

doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2024.44.027

广西大厂锡多金属矿田成矿物质来源的示踪

李乾坤^{1,2}, 周闯^{3*}

(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, 贵州 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国地质大学(武汉) 资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 广西大厂锡多金属矿田目前是世界上最大的锡多金属产地之一。为了探讨大厂矿田中铜坑-长坡矿床和高峰矿床成矿物质来源, 本研究对这2个矿床主要成矿阶段硫化物的S同位素及主、微量元素进行了分析。研究结果表明, 铜坑-长坡硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 -9.2% ~ 0.6% (均值为 -3.3%), 总体呈塔式集中分布于 -4% ~ -1% , 指示S主要为岩浆和地层混合来源。高峰矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 4.2% ~ 12.1% (均值为 9.7%), 集中分布于 10% ~ 12% , 由于硫酸盐热化学还原作用导致的硫同位素分馏有限, 因此, 本文推测高峰矿床硫主要来源于海水硫酸盐的还原和岩浆硫的混合。闪锌矿的Zn/Cd值表明, 铜坑-长坡和高峰矿床的Zn/Cd值极为相似, 并且与矿田地层和大厂花岗岩Zn/Cd值存在重叠, 表明铜坑-长坡和高峰矿床硫化物成矿物质(S和金属)主要来源于泥盆系地层和岩浆岩。

关键词: 大厂矿田; 硫同位素; 微量元素; 成矿物质来源

中图分类号: P618.4; P595 **文献标志码:** A

第一作者: 李乾坤, 男, 1996年生, 硕士研究生, 主要从事同位素地球化学工作. E-mail: liqiankun@mail.gyig.ac.cn

The sources of ore-forming materials for the Dachang tin polymetallic ore field, Guangxi, China

LI Qiankun^{1,2}, ZHOU Chuang^{3*}

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang Guizhou 550081, China; 2. University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan Hubei 430074, China)

Abstract: The Dachang tin polymetallic orefield in Guangxi Zhuang Autonomous Region is currently one of the largest production base of tin and polymetals in the world. In order to decipher the source of ore-forming materials of the Tongkeng-Changpo and Gaofeng deposits in the Dachang orefield, S isotopes and major and trace elements of sulfides of main mineralization stages from those deposits have been analyzed in this study. The results show that the $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides in the Tongkeng-Changpo deposit range from -9.2% to 0.6% (an average of -3.3%), with a typical normal distribution varying mainly from -4% to -1% , indicating that S in this deposit was sourced from the mixing of magmatic and stratigraphic sulfurs. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides of the Gaofeng deposit range from 4.2% to 12.1% (an average of 9.7%), mainly vary from 10% to 12% . These values are different from those of sulfate samples in hosting strata. As the sulfur isotope fractionation caused by the thermochemical sulfate reduction is limited, we proposed that the sulfur in the Gaofeng deposit was mainly sourced from the mixing of sulfur from the reduction of seawater sulfate and magmatic sulfur. In addition, Zn/Cd ratios of sphalerites from the Tongkeng-Changpo and Gaofeng deposits are very similar, and they are partially overlapped with those of the Dachang granite and regional strata, indicating that the ore-forming materials for sulfides of the Tongkeng-Changpo and Gaofeng deposits were mainly derived from the Devonian strata and magma of the Dachang granite.

Keywords: Dachang ore field; sulfur isotope; trace elements; sources of the ore-forming materials

收稿日期: 2022-11-13

*通信作者, E-mail: chzhou@cug.edu.cn

锡 (Sn) 作为古老的“五金”之一, 被称为“工业味精”, 是我国重要的战略性矿产资源, 被广泛用于电子、信息、电器、化工、冶金、建材、机械、食品包装、原子能及航天工业等^[1]。锡多金属矿床主要分布在中国、马来西亚、印度尼西亚、巴西、秘鲁、澳大利亚等^[2], 我国广西大厂矿田是世界级锡多金属矿床, 具有巨量的锡多金属矿产资源^[3,4], 有着极大研究价值。

大厂锡多金属矿田位于广西西北部丹池锡多金属成矿带中部 (图1), 是我国重要的锡多金属矿产地, 矿田内包含铜坑-长坡、巴里、龙头山、大福楼、灰乐、亢马多个超大型锡多金属矿床 (图2)^[5]。大厂矿田资源储量巨大, 累计探明Sn、Zn、Pb、Sb、Cu储量分别为150万吨、680万吨、180万吨、140万吨以及40万吨, 伴生有用组分众多, 如W、Mo、Bi、Ag、As以及In等^[6,7]。自矿床被发现以来, 有关大厂锡多金属矿田成矿流体特征、成矿时代和矿床成因等方面已做了大量研究^[8-13], 表明高峰矿床成矿流体温度为360~410 °C, 盐度为3%~6% NaCl_{eqv}, 成矿热液主要为岩

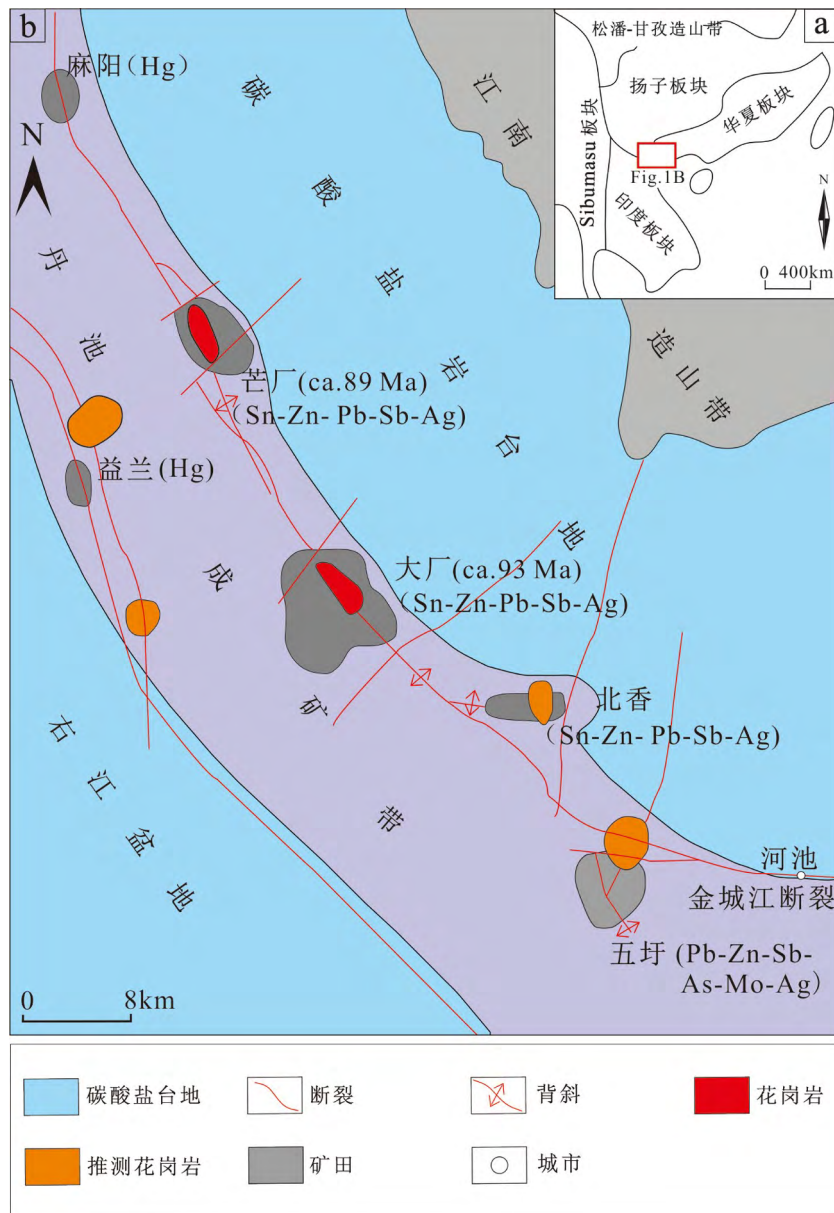


图1 广西大厂矿田区域地质简图 (据文献^[20]修改)

