的矿产资源储集地,被誉为中国的“金腰带”(陈衍景,2010).其中铅锌资源尤为突出,铅锌累计资源储量超过 3000 万 t(叶会寿等,2006;张长青等,2013;Cao *et al.*, 2015;浩德成等,2021),铅锌预测资源量约 11256 万 t(唐攀科等,2018).

2 秦岭造山带铅锌矿床时空分布与成因类型

秦岭造山带西秦岭和东秦岭地区的铅锌矿床在矿床地质特征、成矿时代及成因类型等方面存在较大差异,下文将分别论述.

2.1 西秦岭地区

西秦岭地区铅锌矿床主要分布于古生代泥盆系地层,少数分布于志留系地层.这些铅锌矿床自西向东集中于西成(西和—成县)、凤太(凤县—太白)、镇旬(镇安—旬阳)和山柞(山阳—柞水)四个矿田中(图 2).

西成矿田发育有厂坝—李家沟、郭家沟超大型铅锌矿床,毕家山、邓家山、洛坝等大型铅锌矿床以及若干小型矿床.该矿田内矿床主要赋存于中泥盆统安家岔组和西汉水组的细粒碎屑岩—碳酸盐岩、泥质岩中,均表现出明显层控特征,且受到褶皱构造控制(Ma *et al.*, 2004; 张世新, 2019; 魏然等, 2022).如厂坝—李家沟、邓家山、洛坝铅锌矿床分别产于 NW 向吴家山复背斜两翼的次级褶皱干鱼廊向斜、邓家山背斜、洛坝背斜之中(张世新, 2019).

凤太矿田发育有铅硐山—东塘子、银硐梁、八方山—二里河大型铅锌矿床,手搬崖、峰崖、银母寺等中型铅锌矿床以及若干小型矿床.该矿田内矿床主要赋存于中泥盆统古道岭组灰岩与上泥盆统星红铺组千枚岩接触带之间,少量赋存于接触带两侧(王瑞廷等,2023).此外,矿田内发育 NW 向古岔河—殷家坝复向斜,铅锌矿体主要产于次级背斜鞍部,部分产于次级背斜两翼.如铅硐山—东塘子铅锌矿床受 EW 向铅硐山“M”次级背斜控制,在其北侧背斜鞍部及南侧背斜翼部整合产出(胡乔青等,2013;Hu *et al.*, 2020;石永红等,2022).

镇旬矿田发育有锡铜沟、大岭、赵家庄、泗人沟、关子沟、南沙沟等中小型铅锌矿床.该矿区主要有两个赋矿层位,中下志留统和中上泥盆统.中下志留统梅子垭组、双河镇组千枚岩、生物碎屑灰岩中发育有泗人沟—南沙沟铅锌成矿带、大黑山—黄石板铅锌成矿带.志留系铅锌矿床具有明显的层控特点,常见矿体与地层受到构造作用发生同步褶皱,如泗人沟、关子沟铅锌矿床矿体呈倒“S”状与地层整合产出(王涛,2005).中上泥盆统杨岭组、石家沟组、大枫沟组和南羊山组碎屑岩、灰岩地层中

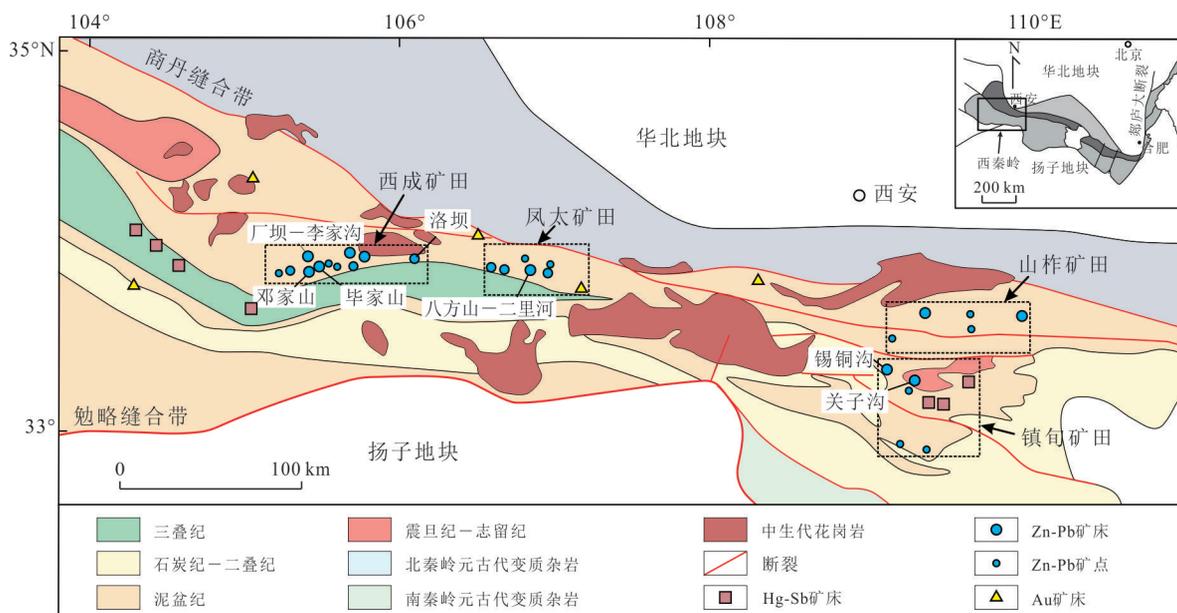


图2 西秦岭地区铅锌矿床分布图(修编自 Leach and Song, 2019)

Fig.2 Distribution of Pb-Zn deposits in the West Qinling district (modified from Leach and Song, 2019)

发育锡铜沟、大岭、赵家庄铅锌矿床。这些铅锌矿床的矿体走向与地层走向基本一致,呈层状、似层状、透镜状产出,多数矿体近平行产出(齐文和侯满堂, 2005)。

山柞矿田发育有银洞子大型银多金属矿床以及南沟、黑沟、桐木沟等铅锌矿床(王瑞廷等, 2008)。银洞子银多金属矿床、南沟铅锌矿床呈层状、似层状产出于中泥盆统大西沟组泥质岩-碳酸盐岩中,桐木沟、黑沟铅锌矿床则赋存于中泥盆统青石垭组绢云千枚岩及角岩化板岩中,呈带状分布,主要富矿体受到断裂构造控制(Jiang *et al.*, 1995; 王瑞廷等, 2010)。山柞矿田内铅锌矿床主要位于近EW向红岩寺-黑山街复式向斜南翼泥盆系地层中,受到NNW向凤镇-山阳断裂及同生断裂构造控制成矿(王瑞廷等, 2008)。

研究表明,西秦岭地区铅锌成矿事件的时间主要集中于泥盆纪和三叠纪(马国良等, 1998; 刘建宏等, 2006; 胡乔青等, 2012; Chen and Santosh, 2014; Hu *et al.*, 2015a, 2024)。泥盆纪,南秦岭与扬子板块因勉略洋盆的打开而分离,海水、建造水等沿着断层裂隙下渗,萃取围岩地层中金属元素形成含矿热液,经对流循环沿同生断裂上升并喷出海底,最终形成一系列喷流沉积矿床(范效仁, 2001; 朱多录等, 2012)。马国良等(1998)对厂坝-李家沟铅锌矿床闪锌矿矿石、钠长石岩等进行Rb-Sr同位素定年,得到年龄为 (389.42 ± 13.95) Ma,与中泥盆统地层

时代一致。三叠纪扬子板块与华北板块发生全面碰撞,伴随有强烈的岩浆活动以及变质变形作用(张国伟等, 1996)。西秦岭地区喷流沉积矿床受到碰撞造山运动的影响,原生矿石发生压碎、塑性变形、重结晶等作用,铅锌等元素再次活化富集成矿(范效仁, 2001; 齐文和侯满堂, 2005; 朱多录等, 2012)。此外,三叠纪大规模的岩浆活动提供了热源,使得古老地层发生变质作用析出大量铅锌等元素,并在变质流体或盆地卤水与岩浆热液的混合流体运移下沿着同生构造迁移至低温、低压区域沉淀成矿(朱多录等, 2012; Hu *et al.*, 2024)。厂坝-李家沟、八方山-二里河、铅硐山-东塘子等代表性铅锌矿床的硫化物Rb-Sr同位素、碳酸盐Sm-Nb同位素定年结果集中于 $(222 \pm 3) \sim (211 \pm 4)$ Ma(胡乔青等, 2012; Hu *et al.*, 2015a, 2024),表明存在三叠纪成矿事件。然而,Leach and Song(2019)指出,西秦岭地区铅锌矿床中硫化物普遍经历变质变形作用,其Rb-Sr同位素体系因没有保持封闭状态而不适合用于同位素定年,成矿作用时代应早于三叠纪,进而提出西秦岭地区铅锌矿床应为MVT成因。虽然矿床成因类型存在争议,大多学者认为铅锌矿床的硫主要来源于泥盆纪海相硫酸盐的热化学还原(TSR)作用,成矿物质主要来源于古老基底地层或岩石的活化富集(齐文和侯满堂, 2005; 王瑞廷等, 2011; Ni *et al.*, 2019),而受岩浆活动影响铅锌矿床的还原硫、铅锌成矿物质具有基底地层与三叠纪岩

浆岩混合来源的特征(魏然等, 2022; Hu *et al.*, 2024).

2.2 东秦岭地区

东秦岭地区铅锌矿床主要分布于华北克拉通南缘和北秦岭—北桐柏—北淮阳构造带(图3). 华北克拉通南缘发育大量铅锌矿床, 从西到东包括崤山地区的老里湾、中河矿床(曾威等, 2017; 李晓明等, 2019), 熊耳山地区的铁炉坪、沙沟和蒿坪沟矿床(毛景文等, 2006; 高建京等, 2010; 李占轲, 2013; Li *et al.*, 2013, 2016; Tian *et al.*, 2023), 栾川地区的骆驼山、冷水北沟、中鱼库、西沟和银洞沟矿床(毛景文等, 2009; Chen *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2023; 陈雪锋等, 2024), 外方山地区三元沟、老代仗沟和王坪西沟矿床(姚军明等, 2010; Li *et al.*, 2017, 2021). 而北秦岭—北桐柏—北淮阳构造带铅锌矿床相对较少, 主要的铅锌矿床包括北秦岭地区内乡银洞沟矿床(曾威等, 2023)、北桐柏地区破山矿床(柴明春, 2021)以及北淮阳地区汞洞冲矿床(Zhao *et al.*, 2023)(图3).

华北克拉通南缘铅锌矿床根据成矿环境可分为两类: 第一类铅锌矿床成矿作用与中生代斑岩体密切相关, 成矿流体主要来自形成斑岩体的岩浆热液, 其矿床类型有矽卡岩和热液脉型铅锌矿床. 矽卡岩型矿床中, 矿体呈层状、透镜状或脉状等形式产出, 矿化与矽卡岩化密切相关. 热液脉型矿床中, 矿体主要呈脉状或透镜状赋存在地层断裂带中, 蚀变类型包括硅化、绢云母化、碳酸盐化和绿泥石化, 其中硅化和绢云母化与矿化关系密切. 以栾川地区南泥湖矿田为例, 骆驼山矽卡岩型矿床和冷水北沟热液脉型矿床围绕着中生代南泥湖斑岩体展布(叶会寿等, 2006; 邢波等, 2016; 杨晨英等, 2016). 根据与成矿相关的副矿物 U-Pb 定年结果, 骆驼山和冷水北沟矿床成矿时间集中于 141~139 Ma, 与中心南泥湖斑岩体的锆石 U-Pb 年龄(145~140 Ma)基本一致(Li *et al.*, 2023). 主成矿阶段多金属硫化物的同位素分析结果表明骆驼山矿床(0.24‰~6.46‰)和冷水北沟矿床(0.70‰~8.07‰)的硫同位素组成自南泥湖斑岩体向外呈现塔式分布, 具有向

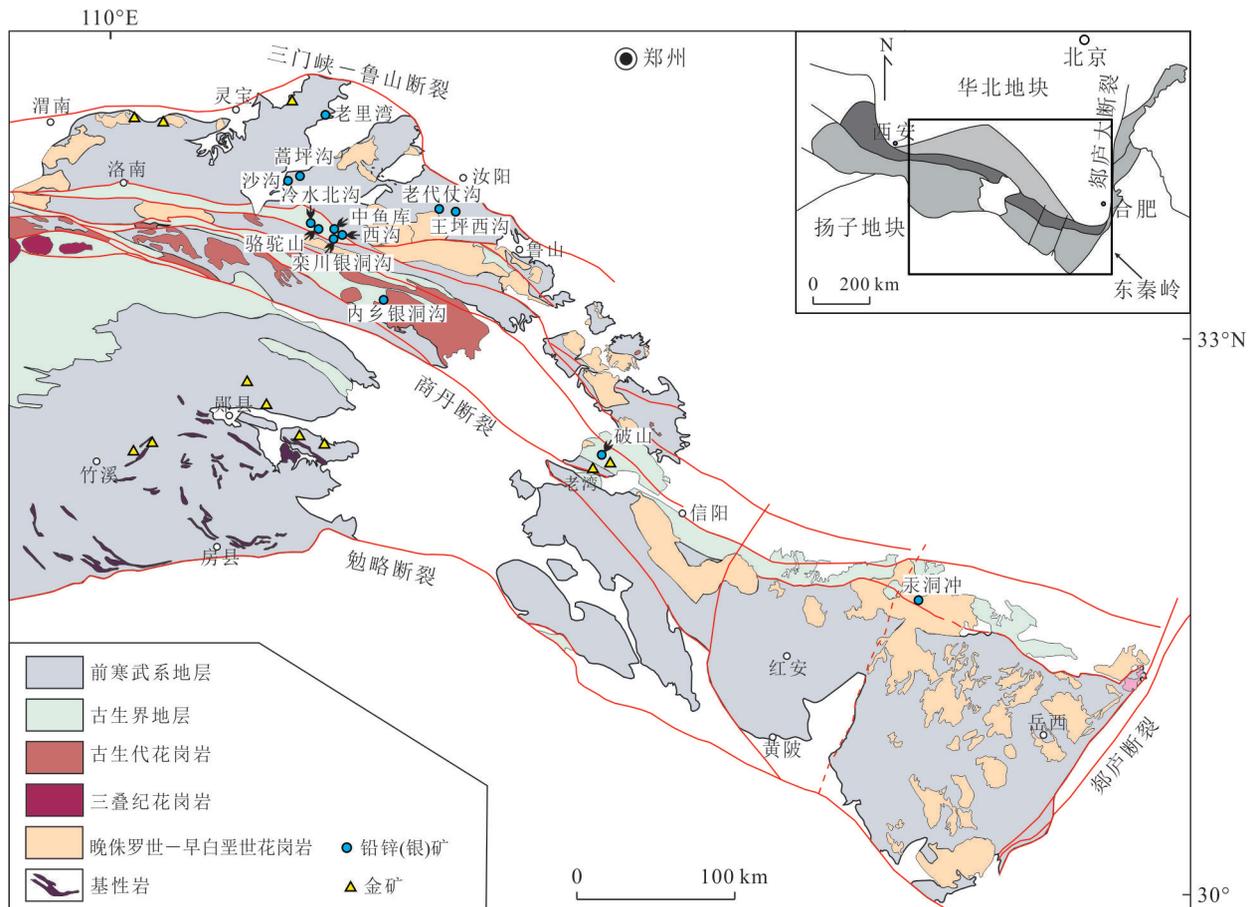


图3 东秦岭地区铅锌矿床分布图(修编自赵新福等, 2019)

Fig.3 Distribution of Pb-Zn deposits in the East Qinling district (modified from Zhao *et al.*, 2019)

围岩硫同位素靠拢的趋势(李占轲,2013).综合矿床地质特征、成岩成矿年代学、微量元素和同位素组成特征,认为骆驼山矿床和冷水北沟矿床成矿流体和成矿物质主要来源于形成南泥湖斑岩体的岩浆热液(李占轲,2013;Li *et al.*,2023).

