



汞同位素对W-Sn多金属矿床中金属来源的制约

田振东¹, Bernd LEHMANN², 邓昌州¹, 张兴春¹, 罗安波¹, 陈应华³, 尹润生^{1*}

1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. Mineral Resources, Technical University of Clausthal, Clausthal-Zellerfeld 38678, Germany;

3. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093

* 通讯作者, E-mail: yinrunsheng@mail.gyig.ac.cn

收稿日期: 2024-02-28; 收修改稿日期: 2024-06-13; 接受日期: 2024-07-09; 网络版发表日期: 2024-10-08

国家自然科学基金项目(41873047、42102277)、博士后基金面上项目(2021M703188)和2021年贵州省补助基金项目(GZ2021SIG)资助

摘要 花岗岩有关的钨锡矿床经常伴随有同时代的铅锌矿化。目前学术界关于该成矿系统中金属的来源尚存在较大争议。汞(Hg)是该成矿系统中常见的伴生组分, 它的非质量分馏(表示为 $\Delta^{199}\text{Hg}$)主要与地球表生环境下的光化学还原反应有关, 不受岩浆和热液过程的影响, 为示踪岩浆热液体系中成矿金属的来源提供了契机。本文对中国华南地区8个大型-超大型W-Sn多金属矿床开展了汞同位素研究, 发现黑钨矿($-0.10\text{‰}\sim 0.08\text{‰}$, $n=11$)、矽卡岩型钨锡矿石($-0.17\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$, $n=48$)和云英岩型钨锡矿石($-0.12\sim 0.10\text{‰}$, $n=11$)均具有近零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, 与该地区发育的同时代高分异花岗岩($-0.13\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$, $n=49$)具有一致的同位素组成, 表明W-Sn矿石中的Hg主要来自成矿的高分异花岗岩。然而, 这些矿床中的硫化物(如黄铁矿、黄铜矿、毒砂、方铅矿和闪锌矿)具有大的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围, 从 -0.42‰ 变化至 0.09‰ , 指示硫化物中的Hg、Pb和Zn等成矿金属来自区内前寒武系基底岩石($\Delta^{199}\text{Hg}<0$)和花岗岩的混合。该项研究表明, 多种来源的金属参与了花岗岩有关W-Sn多金属成矿系统的演化过程, 热液流体从基底岩石中萃取和活化Pb、Zn等成矿物质可能对该成矿系统中贱金属硫化物的成矿起到了关键作用。

关键词 钨锡矿床, 汞同位素, 金属来源, 金属分带, 华南

1 引言

全球的W、Sn资源主要来自花岗岩有关的热液矿床, 它们集中分布在中国华南、东南亚、中安第斯、东澳大利亚和英国的康沃尔等成矿省(Taylor, 1979; Kwak, 1987; Romer和Kroner, 2016; Lehmann, 2021)。目前学术界关于该类矿床中金属的来源仍存在一定争议。传统观点认为, W和Sn等成矿金属源自成矿的高分

异花岗岩, 并通过流体出溶过程进入成矿热液系统(Groves和McCarthy, 1978; Korges等, 2017); 但也有部分学者强调围岩对W-Sn矿床的形成提供了重要成矿物质(Lecumberri-Sanchez等, 2017)。此外, 形成于相对高温的钨锡矿床通常叠加有同时代的、低温的铅锌矿化(Kelly和Turneure, 1970; Audetat等, 2000)。目前, 尚不清楚这些贱金属硫化物是否与W、Sn具有相同的来源(Ding等, 2016, 2021)。

中文引用格式: 田振东, Lehmann B, 邓昌州, 张兴春, 罗安波, 陈应华, 尹润生. 2024. 汞同位素对W-Sn多金属矿床中金属来源的制约. 中国科学: 地球科学, 54(11): 3501-3512. doi: 10.1360/N072024-0063

英文引用格式: Tian Z, Lehmann B, Deng C, Zhang X, Luo A, Chen Y, Yin R. 2024. Multiple metal sources in polymetallic W-Sn ore deposits revealed by mercury stable isotopes. Science China Earth Sciences, 67(11): 3465-3475. <https://doi.org/10.1007/s11430-024-1380-4>

汞(Hg)是热液矿床中常见的伴生金属,可以提供重要的成矿信息(Smith等, 2005; Yin等, 2019; Deng等, 2021). 它具有7个稳定同位素(^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 、 ^{204}Hg),可在自然界产生显著同位素质量分馏(mass-dependent fractionation, MDF; 通常用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示)和非质量分馏(mass-independent fractionation, MIF; 常用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 表示)(Blum等, 2014). 一系列的物理、化学和生物过程均可产生Hg-MDF, 但Hg-MIF主要与地球表生环境下的光化学还原过程有关(Bergquist和Blum, 2007). 岩浆和热液过程不会产生汞的非质量分馏, Hg-MIF信号因此可用于直接示踪岩浆热液体系中的汞和有关金属的来源(Yin等, 2022; Tian等, 2023). 火山活动向周围环境释放的汞通常具有近零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, Hg(II)在地球表生环境下的光化学还原过程导致海相储库具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$, 而陆相储库具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (Yin等, 2013; Blum等, 2014). 近年来, 科学家发现弧环境和板内环境下形成的低温热液矿床(如Au、Sb、Pb、Zn)具有迥异的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成(弧环境: $\Delta^{199}\text{Hg}>0$; 板内环境: $\Delta^{199}\text{Hg}<0$), 指示它们的成矿金属分别来自海相和陆相的环境(Deng等, 2021, 2022b).

华南是世界上最重要的W-Sn成矿省之一, 蕴藏有世界约50%的钨资源和超过20%的Sn资源(USGS, 2022). 该成矿省中W-Sn矿床主要形成于弧后拉张的构造背景, 与区内中生代花岗岩具有密切的时空关系, 且同时伴随有Pb、Zn、Ag、In、Sb和Hg的矿化(Hu和Zhou, 2012; Mao等, 2019), 为研究W-Sn多金属成矿系统中不同金属的来源及其与花岗岩的成因联系提供了绝佳机会. 本文对华南地区8个矽卡岩型和石英脉型W-Sn多金属矿床(包括世界级的个旧、大厂和柿竹园矿床)开展了Hg同位素研究, 旨在揭示汞在高温岩浆热液体系中的行为, 并为W-Sn多金属矿床中金属的来源提供制约.

2 地质背景

华南地块由位于西北部的扬子地块和东南部的华夏地块组成(图1). 前寒武系基底岩石在华南地块广泛出露, 其被寒武-三叠纪的海相碳酸盐岩和硅质碎屑岩所覆. 在侏罗纪和白垩纪, 华南地区(尤其是中国东部)整体沉积了一套陆相的火山-沉积岩(李逸群和颜晓钟, 1991). 中生代, 古太平洋板块向西俯冲于华南地块之

下, 在弧后拉张的背景下形成了大量的花岗岩(Li和Li, 2007; Sun等, 2012). 这些花岗岩主要侵入古生代的海相沉积岩, 且部分具有高分异特征的花岗岩与区内W-Sn多金属矿化存在密切时空和成因联系(Yuan等, 2018).

在华南钨锡多金属成矿省, W-Sn矿床主要沿着近北东向的断裂分布(图1), 这些矿床主要形成于弧后伸展的构造背景, 其形成时代主要集中在160~150Ma和100~80Ma(Mao等, 2013; Ni等, 2023). W和Sn的矿化类型主要包括矽卡岩型、云英岩型和石英脉型三种类型, 矿石矿物主要为锡石、黑钨矿和白钨矿(Hu和Zhou, 2012; Mao等, 2019). 贱金属硫化物(如黄铁矿、磁黄铁矿、毒砂、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿)在这些矿床中较为常见, 并且在一些矿床中, Pb-Zn是主要的成矿金属, 它们呈脉状分布于成矿花岗岩的外围或叠加在早期的W-Sn矿化之上(Fu等, 1993; Cheng等, 2013; Zhao P L等, 2018).