Fig. 1. A geological sketch map of the Dachang orefield in Guangxi, China

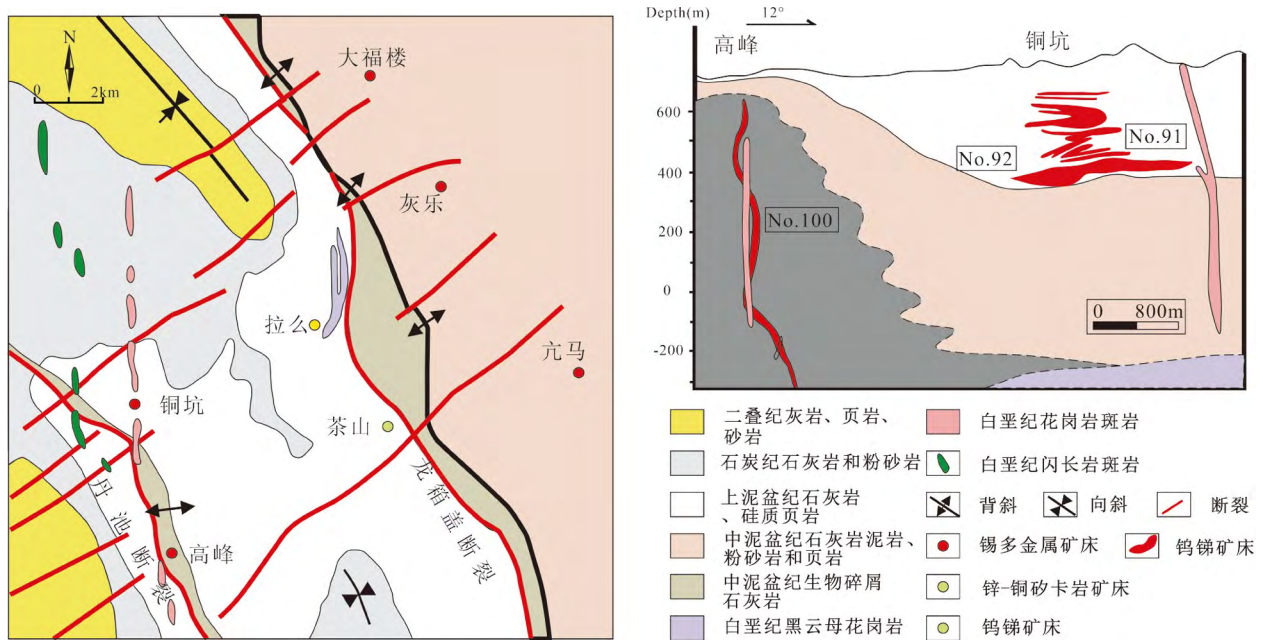


图2 广西大厂矿田地质图及典型矿体剖面图 (据文献[5]修改)

Fig. 2. Geological map of the Dachang orefield and a typical section of orebodies in the Dachang orefield in Guangxi, China

浆热液, 成矿年龄为 (93.5 ± 1.2) Ma, 矿床主要为矽卡岩型矿床; 铜坑-长坡矿床成矿流体温度分为3个阶段, 分别为 $270 \sim 365$ °C、 $210 \sim 240$ °C 和 $140 \sim 190$ °C, 盐度为 $3\% \sim 10\%$ NaCl_{eqv}, 成矿热液主要为地幔流体, 成矿年龄为 (95.8 ± 2.6) Ma, 矿床为喷流沉积型。但在成矿物质来源方面仍存在一些争议, 部分学者认为成矿物质与龙箱盖岩体有关^[8,14,15], 另一些学者则认为成矿物质为岩浆和地层混合来源^[16-19]。

硫化物广泛存在于各种矿床中, 不同来源的硫具有不同的硫同位素组成, 此外, 不同的地质过程会造成不同程度的硫同位素分馏, 因此硫同位素长期以来被用来示踪成矿物质的来源^[21-23]。随着分析技术的飞快发展, 矿物微量元素组成在矿床研究过程中得到了广泛的应用, 比如闪锌矿的微量元素通常被用来揭示元素赋存状态、成矿温度、成矿物质来源和矿床成因等^[20,24-28]。本文以大厂矿田中铜坑-长坡和高峰矿床为研究对象, 通过对S同位素和闪锌矿微量元素进行综合研究, 探讨这两个矿床甚至是大厂矿田的成矿物质来源。

1 区域地质背景

广西大厂锡多金属矿田位于江南造山带西南缘, 右江盆地北东侧, 桂西北丹池成矿带(南丹—河池)中段^[6,10]。区域内构造运动强烈, 主要包括晚古生代的张断凹陷活动, 印支期的挤压构造运动, 燕山期的断裂活动和岩浆侵位^[6,13]。矿田内矿床分布广泛, 主要有铜坑-长坡、巴里、龙头山、大福楼、灰乐、亢马锡多金属矿床, 茶山锑、钨矿床, 拉么锌、铜矿床^[11]。

矿田出露地层主要有泥盆系、石炭系、二叠系。泥盆系地层分布最广, 中泥盆统岩性主要为页岩、泥质灰岩夹泥质岩、粉砂岩, 上泥盆统岩性主要为硅质页岩、灰岩、生物碎屑灰岩和燧石; 下石炭统岩性为砂岩、粉砂岩、泥灰岩和页岩等, 上石炭统岩性主要为灰岩、白云质灰岩; 二叠系地层岩性主要为粉砂岩、砂岩、钙质泥岩、灰岩、白云岩等^[14-16]。矿田内构造发育^[5,14], 其中褶皱构造主要为NW和近NS向, 如大厂背斜、龙箱盖背斜和八面山背斜; 断裂构造主要分为NW向、NE向和近SN向, 其中NW向断裂以大厂断裂和丹池断裂为主, NE向断裂以铜坑断裂和黑水沟断裂为主。

岩浆岩主要分布于矿田的中部及西部(图1)。矿田中部主要为龙箱盖复式岩体,侵位于泥盆系地层,以岩枝、岩脉和岩床的形式产出,地表出露面积较小。该岩体主要为黑云母花岗岩、含斑黑云母花岗岩和似斑状黑云母花岗岩,不同岩性之间界限清晰,不可见明显穿插关系^[11]。西部岩浆岩主要分布在铜坑两侧^[10,14],铜坑东侧主要分布花岗斑岩,深部可见该岩脉切穿矿体和围岩,属于晚期侵位岩脉。铜坑西侧主要分布石英闪长玢岩,与围岩接触界限清晰。