第二类铅锌矿床与区域内斑岩体没有直接空间关系,矿体产出主要受断裂构造控制,成矿流体和成矿物质具有多源性.熊耳山地区下峪矿田内的沙沟和蒿坪沟矿床,矿体主要受断裂构造控制并呈脉状赋存在太华群变质岩断裂带中,主要蚀变类型包括硅化、绢云母化、绿泥石化和碳酸盐化(毛景文等,2006;叶会寿等,2006;李占轲,2013;Li *et al.*,2013).沙沟矿床矿体中石英流体包裹体的H-O同位素组成表明,早阶段成矿流体具有岩浆水特征,随着成矿过程进行有大气水的不断加入(Han *et al.*,2014).碳酸盐矿物C-O同位素组成反映中一新元古代海相碳酸盐地层的贡献(Li *et al.*,2013).闪锌矿和方铅矿中 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为0.25~0.74 Ra, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 比值为439~2 431,表明成矿流体为壳幔流体的混合(Xu *et al.*,2023).同时,方铅矿中的铅同位素比值分布在同期花岗岩与中一新元古代海相碳酸盐地层之间,指示成矿流体中Pb和其他金属元素有两种来源(Li *et al.*,2013;Xu *et al.*,2023).综上推断该地区铅锌矿床与区内早白垩世岩浆活动有关,深部岩浆流体向上运移的过程中从下伏海相碳酸盐地层萃取了金属元素,或海相碳酸盐地层受深部岩浆活动影响变质脱挥发分形成含矿流体,这些流体在浅部断裂构造带内逐渐与大气降水混合并沉淀成矿(Li *et al.*,2013;Han *et al.*,2014;Xu *et al.*,2023).新的U-Pb同位素年代学研究表明,蒿坪沟矿床和沙沟矿床成矿时代与蒿坪沟晚期花岗斑岩体侵位时代一致($\sim 125.9 \pm 0.7$ Ma),进而提出这些矿床为与岩浆热液活动密切相关的浅成低温热液矿床(Tian *et al.*,2023).

在北秦岭—北桐柏—北淮阳构造带,内乡银洞沟、破山和汞洞冲矿床按东南方向依次分布(图3).北秦岭地区内乡银洞沟矿床位于朱夏断裂北侧二郎坪群小寨组和火神庙组地层中,矿体呈脉状产于断裂破碎带中,主要蚀变有硅化、碳酸盐化、绢英岩化和绿泥石化.含石英脉内热液锆石U-Pb年龄为(419.4 ± 5.9) Ma,H-O-S-Pb同位素指示成矿物质来源于秦岭岩群和二郎坪群的变质脱水,该矿床成矿作用与区域约420 Ma的变质作用有关(曾威

等,2023).北桐柏地区破山银铅锌矿床赋存在河前庄背斜及伴生的构造破碎带中,矿床早期磷灰石样品U-Pb年龄在127 Ma左右,与区域内梁湾岩体成矿时代((127 ± 1) Ma)相近(柴明春,2021).早期石英流体包裹体中相对稳定的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($7.8 \times 10^{-3} \sim 9.2 \times 10^{-3}$)证实了成矿流体的岩浆来源,而中晚期阶段 $\delta^{18}\text{O}$ 值($-6.4 \times 10^{-3} \sim 8.7 \times 10^{-3}$)不断降低,指示成矿过程中大气水的不断加入,并导致大量金属硫化物的沉淀(Chai *et al.*,2024).北淮阳地区汞洞冲矿床赋存于早古生代佛子岭岩群云母石英片岩和千枚岩中,矿体产状受角砾岩体控制.矿床金属硫化物S-Pb同位素和脉石矿物C-H-O同位素指示,成矿物质具有壳幔混合的特征,成矿流体主要来源于岩浆热液,成矿过程中大气降水的加入使得体系盐度大幅降低、金属络合物失稳,从而导致铅锌大量富集沉淀(吴皓然等,2018,2020).

整体而言,东秦岭地区铅锌矿床主要分布在华北克拉通南缘,其他地区相对较少.除了北秦岭地区内乡银洞沟矿床形成较早,东秦岭地区大部分铅锌矿床成矿时代集中在晚中生代早白垩世(姚军明等,2010;高建京等,2011;Cao *et al.*,2015;曹华文等,2016;Li *et al.*,2017,2021,2023),成矿作用大多与区域上或深部岩浆活动有关(Li *et al.*,2017,2023;吴皓然等,2018,2020;Tian *et al.*,2023;Xu *et al.*,2023;Chai *et al.*,2024),成矿环境的差异导致了铅锌矿床成矿模式的多样性.

3 实验样品与分析

3.1 样品来源与数据收集

为查明秦岭造山带铅锌矿床中稀散金属分布规律并开展初步资源评价,本次选取秦岭造山带12个代表性铅锌矿床为主要研究对象,开展闪锌矿微量元素原位分析工作(附表1).为避免由于矿床规模对稀散金属资源评价工作的影响,本次研究分别选取了西秦岭和东秦岭不同规模的矿床作为研究对象,包括超大、大、中、小型铅锌矿床.由于稀散元素分布的不规律性,本次研究根据铅锌矿床的成矿阶段、矿石类型及产状等因素选取了不同的闪锌矿样品进行分析测试,镜下观察闪锌矿表面干净、无污染,少见有矿物包裹体的出现(图4).本文还收集了近年来发表的秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿LA-ICP-MS分析微量元素数据(附表2).联合本次研究共计19个矿床.数据表剔除了不满足本次研究要求

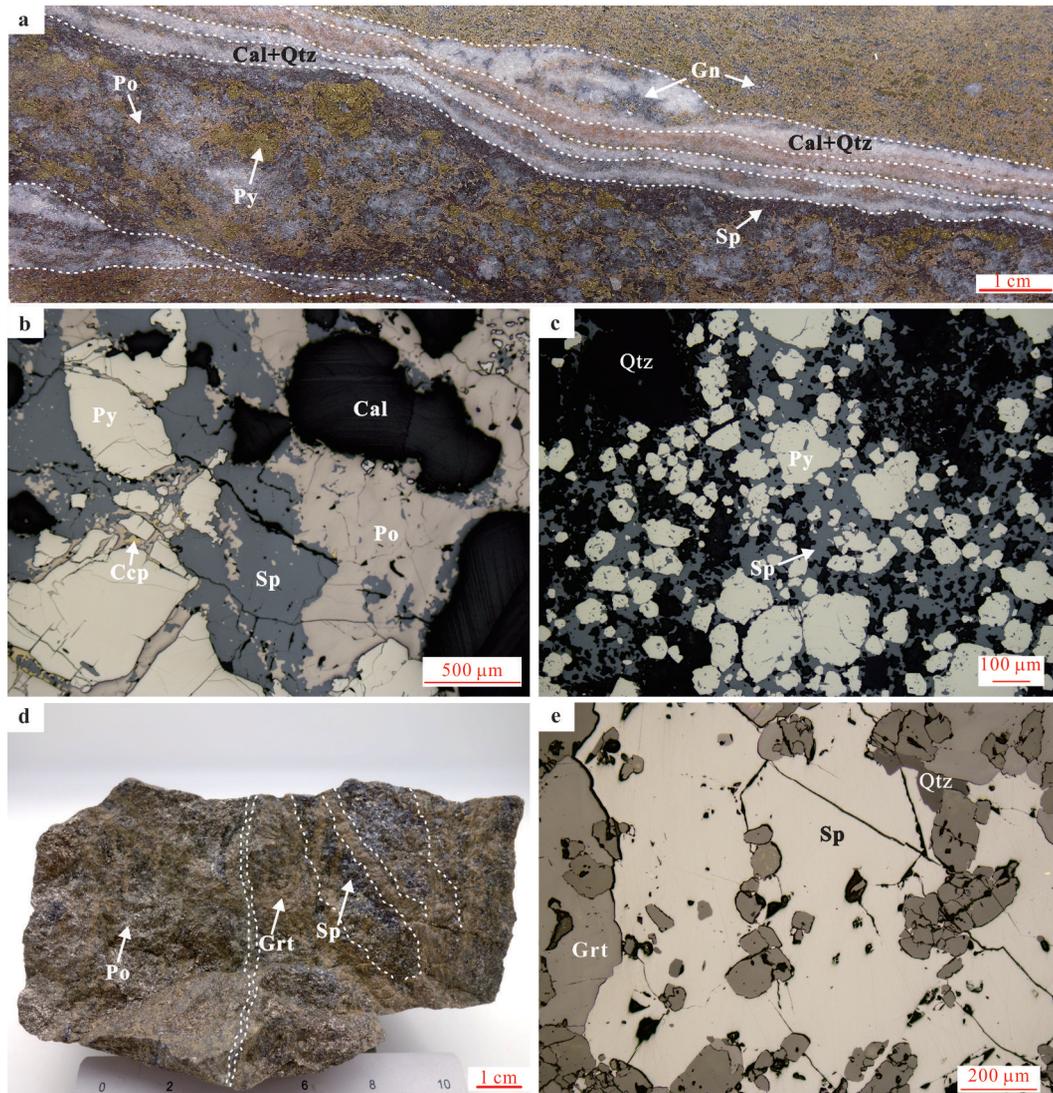


图4 代表性矿床铅锌矿石标本及闪锌矿镜下照片

Fig.4 Photographs of Pb-Zn ore specimens and microscopicgraphs of sphalerite minerals from representative deposits a~c.来自西秦岭地区厂坝—李家沟矿床;d,e.来自东秦岭地区骆驼山矿床.a.层状矿石,矿石中含有闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、磁黄铁矿.b.反射光镜下照片,多金属硫化物共生,闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿共生.c.反射光镜下照片,闪锌矿与黄铁矿共生,闪锌矿表面干净,无污染.d.砂卡岩化矿石样品,闪锌矿呈透镜状、脉状产出,脉石矿物主要为石榴石.E:反射光镜下照片,闪锌矿表面干净,无污染,内部及边部含有石榴石矿物包体.Po.磁黄铁矿;Sp.闪锌矿;Gn.方铅矿;Py.黄铁矿;Grt.石榴子石;Ccp.黄铜矿;Cal.方解石;Qtz.石英

的数据点(如缺少Ga、Ge、In、Cd含量的数据)。

3.2 分析测试方法

相对于电子探针对矿物主量元素的分析,LA-ICP-MS分析有着更低的检测线和更高的准确性,对矿物的微量元素分析结果更加可信,而且结合元素的时间剥蚀曲线还可以分析微量元素在闪锌矿中的赋存状态(Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; Bellissant *et al.*, 2014).本次闪锌矿微量元素LA-ICP-MS分析实验于澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心(CODES)和武汉上谱分析科技有限责任公司完成.在本次测试的12个矿床中,有5个

铅锌矿床的闪锌矿微量元素含量分析在CODES完成实验工作,分析仪器由New Wave 213 nm 固态激光微探针和Agilent 7500a 四极杆 ICP-MS 组成.激光系统以恒定的5 Hz 运行,激光束能量保持在4~5 J/cm²,激光束斑为50 μm.分析时间为90 s,包括30 s 背景(激光关闭)和60 s 激光分析.使用内部校准样品STDGL2b-2(Danyushevsky *et al.*, 2011)进行校准,每1.5 h 分析两次,以校准仪器漂移,使用SILLS软件按照标准方法进行数据筛检(Longerich *et al.*, 1996).详细的实验操作条件及方法见Cook *et al.*(2009).另外7个铅锌矿床的闪锌矿微量元素

含量分析在武汉上谱分析科技有限责任公司完成. GeolasPro 激光剥蚀系统由 COMPexPro 102 ArF 193 nm 准分子激光器和 MicroLas 光学系统组成, ICP-MS 型号为 Agilent 7700e. 激光剥蚀过程中采用氦气作载气、氩气为补偿气以调节灵敏度,二者在进行 ICP 之前通过一个 T 型接头混合,激光剥蚀系统配置有信号平滑装置(Hu *et al.*, 2015b). 本次分析的激光束斑和频率分别为 32 μm 和 5 Hz. 微量元素含量处理采用玻璃标准物质 NIST 610 和 NIST 612 进行多外标无内标校正(Liu *et al.*, 2008), MASS-1 作为监控标样验证校正方法的可靠性. 每个时间分辨分析数据包括 20~30 s 背景信号和 50 s 样品信号. 对分析数据的处理采用软件 ICPMS-DataCal(Liu *et al.*, 2008) 完成. 详细的仪器参数和分析流程见 Zong *et al.*(2017).

4 秦岭造山带铅锌矿床中稀散金属分布规律

4.1 闪锌矿中稀散金属含量

通过本次研究与数据收集,共计获得秦岭造山带 19 个代表性铅锌矿床的 705 个闪锌矿 LA-ICP-MS 点分析数据. 每个矿床的闪锌矿微量元素含量见附表 2 和图 5. LA-ICP-MS 分析结果显示,秦岭造山带铅锌矿床的闪锌矿微量元素种类较多, Mn、Fe、Co、Cu、Ga、Ge、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Pb 一般高于检测线,其中闪锌矿中 Fe 可以达到百分含量浓度, Mn、Cd、Cu 通常也高于其他微量元素. 秦岭造山带不同铅锌矿床闪锌矿微量元素含量变化较大,同一矿床不同类型闪锌矿中的微量元素范围也有很大的差异. 本次研究旨在揭示秦岭造山带铅锌矿床中稀散金属的分布规律,将着重介绍稀散元素 Ga、Ge、In、Cd 在秦岭造山带铅锌矿床中的含量特征.

Ga 在秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中富集程度不高,仅有少数矿床闪锌矿中 Ga 相对富集(图 5a). LA-ICP-MS 分析结果显示,秦岭造山带冷水北沟矿床闪锌矿中 Ga 平均含量最高,为 $(6.23\sim 660.00)\times 10^{-6}$ (平均 210×10^{-6}). 其次为锡铜沟、西沟矿床,其含量分别为 $(13.1\sim 274)\times 10^{-6}$ (平均 129×10^{-6})、 $(5.77\sim 528)\times 10^{-6}$ (平均 101×10^{-6}). 部分矿床闪锌矿中 Ga 含量相对较低, Ga 平均含量为 $(20\sim 60)\times 10^{-6}$, 如:洛坝、栾川银洞沟、邓家山、八方山—二里河矿床,平均 Ga 含量分别为: 49.6×10^{-6} 、 24.9×10^{-6} 、 23.7×10^{-6} 、 20.8×10^{-6} . 其余矿床闪锌

矿中 Ga 平均含量均小于 10×10^{-6} .