3 样品和分析方法

本文对3个钨多金属矿床(包括瑶岗仙、柿竹园、新田岭)和5个锡多金属矿床(包括香花岭、芙蓉、个旧、大厂、都龙)中的243件样品开展了Hg同位素分析. 这些矿床的具体位置如图1所示. 样品类型包括: (i) 矽卡岩型钨矿石($n=29$); (ii) 云英岩型钨矿石($n=8$); (iii) 石英脉型黑钨矿($n=11$); (iv) 矽卡岩型锡矿石($n=19$); (v) 云英岩型锡矿石($n=3$); (vi) 硫化物: 黄铜矿($n=8$)、雌黄铁矿($n=30$)、黄铁矿($n=19$)、毒砂($n=21$)、方铅矿($n=14$)、闪锌矿($n=30$)和辉锑矿($n=2$). 此外, 对49件无明显矿化和云英岩化蚀变的新鲜花岗岩样品也进行Hg同位素分析. 矽卡岩型钨矿石的矿物组合主要包括石榴子石、萤石、方解石和白钨矿(图2a和2b). 矽卡岩型锡矿石矿物组合主要包括绿泥石、方解石、石英和锡石, 另见少量的白钨矿和金红石(图2c和2d). 云英岩型矿化主要由热液流体与花岗岩中长石的交代蚀变作用形成, 矿物组合主要包括石英、白云母、白钨矿或锡石(图2e和2f). 所研究8个矿床的基本地质特征如表1所示, 详细的矿床地质描述详见网络版附录(<http://earthcn.scichina.com>).

化学分析前, 本文所研究的硫化物颗粒均使用双目镜手工挑选, 保证其纯度>99%. 然后使用玛瑙研钵

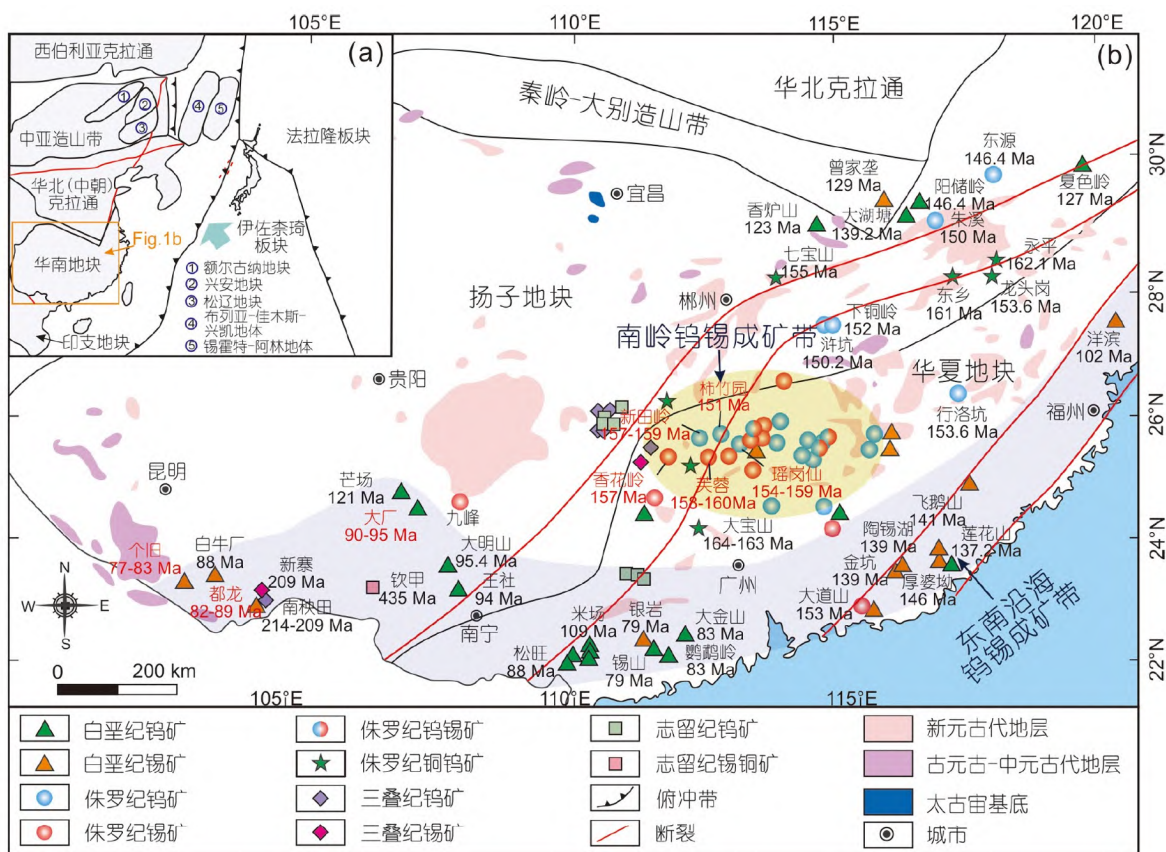


图 1 东亚中生代主要大地构造单元(a)及华南主要W-Sn矿床时空分布图(b)

(a)修改自Goldfarb等(2021); (b)修改自Mao等(2019). 红色文字表示本文所研究的8个钨锡多金属矿床

研磨至200目。样品的总汞含量和Hg同位素分析测试在中国科学院地球化学研究所完成。W-Sn矿石和花岗岩的总汞含量使用Lumex RA-915汞分析仪分析完成,仪器的检测限为 0.5 ng g^{-1} 。硫化物的总汞含量使用上海华光仪器仪表有限公司生产的F732冷原子吸收测汞仪完成,分析测试方法参考李仲根等(2005)。为监控数据质量,每分析10个样品对标准参考物质GSS-4(土壤)进行一次测量,测得其回收率为90%~110%。Hg同位素的前处理采用双阶段热烘烤预富集方法完成(Huang等, 2015)。样品处理的同时,利用标准参考物质(GSS-4, 土壤; GSR-2, 安山岩)进行质量监控,获得其回收率为90%~110%。整个实验流程空白样品中Hg的含量低于仪器检测限。在Neptune Plus型多接受电感耦合质谱仪测试前,使用稀盐酸或超纯水将预富集溶液中的Hg浓度稀释至 1 ng mL^{-1} ,酸浓度稀释至10%~20%(Yin等, 2016)。Hg同位素质量分馏用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示,单位

为‰, 计算标准物质为NIST-3133, 公式如下:

$$\delta^{202}\text{Hg}(\text{‰}) = \left[\left(\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{^{202}\text{Hg}}{^{198}\text{Hg}} \right)_{\text{标准}} - 1 \right] \times 1000. \quad (1)$$

Hg的非质量分馏用 Δ 表示, 用来描述 $\delta^{\text{xxx}}\text{Hg}$ 理论值和实际测试值之间的差异, 单位为‰, 计算公式如下:

$$\Delta^{\text{xxx}}\text{Hg} \approx \delta^{\text{xxx}}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} \times \beta, \quad (2)$$

式中, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{200}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 的 β 值分别为0.2520、0.5024、0.7520(Blum和Bergquist, 2007)。

上机分析测试过程中, 保证待测溶液中Hg的浓度和酸度与NIST-3133相匹配。为监控数据质量, 每测试10件样品进行一次NIST 3177标准溶液的测试。本文测试获得的NIST-3177($\delta^{202}\text{Hg} = (-0.55 \pm 0.10)\text{‰}$; $\Delta^{199}\text{Hg} = (-0.01 \pm 0.07)\text{‰}$; $\Delta^{200}\text{Hg} = (0.01 \pm 0.08)\text{‰}$; $\Delta^{201}\text{Hg} = (-0.03 \pm 0.09)\text{‰}$; 2SD, $n=25$)、GSR-2($\delta^{202}\text{Hg} = (-1.55$