2 矿床地质特征

2.1 铜坑-长坡矿床

铜坑-长坡是大厂矿田中规模最大的锡矿床,位于大厂背斜的东北翼,大厂断裂上盘,龙箱盖深成岩体西南约4 km处^[12]。矿区出露地层主要为泥盆系、石炭系和二叠系,由一套碎屑岩—碳酸盐岩—硅质岩组成^[29]。泥盆系为主要赋矿层位,下、中泥盆统岩性为页岩夹粉砂岩、泥灰岩,局部可见礁灰岩,上泥盆统主要由榴江组和五指山组组成,榴江组主要为黑色硅质岩,五指山组主要为扁豆状灰岩和条带状灰岩、硅质灰岩。矿区内构造发育,主要为NW、SN和EW向3组褶皱和断裂,其中NW向长坡背斜、NW向大厂断裂控制了该矿床的产出与分布^[18]。矿区岩浆岩较少出露,主要为分布在矿区东部的花岗斑岩脉和西部的闪长玢岩中,侵位于泥盆系和石炭系地层。区内矿体主要分为91号、92号、75号、77号和79号等,矿体主要呈层状、脉状、细脉状。91号和92号为区内最大的两个矿体,91号矿体呈厚层状,长约1300 m,向下延伸约250 m,厚约16 m,赋存于五指山组条带状灰岩和硅质岩中。92号矿体也呈厚层状,长约1100 m,向下延伸约700 m,厚约26 m,赋存于榴江组硅质岩中^[30]。矿石矿物为锡石、磁黄铁矿、黄铁矿、脆硫锑铅矿、毒砂和闪锌矿,脉石矿物为石英、方解石、电气石和绢云母等^[10,30]。围岩蚀变主要为硅化、绢云母化和碳酸盐化^[16]。

2.2 高峰矿床

高峰矿床位于大厂矿田西南部。矿区地层主要为中、上泥盆统,中泥盆统马家坳组岩性为主要的赋矿地层,主要岩性为生物礁灰岩、灰岩夹泥灰岩、页岩夹硅质岩。上泥盆统榴江组主要岩性为硅质岩、条带状灰岩、扁豆状灰岩和泥灰岩。上泥盆统同车江组主要岩性为泥灰岩夹钙质页岩和砂岩、泥页岩等^[15,31,32]。区内构造主要由NW向的背斜和NW、NE和SN向断裂组成,其中NW向背斜为大厂背斜,NW向断裂主要为大厂断裂,NS向断裂主要为龙头山断裂,龙头山断裂和大厂断裂控制着矿区内生物礁灰岩和矿体的产出分布^[31]。矿区内出露的岩浆岩主要为花岗斑岩和闪长玢岩,其中花岗斑岩呈南北走向,切穿矿体,接触界限清晰,闪长玢岩出露在矿区西北部^[18]。高峰矿床内矿体为100号矿体,矿体整体呈S状似层状矿体,局部为透镜状,矿体走向近NW向,厚度约5~15 m,赋存于龙头山生物礁灰岩中^[33]。矿石矿物为锡石、闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、脆硫锑铅矿、毒砂、黄铜矿等,脉石矿物主要为石英、方解石、白云石等^[15,34]。围岩蚀变较简单,为大理岩化、硅化、碳酸盐化等^[35]。

3 样品和分析方法

硫化物样品来自大厂矿田的铜坑-长坡矿床及高峰矿床,共包括闪锌矿25件,黄铁矿9件,脆硫锑铅矿3件,砷黄铁矿2件,黄铁矿1件。其中铜坑样品主要采集自91和92号层状、似层状矿体,采样高度为355~455 m,高峰样品主要沿100号矿体采集,标高从-103~-250 m。样品经破碎至40~60目后,去离子水清洗后进行烘干,在双目镜下挑选纯净的目标矿物,后用玛瑙研钵磨至200目。

全部硫化物样品进行了S同位素测试, 其中25件闪锌矿样品进行了主微量元素测试。硫同位素测试在中国科学院地球化学研究所矿床国家重点实验室MAT-253气体质谱实验室进行, 标准样品为IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3。本文报道的硫同位素数据均相对于国际标准样品Vienna Canyon Diablo Troilite, 分析精度在 $\pm 0.1\%$ 。

闪锌矿主微量元素测试、样品的消解和纯化均在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成。称取0.1 g闪锌矿样品放入7 mL特氟龙杯中, 加入3 mL纯HCl后, 放置电热板上110 °C加热24 h。将溶解的样品蒸干后再加入0.1 mL HF, 再放置在电热板上110 °C加热至蒸干。最后加入5 mL浓度为1%的HNO₃, 静置24 h后转移至15 mL聚丙烯离心管。经过离心, 取2 mL上层清液用于主微量测试。样品经稀释至合适元素含量后, 采用ICP-OES测试其主微量元素, 仪器误差小于10%。

4 结果

4.1 硫同位素组成

闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿、脆硫锑铅矿的硫同位素组成结果显示(表1, 图3), 铜坑-长坡矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 总体范围为 -9.2% ~ 0.6% (均值 -3.3%), 变化较大, 总体呈塔式集中

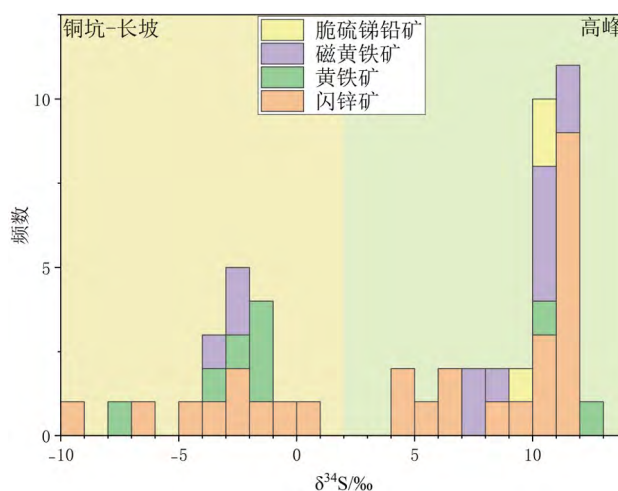


图3 铜坑-长坡和高峰S同位素分布图

Fig. 3. Distribution of S isotopic values of sulfides in the Tongkeng-Changpo and Gaofeng deposits

表1 铜坑-长坡和高峰硫化物硫同位素组成

Table 1. Sulfur isotopic compositions of sulfides in the Tongkeng-Changpo and Gaofeng deposits