Ge 在秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中整体较低,仅有极少数矿床的闪锌矿表现出相对富集 Ge 的特征,其中西秦岭地区闪锌矿中 Ge 含量略高于东秦岭(图 5b). 锡铜沟、洛坝矿床闪锌矿中含有较高的 Ge 含量,其含量分别为: $0\sim 616\times 10^{-6}$ (平均 145×10^{-6})、 $0.13\times 10^{-6}\sim 611\times 10^{-6}$ (平均 115×10^{-6}). 需要注意的是,对锡铜沟矿床的 LA-ICP-MS 数据分析发现,锡铜沟矿床不同类型的闪锌矿中 Ge 含量有较大的区别,相差含量范围可达到 2 个数量级. 锡铜沟层状、块状矿石闪锌矿中 Ge 含量大多小于 1×10^{-6} ,而碳酸盐—硫化物脉矿石中闪锌矿 Ge 含量达 $26.2\times 10^{-6}\sim 616\times 10^{-6}$ (平均 381×10^{-6}). 部分矿床闪锌矿中 Ge 平均含量为 $10\times 10^{-6}\sim 50\times 10^{-6}$, 如:邓家山、汞洞冲、老代仗沟矿床,平均 Ge 含量分为 20.9×10^{-6} 、 29.2×10^{-6} 、 10.9×10^{-6} . 其余矿床闪锌矿中 Ge 含量一般不足 10×10^{-6} .

In 在秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中含量差异较大,大部分铅锌矿床闪锌矿中 In 含量小于 100×10^{-6} ,少数矿床闪锌矿中表现出高 In 特征,其中东秦岭地区闪锌矿中 In 含量明显高于西秦岭(图 5c). LA-ICP-MS 分析结果显示,骆驼山矿床闪锌矿中 In 含量普遍很高,为 $214\times 10^{-6}\sim 464\times 10^{-6}$ (平均 304×10^{-6}). 栾川银洞沟、中鱼库矿床闪锌矿中 In 的富集程度也较高,其 In 含量分别为: $2.63\times 10^{-6}\sim 2\ 114\times 10^{-6}$ (平均 302×10^{-6})、 $103\times 10^{-6}\sim 322\times 10^{-6}$ (平均 155×10^{-6}). 少部分矿床闪锌矿中 In 含量为 $20\times 10^{-6}\sim 100\times 10^{-6}$, 如:冷水北沟、沙沟、西沟、老代仗沟、蒿坪沟矿床,平均含量分别为 18.5×10^{-6} 、 74.2×10^{-6} 、 58.6×10^{-6} 、 46.1×10^{-6} 、 25.0×10^{-6} . 其余矿床闪锌矿中 In 含量普遍低于 20×10^{-6} .

Cd 是闪锌矿中含量较高的微量元素之一,在秦岭造山带大部分铅锌矿床闪锌矿表现出富 Cd 的特征,其中东秦岭地区闪锌矿中 Cd 含量明显高于西秦岭(图 5d). 破山矿床闪锌矿中 Cd 含量最高,为 $2\ 756\times 10^{-6}\sim 9\ 664\times 10^{-6}$ (平均 $7\ 186\times 10^{-6}$). 其次为蒿坪沟、老代仗沟、汞洞冲矿床, Cd 含量分别为 $3\ 229\times 10^{-6}\sim 7\ 061\times 10^{-6}$ (平均 $4\ 607\times 10^{-6}$)、 $3\ 182\times 10^{-6}\sim 8\ 590\times 10^{-6}$ (平均 $4\ 410$)、 $2\ 660\times 10^{-6}\sim 6\ 541\times 10^{-6}$ (平均 $4\ 079\times 10^{-6}$). 部分矿床闪锌矿中 Cd 平均含量为 $3\ 000\times 10^{-6}\sim 4\ 000\times 10^{-6}$, 如:锡铜沟、冷水北沟、栾川银洞沟、王坪西沟矿床,平均 Cd 含量分别为 $3\ 028\times 10^{-6}$ 、 $3\ 023\times 10^{-6}$ 、

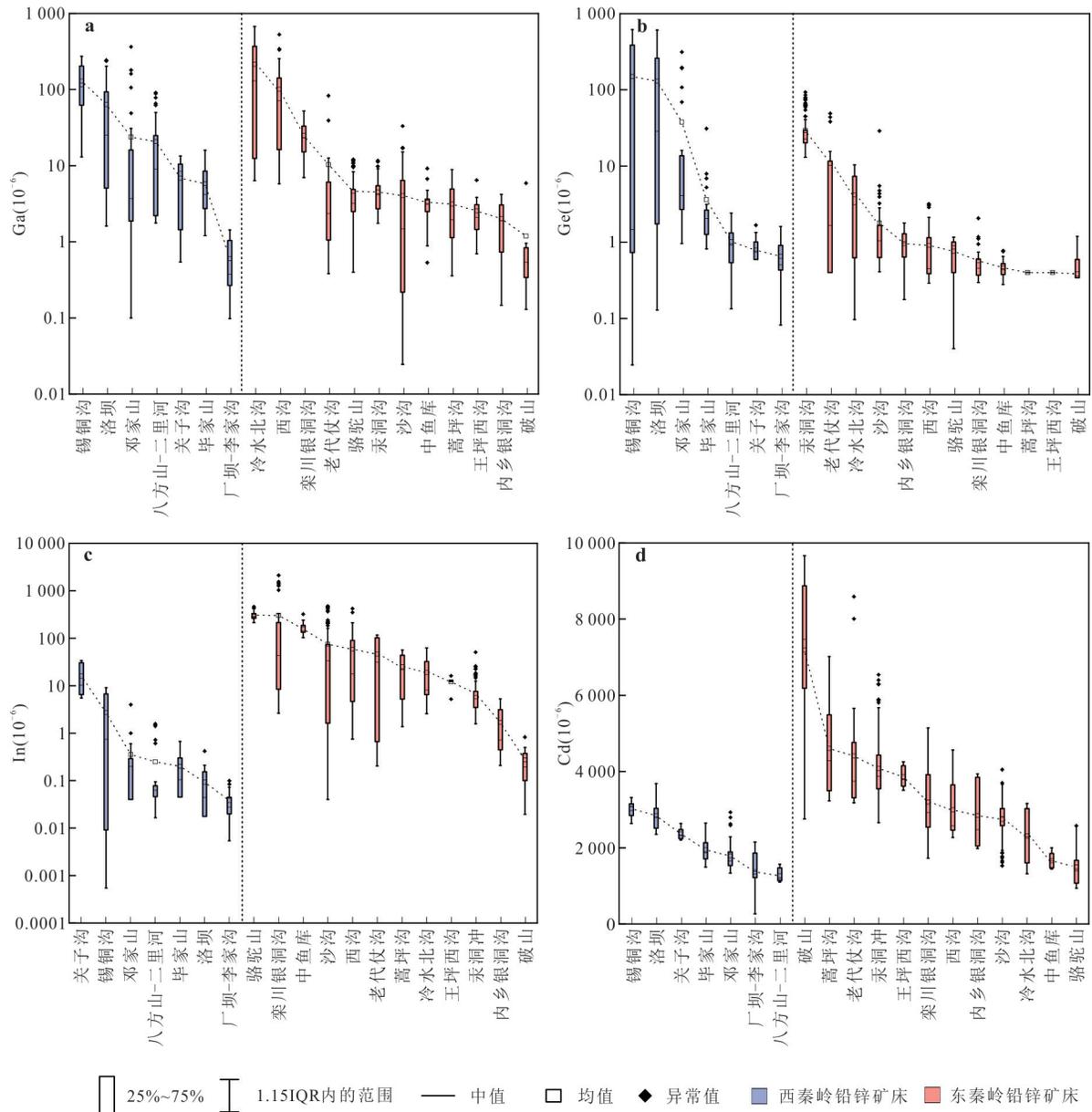


图5 秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中稀散金属Ga、Ge、In、Cd含量

Fig.5 Contents of dispersed metals Ga, Ge, In and Cd in sphalerite of Pb-Zn deposits in the Qinling orogenic belt

3.197×10^{-6} 、 3.860×10^{-6} 。其余铅锌矿床闪锌矿中Cd含量小于 3.000×10^{-6} 。

秦岭造山带铅锌矿床中闪锌矿还富集其他元素,其中Fe、Mn、Cu、Ag含量较高。中鱼库矿床闪锌矿中Fe平均含量最高,为 87.379×10^{-6} 。骆驼山矿床闪锌矿中Mn平均含量最高,为 8.083×10^{-6} 。蒿坪沟矿床闪锌矿中Cu、Ag含量最高,平均含量分别为 16.332×10^{-6} 、 131×10^{-6} 。其余闪锌矿微量元素组成特征见附表2。

4.2 闪锌矿中稀散金属赋存状态

闪锌矿中含有多种微量元素,其赋存状态也不

尽相同(Cook *et al.*, 2009, 2012; Ye *et al.*, 2011; Bellissont *et al.*, 2014; 叶霖等, 2016; 温汉捷等, 2019)。根据LA-ICP-MS数据及时间剥蚀曲线分析发现,秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中稀散金属Ga、Ge、In、Cd主要存在两种赋存状态:一是稀散元素以类质同象形式赋存在闪锌矿中,二是以微小矿物形式包裹于闪锌矿中。本次研究分别选取了西秦岭和东秦岭代表性矿床的闪锌矿LA-ICP-MS时间剥蚀曲线、微量元素的二元图解,来探讨秦岭造山带铅锌矿床中Ga、Ge、In、Cd的赋存状态和替代机制(图6和7)。

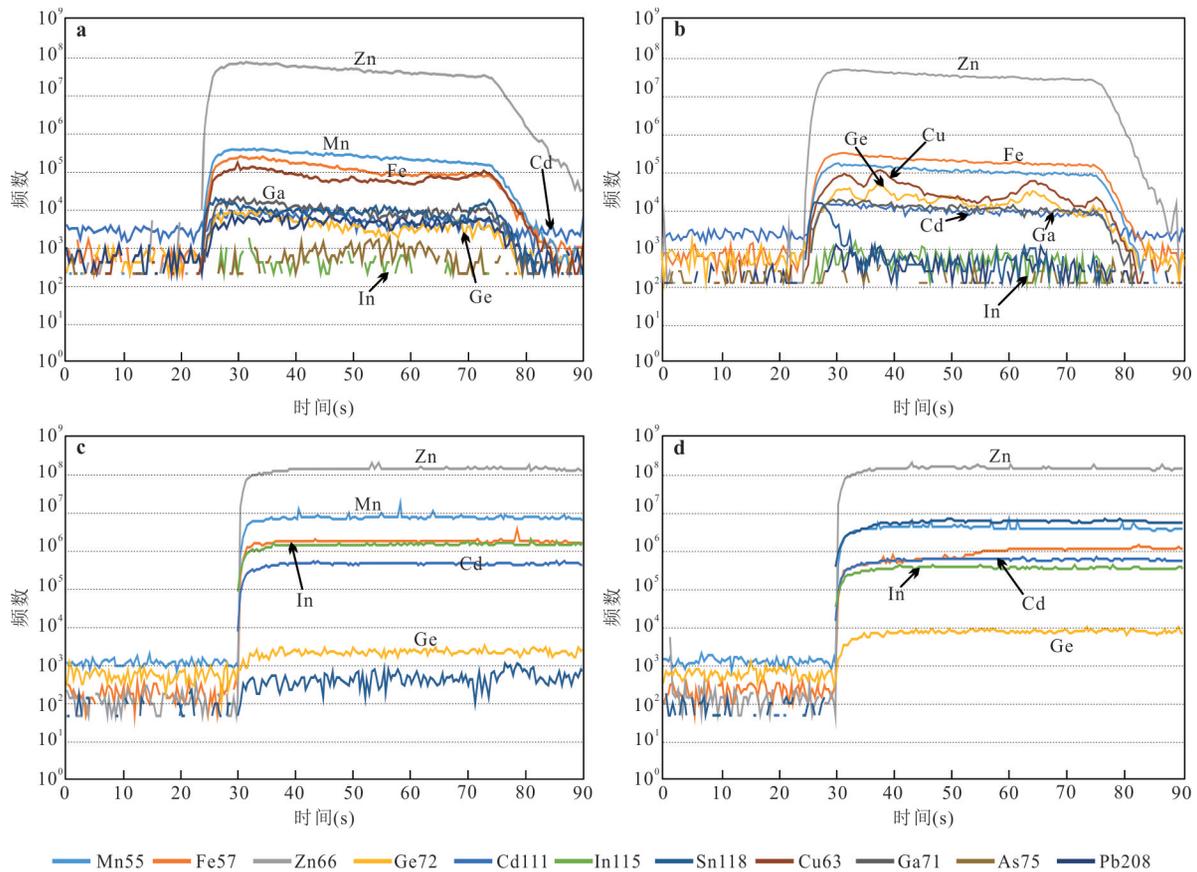


图 6 秦岭造山带代表性铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 时间剥蚀曲线

Fig. 6 LA-ICP-MS time spectrum of sphalerite of representative Pb-Zn deposits in the Qinling orogenic belt

a. 洛坝矿床(早期沉积变质期闪锌矿); b. 锡铜沟矿床(碳酸盐-硫化物脉矿石); c. 骆驼山矿床(粗粒闪锌矿); d. 冷水北沟铅锌矿床(含黄铜矿包裹体闪锌矿)

秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 Ga 在时间剥蚀曲线图中以平滑的曲线的出现,与 Zn 的曲线变化一致(图 6),表明 Ga 以类质同象的形式赋存在闪锌矿中. Ga 与 Cu 在摩尔散点图中主要沿 $(Cu/Ga)_{mol}=1$ 线分布或分布在线以上(图 7a),表明秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中稀散元素 Ga 与 Cu 发生耦合替代: $Ga^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. 图 7a 中大部分数据点位于 $(Cu/Ga)_{mol}=1$ 线以上,推测有两个原因:(1)激光剥蚀分析过程中剥蚀到了闪锌矿中的微小黄铜矿包体,导致有异常高 Cu 含量;(2)Cu 不仅可以与 Ga 发生耦合替代,同时也参与了多个微量元素的替代.需要注意的是,西秦岭铅锌矿床数据点相对于东秦岭更多分布于 $(Cu/Ga)_{mol}=1$ 线上,或靠近 $(Cu/Ga)_{mol}=1$ 线,这可能暗示 Cu 与 Ga 的耦合替代机制在西秦岭铅锌矿床中适配性较好.关于 Ga 在闪锌矿中的替代机制, Cook *et al.* (2009) 认为 Ga^{3+} 在闪锌矿中可能与一价金属离子 Ag^{+} 、 Cu^{+} 发生耦合替代: $(Ag/Cu)^{+} + Ga^{3+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$. 图 7d 显示了秦岭造山带铅锌

矿床闪锌矿中 Ga 与 Ag 无明显的相关性,这表明秦岭造山带铅锌矿床中稀散元素 Ga 不与 Ag 耦合替代或仅发生微弱的耦合替代. 综上,秦岭造山带铅锌矿床中稀散元素 Ga 主要以类质同象赋存在闪锌矿晶格中,并且 Ga 主要与 Cu 耦合替代闪锌矿中的 Zn.