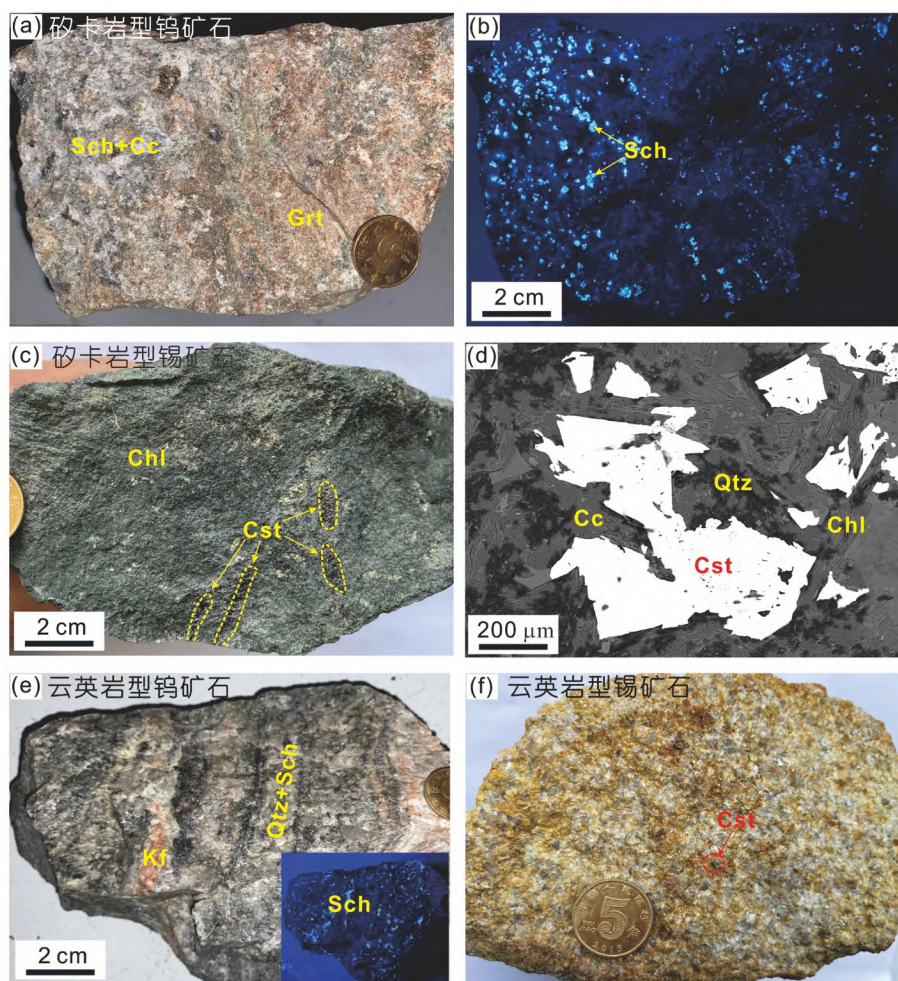


图2 中国华南地区钨锡矿床典型手标本和背散色照片

(a), (b) 矽卡岩型钨矿石; (c), (d) 矽卡岩型锡矿石; (e) 云英岩型钨矿石; (f) 云英岩型锡矿石。矿物缩写: Cc, 方解石; Chl, 绿泥石; Cst, 锡石; Grt, 石榴子石; Kf, 钾长石; Qtz, 石英; Sch, 白钨矿

± 0.13)‰; $\Delta^{199}\text{Hg}=(0.05\pm 0.02)$ ‰; $\Delta^{200}\text{Hg}=(0.00\pm 0.04)$ ‰; $\Delta^{201}\text{Hg}=(0.04\pm 0.06)$ ‰, 2SD, $n=3$)和GSS-4 ($\delta^{202}\text{Hg}=-1.60\pm 0.09$)‰, $\Delta^{199}\text{Hg}=-0.52\pm 0.09$ ‰, $\Delta^{200}\text{Hg}=-0.05\pm 0.09$ ‰; $\Delta^{201}\text{Hg}=-0.50\pm 0.07$ ‰; 2SD, $n=7$)的均值和不确定度与前人报道的数据相一致(Estrade等, 2010; Moynier等, 2020; Yin等, 2022), 证明了测试数据的可靠性。本文中, NIST-3177、GSR-2和GSS-4三个标样中最大的标准偏差值(2SD)用来代表本次测试数据的分析不确定度。

4 结果

样品的Hg含量和同位素分析测试结果见网络版

附表S1。花岗岩、黑钨矿和矽卡岩型/云英岩型W-Sn矿石具有低的Hg含量, 变化范围为0.50~18.2ppb (1ppb=1ng g⁻¹)。硫化物样品具有大的Hg含量变化范围, 为2.16~7040ppb。其中闪锌矿具有最高的Hg含量, 为71~7040ppb。

花岗岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为-1.87‰~0.52‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为-0.13‰~0.12‰, 与前人报道的长英质岩石分析测试结果相似(Smith等, 2008; Deng等, 2022a; Tian等, 2022, 2023)。矽卡岩型矿石、云英岩型矿石和黑钨矿的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值分别为-1.66‰~1.40‰、-0.36‰~0.97‰和-0.44‰~0.44‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值分别为-0.17‰~0.12‰、-0.12‰~0.10‰和-0.10‰~0.08‰, 与花岗岩的Hg同位素组成相一致(图3)。钨矿石和锡矿石的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值无

表 1 八个代表性钨锡多金属矿床地质特征简表

| 矿床名称 | 资源量 | 矿化类型 | 矿石矿物 | 脉石矿物 | 成矿时代 | | 围岩 | 参考文献 |
|------|---|----------------|---|-----------------------------------|-------|---------|-------------------|--|
| | | | | | 方法 | 年龄(Ma) | | |
| 瑶岗仙 | 0.24Mt W | 石英脉型、矽卡岩型 | 黑钨矿、白钨矿、辉钼矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿、锡石、黄铜矿、黄铁矿、车轮矿、辉钨矿 | 石榴子石、透闪石、石英、白云母、长石、萤石、方解石 | U-Pb | 154~159 | 寒武纪变质砂岩、板岩和泥盆纪灰岩 | Mao等, 2013; Deng等, 2019; Pan等, 2019 |
| 柿竹园 | 0.63Mt W、0.49Mt Sn、0.2Mt Mo、0.1Mt Bi、0.2Mt Be、>0.6Mt Pb、>0.41Mt Zn、1187t Ag | 矽卡岩型、云英岩型 | 白钨矿、辉钼矿、黄铜矿、锡石、黄铁矿、黄铜矿、毒砂、闪锌矿、方铅矿 | 石榴子石、辉石、符山石、石英、白云母、萤石、黄玉、绿泥石 | Re-Os | 151±3.5 | 泥盆纪灰岩 | 李红艳等, 1996; Lu等, 2003; Mao等, 2013 |
| 新田岭 | 0.29Mt W、4800t Mo、285t Bi | 矽卡岩型、石英脉型 | 白钨矿、辉钼矿、黄铜矿、辉钨矿、方铅矿、闪锌矿、雌黄铁矿、黄铁矿、斑铜矿、毒砂 | 石榴子石、透辉石、透闪石、石英、萤石、方解石、绿泥石、绿帘石 | Re-Os | 157~159 | 石英灰岩 | 袁顺达等, 2012; Zhang等, 2014 |
| 香花岭 | 0.13Mt Sn、0.17Mt Pb+Zn、0.02Mt W | 矽卡岩型、云英岩型、脉型 | 锡石、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿 | 绿泥石、透闪石、绢云母、方解石、石英 | U-Pb | 157±6 | 寒武纪和泥盆纪变质砂岩、板岩、灰岩 | Yuan等, 2008; Li等, 2018 |
| 芙蓉 | 0.7Mt Sn | 矽卡岩型、云英岩型 | 锡石、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、辉钨矿、磁黄铁矿 | 透辉石、透闪石、符山石、石英、长石、绿泥石 | U-Pb | 158~160 | 石炭纪和二叠纪碳酸盐岩 | Yuan等, 2011; Chen S C等, 2022 |
| 个旧 | 3Mt Sn、28Mt Zn+Pb、6Mt Cu | 矽卡岩型、manto型、脉型 | 磁黄铁矿、黄铜矿、毒砂、白钨矿、锡石、斑铜矿、黝铜矿、辉钨矿、辉钼矿 | 透辉石、石榴子石、透闪石、石英、长石、萤石、方解石、金云母、绿泥石 | U-Pb | 77~83 | 三叠纪灰岩和少量砂岩 | Chang等, 2019; Cheng等, 2019; Sun等, 2023 |
| 大厂 | 1.5Mt Sn、8.6Mt Zn+Pb、0.37Mt Cu | 矽卡岩型、manto型、脉型 | 锡石、脆硫锑铅矿、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿、辉钨矿、毒砂 | 石英、方解石、电气石、绢云母、石榴子石、透辉石 | U-Pb | 90~95 | 泥盆纪碳酸盐岩、黑色页岩和硅质岩 | Guo等, 2018; Chang等, 2019 |
| 都龙 | 0.4Mt Sn、5Mt Zn、0.2Mt Pb、7000t In | 矽卡岩型、manto型、脉型 | 磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、锡石、磁铁矿、黄铜矿、黄铁矿、毒砂 | 石英、绿泥石、角闪石、透辉石、石榴子石、绿帘石、云母 | U-Pb | 82~89 | 寒武纪石英片岩、大理岩 | 刘玉平等, 2007; Zhao Z Y等(2018) |