矿区	样品编号	采样位置	矿物种类	$\delta^{34}\text{S}/\%$	数据来源
铜坑-长坡	DL-TK-355-2051-3	355中段	闪锌矿	-2.7	本文
	DL-TK-386-205-3	386中段	闪锌矿	-4.5	
	DL-TK-386-2032-10	386中段	闪锌矿	-9.2	
	DL-TK-355-203-1	355中段	闪锌矿	0.6	
	DL-TK-455-19-5	455中段	闪锌矿	-3.5	
	DL-TK-455-19-2	455中段	闪锌矿	-0.3	
	DT8833	405中段	闪锌矿	-6.5	文献[36]
	DT9024-1	405中段	磁黄铁矿	-2.8	
	DT9024-2	405中段	磁黄铁矿	-3.8	
	DT9024-3	405中段	磁黄铁矿	-2.8	
	DC54	505中段	黄铁矿	-2	文献[37]
	DT11	405中段	黄铁矿	-7.3	
	DT19	405中段	闪锌矿	-2.2	
	Dch-30	550中段	黄铁矿	-3.3	
	Dch-44	358中段	黄铁矿	-2	文献[38]
	Dch-45	358中段	闪锌矿	-1.2	文献[39]
	C8843	550中段	黄铁矿	-2.9	
	B82	455中段	黄铁矿	-1.8	

(1)

矿区	样品编号	采样位置	矿物种类	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	数据来源
高峰	DL-GF-200-60-7	200中段	闪锌矿	10.5	本文
	DL-GF-250-50-1	250中段	闪锌矿	10.8	
	DL-GF-700-50-1	700中段	闪锌矿	6.7	
	DL-GF-103-54-1	103中段	闪锌矿	11.3	
	DL-GF-161-56-6	161中段	闪锌矿	9.6	
	DL-GF-105-132-54	105中段	闪锌矿	6.9	
	DL-GF-151-152-2	151中段	闪锌矿	8.4	
	DL-GF-238-50-11	238中段	闪锌矿	11.4	
	DL-GF-137-50-3	137中段	闪锌矿	5.2	
	DL-GF-127-11	127中段	闪锌矿	11.5	
	DL-GF-127-9	127中段	闪锌矿	11.5	
	DL-GF-238-1	238中段	闪锌矿	11.1	
	DL-GF-177-50-2	177中段	闪锌矿	4.7	
	DL-GF-250-52-6	250中段	闪锌矿	11.3	
	DL-GF-54-132-15	54中段	闪锌矿	11.3	
	DL-GF-200-60-8	200中段	闪锌矿	10.5	
	DL-GF-127-8	127中段	闪锌矿	11.4	
	DL-GF-177-52-3	177中段	闪锌矿	4.1	
	DL-GF-238-50-10	238中段	闪锌矿	11.3	
	DL-GF-127-8	127中段	脆硫锑铅矿	10.7	
	DL-GF-151-152-2	151中段	磁黄铁矿	8.6	
	DL-GF-200-60-8	200中段	磁黄铁矿	10.0	
	DL-GF-151-52-1	151中段	磁黄铁矿	7.2	
	DL-GF-132-54-16	132中段	磁黄铁矿	11.2	
	DL-GF-238-1	238中段	磁黄铁矿	10.4	
	DL-GF-103-54-1	103中段	黄铁矿	12.1	
	DL-GF-103-54-2	103中段	脆硫锑铅矿	9.4	
	DL-GF-103-54-2	103中段	黄铁矿	10.5	
	DL-TK-455-19-2	455中段	黄铁矿	0.9	
	DL-GF-250-50-1	250中段	磁黄铁矿	10.9	
	DL-GF-156-52-54-1	156中段	磁黄铁矿	11.0	
	DL-GF-161-52-54-2	161中段	脆硫锑铅矿	10.4	
DL-GF-105-132-54	105中段	磁黄铁矿	7.4		
DL-GF-200-60-7	200中段	磁黄铁矿	10.2		

注：本采样命名规则为矿床-标高-勘探线-样品号，如GF-200-60-7代表高峰矿床，采样高度为海拔-200 m，60号勘探线附近的7号样品；而高峰矿体的海拔为正值。

分布于-4‰~-1‰。其中闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为-9.2‰~0.6‰，均值为-3.3‰；黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为-7.3‰~-1.8‰，均值为-3.2‰；磁黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为-3.8‰~-2.8‰，均值为-3.1‰。总体上呈 $\delta^{34}\text{S}_{\text{磁黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}}$ 。

高峰矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 总体范围为4.1‰~12.1‰（均值9.7‰），变化范围较大，集中分布于10‰~12‰，铜坑-长坡矿床的S同位素组成相对富集重硫。其中闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为4.2‰~11.6‰，均值

为9.5‰; 黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为0.9‰~12.1‰, 均值为7.9‰; 磁黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为7.2‰~11.2‰, 均值为9.7‰; 脆硫锑铅矿 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为9.4‰~10.7‰, 均值为10.2‰。总体上呈 $\delta^{34}\text{S}_{\text{脆硫锑铅矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{磁黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}}$ 。

4.2 微量元素组成特征

铜坑-长坡矿床与高峰矿床的微量元素结果显示(表2), 闪锌矿中Zn含量为 $480111 \times 10^{-6} \sim 570668 \times 10^{-6}$, 均值为 543103×10^{-6} ; 明显高于检测限的微量元素主要包括Ag、As、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb以及Sb, 其中Fe含量最高($89394 \times 10^{-6} \sim 141536 \times 10^{-6}$, 均值为 114629×10^{-6}); Cd含量为 $3764 \times 10^{-6} \sim 4923 \times 10^{-6}$, 平均值为 4363×10^{-6} ; Cu含量为 $660 \times 10^{-6} \sim 9173 \times 10^{-6}$, 均值为 3469×10^{-6} ; Mn含量为 $2126 \times 10^{-6} \sim 5207 \times 10^{-6}$, 均值为 3436×10^{-6} ; As含量为 $29 \times 10^{-6} \sim 11628 \times 10^{-6}$, 均值为 3185×10^{-6} ; Pb含量为 $260 \times 10^{-6} \sim 2971 \times 10^{-6}$, 均值为 1388×10^{-6} ; Sb含量为 $115 \times 10^{-6} \sim 1877 \times 10^{-6}$, 均值为 805×10^{-6} ; Ag含量较低, 为 $5.5 \times 10^{-6} \sim 81.3 \times 10^{-6}$, 均值为 26.4×10^{-6} 。

表2 铜坑-长坡和高峰矿床闪锌矿主微量元素分析结果 ($w_B/\times 10^{-6}$)

Table 2. Analytical results of major and trace elements of sphalerites in the Tongkeng-Changpo and Gaofeng deposits