在时间剥蚀曲线图中,Ge 在洛坝、骆驼山、冷水北沟矿床中以平滑的曲线的出现(图 6a、6c、6d),而在锡铜沟矿床中与 Cu 元素同时出现异常峰(图 6b). 前者表明 Ge 以类质同象的形式赋存在闪锌矿晶格中,后者则表明了含 Ge、Cu 元素的矿物包体出现. LA-ICP-MS 分析结果显示,锡铜沟矿床碳酸盐-硫化物脉矿石的闪锌矿异常富集 Ge,其平均含量达到 381×10^{-6} ,相比于该矿床其他矿石类型 Ge 含量相差两个数量级.通过 BSE 及能谱分析,在碳酸盐-硫化物脉矿石中发现含锗矿物——硫银锗矿和灰锗矿(图 8).此外,锡铜沟矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 剥蚀曲线显示 Ge 大部分时候以平滑曲线存在,表

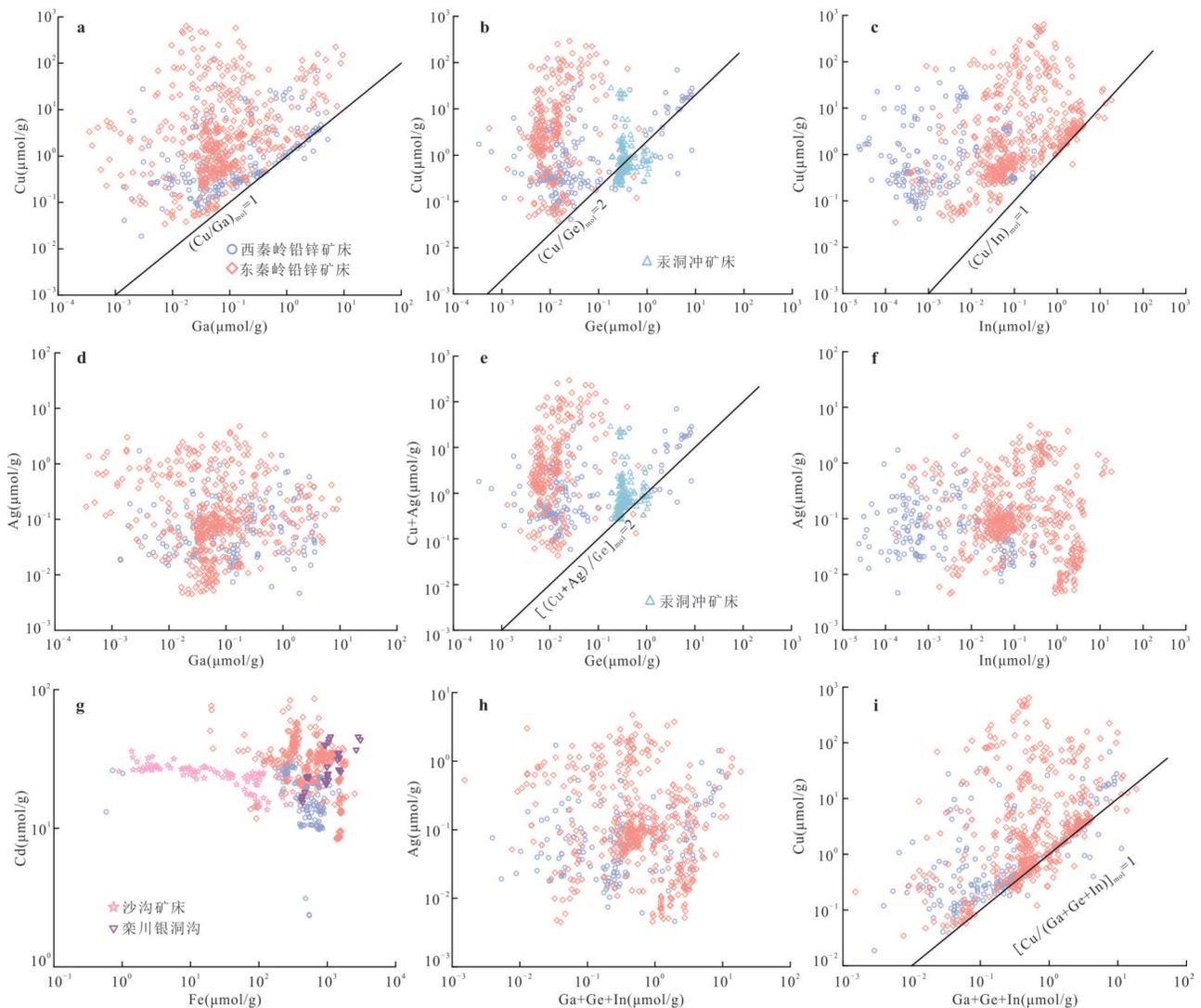


图 7 秦岭造山带代表性铅锌矿床闪锌矿中微量元素二元图解

Fig.7 Binary diagrams of trace elements of representative Pb-Zn deposits in the Qinling orogenic belt

a.Cu vs. Ga;b.Cu vs. Ge;c.Cu vs. In;d.Ag vs. Ga;e. Cu+Ag vs. Ge;f.Ag vs. In;g.Cd vs. Fe;h.Ag vs. Ga+Ge+In;i. Cu vs. Ga+Ge+In

明 Ge 主要还是以类质同象的形式赋存在该矿床闪锌矿中. 总的来说, 秦岭造山带中铅锌矿床 Ge 以两种形式赋存在闪锌矿中: (1) 以类质同象赋存在闪锌矿晶格中; (2) 以细小含锗矿物赋存在闪锌矿中. Ge 与 Cu 二元图解反映了 Ge 在闪锌矿晶格中的耦合替代机制 (图 7b), 图中数据点沿着 $(\text{Cu}/\text{Ge})_{\text{mol}}=2$ 线分布或分布在线以上, 可能表明了秦岭造山带铅锌矿床中微量元素 Ge 与 Cu 耦合替代闪锌矿中的 $\text{Zn}: \text{Ge}^{4+} + 2\text{Cu}^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$. 需要注意的是, 图 7b 中有少数西秦岭铅锌矿床数据点分布在 $(\text{Cu}/\text{Ge})_{\text{mol}}=2$ 线以下, 这可能是激光剥蚀到微小含锗矿物所导致, 这与岩相观察发现独立锗矿物现象是吻合的 (图 8). 此外, 图 7b 显示东秦岭汞洞冲矿床部分数据点分布在 $(\text{Cu}/\text{Ge})_{\text{mol}}=2$ 线以下, 而图 7e 显示该矿

床数据点相对于图 7b 明显多沿着 $[(\text{Cu} + \text{Ag})/\text{Ge}]_{\text{mol}}=2$ 线及以上分布, 这表明汞洞冲矿床 Cu 和 Ag 均与 Ge 耦合替代闪锌矿中的 Zn, 两者都可以促进 Ge 进入闪锌矿. 图 7b 中其余矿床分布在 $(\text{Cu}/\text{Ge})_{\text{mol}}=2$ 线以上的数据点, 这可能是由于 Cu 在闪锌矿中含量高, 可广泛地参与闪锌矿中微量元素的耦合替代, 或测试过程中剥蚀到含黄铜矿显微包体引起的. 关于 Ge 在闪锌矿中的替代机制目前存在较大的争议, 这主要是由于 Ge 在闪锌矿中的价态不确定引起的. 当 Ge 以 Ge^{2+} 存在于闪锌矿中, 发生 $\text{Ge}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$, Ge 直接替代闪锌矿中的 Zn (Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011). 当 Ge 以 Ge^{4+} 存在于闪锌矿中, Ge 与一价金属阳离子 Cu^+ 、 Ag^+ 耦合替代闪锌矿中的 $\text{Zn}: \text{Ge}^{4+} + 2(\text{Cu}/\text{Ag})^+ \leftrightarrow 3\text{Zn}^{2+}$ (Belissant *et al.*,

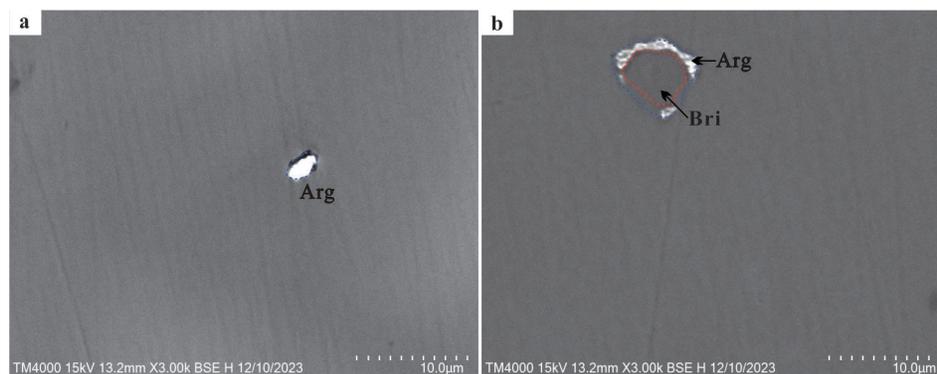


图8 锡铜沟铅锌矿床碳酸盐-硫化物脉矿石中含锗矿物

Fig.8 Germanium-bearing minerals in carbonate-sulfide vein ores of the Xitonggou Pb-Zn deposit

Arg. 硫银锗矿; Bri. 灰锗矿

2014, 2016). 综上, 秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 Ge 可能以+4价出现, 且大多数铅锌矿床 Ge 主要与 Cu 耦合替代 Zn 进入闪锌矿. 在个别矿床中(如汞洞冲矿床), Cu 和 Ag 共同与 Ge 耦合替代 Zn 进入闪锌矿的晶格.

In 在秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 剥蚀曲线中均以平滑曲线出现, 表明 In 以类质同象的形式赋存在闪锌矿的晶格中(图6). In 与 Cu 的二元图解揭示了 In 如何赋存在闪锌矿晶格中(图7c), 图中数据点沿着 $(\text{Cu}/\text{In})_{\text{mol}}=1$ 线分布或分布在线以上, 反映秦岭造山带铅锌矿床中稀散元素 In 与 Cu 耦合替代闪锌矿中 Zn: $\text{In}^{3+} + \text{Cu}^{+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. 图7c 中大部分数据点分布于 $(\text{Cu}/\text{In})_{\text{mol}}=1$ 线以上, 这可能是由于 Cu 含量较高, 同时参与多个微量元素(如上述 Ga 和 Ge)的耦合替代, 或剥蚀到显微黄铜矿包体所导致的. 需要注意的是, 东秦岭铅锌矿床数据点相比于西秦岭多沿着 $(\text{Cu}/\text{In})_{\text{mol}}=1$ 线分布, 这反映了 In 与 Cu 的耦合替代机制在东秦岭铅锌矿床闪锌矿中的适配性较好. 图7F 展示了 Ag 与 In 的数据点, 结果表明 Ag 与 In 没有明显的相关性. 关于 In 在闪锌矿中替代机制, 大多数研究者都认为存在耦合替代机制: $\text{In}^{3+} + \text{Cu}^{+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ (Cook *et al.*, 2009, 2012; Ye *et al.*, 2011; Murakami and Ishihara, 2013; Belissont *et al.*, 2014; 温汉捷等, 2019). 在近些年的研究中, 关于 In 的替代机制有了新见解: $3\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{In}^{3+} + \text{Sn}^{3+} + \square$ (Belissont *et al.*, 2014; Wei *et al.*, 2018), 但在秦岭造山带中未发现类似的耦合替代机制. 综上, 秦岭造山带铅锌矿床中 In 以类质同象的形式赋存在闪锌矿晶格中, 且 In 与 Cu 耦合替代闪锌矿中的 Zn.

Cd 在秦岭造山带代表性铅锌矿床闪锌矿 LA-ICP-MS 时间分辨率曲线中均以平滑曲线出现, 表明 Cd 以类质同象的形式赋存在闪锌矿的晶格中(图6). 而关于 Cd 在闪锌矿晶格中的替代机制存在较大的争议, 大部分研究者认为 Cd 在闪锌矿中与 Zn 发生直接替代: $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ (Cook *et al.*, 2009; Belissont *et al.*, 2014; 叶霖等, 2016). 刘铁庚等(2010)认为 Cd 与闪锌矿中的 Fe 发生替代关系, 即: $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, 并提出温度是控制 Cd 替代机制的主要原因. 本次研究发现秦岭造山带不同铅锌矿床闪锌矿的 Fe 与 Cd 有着不同的相关性(图7g). 例如, 沙沟矿床中 Fe 与 Cd 显示明显的负相关, 表明闪锌矿中 Cd 与 Fe 直接替代, 即 $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. 而在栾川银洞沟矿床中, Cd 与 Fe 显示明显的正相关, 表明 Cd 可能与 Fe 耦合替代 Zn, 即: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$. 综上, 秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 Cd 有多种替代机制, 不同矿床 Cd 进入闪锌矿的机制不同.

Cook *et al.* (2009) 提出闪锌矿中三价、四价金属阳离子的富集通常与一价金属阳离子 Cu^{+} 、 Ag^{+} 富集相关, 指示了闪锌矿中三、四价金属阳离子与一价金属阳离子可能发生耦合替代. 图7h、7i 分别反映了秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 Ag、Cu 与三价、四价阳离子之间的关系. 图7h 显示 Ag 与 Ga+Ge+In 没有明显的相关性, 且图7i 中绝大部分数据点沿着 $(\text{Cu}/\text{Ga}+\text{Ge}+\text{In})_{\text{mol}}=1$ 线分布或分布在线以上. 这表明秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 Cu^{+} 广泛参与 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 In^{3+} 替代机制; 而 Ag^{+} 没有广泛参与, 但在个别矿床可能与 Cu^{+} 共同促进高价态阳离子进入闪锌矿. 图7I 中部分数据点分布在 $(\text{Cu}/\text{Ga}+\text{Ge}+\text{In})_{\text{mol}}=1$ 线以上, 这可能是由于 Cu^{+} 还可

能参与 Sb^{3+} 、 Sn^{3+} 等高价态阳离子的耦合替代或激光剥蚀到显微黄铜矿包体所导致。

5 秦岭造山带铅锌矿床稀散金属资源评价

5.1 稀散金属资源量估算方法

《矿产资源综合勘查评价规范 GB/T 25283-2023》给出了铅锌矿床中伴生稀散元素有用组分综合利用的评价指标:矿石中 Ga、Ge、In 高于 0.001% 可达到伴生有用组分综合利用, Cd 高于 0.01% 达到伴生有用组分综合利用。秦岭造山带大部分铅锌矿床缺少矿石稀散金属品位数据, 阻碍了通过矿石品位法开展稀散金属资源评价。前人及本文研究表明, 铅锌矿床中 Ga、Ge、In、Cd 稀散金属主要集中于闪锌矿中(涂光炽等, 2004; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; 温汉捷等, 2019, 2020)。目前针对铅锌矿床中稀散金属的综合利用, 主要是围绕目标矿物闪锌矿开展, 从选矿产品锌精粉中分离提纯 Ga、Ge、In、Cd 稀散金属(袁莹等, 2020; 郭学益等, 2024)。Ga、Ge、In、Cd 稀散金属的现有选冶条件, 为利用闪锌矿中稀散金属含量评估矿床稀有金属资源量提供了理论可能(袁莹等, 2020)。但由于稀散元素含量变化范围较大, 且很难掌握铅锌资源量的准确数据, 计算的稀散金属量和资源量结果会有一定误差。对于有潜力的铅锌矿床, 可开展进一步研究计算稀散金属资源储量。本次工作在对秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中稀散金属分布规律研究的基础上, 结合矿床铅锌资源数据利用矿物算法开展资源评价, 具体计算方法如下:

$$Q_{(i)} = q \times (M_{\text{ZnS}}/M_{\text{Zn}}) \times i \times 10^{-2}, \quad (1)$$