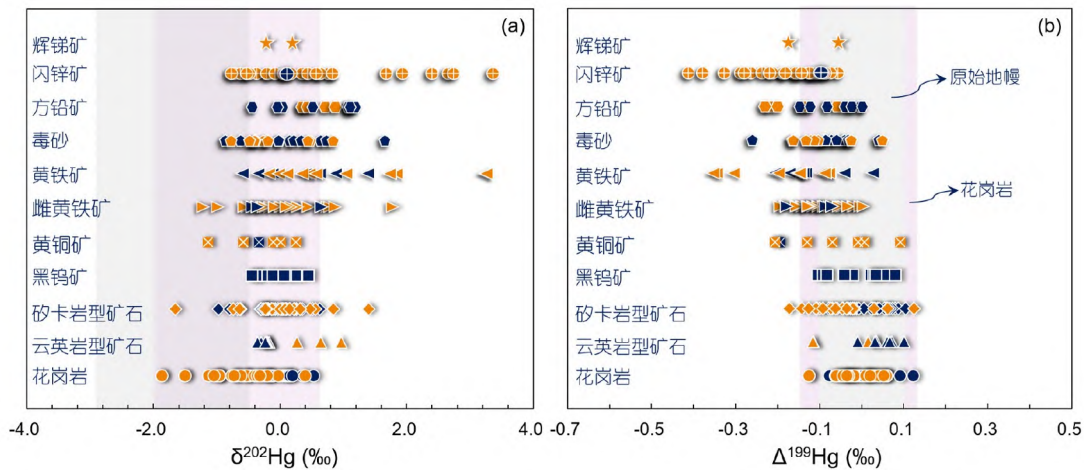


图3 花岗岩、W-Sn矿石和硫化物的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 同位素组成

图中蓝色符号表示钨多金属矿床, 黄色符号表示锡多金属矿床, 浅色阴影区域分别代表原始地幔(Moynier等, 2021)和花岗岩(本文)

明显差异. 硫化物样品具有大的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 变化范围, 为 $-1.24\text{‰}\sim 3.33\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围为 $-0.42\text{‰}\sim 0.09\text{‰}$, 明显偏离花岗岩和W-Sn矿石的同位素组成.

5 讨论

5.1 钨锡矿石中汞的来源

本文研究的样品具有大的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围($-0.42\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$), 其 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 斜率为 ~ 1 (图4), 与Hg(II)在表生环境下光致还原反应产生的斜率相一致(Bergquist和Blum, 2007), 表明所研究样品中汞的非质量分馏信号最初来自地球的表面储库, 后期通过各种地质过程循环至地球深部. 因为岩浆和热液过程(如岩浆脱气、流体沸腾)会导致 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的分馏(Smith等, 2005), 下文将主要利用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 去示踪矿床中的Hg及有关金属的来源.

云英岩型矿石、矽卡岩型矿石和黑钨矿均具有近零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, 分别为 $-0.12\text{‰}\sim 0.10\text{‰}$ (平均值为 $(0.02\pm 0.14)\text{‰}$, 2SD)、 $-0.17\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$ (平均值为 $(-0.01\pm 0.14)\text{‰}$, 2SD)和 $-0.10\text{‰}\sim 0.08\text{‰}$ (平均值为 $(-0.01\pm 0.13)\text{‰}$, 2SD). 它们的同位素组成与前人报道的形成于弧环境下的浅成低温热液型Au-Hg矿床和陆内环境下的低温Au-Sb-Pb-Zn矿床具有明显差异(图4a). 形成于弧环境下的浅成低温热液型Au-Hg矿床多具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值($-0.03\text{‰}\sim 0.27\text{‰}$; 平均值为 $(0.11\pm 0.13)\text{‰}$, 2SD; 图4a), 指示它们的成矿金属(如Hg)主

要来自循环的海相物质(Deng等, 2021); 而形成于陆内环境中的低温Au-Sb-Pb-Zn矿床主要呈现负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值($-0.29\text{‰}\sim 0.04\text{‰}$, 平均值为 $(-0.10\pm 0.11)\text{‰}$, 2SD; 图4a), 指示它们的成矿金属主要来自陆相的基底岩石(Fu等, 2020; Deng等, 2022b; Gao等, 2023). 此外, 本次所获得的W-Sn矿石中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成与区内古生代的海相沉积岩($-0.05\text{‰}\sim 0.27\text{‰}$, 平均值为 $(0.10\pm 0.16)\text{‰}$, 2SD; Yin等, 2017; 邓昌州等, 2022)也不相同, 表明成矿过程中围岩并没有提供太多的Hg等成矿金属. 相反, 它们的同位素组成与成矿的高分异花岗岩($-0.13\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$, 平均值为 $(-0.01\pm 0.10)\text{‰}$, 2SD)十分相似(图4a), 表明两者之间存在成因联系. 这一认识与经典的岩浆-热液矿床成矿理论相吻合(Mao等, 2013, 2019; Zhou等, 2018; Lehmann, 2021), 支持高温W-Sn热液系统中的Hg和W、Sn等成矿金属主要来自同时代的高分异花岗岩.

5.2 贱金属硫化物中Hg的混合来源

与W-Sn矿石不同, 硫化物样品具有大的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化范围($-0.42\text{‰}\sim 0.09\text{‰}$), 明显偏离成矿花岗岩的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成($-0.13\text{‰}\sim 0.12\text{‰}$). 这一特征表明: 除花岗岩外, 另一具有负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的储库为硫化物矿石提供了Hg及有关的成矿金属. 由图3可知, 一些晚阶段形成的闪锌矿和黄铁矿具有最负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, 而一些在早阶段较高温度下沉淀的毒砂、磁黄铁矿和黄铜矿则具有相对较小的变化范围. 因为岩浆和热液过程(如流体