矿床	样品编号	采样位置	Ag	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Sb	Zn
铜坑-长坡	DL-TK-355-2051-3	355中段	5.51	523	4270	2645	89394	2534	565	358	570248
	DL-TK-386-205-3	386中段	13.2	29.3	4619	660	114956	2126	2185	1877	564516
	DL-TK-386-2032-10	386中段	81.3	—	4923	1365	116312	2875	1989	1278	570668
	DL-TK-355-203-1	355中段	11.5	—	4789	894	104567	3534	260	115	556731
	DL-TK-455-19-5	455中段	20.2	563	3764	9173	121010	5207	2971	995	516346
	DL-TK-455-19-2	455中段	26.4	11628	3816	6078	141536	4343	361	208	480111
高峰	DL-GF-200-60-7	200中段	—	98.3	4115	2135	136657	2233	1348	1756	485955
	DL-GF-250-50-1	250中段	24.7	—	4004	1465	114603	3134	1581	1277	487427
	DL-GF-700-50-1	700中段	—	1435	4140	3119	131785	2788	110	96.6	473321
	DL-GF-103-54-1	103中段	22.4	3740	3950	1022	109104	5658	1135	1289	532213
	DL-GF-161-56-6	161中段	5.21	—	4401	781	124479	3646	260	208	542969
	DL-GF-105-132-54	105中段	—	2330	4413	1398	118981	3218	1340	1354	506796
	DL-GF-151-152-2	151中段	53.2	154	4972	4076	132213	3333	658	574	565826
	DL-GF-238-50-11	238中段	7.13	1198	4549	1497	133032	3351	257	214	524715
	DL-GF-137-50-3	137中段	—	—	4412	1206	127059	3191	176	—	530882
	DL-GF-127-11	127中段	18.8	289	4180	1606	107329	4166	1186	1013	571360
	DL-GF-127-9	127中段	31.4	—	4313	601	120655	3303	2020	1460	521383
	DL-GF-238-1	238中段	17.9	413	1722	1749	69559	1061	372	262	211433
	DL-GF-177-50-2	177中段	39.3	42.1	4532	828	122217	2947	—	—	526193
	DL-GF-250-52-6	250中段	13.4	—	4662	2124	137578	3967	80.1	—	560997
	DL-GF-54-132-15	54中段	37.6	3468	4332	682	119499	3816	5070	4248	534819
	DL-GF-200-60-8	200中段	19.2	41.1	4411	2027	128219	2986	4014	3356	521918
DL-GF-127-8	127中段	33.4	133	4244	721	121842	3683	5071	4297	525801	
DL-GF-177-52-3	177中段	17.4	636	4151	665	113115	2879	57.9	72.3	472999	
DL-GF-238-50-10	238中段	15.3	447	4074	1772	122233	2819	349	237.2	509302	

注: “—”表示低于检测限。

高峰矿床闪锌矿中Zn含量为 $211433 \times 10^{-6} \sim 571360 \times 10^{-6}$ ，均值为 505595×10^{-6} ，微量元素总体含量比铜坑-长坡矿床的低，仅Pb和Sb略高于铜坑-长坡矿床。微量元素中Fe含量最高（ $69559 \times 10^{-6} \sim 137578 \times 10^{-6}$ ，均值为 120534×10^{-6} ）；Cd含量为 $1722 \times 10^{-6} \sim 4972 \times 10^{-6}$ ，均值为 4188×10^{-6} ；Cu含量为 $601 \times 10^{-6} \sim 4076 \times 10^{-6}$ ，均值为 1551×10^{-6} ；Mn含量为 $1061 \times 10^{-6} \sim 5658 \times 10^{-6}$ ，均值为 3272×10^{-6} ；As含量为 $41.1 \times 10^{-6} \sim 3740 \times 10^{-6}$ ，均值为 1030×10^{-6} ；Pb含量为 $57.9 \times 10^{-6} \sim 5071 \times 10^{-6}$ ，均值为 1393×10^{-6} ；Sb含量为 $72.3 \times 10^{-6} \sim 4297 \times 10^{-6}$ ，均值为 1357×10^{-6} ；Ag含量较低，为 $5.21 \times 10^{-6} \sim 53.2 \times 10^{-6}$ ，均值为 23.7×10^{-6} 。

5 讨论

5.1 硫的来源

硫化物广泛存于各类矿床中，尤其是与硫化物相关的矿床，并且在不同类型矿床中硫化物的S同位素的组成存在较大差异，因此S同位素被广泛用来反映成矿物质来源、成矿流体的迁移以及成矿物质的沉淀机制等^[22,23]。前人对S同位素的研究表明，热液矿床中S主要有3种不同来源：1) 岩浆硫，基性岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $0\% \pm 3\%$ ，具有明显的塔式分布特征，而酸性岩浆作用期后热液的 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $-3\% \sim 7\%$ ；2) 海水硫酸盐还原硫， $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $10\% \sim 30\%$ ，主要为各个时期海水硫酸盐的热力学还原产物；3) 细菌还原硫， $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较大，通常为较大负值，与生物作用关系密切^[22,23,40,41]。铜坑-长坡硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $-9.2\% \sim 0.6\%$ （均值为 -3.3% ），尽管变化范围较大，但总体呈塔式集中分布于 $-4\% \sim -1\%$ （图3），该 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于龙箱盖岩体（ $-1.3\% \sim -0.1\%$ ）和地层沉积黄铁矿（ $-37.4\% \sim -4.0\%$ ）之间^[3,21,42,43]，表明铜坑-长坡的S主要为岩浆和地层混合来源，与前人研究一致^[17,19]。

高峰矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 范围为 $4.2\% \sim 12.1\%$ （均值为 9.7% ），变化范围较大，集中分布于 $10\% \sim 12\%$ ，与铜坑-长坡矿床的S同位素组成明显不同（图3），说明两个矿床的硫源可能存在较大的差异。高峰和铜坑-长坡矿床矿石矿物主要为硫化物，矿区内基本没有硫酸盐类矿物，硫主要以硫化物形式出现，因此，可以将高峰和铜坑-长坡矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值近似看作成矿流体中的总硫同位素值^[19,44]。目前，硫酸盐热力学还原过程导致的S同位素分馏大小和机制有着大量研究，实验证明，硫源有限的情况下，硫酸钙和硫酸钠的热还原表明，硫同位素在该过程的 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{硫酸盐-还原硫}}$ 值分别为 7.1% （ CaSO_4 ）以及 12.4% （ Na_2SO_4 ）^[45,46]；而在硫源足量的情况下，还原硫和硫酸盐之间没有明显的硫同位素分馏。可见，即使在硫源有限的情况下，泥盆系海水硫酸盐热还原的还原硫同位素组成最低可至 13% ，明显高于多数高峰矿床硫化物的硫同位素组成。可见，高峰矿床的硫源不能简单解释为海水硫酸盐的还原，可能有额外岩浆硫的加入，最终形成所见的高峰矿床的硫同位素组成，与前人研究所得的单一海水硫酸盐来源有所差异^[17,19]。

5.2 闪锌矿元素组成特征

闪锌矿中包含多种元素，其中不同元素以不同的形式赋存于闪锌矿中。根据前人的研究，闪锌矿中Mn、Fe、Cd、Ga、Ge、Sb、Ag和As等主要以简单或耦合的形式进入闪锌矿晶格，而部分Pb等主要以矿物包裹体的形式进入闪锌矿中^[47-51]。Mn和Fe是闪锌矿中广泛存在的2种元素，且性质与Zn相似，主要以简单或耦合的形式进入闪锌矿替换晶格中的 Zn^{2+} ^[52-55]。在铜坑-长坡矿区，Fe和Mn呈正相关（图4a），表明在该矿区Fe和Mn主要以 $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 的耦合形式替代闪锌矿中的 Zn^{2+} ；而在高峰矿区，Fe和Mn呈明显的负相关（图4a），表明在高峰矿区Fe和Mn主要以 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$