(1) 式中: $Q_{(i)}$ 为 Ga、Ge、In、Cd 稀散金属的资源量(t); q 为铅锌矿床中 Zn 金属量(万 t), 具体数据见表 1; M_{ZnS} 、 M_{Zn} 分别为 ZnS、Zn 的相对原子量; i 为铅锌矿床闪锌矿中稀散元素 Ga、Ge、In、Cd 的含量(10^{-6})。

5.2 稀散金属资源评价结果与规律

秦岭造山带代表性铅锌矿床 Ga、Ge、In、Cd 稀散金属估算资源量计算结果见附表 3 和图 9。由于缺乏不同类型闪锌矿在矿床中的储量比例数据, 计算出的结果有一定误差且部分数据范围较大, 但数据仍然呈现一些规律性并有参考价值。按照闪锌矿中稀散元素平均含量计算, 秦岭造山带 Ga、Ge、In、Cd 稀散金属预估资源量分别为 1 362 t、469 t、836 t 和

5.22 万 t。考虑到本次工作只分析和统计了 19 个代表性铅锌矿床的数据, 秦岭造山带实际 Ga、Ge、In、Cd 稀散金属资源量应高于上述数据。

秦岭造山带铅锌矿床 Ga 金属资源量分布不太均匀, 其中资源量最高的为东秦岭冷水北沟矿床(图 9a), 可达 479 t, 占本次测算的秦岭造山带 Ga 资源量 53%; 其次为西秦岭锡铜沟矿床, Ga 资源量为 147 t。西秦岭还有几个铅锌矿床 Ga 资源量较为可观, 包括洛坝(93 t)、邓家山(42 t)、八方山—二里河(25 t)。除了冷水北沟和西沟矿床外, 东秦岭多数铅锌矿床 Ga 资源量小于 10 t。

秦岭造山带铅锌矿床 Ge 金属资源量主要分布于西秦岭地区, 其中洛坝、锡铜沟和邓家山矿床排名前三(图 9b), 3 个矿床 Ge 资源量分别为 190 t、171 t 和 66 t, 合计资源量占本次测算的秦岭造山带 Ge 资源量 90% 以上。东秦岭地区铅锌矿床 Ge 资源量相对较低, 除了冷水北沟和老代仗沟矿床以外, 大部分铅锌矿床 Ge 资源量不超过 1 t。

秦岭造山带铅锌矿床蕴藏有相对丰富的 In 资源量, 但分布极不均匀, 主要集中于东秦岭地区(图 9c)。东秦岭栾川矿田骆驼山、栾川银洞沟和西沟矿床 In 资源量排名前三, 分别为 431 t、72 t 和 47 t, 合计资源量占本次测算的秦岭造山带 In 资源量 86%。西秦岭地区铅锌矿床 In 资源量普遍较低, 大部分低于 1 t。值得注意的是, 在矽卡岩型矿床中, 黄铜矿也可能是含 In 的重要矿物。本次选取秦岭造山带中 19 个代表性铅锌矿床, 其中骆驼山、中鱼库为矽卡岩型。由于中鱼库规模较小, 不考虑黄铜矿中的铜资源量。骆驼山矿床含有 8.3 万 t 铜, 主要含铜矿物黄铜矿中平均 In 含量为 93.7×10^{-6} (张荣臻等, 2023)。通过计算得出骆驼山黄铜矿中 In 金属量约为 19 t, 结合闪锌矿中 In 金属量可知骆驼山矿床中 In 总资源量约为 450 t。

秦岭造山带铅锌矿床 Cd 资源较为丰富, 其中西秦岭厂坝—李家沟矿床 Cd 资源量高达 2.19 万 t(图 9d), 约占本次测算的秦岭造山带 Cd 资源量 40%。厂坝—李家沟矿床闪锌矿中 Cd 元素含量在秦岭造山带铅锌矿床中并不算高, 其 Cd 资源量较大主要因为其 Zn 资源量在秦岭造山带最大。冷水北沟、洛坝、锡铜沟、邓家山、西沟、骆驼山等矿床 Cd 资源量也超过了 2 000 t。东秦岭蒿坪沟和中鱼库两个矿床 Cd 资源最低, 均不足 100 t。

总体来看, 秦岭造山带铅锌矿床稀散金属中 Cd

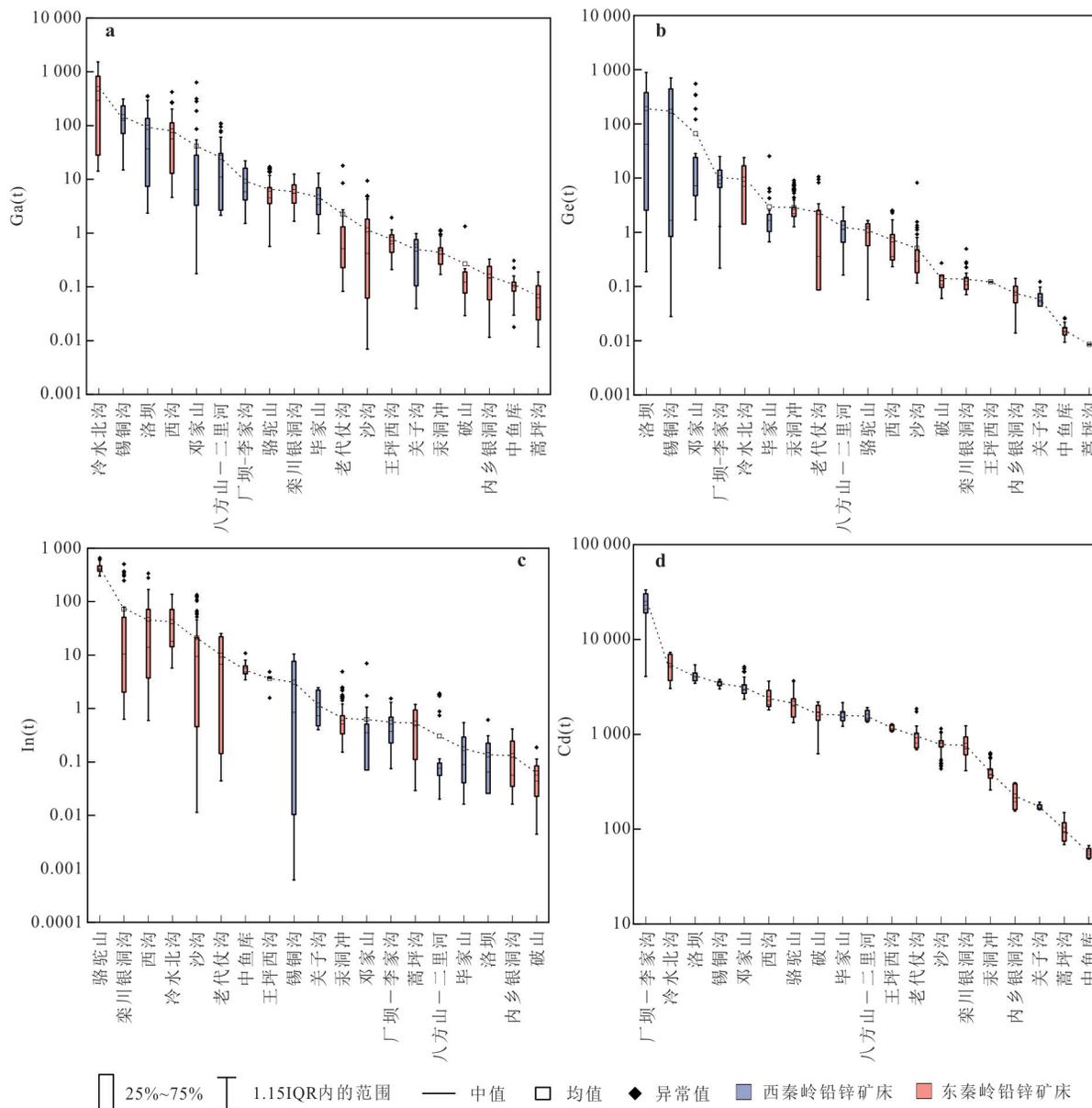


图 9 秦岭造山带代表性铅锌矿床 Ga、Ge、In、Cd 估算资源量

Fig.9 Estimated metal resources of Ga, Ge, In and Cd of representative Pb-Zn deposits in the Qinling orogenic belt

资源最为丰富, Ga 和 In 资源相对丰富, Ge 资源富集程度相对较低(附表 3, 图 9, 图 10)。从地区来看, 西秦岭铅锌矿床 Cd、Ge 资源较为丰富, 东秦岭铅锌矿床 In 资源较为丰富, 而 Ga 在西、东秦岭均有较为富集的矿床。如前所述, 西秦岭铅锌矿床普遍赋存于古生代沉积盆地内, 成矿物质被认为主要来自古老基底地层或沉积地层的再次活化(齐文和侯满堂, 2005; 王瑞廷等, 2010)。东秦岭铅锌矿床大部分与晚中生代大规模岩浆活动有较为密切的关系, 成矿物质主要来自于岩浆热液, 并不同程度混染了地层物质(毛景文等, 2006; Li *et al.*, 2013, 2017, 2023; Tian *et al.*, 2023; Chai *et al.*, 2024)。稀散金属在西、东秦

岭资源分布的差异性可能主要受控于不同地区铅锌矿床的成因类型和物质来源, 其具体控制因素和稀散金属富集过程还需进一步研究。

6 结论与展望

秦岭造山带是我国金属矿产资源的重要聚集地, 同时也蕴藏有丰富的铅锌矿产资源。其中西秦岭地区铅锌矿床主要赋存于古生代沉积盆地并表现明显层控特征, 与盆地形成演化及后期构造叠加活动有关; 东秦岭地区铅锌矿床多呈热液脉状产出, 大部分矿床被认为与晚中生代大规模岩浆活动

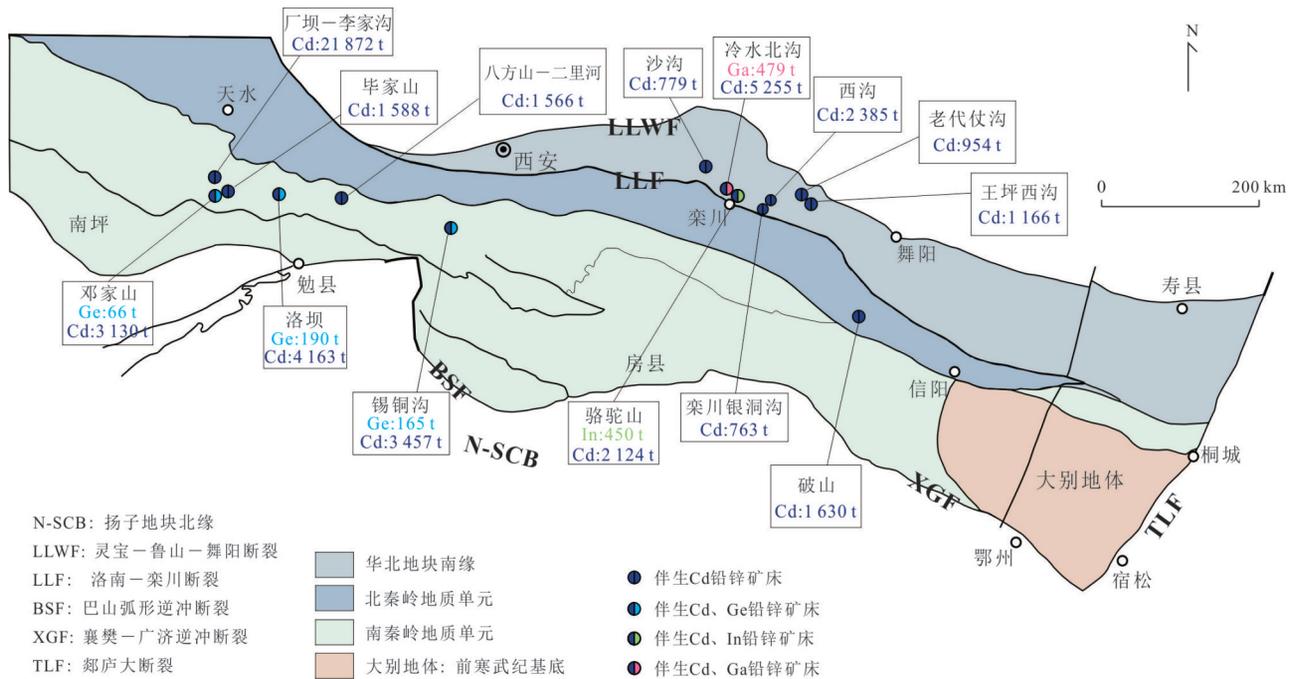


图 10 秦岭造山带代表性铅锌矿床稀散金属评估资源量图

Fig.10 Map of estimated resources for dispersed metals in representative Pb-Zn deposits of the Qinling orogenic belt

图中所标注的铅锌矿床为稀散金属Ga、Ge、In、Cd达到中型及以上规模,具体数据参考《DZT 0400-2022 矿产资源储量规模划分标准》.其中骆驼山矿床In资源量为闪锌矿和黄铜矿中稀散金属In总和;底图据 Dong *et al.* (2011)

有关.本文系统分析了秦岭造山带 12 个铅锌矿床闪锌矿的稀散元素含量,并收集已发表数据,汇总形成了秦岭造山带 19 个代表性铅锌矿床的闪锌矿微量元素数据表.基于对这些数据的分析,查明了秦岭造山带铅锌矿床稀散金属分布规律并开展了初步评价工作,获得的主要结论如下.

(1) 秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 Ga 含量有较大变化范围,其中东秦岭冷水北沟矿床闪锌矿中 Ga 含量最高(达 210×10^{-6}),其它矿床闪锌矿中 Ga 含量一般不超过 100×10^{-6} .经过测算,冷水北沟矿床的 Ga 资源量可达 479 t,占本次测算的秦岭造山带 Ga 资源量 68%.西秦岭锡铜沟、洛坝、邓家山、八方山-二里河等矿床 Ga 资源量也较为可观.Ga 在西、东秦岭铅锌矿床中均以类质同象的形式赋存在闪锌矿的晶格中,Ga 与 Cu 发生 $Ga^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ 耦合替代闪锌矿中 Zn,且这种耦合替代机制在西秦岭地区铅锌矿床中适配性更好.

(2) 秦岭造山带铅锌矿床 Ge 富集程度相对较低,西秦岭和东秦岭地区大部分铅锌矿床闪锌矿中 Ge 平均含量不足 10×10^{-6} ,其中西秦岭铅锌矿床略高于东秦岭铅锌矿床.测算发现 Ge 金属资源量集中分布于西秦岭地区铅锌矿床,其中洛坝、锡铜沟和邓家山矿床排名前三;东秦岭地区铅锌矿床 Ge

资源量相对较低.Ge 在秦岭造山带闪锌矿种有多种赋存状态,以类质同象赋存在闪锌矿晶格中或以含锗细小矿物存在闪锌矿中.在类质同象赋存形式中,Ge 主要与 Cu 耦合替代闪锌矿中的 Zn: $Ge^{4+} + 2Cu^{+} \leftrightarrow 3Zn^{2+}$.西秦岭锡铜沟铅锌矿床发现少量含锗微小矿物,含锗矿物为硫银锗矿、灰锗矿.