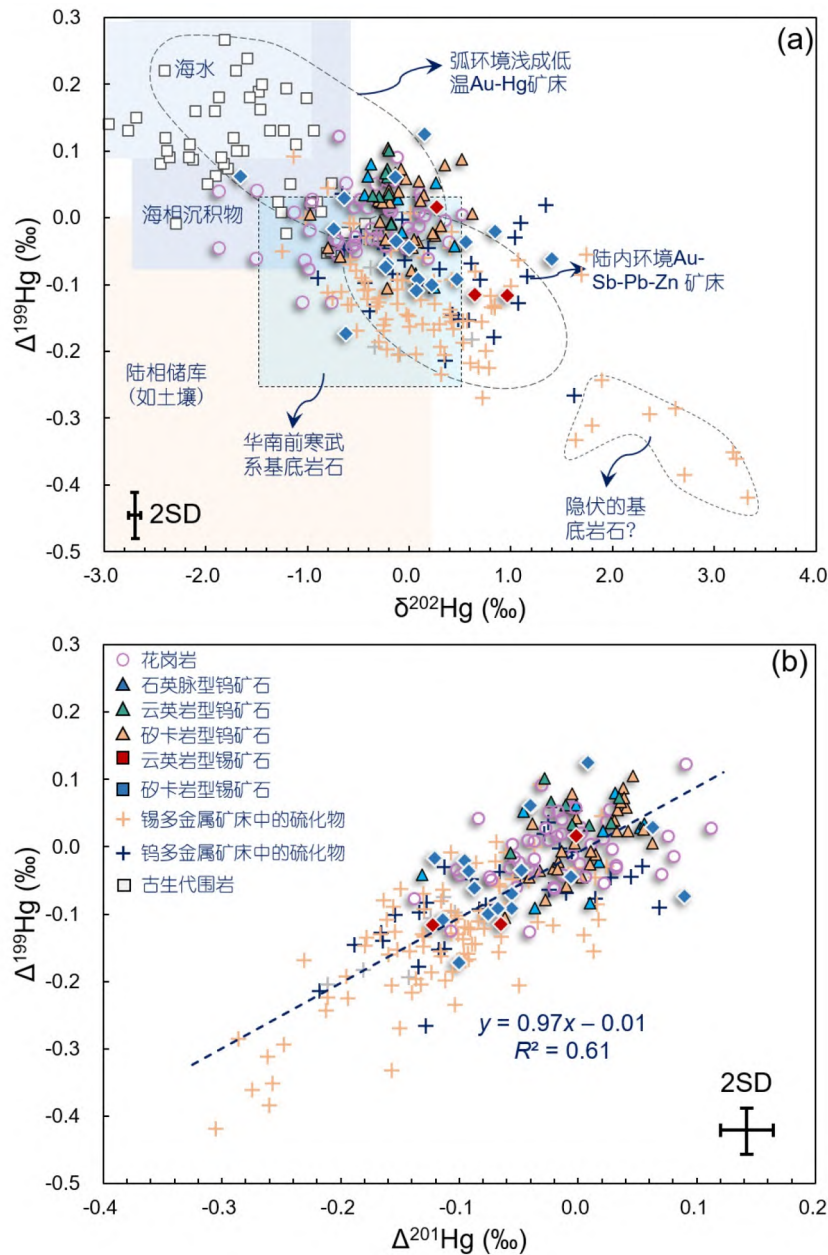


图4 钨锡多金属矿床 $\delta^{202}\text{Hg}$ - $\Delta^{199}\text{Hg}$ (a)和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ - $\Delta^{199}\text{Hg}$ (b)图解

弧环境下的浅成低温热液Au-Hg矿床、陆内环境下的Au-Sb-Pb-Zn矿床、海水、海相和陆相沉积物的同位素组成范围修改自Deng等(2021). 前寒武纪基底岩石组成根据Fu等(2020)和邓昌州等(2022)文献中数据定义, 古生代围岩数据引自Yin等(2017)和邓昌州等(2022)

出溶、硫化物沉淀的先后顺序)不会引起汞同位素的非质量分馏(Deng等, 2021, 2022b; Tian等, 2023), 早期(如雌黄铁矿、黄铜矿)和晚期硫化物(如闪锌矿、黄铁矿)间 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成的差异不能用热液过程中同位素的非质量分馏所解释. 相反, 这一特征反映热液流体演化过程中成矿金属的来源发生了显著改变. H-O同位素证据表

明: W-Sn矿床在成矿作用晚期阶段普遍伴随有大气降水的加入(Hu和Zhou, 2012; Mao等, 2019; 蒋少涌等, 2020). 但大气降水通常具有极低的Hg含量($0.35\sim 11\text{ng L}^{-1}$)和正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成(Chen等, 2012), 说明其不是硫化物样品中Hg的主要来源. 本次研究中, 绝大多数硫化物样品具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, 这与区内古生代围岩

多具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 也不相同(图4a)。在图4a中,绝大多数样品落在了华南前寒武系变质基底的同位素组成范围内,指示前寒武系基底可能是W-Sn多金属成矿系统贱金属硫化物中Hg的重要来源。这一推断与中国南岭地区以Pb-Zn为主的钨多金属矿床中硫化物的Pb同位素组成相吻合。Ding等(2016)对黄沙坪Pb-Zn-W多金属矿床中硫化物矿石开展了Pb同位素研究,发现硫化物样品具有高的放射性成因Pb同位素($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.525\sim 18.652$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.686\sim 15.847$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.821\sim 39.345$),偏离了侏罗纪成矿花岗岩($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.737\sim 18.789$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.607\sim 15.727$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.048\sim 39.003$)和古生代围岩($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=18.370\sim 18.484$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.607\sim 15.645$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=38.122\sim 39.233$)的同位素组成范围,而和区域前寒武系基底岩石整体重叠,同样证明前寒武系基底岩石是钨锡多金属矿床中贱金属硫化物成矿的重要金属来源。

在 $\delta^{202}\text{Hg}-\Delta^{199}\text{Hg}$ 图解中(图4a),硫化物样品呈现出明显的相关关系,且绝大部分样品落在了成矿花岗岩和华南前寒武系基底岩石的混合区域,表明硫化物矿石中的Hg来自这两者的混合。但相较于成矿花岗岩和前寒武系基底岩石,硫化物样品整体具有偏重的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 组成(图4a)。这一现象说明在成矿过程中存在显著的汞同位素质量分馏,要么反映在成矿流体演化过程中存在轻汞的丢失(如Hg(0)挥发)(Smith等, 2005),要么反映成矿流体从基底岩石中活化Hg等成矿金属时可能优先淋滤重的 $\delta^{202}\text{Hg}$ (Deng等, 2022b)。值得一提的是,少量硫化物样品($n=10$)具有非常负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成,小于现今报道的华南前寒武系基底岩石汞同位素组成。但这些样品与地幔(0.0 ± 0.1)‰; Moynier等, 2021)、岩浆岩(绝大多数在 0.0 ± 0.2)‰范围内; Deng等, 2022a; Tian等, 2022, 2023)、海水($0.12\text{‰}\sim 0.37\text{‰}$; Štok等, 2015)和古生代围岩($-0.05\text{‰}\sim 0.27\text{‰}$; Yin等, 2017; 邓昌州等, 2022)也存在显著差异,排除上述储库是这些样品中Hg的主要来源。相反,这些极低的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与现今报道的一些陆相沉积物(如土壤: $-0.56\text{‰}\sim 0.09\text{‰}$; Demers等, 2013; Woerndle等, 2018; Sonke等, 2023)较为相似。考虑到沉积、成岩和变质过程不会产生汞同位素的非质量分馏(Chen D等, 2022; Yin等, 2024),那些主要由陆源输入沉积形成的前寒武系基底岩石将整体继承陆相沉积物的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,理应可以形成与陆相沉积物同等负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成。这一推测与近

来华北克拉通报道的前寒武系基底岩石相吻合。Xiao等(2023)发现华北克拉通一些基底岩石样品具有非常负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成,低至 -0.37‰ ,这在误差范围内与本文报道的具有极低 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成的样品($-0.42\text{‰}\sim -0.30\text{‰}$, $n=10$)相一致。截止目前,有关华南前寒武系基底岩石Hg同位素组成的报道还十分有限。我们推测华南某些基底岩石可能也具有非常负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成,当然这一推论还需未来进一步的研究证实。

5.3 对W-Sn多金属矿床成矿的启示

花岗岩有关的热液成矿系统通常在早期阶段形成高温的W-Sn矿化,晚期阶段形成低温的Pb-Zn矿化(Kelly和Turneure, 1970; Lehmann, 1990)。锡石、黑钨矿、白钨矿、毒砂和雌黄铁矿是云英岩化花岗岩顶部及周围脉状矿化中常见的矿物组合,而贱金属硫化物(如方铅矿、闪锌矿和黄铁矿)则通常形成于热液系统的远端区域或叠加在早期的W-Sn矿化之上(Černý等, 2005; Zhao P L等, 2018)。主流观点认为,钨锡多金属矿床中成矿金属(包括W、Sn、Pb、Zn)均来自高分异花岗岩,流体出溶过程中W、Sn、Pb、Zn等金属元素优先分配进入岩浆热液流体,在流体演化过程中由于温度逐渐降低而导致W、Sn和Pb、Zn的依次沉淀和空间分带(Audetat等, 2000; Cheng等, 2013; Wu等, 2018)。然而,本次研究发现W-Sn矿石和硫化物矿石具有不同的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成,指示W-Sn矿石中的成矿金属来自高分异花岗岩,而硫化物矿石中的成矿金属则由深部的基底岩石和花岗岩共同提供。这一发现证明多种来源的金属参与了钨锡多金属成矿系统的演化过程。与斑岩铜成矿系统不同,与W-Sn成矿有关的花岗岩通常具有低的氧逸度($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}<0.5$)(Ishihara, 1981)。在低氧逸度条件下,硅酸岩熔体中的硫主要以 S^{2-} 的形式存在(Matjuschkin等, 2016),会与岩浆中的亲铜元素结合而形成硫化物。这些硫化物会在岩浆演化的早期阶段从熔体中分离出去而导致成矿岩浆和晚期出溶的流体具有低的Pb、Zn等贱金属含量,难以形成具有重要经济价值的贱金属硫化物矿床(Černý等, 2005)。因此,从基底或围岩中淋滤Pb、Zn等成矿元素可能是花岗岩有关W-Sn成矿系统中形成贱金属硫化物矿床的关键。