和 $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 的形式直接与闪锌矿中 Zn^{2+} 进行替换。闪锌矿是Cd的重要赋存矿物, 不同类型矿床中Cd的含量差异较大^[56], Cd的性质与Zn相似, Cd^{2+} 可与 Zn^{2+} 直接替换或耦合替换^[57-59]。在铜坑-长坡矿区, Cd和Fe呈负相关关系(图4b), 表明Cd和Fe是以 $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 的形式单独与Zn替换的; 而在高峰矿区, Cd和Fe呈明显的正相关关系(图4b), 表明在高峰矿区, 闪锌矿中Fe和Cd主要以 $\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ 的耦合形式替换 Zn^{2+} 。结构与 Zn^{2+} 结构相差较大的一些1价或3价离子(如Sb、Ag、As、Cu)无法通过直接替换的形式进入闪锌矿中, 通常以耦合的机制进入闪锌矿^[60,61]。在铜坑-长坡和高峰矿区, Ag和Sb有较好的相关性(图4c), 表明可能存在 $\text{Ag}^+ + \text{Sb}^{3+} \leftrightarrow 2\text{Zn}^{2+}$ 的替换机制。

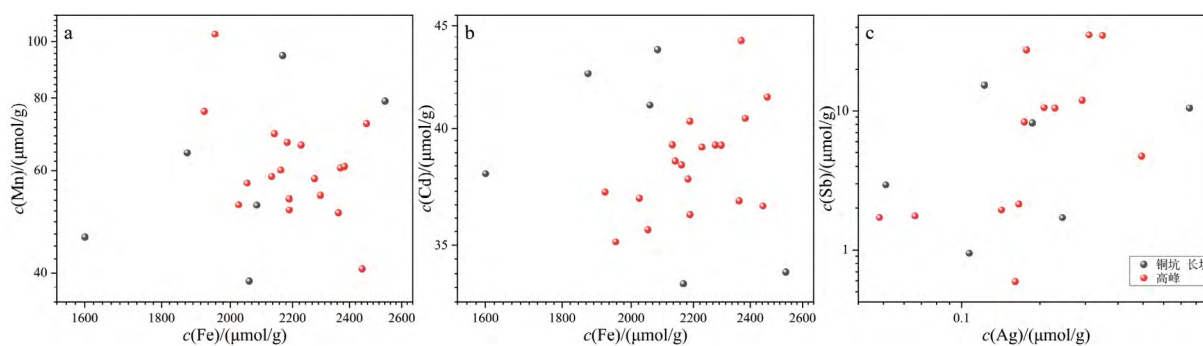


图4 闪锌矿中微量元素相关图

Fig. 4. Correlation diagrams of trace elements in sphalerites

5.3 闪锌矿的Zn/Cd值

Zn和Cd具有相似的结构及化学性质, 铅锌矿床中闪锌矿是Cd最重要的载体, Cd主要以类质同相的形式替换闪锌矿中的Zn, 并且在氧化、矿物运移和沉淀等过程中二者不易发生分离^[62-65]。因此, 闪锌矿中Zn/Cd值与矿源层中的Zn/Cd值相似, Zn/Cd常被用来示踪成矿物质来源^[66]。王光辉等^[66]通过对内蒙古白音诺尔铅锌矿床的综合研究发现, 闪锌矿($\text{Zn}/\text{Cd}_{\text{avg}}=226$)和花岗岩($\text{Zn}/\text{Cd}_{\text{avg}}=200$)的Zn/Cd值极为相似, 表明闪锌矿成矿物质主要来源于花岗岩。叶会寿^[67]对沙沟铅锌矿床的研究得出闪锌矿的Zn/Cd值(154~191)略高于嵩坪沟花岗斑岩体($\text{Zn}/\text{Cd}_{\text{avg}}=116$), 表明沙沟铅锌矿的成矿物质可能来源于花岗斑岩。Wen等^[56]通过对9个温度来自低温、高温和喷流沉积铅锌矿床闪锌矿的Zn、Cd元素含量的研究表明, 与岩浆相关的高温矿床闪锌矿Zn/Cd值为155~223, 均值为195; 与岩浆无关的低温铅锌矿床闪锌矿的Zn/Cd值为17~201, 均值为101; 喷流沉积铅锌矿床闪锌矿Zn/Cd值为211~510, 均值366。黄智龙等^[68]对会泽铅锌矿床闪锌矿的Zn、Cd元素含量的研究表明, 会泽的成矿物质并非主要来源于盆地卤水, 而是主要来源于地层和峨眉山玄武岩。通过前人大量研究表明闪锌矿Zn/Cd值可以用来判定成矿物质来源(图5), 与岩浆有关成矿物质的Zn/Cd值约为200, 典型MVT矿床的Zn/Cd值一般低于100, 而成矿物质为多来源的Zn/Cd值有着较大的变化范围^[66,68]。铜坑-长坡(116~137, 均值为125)和高峰(113~136, 均值为120)闪锌矿的Zn/Cd值极为相似, 且变化范围很小, 暗示铜坑-长坡和高峰闪锌矿成矿物质可能为同一来源。通过与典型岩浆相关矿床和MVT矿床Zn/Cd值的对比研究, 表明铜坑-长坡和高峰闪锌矿Zn/Cd值明显区别于与岩浆相关的矿床, 而与低温MVT矿床的Zn/Cd值存在一定相似性。经过对大厂矿田不同地层和花岗岩微量元素的研究, 表明铜坑-长坡和高峰闪锌矿Zn/Cd值与泥盆统地层和大厂花岗岩的Zn/Cd值存在一定相似性。并且根据矿物组合(锡石-磁黄铁矿-脆硫锑铅矿-闪锌矿-毒砂等)表明多种矿物是在高温条件下形成的, 而地层无法提供这些矿物形成需要的温度条件, 表明部分矿物成矿物质来源于

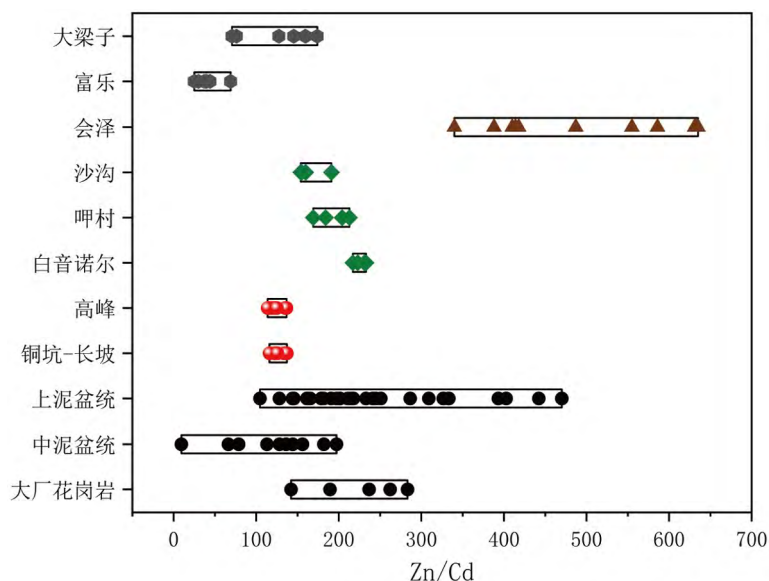


图5 不同类型矿床闪锌矿、地层以及花岗岩的Zn/Cd对比图（部分数据来源于文献[66,68-70]）

Fig. 5. Comparison of Zn/Cd ratios of sphalerite, strata and granite samples of different types of deposits