(3) 秦岭造山带铅锌矿床闪锌矿中 In 含量差异较大.东秦岭铅锌矿床闪锌矿中 In 含量明显高于西秦岭,其中骆驼山、栾川银洞沟矿床平均 In 含量可达 300×10^{-6} .In 资源量测算结果显示,东秦岭栾川地区骆驼山、栾川银洞沟和西沟矿床 In 资源量排名前三,合计资源量占本次测算的秦岭造山带 In 资源量 86%;西秦岭地区铅锌矿床 In 资源量普遍较低,大部分低于 1 t.In 主要以类质同象的方式赋存在闪锌矿中的晶格中, $In^{3+} + Cu^{+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ 是秦岭造山带铅锌矿床中 In 在闪锌矿中的替代机制.

(4) 秦岭造山带铅锌矿床中 Cd 富集程度较高,绝大部分铅锌矿床 Cd 平均含量大于 $2 000 \times 10^{-6}$.东秦岭地区铅锌矿床闪锌矿中 Cd 含量明显高于西秦岭,其中破山矿床中 Cd 平均含量最高(超过 $7 000 \times 10^{-6}$).但由于西秦岭地区铅锌矿床 Zn 资源量显著高于东秦岭,测算出的西秦岭地区 Cd 资源量也相对较高,其中西秦岭厂坝-李家沟矿床 Cd 资源

量高达 2.18 万 t, 约占本次测算的秦岭造山带 Cd 资源量 40%。Cd 在秦岭造山带铅锌矿床中以类质同象的形式赋存在闪锌矿的晶格中, Cd 存在多种替代机制, 不同矿床闪锌矿中 Cd 的替代机制不同, 如沙沟矿床中 $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$; 栾川银洞沟矿床中 $\text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 。

总体来讲, Ga、Ge、In、Cd 稀散金属在秦岭造山带铅锌矿床中主要以类质同象形式进入闪锌矿晶格, 其中 Ga、Ge、In 与 Cu 共同替代 Zn 进入闪锌矿晶格, Cd 存在多种替代机制进入闪锌矿晶格。Ga、Ge、In、Cd 稀散金属在西秦岭和东秦岭铅锌矿床的分布存在一定差异性, 这可能与两个地区铅锌矿床的不同成因类型和物质来源有关, 但其具体控制因素有待进一步研究。本文获得了秦岭造山带代表性铅锌矿床稀散金属的初步资源量, 这些数据对铅锌矿山企业开展稀散金属的综合利用具有一定指导意义。需要注意的是, 由于多数铅锌矿床中发育多个铅锌矿体且其闪锌矿类型可能存在差别, 本次研究工作因没有掌握相关资料并未系统考虑这些差别, 因此资源量计算数据有一定误差。对于本次工作显示部分稀散金属有潜力的铅锌矿山, 可结合矿山中不同铅锌矿体中 Zn 资源量和闪锌矿中稀散金属含量, 计算出更为精确的稀散金属资源量数据, 进而直接指导相关稀散金属的综合利用。

附表见地球科学官网 <https://doi.org/10.3799/dqkx.2024.157>

致谢: 对秦岭造山带多个铅锌矿床开展野外调研过程中得到有关地勘单位、矿山企业及地质工作者提供的热心帮助, 中国地质大学(武汉)李建威教授指导了铅锌矿床调查研究工作; 澳大利亚塔斯马尼亚大学国家优秀矿床研究中心 Leonid Danyushevsky 教授指导了硫化物 LA-ICP-MS 实验分析工作, 编委和两名审稿人对论文初稿提出了建设性意见, 在此一并致以衷心感谢!

References

- Belissant, R., Boiron, M.C., Luais, B., et al., 2014. LA-ICP-MS Analyses of Minor and Trace Elements and Bulk Ge Isotopes in Zoned Ge-Rich Sphalerites from the Noailhac-Saint-Salvy Deposit (France): Insights into Incorporation Mechanisms and Ore Deposition Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 126: 518–540. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.052>
- Belissant, R., Muñoz, M., Boiron, M.C., et al., 2016. Distribu-

tion and Oxidation State of Ge, Cu and Fe in Sphalerite by M-XRF and K-Edge M-XANES: Insights into Ge Incorporation, Partitioning and Isotopic Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177: 298–314. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.001>

- Cao, H.W., Pei, Q.M., Zhang, S.T., et al., 2016. Rb-Sr Dating and Geological Significance of Sphalerites from the Zhongyuku Zn (Pb) Deposit in Luanchuan, West Henan, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 43(5): 528–538 (in Chinese with English abstract).
- Cao, H.W., Zhang, S.T., Santosh, M., et al., 2015. The Luanchuan Mo-W-Pb-Zn-Ag Magmatic-Hydrothermal System in the East Qinling Metallogenic Belt, China: Constraints on Metallogenesis from C-H-O-S-Pb Isotope Compositions and Rb-Sr Isochron Ages. *Journal of Asian Earth Sciences*, 111: 751–780. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2015.06.005>
- Chai, M.C., 2021. Research on the Metallogenic Processes of Mesozoic Polymetallic Deposits in the Tongbai Area (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Chai, M.C., Li, J.W., Xia, X.P., et al., 2024. Precipitation of Ag-Pb-Zn Ores of the Poshan Vein Deposit in the Qinling Orogen (Central China) by Dilution of Magmatic Hydrothermal Fluids. *GSA Bulletin*, 136(9/10): 4072–4090. <https://doi.org/10.1130/B37126.1>
- Chen, C., Meng, L., Xu, J., et al., 2023. Texture and Geochemistry of Sphalerite from the Chitudian Pb-Zn-Ag Deposit, Southern Margin of the North China Craton: Implications for the Enrichments of Cd, Ga, and In. *Ore Geology Reviews*, 156: 105392. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105392>
- Chen, X.F., Bai, R.L., Guo, D.B., et al., 2024. Occurrence of Cadmium and Ore Genesis in the Bijiaoshan Lead-Zinc deposit: Evidence from LA-ICP-MS Trace Elements and In-Situ Sulfur Isotope of Sulfide. *Geological Bulletin of China*, 43(10): 1715–1733 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y.J., 2002. Several Important Problems in Study of Regional Metallogenesis in China: Their Relationship to Continental Collision. *Earth Science Frontiers*, 9(4): 319–328 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y.J., 2006. Orogenic-Type Deposits and Their Metallogenic Model and Exploration Potential. *Geology in China*, 33(6): 1181–1196 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y.J., 2010. Indosinian Tectonic Setting, Magmatism and Metallogenesis in Qinling Orogen, Central China. *Ge-*

- ology in China*, 37(4): 854–865 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y.J., Santosh, M., 2014. Triassic Tectonics and Mineral Systems in the Qinling Orogen, Central China. *Geological Journal*, 49(4–5): 338–358. <https://doi.org/10.1002/gj.2618>.
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Brugger, J., et al., 2012. Determination of the Oxidation State of Cu in Substituted Cu-In-Fe-Bearing Sphalerite via μ -XANES Spectroscopy. *American Mineralogist*, 97(2–3): 476–479. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4042>
- Cook, N.J., Ciobanu, C.L., Pring, A., et al., 2009. Trace and Minor Elements in Sphalerite: A LA-ICPMS Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761–4791. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.045>
- Dai, S.F., Ren, D.Y., Zhou, Y.P., et al., 2014. Coal-Type Rare Metal Deposits: Genesis Types, Occurrence States, and Utilization Evaluation. *Journal of China Coal Society*, 39(8): 1707–1715 (in Chinese with English abstract).
- Danyushevsky, L., Robinson, P., Gilbert, S., et al., 2011. Routine Quantitative Multi-Element Analysis of Sulphide Minerals by Laser Ablation ICP-MS: Standard Development and Consideration of Matrix Effects. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 11(1): 51–60. <https://doi.org/10.1144/1467-7873/09-244>
- Dong, Y.P., Zhang, G.W., Neubauer, F., et al., 2011. Tectonic Evolution of the Qinling Orogen, China: Review and Synthesis. *Journal of Asian Earth Sciences*, 41(3): 213–237. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.03.002>
- Fan, X.R., 2001. The Study of Tectonic Evolution and Sedimentary-Exhalative Metallization of the Western Qinling Orogenic Belt (Dissertation). Central South University, Changsha (in Chinese with English abstract).
- Feng, Y.M., Cao, X.D., Zhang, E.P., et al., 2003. Tectonic Evolution Framework and Nature of the West Qinling Orogenic Belt. *Northwestern Geology*, 36(1): 1–10 (in Chinese with English abstract).
- Feng, Z.Q., Lin, L., Liu, Y.J., et al., 2013. Characteristics and Metallogenic Model of SEDEX Lead-Zinc Deposits in the Western Qinling Orogenic Belt: A Case Study of the Luoba Deposit in Hui County, Gansu Province. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 43(6): 1799–1811 (in Chinese with English abstract).
- Frenzel, M., Hirsch, T., Gutzmer, J., 2016. Gallium, Germanium, Indium, and Other Trace and Minor Elements in Sphalerite as a Function of Deposit Type: A Meta-Analysis. *Ore Geology Reviews*, 76: 52–78. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.017>
- Gao, J.J., Mao, J.W., Chen, M.H., et al., 2011. Vein Structure Analysis and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Sericite from Sub-Ore Altered Rocks in the Tieluping Large-Size Ag-Pb Deposit of Western Henan Province. *Acta Geologica Sinica*, 85(7): 1172–1187 (in Chinese with English abstract).
- Gao, J.J., Mao, J.W., Ye, H.S., et al., 2010. Geology and Ore-Forming Fluid of Silver-Lead-Zinc Lode Deposit of Shagou, Western Henan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 26(3): 740–756 (in Chinese with English Abstract).
- Gao, S., Zhang, B.R., Jin, Z.M., et al., 1999. Demolition and Subsidence of the Lower Crust in the Qinling-Dabie Orogenic Belt. *Science in China (Series D)*, 29(6): 532–541 (in Chinese).
- Gunn, G., 2014. Critical Metals Handbook. John Wiley and Sons, LTD, West Sussex, UK.
- Guo, D.B., Bai, R.L., Dai, S., et al., 2023. Trace Elements of Sulfides in the Dengjiashan Pb-Zn Deposit from West Qinling, China: Implications for Mineralization Conditions and Genesis. *Geological Journal*, 58(8): 2913–2938. <https://doi.org/10.1002/gj.4731>
- Guo, X.Y., Liu, Z.W., Tian, Q.H., et al., 2024. Efficient Separation and Purification of Scattered Metals. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 34(11): 3685–3712 (in Chinese with English abstract).
- Han, J.S., Yao, J.M., Chen, H.Y., et al., 2014. Fluid Inclusion and Stable Isotope Study of the Shagou Ag-Pb-Zn Deposit, Luoning, Henan Province, China: Implications for the Genesis of an Orogenic Lode Ag-Pb-Zn System. *Ore Geology Reviews*, 62: 199–210. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.012>
- Han, Z.X., 1994. The Typomorphic Characteristic of the Sphalerite in the Qinling Devonian System Lead-Zinc Metallogenic Belt. *Journal of Xi'an Engineering University*, 16(1): 12–17 (in Chinese with English abstract).
- Hao, D.C., Ding, Z.J., Gao, Z.K., et al., 2021. Zircon U-Pb Age and Its Geological Significance of the Anjiacha Formation in Xicheng Pb-Zn Orefield, Western Qinling. *Geoscience*, 35(2): 552–567 (in Chinese with English abstract).
- Hu, Q.Q., Wang, Y.T., Chen, S.C., et al., 2024. Genesis of the Dongtangzi Zn-Pb Deposit of the Fengxian-Taibai Ore Cluster in West Qinling, China: Constraints from Rb-Sr and Sm-Nd Geochronology, and In Situ S-Pb Isotopes. *Minerals*, 14(3): 297. <https://doi.org/10.3390/min14030297>
- Hu, Q.Q., Wang, Y.T., Mao, J.W., et al., 2015a. Timing of the Formation of the Changba-Lijiagou Pb-Zn Ore Deposit, Gansu Province, China: Evidence from Rb-Sr

- Isotopic Dating of Sulfides. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 350—359. <https://doi.org/10.1016/j.jseas.2014.10.021>
- Hu, Z.C., Zhang, W., Liu, Y.S., et al., 2015b. “Wave” Signal-Smoothing and Mercury-Removing Device for Laser Ablation Quadrupole and Multiple Collector ICPMS Analysis: Application to Lead Isotope Analysis. *Analytical Chemistry*, 87(2): 1152—1157. <https://doi.org/10.1021/ac503749k>
- Hu, Q.Q., Wang, Y.T., Mao, J.W., et al., 2020. Genesis of the Bafangshan-Erlihe Zn-Pb-Cu Deposit in the Fengxian-Taibai Ore Cluster, West Qinling, China: Evidence from Ore Geology and Ore-Forming Fluids. *Ore Geology Reviews*, 126: 103734. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103734>
- Hu, Q.Q., Wang, Y.T., Wang, R.T., et al., 2012. Ore-Forming Time of the Erlihe Pb-Zn Deposit in the Fengxian-Taibai Ore Concentration Area, Shaanxi Province: Evidence from the Rb-Sr Isotopic Dating of Sphalerites. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 258—266 (in Chinese with English abstract).
- Hu, Q.Q., Wang, Y.T., Wang, R.T., et al., 2013. Geological Characteristics and Genesis of the Bafangshan-Erlihe Pb-Zn (-Cu) Deposit in the Fengxian-Taibai Ore Concentration Area, West Qinling. *Geology and Exploration*, 49(1): 99—112 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, S.Y., Palmer, M.R., Li, Y.H., et al., 1995. Chemical Compositions of Tourmaline in the Yindongzi-Tongmugou Pb-Zn Deposits, Qinling, China: Implications for Hydrothermal Ore-Forming Processes. *Mineralium Deposita*, 30(3): 225—234. <https://doi.org/10.1007/bf00196358>
- Leach, D.L., Song, Y.C., 2019. Sediment-Hosted Zinc-Lead and Copper Deposits in China. In: Chang, Z.S., Goldfarb, R.J., eds., Mineral Deposits of China. *Society of Economic Geologists*, 22: 325—409. <https://doi.org/10.5382/sp.22.09>
- Li, D.X., Liu, J.J., Huang, F., et al., 2024. Overview of Dispersed Metals Resources in China. *China Mining Magazine*, 33(4): 13—22 (in Chinese with English abstract).
- Li, J.W., Bi, S.J., Selby, D., et al., 2012. Giant Mesozoic Gold Provinces Related to the Destruction of the North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 349: 26—37. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.06.058>
- Li, X.M., Li, Z.K., Xiong, S.K., et al., 2019. Mineralization Characteristics of the Laoliwan Ag-Pb-Zn Deposit and Geochemical Features of the Ore-Bearing Granite Porphyry in the Southern North China Craton: Implications for Ore Genesis. *Earth Science*, 44(1): 69—87 (in Chinese with English abstract).
- Li, Z.K., 2013. Research on the Mineralization of Mesozoic Silver-Lead-Zinc Deposits on the Southern Margin of the North China Craton (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan (in Chinese with English abstract).
- Li, Z.K., Bi, S.J., Li, J.W., et al., 2017. Distal Pb-Zn-Ag Veins Associated with the World-Class Donggou Porphyry Mo Deposit, Southern North China Craton. *Ore Geology Reviews*, 82: 232—251. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.12.001>
- Li, Z.K., Li, J.W., Cooke, D.R., et al., 2016. Textures, Trace Elements, and Pb Isotopes of Sulfides from the Haopingou Vein Deposit, Southern North China Craton: Implications for Discrete Au and Ag-Pb-Zn Mineralization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(12): 99. <https://doi.org/10.1007/s00410-016-1309-x>
- Li, Z.K., Li, J.W., Zhao, X.F., et al., 2013. Crustal-Extension Ag-Pb-Zn Veins in the Xiong’ershan District, Southern North China Craton: Constraints from the Shagou Deposit. *Economic Geology*, 108(7): 1703—1729. <https://doi.org/10.2113/econgeo.108.7.1703>
- Li, Z.K., Li, X.M., Jin, X.Y., et al., 2021. Age and Genesis of the Laodaizhangou Pb-Zn-Ag Deposit in the Fudian Ore Field, Southern North China Craton: Implications for Regional Mineral Prospecting. *Journal of Earth Science*, 32(1): 195—207. <https://doi.org/10.1007/s12583-020-1093-4>
- Li, Z.K., Wang, C., Wang, Z.Q., et al., 2023. A Giant Porphyry-Skam-Epithermal Mo-W-Cu-Zn-Pb-Ag Metallogenic System in the Nannihu Ore Field, Southern North China Craton: Constraints from New Geochronological and Pyrite Geochemical Data. *Ore Geology Reviews*, 163: 105792. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105792>
- Liu, J.H., Zhang, X.H., Zhao, Y.Q., et al., 2006. A Study of Minerogenetic Series of West Qinling Region in Gansu Province and Its Ore-Prospecting Significance. *Mineral Deposits*, 25(6): 727—734 (in Chinese with English abstract).
- Liu, T.G., Ye, L., Zhou, J.X., et al., 2010. Cd Primarily Iso-morphously Replaces Fe But not Zn in Sphalerite. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 179—184 (in Chinese with English abstract).
- Liu, X.C., Jahn, B.M., Li, S.Z., et al., 2013. U-Pb Zircon Age and Geochemical Constraints on Tectonic Evolution of the Paleozoic Accretionary Orogenic System in the Tongbai Orogen, Central China. *Tectonophysics*, 599:

- 67–88. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.04.003>
- Liu, Y. C., Hou, Z. Q., Yue, L. L., et al., 2022. Critical Metals in Sediment-Hosted Pb-Zn Deposits in China. *Chinese Science Bulletin*, 67(Suppl.1): 406–424 (in Chinese).
- Liu, Y. S., Hu, Z. C., Gao, S., et al., 2008. In Situ Analysis of Major and Trace Elements of Anhydrous Minerals by LA-ICP-MS without Applying an Internal Standard. *Chemical Geology*, 257(1–2): 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.08.004>
- Longerich, H. P., Jackson, S. E., Günther, D., 1996. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11(9): 899–904. <https://doi.org/10.1039/ja9961100899>
- Ma, G. L., Beaudoin, G., Qi, S. J., et al., 2004. Geology and Geochemistry of the Changba SEDEX Pb-Zn Deposit, Qinling Orogenic Belt, China. *Mineralium Deposita*, 39(3): 380–395. <https://doi.org/10.1007/s00126-004-0416-1>
- Ma, G. L., Qi, S. J., Li, Y., et al., 1998. Genesis of Albitites in Changba Pb-Zn Ore Deposit. *Geology-Geochemistry*, 26(2): 29–33 (in Chinese with English abstract).
- Mao, J. W., Xie, G. Q., Zhang, Z. H., et al., 2005. Mesozoic Large-Scale Metallogenic Pulses in North China and Corresponding Geodynamic Settings. *Acta Petrologica Sinica*, 21(1): 169–188 (in Chinese with English abstract).
- Mao, J. W., Ye, H. S., Wang, R. T., 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. *Geological Bulletin of China*, 28(1): 72–79 (in Chinese with English abstract).
- Mao, J. W., Zheng, R. F., Ye, H. S., et al., 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Fuchsite and Sericite from Altered Rocks Close to Ore Veins in Shagou Large-Size Ag-Pb-Zn Deposit of Xiong'er Shan Area, Western Henan Province, and Its Significance. *Mineral Deposits*, 25(4): 359–368 (in Chinese with English abstract).
- Meng, Q. R., 2017. The Origin of Qinling Mountains. *Science in China (Series D)*, 47(4): 412–420 (in Chinese).
- Murakami, H., Ishihara, S., 2013. Trace Elements of Indium-Bearing Sphalerite from Tin-Polymetallic Deposits in Bolivia, China and Japan: A Femto-Second LA-ICP-MS Study. *Ore Geology Reviews*, 53: 223–243. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2013.01.010>
- Ni, P., Wang, T. G., Wang, G. G., et al., 2019. Metamorphic Fluid Superimposition of the Changba-Lijiagou Pb-Zn Deposit, West Qinling Orogen, Central China. *Geological Society, London, Special Publications*, 478(1): 265–286. <https://doi.org/10.1144/sp478.10>
- Qi, S. J., Li, Y., 1993. The Devonian Lead-Zinc Mineralisation Zone of the Qinling Mountains. Geological Press, Beijing (in Chinese).
- Qi, W., Hou, M. T., 2005. Metallogenic Conditions of Devonian-Silurian Lead-Zinc Deposits in the Zhenxun Ore Field. *Chinese Geology*, 32(3): 452–462 (in Chinese with English abstract).
- Ratschbacher, L., Hacker, B. R., Calvert, A., et al., 2003. Tectonics of the Qinling (Central China): Tectonostratigraphy, Geochronology, and Deformation History. *Tectonophysics*, 366(1–2): 1–53. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(03\)00053-2](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(03)00053-2)
- Ren, P., Liang, T., Niu, L., et al., 2013. Geological Characteristic and Geodynamic Process from Pb-Zn Deposit in Qinling of Shaanxi. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 35(1): 34–47 (in Chinese with English Abstract).
- Schwartz, M. O., 2000. Cadmium in Zinc Deposits: Economic Geology of a Polluting Element. *International Geology Review*, 42(5): 445–469. <https://doi.org/10.1080/00206810009465091>
- Shi, Y. H., Wang, Y., Chen, B. L., et al., 2022. Characteristics of Silicon-Calcium Surface Ore-Controlling in Fengtai Ore-Concentration Areas, West Qinling Mountains: Examples from Qiandongshan Pb-Zn Deposit. *Geology in China*, 49(1): 226–240 (in Chinese with English abstract).
- Tang, P. K., Wang, C. Y., Mei, Y. S., et al., 2018. Study on Metallogenic Characteristics and Potential Assessment of Lead-Zinc Mineral Resources in China. *Earth Science Frontiers*, 25(3): 31–49 (in Chinese with English abstract).
- Tang, Y. J., Jia, J. Y., Liu, J. C., 2002. Study on Distribution Laws of Gallium in Bauxite Deposits in the Western Area of Henan Province. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 22(1): 15–20 (in Chinese with English abstract).
- Tian, Y. F., Mao, J. W., Jian, W., et al., 2023. Recognition of the Xiayu Intermediate-Sulfidation Epithermal Ag-Pb-Zn-Au(-Cu) Mineralization in the East Qinling Polymetallic Ore Belt, China: Constraints from Geology and Geochronology. *Ore Geology Reviews*, 156: 105398. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105398>
- Tu, G. C., Gao, Z. M., Hu R. Z., et al., 2004. Geochemistry of Dispersed Elements and Mineralisation Mechanism. Geo-

- logical Press, Beijing(in Chinese).
- Wang, A. J., Yuan, X. J., 2022. Security of China's Strategic and Critical Minerals under Background of Great Power Competition. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 37(11): 1550—1559 (in Chinese with English abstract).
- Wang, J. L., He, B. C., Li, J. Z., et al., 1996. Qinling Type Lead-Zinc Deposits in China. Geological Publishing House, Beijing(in Chinese).
- Wang, R. T., Li, F. L., Chen, E. H., et al., 2011. Geochemical Characteristics and Prospecting Prediction of the Bafangshan-Erlihe Large Lead-Zinc Ore Deposit, Feng County, Shaanxi Province, China. *Acta Petrologica Sinica*, 27(3): 779—793(in Chinese with English abstract).
- Wang, R. T., Li, J. B., Ren, T., et al., 2008. Metallogenic Conditions and Prospecting Potential of the Zhashui-Shanyang Poly-Metal Ore Cluster. *Geology in China*, 35(6): 1291—1298(in Chinese with English abstract).
- Wang, R. T., Qin, X. S., Li, Q. F., et al., 2023. Metallogenic Characteristics, Prospecting Prediction and Exploration Methods Combination of Fengtai Pb-Zn Orefield, West Qinling. *Northwestern Geology*, 56(5): 85—97(in Chinese with English abstract).
- Wang, R. T., Ren, T., Li, J. B., et al., 2010. Geochemical Characteristics, Metallogenic Model and Exploration Predicting of Yindongzi Ag-Pb Polymetallic Deposit, Zhashui County, Shaanxi Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 84(3): 418—430(in Chinese with English abstract).
- Wang, T. 2005. Mineralization of the Lower Paleozoic Lead-Zinc Deposits in the Xunyang Basin (Dissertation). Chang'an University, Xi'an(in Chinese with English abstract).
- Wei, C., Huang, Z. L., Yan, Z. F., et al., 2018. Trace Element Contents in Sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb Deposit, Northwestern Guizhou, China: Insights into Incorporation Mechanisms, Metallogenic Temperature and Ore Genesis. *Minerals*, 8(11): 490. <https://doi.org/10.3390/min8110490>
- Wei, R., Wang, Y. T., Mei, Y. X., et al., 2022. Genesis and Metallogenic Background of Changba-Lijiagou Giant Pb-Zn Deposit in Gansu Province: Evidence from Geology, Geochemistry and ^{40}Ar - ^{39}Ar Geochronology. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 52(4): 1107—1126(in Chinese with English abstract).
- Wen, H. J., Zhou, Z. B., Zhu, C. W., et al., 2019. Critical Scientific Issues of Super-Enrichment of Dispersed Metals. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3271—3291(in Chinese with English abstract).
- Wen, H. J., Zhu, C. W., Du, S. J., et al., 2020. Gallium(Ga), Germanium(Ge), Thallium(Tl) and Cadmium(Cd) Resources in China. *Chinese Science Bulletin*, 65(33): 3688—3699 (in Chinese).
- Wu, H. R., Xie, Y. L., Wang, A. G., et al., 2018. Ore-Forming Process of Gongdongchong Breccia Type Pb-Zn Deposit, Anhui: Evidences from Geology, Fluid Inclusions and Isotopes of C, H, O and S. *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals*, 28(7): 1418—1441(in Chinese with English abstract).
- Wu, H. R., Xie, Y. L., Wang, Y., 2020. Mineralogical Characteristics and Pb Isotopes of Gongdongchong Lead-Zinc Polymetallic Deposit, Dabie Orogenic Belt. *Geological Bulletin of China*, 39(Suppl. 1): 338—352(in Chinese with English abstract).
- Wu, Y., Kong, Z. G., Chen, M. H., et al., 2019. Trace Elements in Sphalerites from the Mississippi Valley-Type Lead-Zinc Deposits around the Margins of Yangtze Block and Its Geological Implications: A LA-ICP-MS Study. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3443—3460(in Chinese with English abstract).
- Wu, Y. B., Zheng, Y. F., 2013. Tectonic Evolution of a Composite Collision Orogen: An Overview on the Qinling-Tongbai-Hong'an-Dabie-Sulu Orogenic Belt in Central China. *Gondwana Research*, 23(4): 1402—1428. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2012.09.007>
- Xiao, W. J., Shu, L. S., Gao, J., et al., 2008. Geodynamic Processes of the Central Asian Orogenic Belt and Its Metallogeny. *Xinjiang Geology*, 26(1): 4—8(in Chinese with English abstract).
- Xing, B., Xiang, J. F., Ye, H. S., et al., 2016. Rb-Sr Isochron Age of Sulfides and Sulfur Isotopic Composition from Lamellar Ores of the Luotuoshan Sulfur Polymetallic Deposit in Western Henan Province and Its Constraints on the Ore Genesis. *Geological Bulletin of China*, 35(6): 998—1014(in Chinese with English abstract).
- Xing, B., Xiang, J. F., Ye, H. S., et al., 2017. Genesis of Luotuoshan Sulfur Polymetallic Deposit in Western Henan Province: Evidence from Trace Elements of Sulfide Revealed by Using LA-ICP-MS in Lamellar Ores. *Mineral Deposits*, 36(1): 83—106(in Chinese with English abstract).
- Xu, J., Li, X. F., 2018. Spatial and Temporal Distributions, Metallogenic Backgrounds and Processes of Indium Deposits. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3611—3626(in Chinese with English abstract).
- Xu, J. H., Zhang, Y. J., Li, K. W., et al., 2023. The Ore Genesis of the Shagou Ag-Pb-Zn Deposit in the Southern North

- China Craton: Constraints from He-Ar-Pb Isotopes and Trace Element Compositions of Sphalerite. *Ore Geology Reviews*, 163: 105765. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105765>
- Yang, C. Y., Ye, H. S., Xiang, J. F., et al., 2016. Rb-Sr Isochron Age of Sulfide Minerals in Luotuoshan Pyrite Polymetallic Deposit of Western Henan Province and Its Geological Significance. *Mineral Deposits*, 35(3): 573—590(in Chinese with English abstract).
- Yao, J. M., Zhao, T. P., Li, X. H., 2010. Rb-Sr Dating of Sheet Particle Sphalerite in Xigou Lead-Zinc Mine, Wangping, Henan Province. *Mineral Deposits*, 29(Suppl. 1): 535—536(in Chinese with English abstract).
- Yao, S. Z., Ding, Z. J., Zhou, Z. G., et al., 2002. Metallogenic Systems of Qinling Orogen. *Earth Science*, 27(5): 599—604(in Chinese with English abstract).
- Ye, H. S., Mao, J. W., Li, Y. F., et al., 2006. Characteristics and Metallogenic Mechanism of Mo-W and Pb-Zn-Ag Deposits in Nannihu Ore Field, Western Henan Province. *Geoscience*, 20(1): 165—174(in Chinese with English abstract).
- Ye, L., Cook, N. J., Ciobanu, C. L., et al., 2011. Trace and Minor Elements in Sphalerite from Base Metal Deposits in South China: A LA-ICP-MS Study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188—217. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.001>
- Ye, L., Li, Z. L., Hu, Y. S., et al., 2016. Trace Elements in Sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn Deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS Study. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377—3393(in Chinese with English abstract).
- Yuan, Y., Xue, P., Li, S. T., et al., 2020. The Distribution Regularity of Rare Metal Indium and Preliminary Estimation of Metal Resources in the Lead-Zinc Deposits in China. *Mineral Resources and Geology*, 34(2): 203—209(in Chinese with English abstract).
- Zeng, W., Chang, Y. Z., Sima, X. Z., et al., 2017. Zircon U-Pb Dating of Granite Porphyry in Zhonghe Silver Polymetallic Deposit and Its Geological Implication, Xiaoshan Area in Henan Province. *Geological Survey and Research*, 40(2): 81—88(in Chinese with English abstract).
- Zeng, W., Wang, J. Y., Tu, J. R., et al., 2023. Metallogenic Age of the Yindonggou Silver-Gold-Polymetallic Deposit in Neixiang, Henan Province: LA-MC-ICP-MS U-Pb Dating of Hydrothermal Zircons. *Acta Geologica Sinica*, 97(6): 1972—1986(in Chinese with English abstract).
- Zhang, C. Q., Rui, Z. Y., Chen, Y. C., et al., 2013. The Main Successive Strategic Bases of Resources for Pb-Zn Deposits in China. *Geology in China*, 40(1): 248—272(in Chinese with English abstract).
- Zhang, F. X., Du, X. H., Wang, W. T., et al., 2004. Mineralization Responded to Mesozoic Geological Evolution of the Qinling Orogen and Its Environs. *Chinese Journal of Geology*, 39(4): 486—495 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, G. W., Meng, Q. R., Yu, Z. P., et al. 1996. Orogenic Process and Its Dynamic Characteristics of the Qinling Orogenic Belt. *Science in China (Series D)*, 26(3): 193—200 (in Chinese).
- Zhang, G. W., Zhang, Z. Q., Dong, Y. P., 1995. Nature of Main Tectono-Lithostratigraphic Units of the Qinling Orogen: Implications for the Tectonic Evolution. *Acta Petrologica Sinica*, 11(2): 101—114(in Chinese with English abstract).
- Zhang, R. Z., Bao, B., Guo, B., et al., 2023. Distribution and Enrichment Characteristics of Indium in the Luotuoshan Sulfur Polymetallic Deposit, Henan Province. *Acta Geologica Sinica*, 97(8): 2547—2562(in Chinese with English abstract).
- Zhang, S. X. 2019. Study on Prospecting Model and Metallogenic Prediction of Hidden Lead - Zinc Deposit in Xicheng Ore Field (Dissertation). China University of Geosciences, Wuhan(in Chinese with English abstract).
- Zhao, X. F., Li, Z. K., Zhao, S. R., et al., 2019. Early Cretaceous Regional-Scale Magmatic-Hydrothermal Metallogenic System at the Southern Margin of the North China Craton. *Earth Science*, 44(1): 52—68(in Chinese with English abstract).
- Zhao, Z. H., Ni, P., Fan, M. S., et al., 2023. Multi-Stage Magmatic Fluid Recharge and Fluid Mixing Developed the Gongdongchong Intermediate-Sulfidation Type Epithermal Pb-Zn Deposit, North Huaiyang, China: Constraints from Petrography, Fluid Inclusion and In Situ Geochemistry Studies of Sphalerite. *Ore Geology Reviews*, 163: 105719. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2023.105719>
- Zheng, Y., Yu, P. P., Li, Z. K., et al., 2023. Critical Metals Ga, Ge and In in the Global Pb-Zn Deposits: Current Understanding, Challenges and Perspectives. *Journal of Earth Science*, 34(4): 1308—1311. <https://doi.org/10.1007/s12583-023-1909-0>
- Zhu, D. L., Sun, B. N., Yan, D. F., et al., 2012. The Tectonic Evolution of the Xicheng Ore Concentrated Area in Qinling Mountain and Its Relation to Lead-Zinc Mineralization. *Acta Geologica Sinica*, 86(8): 1291—1297 (in Chinese with English abstract).