结合现有的地质和地球化学证据,我们初步建立了华南W-Sn多金属矿床的成矿模型(图5)。在晚侏罗

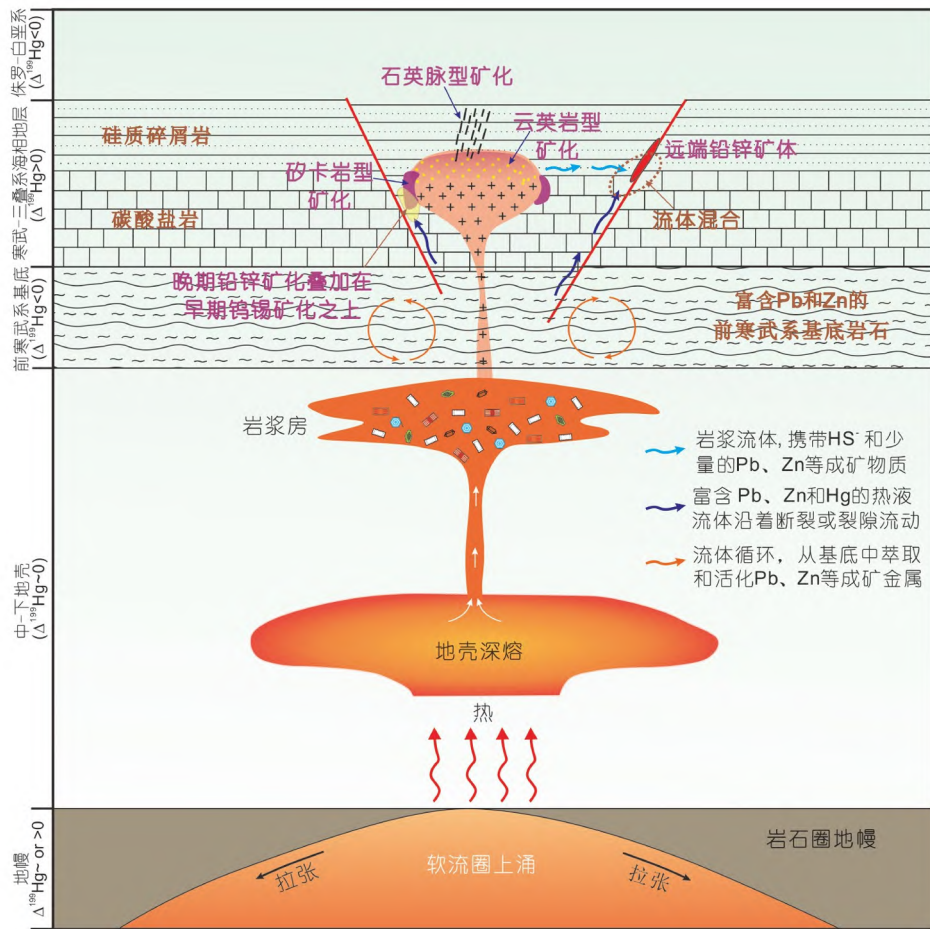


图5 华南侏罗纪-白垩纪W-Sn多金属矿床成矿模式图

世-白垩纪, 古太平洋板块俯冲于华南地块之下(Li和Li, 2007), 在弧后拉张和陆内伸展的构造背景下, 促使软流圈地幔上涌和壳内岩石的部分熔融, 在南岭等地区形成了大量的钨铁矿系列花岗岩复式岩体(基)。这些花岗岩, 尤其是一些晚阶段形成的高演化侵入相, 通常具有高的F和B等挥发分含量(Mao等, 2019)。这些挥发组分可有效降低岩浆熔体的黏度和固相线温度, 利于岩浆的分异和不相容元素(如W、Sn、Nb、Ta)的富集(Černý等, 2005)。在岩浆分异和演化过程中, 出溶的热液流体与花岗岩及其邻近的围岩发生交代反应, 在岩浆房顶部或围岩中沉淀锡石、白钨矿和黑钨矿等矿石矿物, 形成云英岩型、矽卡岩型或石英脉型W-Sn矿化(Heinrich, 1990)。与此同时, 多期次花岗质岩浆侵位过程向周围的岩石释放了大量的热, 驱动周围流体从基底岩石中萃取Pb、Zn、Hg等成矿金属。而后, 随着岩

浆的不断冷却, 富含Pb、Zn等成矿金属的流体沿有利构造流入花岗岩体的周围或顶部, 并与岩浆热液流体发生混合, 形成具有经济价值的贱金属硫化物矿床。

6 结论

W-Sn矿石和硫化物具有不同的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, 表明华南锡钨多金属矿床成矿过程中有多种来源金属的参与。W-Sn矿石和高分异花岗岩均具有近零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 支持W-Sn矿石中的成矿金属主要来自花岗岩。硫化物矿石整体具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 组成, 指示区域基底岩石可能为贱金属硫化物的成矿提供了大量的Pb、Zn等成矿金属。本次研究表明, Hg同位素是研究岩浆热液矿床的有力工具, 可以为成矿金属的来源和分带机制提供重要约束。