岩浆。同时，流体包裹体研究结果显示^[31]，高峰矿体石英和锡石中存在大量富二氧化碳和甲烷包裹体，且为高温特征（360~410 °C），认为该矿床为矽卡岩型。可见，高峰和铜坑矿体尽管产出距离近且赋矿地层相似，但其成因仍有明显的差异。

6 结论

1) S同位素的研究表明铜坑-长坡矿床的S源与笼箱盖岩体相关，并且有少量地层S的加入，闪锌矿Zn/Cd值的研究表明铜坑-长坡矿床成矿物质主要来源于地层和岩浆岩。

2) 高峰矿床具有富集重硫特征，S的主要来源为海水硫酸盐的还原和岩浆来源的混合，Zn/Cd值的研究表明高峰矿床的成矿物质主要来源于地层和岩浆岩。

3) 闪锌矿微量元素的研究表明在铜坑-长坡矿区Fe和Mn主要以 $Fe^{2+} + Mn^{2+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ 的耦合形式替代闪锌矿中的 Zn^{2+} ，Cd和Fe是以 $Fe^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ 和 $Cd^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ 的形式单独与Zn替换的；而在高峰矿区，Fe和Mn主要以 $Fe^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ 和 $Mn^{2+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ 的形式直接与闪锌矿中 Zn^{2+} 进行替换，Fe和Cd主要以 $Cd^{2+} + Fe^{2+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$ 的耦合形式替换 Zn^{2+} 。

致谢：感谢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朱传威老师提供的数据和对文章的指导意见，感谢东华理工大学徐林和周正兵老师提供的样品；感谢审稿人对本文给予的宝贵意见和建议。

参考文献：

- [1] 毛景文, 杨宗喜, 谢桂青, 等. 关键矿产——国际动向与思考[J]. 矿床地质, 2019, 38(04): 689–698.
- [2] Jingwen M, Yanbo C, Maohong C, et al. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings[J]. Mineralium Deposita, 2013, 48(3): 267–294.
- [3] 叶绪孙, 严云秀, 何海洲. 广西大厂超大型锡矿成矿条件与历史演化[J]. 地球化学, 1999, (03): 213–221.
- [4] 叶绪孙, 潘其云. 广西南丹大厂锡多金属矿田发现史[J]. 广西地质, 1994, (01): 85–94.
- [5] 范森葵, 成永生, 蔡明海, 等. 广西大厂长坡锡多金属矿地质特征及矿化富集规律[J]. 地质找矿论丛. 2011, 26(03): 266–271.
- [6] 蔡明海, 梁婷, 吴德成. 广西大厂锡多金属矿田穴马矿床地质特征及成矿时代[J]. 地质学报, 2005, (02): 262–268.
- [7] 耿文辉, 贾国相, 蔡宏渊. 对广西丹池锡多金属找矿评价[J]. 中国矿业, 2004, 13(2): 4.
- [8] 皮桥辉, 胡瑞忠, 王登红, 等. 广西大厂锡多金属矿田西矿带稀散元素铟的富集规律研究——来自矿石结构和闪锌矿地球化学的证据[J]. 矿床地质, 2015, 34(02): 379–396.

- [9] 秦燕, 王登红, 梁婷, 等. 广西大厂锡多金属矿田深部碳酸盐岩的碳、氧同位素特征及其对于深部找矿的意义[J]. 大地构造与成矿学, 2014, 38(02): 359–365.
- [10] 范森葵. 广西大厂锡多金属矿田地质特征、矿床模式与成矿预测[D]. 中南大学, 2011.
- [11] 蔡明海, 何龙清, 刘国庆, 等. 广西大厂锡矿田侵入岩SHRIMP锆石U-Pb年龄及其意义[J]. 地质论评, 2006, (03): 409–414.
- [12] 蔡明海, 毛景文, 梁婷, 等. 大厂锡多金属矿田铜坑-长坡矿床流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 2005, (03): 228–241.
- [13] 叶绪孙. 大厂锡多金属矿田成矿规律与成矿预测[J]. 地质与勘探, 1983, (05): 2–8.
- [14] 郑浩. 广西大厂锡多金属矿田岩浆岩地球化学特征和岩石成因分析[D]. 广西大学, 2018.
- [15] 唐源壑. 大厂锡多金属矿集区成矿机制探讨[D]. 中国地质大学(北京), 2017.
- [16] 周勋. 广西大厂91、92号锡多金属矿体的地质特征与成因类型[D]. 桂林理工大学, 2019.
- [17] 邵主助, 彭振安, 蔡明海, 等. 广西大厂锡矿成因研究进展[J]. 矿产勘查, 2018, 9(06): 1172–1178.
- [18] 徐明, 蔡明海, 春乃芽, 等. 大厂矿田铜坑-长坡锡石硫化物矿床铅同位素特征及其地质意义[J]. 地质与勘探, 2012, 48(02): 352–358.
- [19] 梁婷, 王登红, 蔡明海, 等. 广西大厂锡多金属矿床S、Pb同位素组成对成矿物质来源的示踪[J]. 地质学报, 2008, (07): 967–977.
- [20] 刘涛涛, 朱传威, 王大鹏, 等. 广西五圩矿田箭猪坡Pb-Zn-Sb多金属矿床成因研究: 来自硫同位素和闪锌矿微量元素的制约[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(03): 646–662.
- [21] Cheng Y. Geology and sulfur isotope geochemistry of Dafulou tin-polymetallic deposit in Dachang orefield, Guangxi, China[J]. Journal of Central South University, 2013, 20(10): 2811–2818.
- [22] Ohmoto H. Isotopes of sulfur and carbon[J]. Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 1979, 509–567.
- [23] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Economic Geology, 1972, 67(5): 551–578.
- [24] 李云刚, 朱传威. 会泽铅锌矿床环带状闪锌矿中主微量元素分布特征及其意义[J]. 矿物学报, 2020, 40(06): 765–771.
- [25] Wei C, Ye L, Hu Y, et al. LA-ICP-MS analyses of trace elements in base metal sulfides from carbonate-hosted Zn-Pb deposits, South China: A case study of the Maoping deposit[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 130: 103945.
- [26] 吴越, 孔志岗, 陈懋弘, 等. 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[J]. 岩石学报, 2019, 11(35): 3443–3460.
- [27] Frenzel M, Hirsch T, Gutzmer J. Gallium, germanium, indium, and other trace and minor elements in sphalerite as a function of deposit type — A meta-analysis[J]. Ore Geology Reviews, 2016, 76: 52–78.
- [28] Cook N J. Mineralogy of the sulphide deposits at Sulitjelma, Northern Norway[J]. Ore geology reviews, 1996, 11(5): 303–338.
- [29] 林丽, 庞艳春, 马叶情, 等. 广西大厂长坡-铜坑锡多金属矿床中两种黄铁矿的元素地球化学特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 2010, 37(04): 412–418.
- [30] 王新宇, 黄宏伟, 陈能松, 等. 广西大厂矿田长坡——铜坑锡多金属矿床锡石LA-MC-ICP-MSU-Pb年龄及其地质意义[J]. 地质论评, 2015, 61(04): 892–900.
- [31] 赵海, 苏文超, 沈能平, 等. 广西大厂矿田高峰锡多金属矿床流体包裹体研究[J]. 岩石学报, 2018, 34(12): 3553–3566.
- [32] 张起钻. 广西大厂锡多金属矿田100号矿体地质特征及成矿机理探讨[J]. 矿产与地质, 1999, (06): 324–329.
- [33] 王葆华, 胡荣国, 司建涛, 等. 广西大厂矿田高峰锡多金属矿床花岗斑岩白云母化学特征及其地质意义[J]. 桂林理工大学学报, 2021, 41(03): 471–483.
- [34] 黄艳丽. 广西大厂高峰锡矿三维数字化矿山信息系统的建立及应用研究[D]. 昆明理工大学, 2008.
- [35] 杨晓坤. 广西南丹大厂锡矿长坡—高峰矿床(山)数字化与综合信息成矿预测[D]. 昆明理工大学, 2010.
- [36] 韩发, 赵汝松, 沈建忠. 大厂锡多金属矿床地质及成因[M]. 北京: 地质出版社, 1997.
- [37] 丁梯平. 中国某些特大型矿床的同位素地球化学研究[J]. 地球学报: 中国地质科学院院报, 1997, 18(4): 9.
- [38] 陈毓川. 大厂锡矿地质[M]. 大厂锡矿地质, 1993.
- [39] 秦德先, 洪托. 广西大厂锡矿92号矿体矿床地质与技术经济[M]. 地质出版社, 2002.
- [40] Seal R R I. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2006, 61(1): 633–677.
- [41] Rollinson H. Using geochemical data[M]. Cambridge University Press, 1993.
- [42] 何海洲, 叶绪孙. 广西大厂矿田矿质来源研究[J]. 广西地质, 1996, (04): 35–43.
- [43] Cheng Y. Geological features and S isotope composition of tin deposit in Dachang ore district in Guangxi[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2938–2945.
- [44] 唐聪. 广西平乐重晶石矿床成因研究[D]. 东华理工大学, 2021.
- [45] Meshoulam A, Ellis G S, Said Ahmad W, et al. Study of thermochemical sulfate reduction mechanism using compound specific sulfur isotope analysis[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 188: 73–92.
- [46] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation[J]. Chemical Geology, 1980, 28: 199–260.
- [47] Zhou C, Yang Z, Sun H, et al. LA-ICP-MS trace element analysis of sphalerite and pyrite from the Beishan Pb-Zn ore district, south China: Implications for ore genesis[J]. Ore Geology Reviews, 2022, 150: 105128.
- [48] Hu Y, Wei C, Ye L, et al. LA-ICP-MS sphalerite and galena trace element chemistry and mineralization-style fingerprinting for carbonate-hosted Pb-Zn deposits: Perspective from early Devonian Huodehong deposit in Yunnan, South China[J]. Ore Geology Reviews, 2021, 136: 104253.
- [49] Torro L, Benites D, Vallance J, et al. Trace element geochemistry of sphalerite and chalcopyrite in arc-hosted VMS deposits[J]. Journal of