- Zhu, L.M., Zhang, G.W., Li, B., et al., 2008. Main Geological Events, Genetic Types of Metallic Deposits and Their Geodynamical Setting in the Qinling Orogenic Belt. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 27(4): 384–390 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, R.X., Fan, H.R., Li, J.W., et al., 2015. Craton Destruction-Type Gold Deposits. *Scientia Sinica (Terrae)*, 45(8): 1153–1168 (in Chinese).
- Zong, K.Q., Klemd, R., Yuan, Y., et al., 2017. The Assembly of Rodinia: The Correlation of Early Neoproterozoic (ca. 900 Ma) High-Grade Metamorphism and Continental Arc Formation in the Southern Beishan Orogen, Southern Central Asian Orogenic Belt (CAOB). *Precambrian Research*, 290: 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.12.010>
- ### 中文参考文献
- 曹华文, 裴秋明, 张寿庭, 等, 2016. 豫西栾川中鱼库锌(铅)矿床闪锌矿 Rb-Sr 年龄及其地质意义. 成都理工大学学报(自然科学版), 43(5): 528–538.
- 柴明春, 2021. 桐柏地区古—中生代多金属矿床成矿作用研究(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 陈雪锋, 白荣龙, 郭东宝, 等, 2024. 甘肃毕家山铅锌矿床中镉的赋存状态及矿床成因: 来自硫化物 LA-ICP-MS 微量元素和原位硫同位素的证据. 地质通报, 43(10): 1715–1733.
- 陈衍景, 2002. 中国区域成矿研究的若干问题及其与陆—陆碰撞的关系. 地学前缘, 9(4): 319–328.
- 陈衍景, 2006. 造山型矿床、成矿模式及找矿潜力. 中国地质, 33(6): 1181–1196.
- 陈衍景, 2010. 秦岭印支期构造背景、岩浆活动及成矿作用. 中国地质, 37(4): 854–865.
- 代世峰, 任德贻, 周义平, 等, 2014. 煤型稀有金属矿床: 成因类型、赋存状态和利用评价. 煤炭学报, 39(8): 1707–1715.
- 范效仁, 2001. 西秦岭构造演化与喷流成矿研究(博士学位论文). 长沙: 中南大学.
- 冯益民, 曹宣铎, 张二朋, 等, 2003. 西秦岭造山带的演化、构造格局和性质. 西北地质, 36(1): 1–10.
- 冯志强, 林丽, 刘永江, 等, 2013. 西秦岭造山带东段喷流沉积型铅锌矿床特征及其成矿模式: 以徽县洛坝矿床为例. 吉林大学学报(地球科学版), 43(6): 1799–1811.
- 高建京, 毛景文, 陈懋弘, 等, 2011. 豫西铁炉坪银铅矿床矿脉构造解析及近矿蚀变岩绢云母 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定. 地质学报, 85(7): 1172–1187.
- 高建京, 毛景文, 叶会寿, 等, 2010. 豫西沙沟脉状 Ag-Pb-Zn 矿床地质特征和成矿流体研究. 岩石学报, 26(3): 740–756.
- 高山, 张本仁, 金振民, 等, 1999. 秦岭—大别造山带下地壳拆沉作用. 中国科学(D辑), 29(6): 532–541.
- 郭学益, 刘左伟, 田庆华, 等, 2024. 稀散金属高效分离提取及高纯化制备. 中国有色金属学报, 34(11): 3685–3712.
- 韩照信, 1994. 秦岭泥盆系铅锌成矿带中闪锌矿的标型特征. 西安工程学院学报, 16(1): 12–17.
- 浩德成, 丁振举, 高兆奎, 等, 2021. 西秦岭西成铅锌矿田赋矿安家岔组碎屑锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. 现代地质, 35(2): 552–567.
- 胡乔青, 王义天, 王瑞廷, 等, 2012. 陕西省凤太矿集区二里河铅锌矿床的成矿时代: 来自闪锌矿 Rb-Sr 同位素年龄的证据. 岩石学报, 28(1): 258–266.
- 胡乔青, 王义天, 王瑞廷, 等, 2013. 西秦岭凤太矿集区八方山—二里河铅(铜)矿床成矿地质特征与矿床成因探讨. 地质与勘探, 49(1): 99–112.
- 李德先, 刘家军, 黄凡, 等, 2024. 中国稀散金属矿资源概况. 中国矿业, 33(4): 13–22.
- 李晓明, 李占轲, 熊胜克, 等, 2019. 华北南缘老里湾银铅锌矿床矿化特征和岩体地球化学特征: 对矿床成因的指示. 地球科学, 44(1): 69–87.
- 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(博士学位论文). 武汉: 中国地质大学.
- 刘建宏, 张新虎, 赵彦庆, 等, 2006. 西秦岭成矿系列、成矿谱系研究及其找矿意义. 矿床地质, 25(6): 727–734.
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 等, 2010. 闪锌矿中的 Cd 主要类质同象置换 Fe 而不是 Zn. 矿物学报, 30(2): 179–184.
- 刘英超, 侯增谦, 岳龙龙, 等, 2022. 中国沉积岩容矿铅锌矿床中的关键金属. 科学通报, 67(S1): 406–424.
- 马国良, 祁思敬, 李英, 等, 1998. 厂坝铅锌矿床中钠长石岩的成因探讨. 地质地球化学, 26(2): 29–33.
- 毛景文, 谢桂青, 张作衡, 等, 2005. 中国北方中生代大规模成矿作用的期次及其地球动力学背景. 岩石学报, 21(1): 169–188.
- 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. 地质通报, 28(1): 72–79.
- 毛景文, 郑榕芬, 叶会寿, 等, 2006. 豫西熊耳山地区沙沟银铅锌矿床成矿的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄及其地质意义. 矿床地质, 25(4): 359–368.
- 孟庆任, 2017. 秦岭的由来. 中国科学(D辑), 47(4): 412–420.
- 祁思敬, 李英, 1993. 秦岭泥盆系铅锌成矿带. 北京: 地质出版社.
- 齐文, 侯满堂, 2005. 镇甸矿田泥盆系和志留系铅锌矿的成矿地质条件分析. 中国地质, 32(3): 452–462.
- 任鹏, 梁婷, 牛亮, 等, 2013. 陕西秦岭铅锌矿床的地质特征及成矿动力学过程. 地球科学与环境学报, 35(1): 34–47.
- 石永红, 王永, 陈柏林, 等, 2022. 西秦岭凤太矿集区铅锌矿床硅钙面控矿作用: 以铅硐山铅锌矿床为例. 中国地质, 49(1): 226–240.
- 唐攀科, 王春艳, 梅友松, 等, 2018. 中国铅锌矿产资源成矿特征与资源潜力评价. 地学前缘, 25(3): 31–49.

- 汤艳杰,贾建业,刘建朝,2002.豫西地区铝土矿中镓的分布规律研究.矿物岩石,22(1): 15—20.
- 涂光炽,高振敏,胡瑞忠,等,2004.分散元素地球化学及成矿机制.北京:地质出版社.
- 王安建,袁小晶,2022.大国竞争背景下的中国战略性关键矿产资源安全思考.中国科学院院刊,37(11): 1550—1559.
- 王集磊,何伯墀,李健中,等,1996.中国秦岭型铅锌矿床.北京:地质出版社.
- 王瑞廷,李芳林,陈二虎,等,2011.陕西凤县八方山一二里河大型铅锌矿床地球化学特征及找矿预测.岩石学报,27(3): 779—793.
- 王瑞廷,李剑斌,任涛,等,2008.柞水—山阳多金属矿集区成矿条件及找矿潜力分析.中国地质,35(6): 1291—1298.
- 王瑞廷,秦西社,李青锋,等,2023.西秦岭凤太铅锌矿集区成矿特征、找矿预测及勘查方法技术组合.西北地质,56(5): 85—97.
- 王瑞廷,任涛,李建斌,等,2010.柞水银洞子银铅多金属矿床地球化学特征、成矿模式及找矿预测.地质学报,84(3): 418—430.
- 王涛,2005.旬阳盆地下古生界铅锌矿床成矿作用(硕士学位论文).西安:长安大学.
- 魏然,王义天,梅燕雄,等,2022.甘肃厂坝—李家沟超大型铅锌矿床成因与成矿背景:矿床地质、矿物元素地球化学和 ^{40}Ar - ^{39}Ar 同位素年代学证据.吉林大学学报(地球科学版),52(4): 1107—1126.
- 温汉捷,周正兵,朱传威,等,2019.稀散金属超常富集的主要科学问题.岩石学报,35(11): 3271—3291.
- 温汉捷,朱传威,杜胜江,等,2020.中国镓锗铊镉资源.科学通报,65(33): 3688—3699.
- 吴皓然,谢玉玲,王爱国,等,2018.安徽汞洞冲角砾岩型铅锌矿床成矿作用过程:来自矿床地质、流体包裹体和C、H、O、S同位素的证据.中国有色金属学报,28(7): 1418—1441.
- 吴皓然,谢玉玲,王莹,2020.大别造山带汞洞冲铅锌矿床矿物学特征和铅同位素研究.地质通报,39(增刊1): 338—352.
- 吴越,孔志岗,陈懋弘,等,2019.扬子板块周缘MVT型铅锌矿床闪锌矿微量元素组成特征与指示意义:LA-ICPMS研究.岩石学报,35(11): 3443—3460.
- 肖文交,舒良树,高俊,等,2008.中亚造山带大陆动力学过程与成矿作用.新疆地质,26(1): 4—8.
- 邢波,向君峰,叶会寿,等,2016.豫西骆驼山硫多金属矿床纹层状矿石硫化物Rb-Sr定年及S同位素组成对矿床成因的制约.地质通报,35(6): 998—1014.
- 邢波,向君峰,叶会寿,等,2017.豫西骆驼山硫多金属矿床的成因:来自纹层状矿石中硫化物LA-ICP-MS微量元素证据.矿床地质,36(1): 83—106.
- 徐净,李晓峰,2018.铜矿床时空分布、成矿背景及其成矿过程.岩石学报,34(12): 3611—3626.
- 杨晨英,叶会寿,向君峰,等,2016.豫西骆驼山多金属硫铁矿床硫化物Rb-Sr等时线年龄及其地质意义.矿床地质,35(3): 573—590.
- 姚军明,赵太平,李向辉,2010.河南王坪西沟铅锌矿床单颗粒闪锌矿Rb-Sr定年.矿床地质,29(增刊1): 535—536.
- 姚书振,丁振举,周宗桂,等,2002.秦岭造山带金属成矿系统.地球科学,27(5): 599—604.
- 叶会寿,毛景文,李永峰,等,2006.豫西南泥湖矿田钨钼及铅锌银矿床地质特征及其成矿机理探讨.现代地质,20(1): 165—174.
- 叶霖,李珍立,胡宇思,等,2016.四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成:LA-ICPMS研究.岩石学报,32(11): 3377—3393.
- 袁莹,薛培,李顺庭,等,2020.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.矿产与地质,34(2): 203—209.
- 曾威,常云真,司马献章,等,2017.河南省崆山地区中河银多金属矿床花岗岩体形成时代及其地质意义.地质调查与研究,40(2): 81—88.
- 曾威,王佳营,涂家润,等,2023.河南省内乡县银洞沟银金多金属矿成矿年龄:热液锆石LA-MC-ICP-MS U-Pb测年.地质学报,97(6): 1972—1986.
- 张长青,芮宗瑶,陈毓川,等,2013.中国铅锌矿资源潜力和主要战略接续区.中国地质,40(1): 248—272.
- 张复新,杜孝华,王伟涛,等,2004.秦岭造山带及邻区中生代地质演化与成矿作用响应.地质科学,39(4): 486—495.
- 张国伟,孟庆任,于在平,等,1996.秦岭造山带的造山过程及其动力学特征.中国科学(D辑:地球科学),26(3): 193—200.
- 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.岩石学报,11(2): 101—114.
- 张荣臻,鲍波,郭波,等,2023.河南骆驼山硫多金属矿床铟的分布富集规律.地质学报,97(8): 2547—2562.
- 张世新,2019.西成矿田隐伏铅锌矿床找矿模型及成矿预测研究(博士学位论文).武汉:中国地质大学.
- 赵新福,李占轲,赵少瑞,等,2019.华北克拉通南缘早白垩世区域大规模岩浆—热液成矿系统.地球科学,44(1): 52—68.
- 朱多录,孙柏年,闫德飞,等,2012.秦岭西成矿集区构造演化与铅锌成矿关系.地质学报,86(8): 1291—1297.
- 朱赖民,张国伟,李桦,等,2008.秦岭造山带重大地质事件、矿床类型和成矿大陆动力学背景.矿物岩石地球化学通报,27(4): 384—390.
- 朱日祥,范宏瑞,李建威,等,2015.克拉通破坏型金矿床.中国科学(D辑),45(8): 1153—1168.