致谢 责任编辑滕方振教授和两位匿名审稿专家对本文进行了高效的处理和评阅工作, 并提出了诸多建设性的修改意见, 使论文质量得以显著提升, 在此一并致谢。

参考文献

- 邓昌州, 张嘉玮, 胡瑞忠, 罗开, 祝亚男, 尹润生. 2022. 汞同位素对华南晚中生代锑矿床成因的制约. *中国科学: 地球科学*, 52: 327–339
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 苏慧敏, 熊索菲, 熊伊曲, 徐耀明, 章伟, 朱律运. 2020. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展. *科学通报*, 65: 3730–3745
- 李红艳, 毛景文, 孙亚利, 邹晓秋, 何红蓼, 杜安道. 1996. 柿竹园钨多金属矿床的Re-Os同位素等时线年龄研究. *地质论评*, 42: 261–267
- 李逸群, 颜晓钟. 1991. 中国南岭及邻区钨矿床矿物学. 武汉: 中国地质大学出版社. 485
- 李仲根, 冯新斌, 何天容, 阎海鱼, Liang L. 2005. 王水水浴消解-冷原子荧光法测定土壤和沉积物中的总汞. *矿物岩石地球化学通报*, 24: 140–143
- 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 2007. 都龙锡矿床锡石和锆石年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件. *岩石学报*, 23: 967–976
- 袁顺达, 张东亮, 双燕, 杜安道, 屈文俊. 2012. 湖南新田岭大型钨钼矿床辉钼矿Re-Os同位素测年及其地质意义. *岩石学报*, 28: 27–38
- Audetat A, Gunther D, Heinrich C A. 2000. Causes for large-scale metal zonation around mineralized plutons: Fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole granite, Australia. *Econ Geol*, 95: 1563–1581
- Bergquist B A, Blum J D. 2007. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic systems. *Science*, 318: 417–420
- Blum J D, Bergquist B A. 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Anal Bioanal Chem*, 388: 353–359
- Blum J D, Sherman L S, Johnson M W. 2014. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annu Rev Earth Planet Sci*, 42: 249–269
- Černý P, Blevin P L, Cuney M, London D, Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P. 2005. Granite-related ore deposits. In: Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P, eds. *Economic Geology: One Hundredth Anniversary Volume*. Ottawa: Society of Economic Geologists, Inc. 337–370
- Chang Z S, Shu Q H, Meinert L D. 2019. Skarn deposits of China. In: Chang Z S, Goldfarb R J, eds. *Mineral Deposits of China*. Soc Econ Geol Spec Publ, 22: 189–234
- Chen D, Ren D S, Deng C Z, Tian Z D, Yin R S. 2022. Mercury loss and isotope fractionation during high-pressure and high-temperature processing of sediments: Implication for the behaviors of mercury during metamorphism. *Geochim Cosmochim Acta*, 334: 231–240
- Chen J B, Hintelmann H, Feng X B, Dimock B. 2012. Unusual fractionation of both odd and even mercury isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*, 90: 33–46
- Chen S C, Yu J J, Bi M F, Li H M, Lehmann B. 2022. Cassiterite U-Pb, mica ^{40}Ar - ^{39}Ar dating and cassiterite trace-element composition of the Furong tin deposit in the Nanling Range, South China. *Ore Geol Rev*, 143: 104775
- Cheng Y B, Mao J W, Chang Z S, Pirajno F. 2013. The origin of the world class tin-polymetallic deposits in the Gejiu district, SW China: Constraints from metal zoning characteristics and ^{40}Ar - ^{39}Ar geochronology. *Ore Geol Rev*, 53: 50–62
- Cheng Y B, Spandler C, Kemp A, Mao J W, Rusk B, Hu Y, Blake K. 2019. Controls on cassiterite (SnO_2) crystallization: Evidence from cathodoluminescence, trace-element chemistry, and geochronology at the Gejiu Tin District. *Am Mineral*, 104: 118–129
- Demers J D, Blum J D, Zak D R. 2013. Mercury isotopes in a forested ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle. *Glob Biogeochem Cycle*, 27: 222–238
- Deng C Z, Sun G Y, Rong Y M, Sun R Y, Sun D Y, Lehmann B, Yin R S. 2021. Recycling of mercury from the atmosphere-ocean system into volcanic-arc-associated epithermal gold systems. *Geology*, 49: 309–313
- Deng C Z, Gou J, Sun D Y, Sun G Y, Tian Z D, Lehmann B, Moynier F, Yin R S. 2022a. Mercury isotopic composition of igneous rocks from an accretionary orogen: Implications for lithospheric recycling. *Geology*, 50: 1001–1006
- Deng C Z, Lehmann B, Xiao T T, Tan Q P, Chen D, Tian Z D, Wang X Y, Sun G Y, Yin R S. 2022b. Intracontinental and arc-related hydrothermal systems display distinct $\delta^{202}\text{Hg}$ and $\Delta^{199}\text{Hg}$ features: Implication for large-scale mercury recycling and isotopic fractionation in different tectonic settings. *Earth Planet Sci Lett*, 593: 117646
- Deng X D, Luo T, Li J W, Hu Z C. 2019. Direct dating of hydrothermal tungsten mineralization using *in situ* wolframite U-Pb chronology by laser ablation ICP-MS. *Chem Geol*, 515: 94–104
- Ding T, Ma D S, Lu J J, Zhang R Q, Zhang S T. 2016. S, Pb, and Sr isotope geochemistry and genesis of Pb-Zn mineralization in the Huangshaping polymetallic ore deposit of southern Hunan Province, China. *Ore Geol Rev*, 77: 117–132
- Ding T, Wang J, Tan T T, Ma D S, Lu J J, Zhang R Q, Liang J, Zhu C W, Wu B. 2021. Accumulation of sulfides in the basement of southern Hunan Province, China: Implications for Pb-Zn mineralization related to reduced granitoids. *Ore Geol Rev*, 129: 103939
- Estrade N, Carignan J, Sonke J E, Donard O F X. 2010. Measuring Hg isotopes in bio-geo-environmental reference materials. *Geostand*

- Geoanal Res*, 34: 79–93
- Fu M, Kwak T A P, Mernagh T P. 1993. Fluid inclusion studies of zoning in the Dachang tin-polymetallic ore field, People's Republic of China. *Econ Geol*, 88: 283–300
- Fu S L, Hu R Z, Yin R S, Yan J, Mi X F, Song Z C, Sullivan N A. 2020. Mercury and *in situ* sulfur isotopes as constraints on the metal and sulfur sources for the world's largest Sb deposit at Xikuangshan, southern China. *Miner Depos*, 55: 1353–1364
- Gao W, Hu R Z, Wang X Y, Yin R S, Bi X W, Xie Z J, Fu S L, Yan J. 2023. Large-scale basement mobilization endows the giant Carlin-type gold mineralization in the Youjiang Basin, South China: Insights from mercury isotopes. *GSA Bull*, 135: 11–12
- Goldfarb R J, Mao J W, Qiu K F, Goryachev N. 2021. The great Yanshanian metallogenic event of eastern Asia: Consequences from one hundred million years of plate margin geodynamics. *Gondwana Res*, 100: 223–250
- Groves D I, McCarthy T S. 1978. Fractional crystallization and the origin of tin deposits in granitoids. *Mineral Depos*, 13: 11–26
- Guo J, Zhang R Q, Sun W D, Ling M X, Hu Y B, Wu K, Luo M, Zhang L C. 2018. Genesis of tin-dominant polymetallic deposits in the Dachang district, South China: Insights from cassiterite U-Pb ages and trace element compositions. *Ore Geol Rev*, 95: 863–879
- Heinrich C A. 1990. The chemistry of hydrothermal tin-(tungsten) ore deposition. *Econ Geol*, 85: 457–481
- Hu R Z, Zhou M F. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China—An introduction to the thematic issue. *Miner Depos*, 47: 579–588
- Huang Q, Liu Y L, Chen J B, Feng X B, Huang W L, Yuan S L, Cai H M, Fu X W. 2015. An improved dual-stage protocol to pre-concentrate mercury from airborne particles for precise isotopic measurement. *J Anal At Spectrom*, 30: 957–966
- Ishihara S. 1981. The granitoid series and mineralization. In: *Economic Geology, 75th Anniversary Volume*. Ottawa: Society of Economic Geologists, Inc. 458–484
- Kelly W C, Turmeure F S. 1970. Mineralogy, paragenesis and geothermometry of the tin and tungsten deposits of the Eastern Andes, Bolivia. *Econ Geol*, 65: 609–680
- Korges M, Weis P, Lüders V, Laurent O. 2017. Depressurization and boiling of a single magmatic fluid as a mechanism for tin-tungsten deposit formation. *Geology*, 46: 75–78
- Kwak T A P. 1987. *W-Sn Skarn Deposits and Related Metamorphic Skarns and Granitoids*. Amsterdam: Elsevier. 451
- Lecumberri-Sanchez P, Vieira R, Heinrich C A, Pinto F, Wälle M. 2017. Fluid-rock interaction is decisive for the formation of tungsten deposits. *Geology*, 45: 579–582
- Lehmann B. 1990. *Metallogeny of Tin*. Heidelberg: Springer. 212
- Lehmann B. 2021. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 402-403: 105756
- Li H, Wu J H, Evans N J, Jiang W C, Zhou Z K. 2018. Zircon geochronology and geochemistry of the Xianghualing A-type granitic rocks: Insights into multi-stage Sn-polymetallic mineralization in South China. *Lithos*, 312-313: 1–20
- Li Z X, Li X H. 2007. Formation of the 1300-km-wide intracontinental orogen and postorogenic magmatic province in Mesozoic South China: A flat-slab subduction model. *Geology*, 35: 179
- Lu H Z, Liu Y M, Wang C L, Xu Y Z, Li H Q. 2003. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan province, China. *Econ Geol*, 98: 955–974
- Mao J W, Cheng Y B, Chen M H, Pirajno F. 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings. *Miner Depos*, 48: 267–294
- Mao J W, Ouyang H G, Song S W, Santosh M, Yuan S D, Zhou Z H, Zheng W, Liu H, Liu P, Cheng Y B. 2019. Geology and metallogeny of tungsten and tin deposits in China. *Soc Econ Geol SpecPubl*, 22: 411–482
- Matjuschkin V, Blundy J D, Brooker R A. 2016. The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. *Contrib Mineral Petrol*, 171: 66
- Moynier F, Chen J B, Zhang K, Cai H M, Wang Z C, Jackson M G, Day J M D. 2020. Chondritic mercury isotopic composition of Earth and evidence for evaporative equilibrium degassing during the formation of eucrites. *Earth Planet Sci Lett*, 551: 116544
- Moynier F, Jackson M G, Zhang K, Cai H M, Halldórsson S A, Pik R, Day J M D, Chen J B. 2021. The mercury isotopic composition of Earth's mantle and the use of mass independently fractionated Hg to test for recycled crust. *Geophys Res Lett*, 48: e2021GL094301
- Ni P, Pan J Y, Han L, Cui J M, Gao Y, Fan M S, Li W S, Chi Z, Zhang K H, Cheng Z L, Liu Y P. 2023. Tungsten and tin deposits in South China: Temporal and spatial distribution, metallogenic models and prospecting directions. *Ore Geol Rev*, 157: 105453
- Pan J Y, Ni P, Wang R C. 2019. Comparison of fluid processes in coexisting wolframite and quartz from a giant vein-type tungsten deposit, South China: Insights from detailed petrography and LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Am Mineral*, 104: 1092–1116
- Romer R L, Kroner U. 2016. Phanerozoic tin and tungsten mineralization-Tectonic controls on the distribution of enriched protoliths and heat sources for crustal melting. *Gondwana Res*, 31: 60–95
- Smith C N, Kesler S E, Klaue B, Blum J D. 2005. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology*, 33: 825–828
- Smith C N, Kesler S E, Blum J D, Rytuba J J. 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth Planet Sci Lett*, 269: 399–407