- geochemical exploration, 2022, 232: 106882.
- [50] Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, et al. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73 (16): 4761–4791.
- [51] Johan Z. Indium and germanium in the structure of sphalerite; an example of coupled substitution with copper[J]. *Mineralogy and petrology*, 1988, 39 (3–4): 211–229.
- [52] Yang Q, Zhang X, Ulrich T, et al. Trace element compositions of sulfides from Pb-Zn deposits in the Northeast Yunnan and northwest Guizhou Provinces, SW China: Insights from LA-ICP-MS analyses of sphalerite and pyrite[J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 141: 104639.
- [53] Yuan B, Zhang C, Yu H, et al. Element enrichment characteristics: Insights from element geochemistry of sphalerite in Daliangzi Pb-Zn deposit, Sichuan, Southwest China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 186: 187–201.
- [54] Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, et al. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study[J]. *Ore Geology Reviews*, 2011, 39(4): 188–217.
- [55] Pfaff K, Koenig A, Wenzel T, et al. Trace and minor element variations and sulfur isotopes in crystalline and colloform ZnS: Incorporation mechanisms and implications for their genesis[J]. *Chemical Geology*. 2011, 286(3–4): 118–134.
- [56] Wen H, Zhu C, Zhang Y, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits[J]. *Scientific Reports*. 2016, 6 (1): 25273.
- [57] Liu S, Zhang Y, Ai G, et al. LA-ICP-MS trace element geochemistry of sphalerite: Metallogenic constraints on the Qingshuitang Pb-Zn deposit in the Qinhang Ore Belt, South China[J]. *Ore Geology Reviews*. 2022, 141: 104659.
- [58] Li Z, Ye L, Hu Y, et al. Trace elements in sulfides from the Maozu Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for trace-element incorporation mechanisms and ore genesis[J]. *American Mineralogist*. 2020, 105(11): 1734–1751.
- [59] 叶霖, 高伟, 杨玉龙, 等. 云南澜沧老厂铅锌多金属矿床闪锌矿微量元素组成[J]. *岩石学报*, 2012, 28(05): 1362–1372.
- [60] Bauer M E, Burisch M, Ostendorf J, et al. Trace element geochemistry of sphalerite in contrasting hydrothermal fluid systems of the Freiberg district, Germany: insights from LA-ICP-MS analysis, near-infrared light microthermometry of sphalerite-hosted fluid inclusions, and sulfur isotope geochemistry[J]. *Mineralium Deposita*. 2019, 54(2): 237–262.
- [61] Belissant R, Muñoz M, Boiron M, et al. Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ -XRF and K-edge μ -XANES: insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016, 177: 298–314.
- [62] Metz S, Trefry J H. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids[J]. *Geochimica et cosmochimica acta*. 2000, 64(13): 2267–2279.
- [63] Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Cadmium isotopic constraints on metal sources in the Huize Zn-Pb deposit, SW China[J]. *Geoscience Frontiers*. 2021, 12(6): 101241.
- [64] Xu C, Zhong H, Hu R, et al. Sources and ore-forming fluid pathways of carbonate-hosted Pb-Zn deposits in Southwest China: implications of Pb-Zn-S-Cd isotopic compositions[J]. *Mineralium Deposita*. 2020, 55(3): 491–513.
- [65] Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China[J]. *Science China Earth Sciences*. 2013, 56(12): 2056–2065.
- [66] 王光辉, 刘兵, 匡爱兵. 铅锌矿床中闪锌矿Cd含量及Zn/Cd值的地质意义[J]. *西北地质*, 2016, 49(03): 132–140.
- [67] 叶会寿. 华北陆块南缘中生代构造演化与铅锌银成矿作用[D]. 中国地质科学院, 2006.
- [68] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因-兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2004: 1–145.
- [69] 王廷祯. 广西大厂—昆仑关成矿带晚白垩世花岗岩成因及其成矿意义[D]. 中国地质大学(北京), 2018.
- [70] 戴塔根, 杜高峰, 张德贤, 等. 广西大厂锡多金属矿床中铜的富集规律[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(03): 703–714.