- Sonke J E, Shevchenko V P, Prunier J, Sun R Y, Prokushkin A S, Pokrovsky O S. 2023. Mercury stable isotope composition of lichens and mosses from northern Eurasia. *ACS Earth Space Chem*, 7: 204–211
- Štok M, Baya P A, Hintelmann H. 2015. The mercury isotope composition of Arctic coastal seawater. *Comptes Rendus Géoscience*, 347: 368–376
- Sun K K, Deng J, Wang Q F, Chen B, Xu R, Ma Z F. 2023. Formation of Sn-rich granitic magma: A case study of the highly evolved Kafang granite in the Gejiu tin polymetallic ore district, South China. *Miner Depos*, 58: 359–378
- Sun W D, Yang X Y, Fan W M, Wu F Y. 2012. Mesozoic large scale magmatism and mineralization in South China: Preface. *Lithos*, 150: 1–5
- Taylor R G. 1979. *Geology of Tin Deposits*. Amsterdam: Elsevier. 543
- Tian Z D, Leng C B, Deng C Z, Zhang X C, Chen D, Gao L J, Wang X Y, Yin R S. 2022. Mercury isotopes as a useful tracer of magma sources: An example from the Daocheng-Cuojiaoma batholith, eastern Tibetan Plateau. *Chem Geol*, 606: 120974
- Tian Z D, Lehmann B, Deng C Z, Luo A B, Zhang X C, Moynier F, Yin R S. 2023. Mercury abundance and isotopic composition in granitic rocks: Implications for Hg cycling in the upper continental crust. *Geochim Cosmochim Acta*, 361: 200–209
- USGS. 2022. *Mineral Commodity Summaries 2022*. U.S. Geological Survey
- Woerndle G E, Tsz-Ki Tsui M, Sebestyen S D, Blum J D, Nie X, Kolka R K. 2018. New insights on ecosystem mercury cycling revealed by stable isotopes of mercury in water flowing from a headwater peatland catchment. *Environ Sci Technol*, 52: 1854–1861
- Wu S H, Mao J W, Yuan S D, Dai P, Wang X D. 2018. Mineralogy, fluid inclusion petrography, and stable isotope geochemistry of Pb-Zn-Ag veins at the Shizhuyuan deposit, Hunan Province, south-eastern China. *Miner Depos*, 53: 89–103
- Xiao T T, Sun D Y, Lehmann B, Tian Z D, Gao L J, Zhang D, Deng C Z, Luo A B, Xu Y, Yin R S. 2023. Paleo-Pacific plate subduction and basement mobilization triggered large-scale formation of Mesozoic gold deposits in the northern margin of the North China Craton. *Geochem Geophys Geosyst*, 24: e2022GC010769
- Yin R S, Feng X B, Meng B. 2013. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China. *Environ Sci Technol*, 47: 2238–2245
- Yin R S, Krabbenhoft D P, Bergquist B A, Zheng W, Lepak R F, Hurley J P. 2016. Effects of mercury and thallium concentrations on high precision determination of mercury isotopic composition by Neptune Plus multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal At Spectrom*, 31: 2060–2068
- Yin R S, Xu L G, Lehmann B, Lepak R F, Hurley J P, Mao J W, Feng X B, Hu R Z. 2017. Anomalous mercury enrichment in Early Cambrian black shales of South China: Mercury isotopes indicate a seawater source. *Chem Geol*, 467: 159–167
- Yin R S, Deng C Z, Lehmann B, Sun G Y, Lepak R F, Hurley J P, Zhao C H, Xu G W, Tan Q P, Xie Z J, Hu R Z. 2019. Magmatic-hydrothermal origin of mercury in Carlin-style and epithermal gold deposits in China: Evidence from mercury stable isotopes. *ACS Earth Space Chem*, 3: 1631–1639
- Yin R S, Chen D, Pan X, Deng C Z, Chen L M, Song X Y, Yu S Y, Zhu C W, Wei X, Xu Y, Feng X B, Blum J D, Lehmann B. 2022. Mantle Hg isotopic heterogeneity and evidence of oceanic Hg recycling into the mantle. *Nat Commun*, 13: 948
- Yin R S, Wang X Y, Sun R Y, Gao L J, Deng C Z, Tian Z D, Luo A B, Lehmann B. 2024. Linking the mercury biogeochemical cycle to the deep mercury cycle: A mercury isotope perspective. *Chem Geol*, 654: 122063
- Yuan S D, Peng J T, Hu R Z, Li H M, Shen N P, Zhang D L. 2008. A precise U-Pb age on cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). *Miner Depos*, 43: 375–382
- Yuan S D, Peng J T, Hao S, Li H M, Geng J Z, Zhang D L. 2011. *In situ* LA-MC-ICP-MS and ID-TIMS U-Pb geochronology of cassiterite in the giant Furong tin deposit, Hunan Province, South China: New constraints on the timing of tin-polymetallic mineralization. *Ore Geol Rev*, 43: 235–242
- Yuan S D, Williams-Jones A E, Mao J W, Yan C, Zhang D L. 2018. The origin of the Zhangjialong tungsten deposit, South China: Implications for W-Sn mineralization in large granite batholiths. *Econ Geol*, 113: 1193–1208
- Zhang R Q, Lu J J, Wang R C, Hu J B, Zhang H F. 2014. Redox state of the granitic rocks and formation of the scheelite skarn in the Xintianling deposit, Nanling Range, South China. *Acta Geol Sin-Engl Ed*, 88: 64–65
- Zhao P L, Yuan S D, Mao J W, Yuan Y B, Zhao H J, Zhang D L, Shuang Y. 2018. Constraints on the timing and genetic link of the large-scale accumulation of proximal W-Sn-Mo-Bi and distal Pb-Zn-Ag mineralization of the world-class Dongpo orefield, Nanling Range, South China. *Ore Geol Rev*, 95: 1140–1160
- Zhao Z Y, Hou L, Ding J, Zhang Q M, Wu S Y. 2018. A genetic link between Late Cretaceous granitic magmatism and Sn mineralization in the southwestern South China Block: A case study of the Dulong Sn-dominant polymetallic deposit. *Ore Geol Rev*, 93: 268–289
- Zhou M F, Gao J F, Zhao Z, Zhao W W. 2018. Introduction to the special issue of Mesozoic W-Sn deposits in South China. *Ore Geol Rev*, 101: 432–436

(责任编辑: 滕方振)