

湘南铜山岭铜铅锌矿床闪锌矿矿物化学特征 及其成矿指示意义

黄旭栋¹, 陆建军², 高剑峰³, 章荣清², SIZARET Stanislas⁴, 马东升², 王汝成²

1. 南京师范大学海洋科学与工程学院, 南京 210023; 2. 南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023; 3. 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; 4. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327-CNRS/Université d'Orléans/BRGM, Orléans 45071, France

摘要: 为探讨湘南铜山岭铜铅锌矿床的形成过程, 本文对不同类矿石中的闪锌矿开展了电子探针成分分析。结果表明, Fe主要通过直接置换Zn的方式进入闪锌矿, Cd可能通过与Fe耦合置换Zn的方式($Cd^{2+}+Fe^{2+}\leftrightarrow 2Zn^{2+}$)进入闪锌矿, 含铜矿石的闪锌矿中可能含有亚显微级黄铜矿包裹体。闪锌矿的Fe、Cd含量和Fe/Zn、Zn/Cd值的变化指示近端内砂卡岩、近端外砂卡岩和远端砂卡岩矿体依次形成, 铜硫化物-石英脉、铜铅锌硫化物-石英脉和铅锌硫化物-石英脉矿体依次形成, 碳酸盐交代型矿体形成较晚。结合矿床地质和闪锌矿矿物学特征, 本文认为铜山岭铜铅锌矿床可能存在两期流体出溶, 早期出溶温度较高的含Cu、Pb、Zn流体, 引起近端内砂卡岩、近端外砂卡岩、远端砂卡岩、铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿化; 晚期出溶温度较低的含Pb、Zn流体, 导致铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿化。

关键词: 闪锌矿; 电子探针; 矿物化学; 砂卡岩铜铅锌矿床; 成矿过程; 铜山岭

中图分类号: P574.2; P575.1 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.088

Mineral chemical characteristics of sphalerites from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit in southern Hunan and their metallogenic implications

HUANG Xu-dong¹, LU Jian-jun², GAO Jian-feng³, ZHANG Rong-qing², SIZARET Stanislas⁴,
MA Dong-sheng², WANG Ru-cheng²

1. School of Marine Science and Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China;

2. State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China;

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

4. Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, UMR 7327-CNRS/Université d'Orléans/BRGM, Orléans 45071, France

Abstract: Electron microprobe analyses have been conducted on sphalerites in different types of ores to constrain the ore-forming process of the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit in southern Hunan. The results suggest that Fe occurs mainly in form of direct substitution for Zn and Cd occurs probably in form of coupled substitution with Fe for Zn ($Cd^{2+}+Fe^{2+}\leftrightarrow 2Zn^{2+}$) in sphalerite lattice, and submicroscopic chalcopyrite inclusions likely exist in the sphalerites of Cu-bearing ores. The variations of Fe, Cd contents and Fe/Zn, Zn/Cd ratios of sphalerites indicate that the proximal endo skarn, proximal exoskarn, and distal skarn orebodies were

收稿编号: 2023-141, 2023-6-25 收到, 2023-7-6 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41903039, 42025301); 中国博士后科学基金资助项目(2019M661792); 中国地质调查局地质调查项目(12120113067300); 国家留学基金中法蔡元培交流合作项目

第一作者简介: 黄旭栋(1991—), 男, 博士, 研究方向: 花岗岩成岩成矿作用。E-mail: xduang@njnu.edu.cn

引用此文:

黄旭栋, 陆建军, 高剑峰, 章荣清, SIZARET Stanislas, 马东升, 王汝成. 2024. 湘南铜山岭铜铅锌矿床闪锌矿矿物化学特征及其成矿指示意义. 矿物岩石地球化学通报, doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.088

Huang X D, Lu J J, Gao J F, Zhang R Q, SIZARET Stanislas, Ma D S, Wang R C. 2024. Mineral chemical characteristics of sphalerites from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit in southern Hunan and their metallogenic implications. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.088

sequentially formed, the Cu sulfide-quartz vein, Cu-Pb-Zn sulfide-quartz vein, and Pb-Zn sulfide-quartz vein orebodies were sequentially formed, and the carbonate replacement orebodies were formed in the late stage. Based on characteristics of deposit geology and sphalerite mineralogy, it is believed that there could be two episodes of fluids exsolved from granodioritic magma in the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit. The earlier exsolved fluid was a kind of relatively high-temperature Cu-Pb-Zn-bearing one which resulted in the proximal endoskarn, proximal exoskarn, distal skarn, Cu sulfide-quartz vein, and Cu-Pb-Zn sulfide-quartz vein mineralization; while the later exsolved fluid was a kind of relatively low-temperature Pb-Zn-bearing one which resulted in the Pb-Zn sulfide-quartz vein and carbonate replacement mineralization.

Key words: sphalerite; electron microprobe; mineral chemistry; skarn Cu-Pb-Zn deposit; ore-forming process; Tongshanling

0 引言

闪锌矿在自然界各类热液矿床中广泛出现,是铅(铜)矿床的主要矿石矿物之一(Leach et al., 2005; Franklin et al., 2005; Meinert et al., 2005)。它不仅是Zn最主要的来源,同时也是Ga、Ge、In、Cd等的重要来源(Alfantazi and Moskalyk, 2003; Moskalyk, 2003; Höll et al., 2007; Ye et al., 2012)。闪锌矿具有简单的晶体化学式(ZnS),可以容纳许多次量和微量元素,除Ga、Ge、In和Cd外,还有Mn、Fe、Co、Cu、As、Se、Ag、Sn、Tl等(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Lockington et al., 2014)。其中,Fe在闪锌矿中普遍出现,可以大量置换Zn,已报道的闪锌矿Fe摩尔百分含量最高可达58%(Balabin and Urusov, 1995)。Kullerud(1953)通过FeS-ZnS体系相平衡研究发现,闪锌矿的Fe含量与形成温度之间存在明显正相关性,据此提出闪锌矿Fe含量可作为地质温度计估算成矿温度。Barton和Toulmin(1966)的Fe-Zn-S体系相平衡实验表明,S逸度对闪锌矿中Fe的溶解度具有重要影响。Lepetit等(2003)报道在700℃条件下闪锌矿中Fe的最大溶解度的摩尔分数可以从低S逸度条件下的52%变化到高S逸度条件下的20%。当闪锌矿与磁黄铁矿和黄铁矿达到平衡时,闪锌矿中Fe的含量可作为地质压力计(Scott and Barnes, 1971; Hutchison and Scott, 1981; Balabin and Urusov, 1995; Martín and Gil, 2005)。近年来,随着原位微区分析技术的快速发展,闪锌矿的主微量元素成分被广泛用于矿床学研究,涉及矿床成因类型、成矿物质来源、成矿流体特征、物理化学条件、元素赋存状态、元素富集机制和矿床形成过程等多个方面,取得了丰硕的研究成果(Cook et al., 2009; Ye et al., 2011; Bellissont et al., 2014; Gagnevin et al., 2014; Lockington et al., 2014; Frenzel et al., 2016; Wen et al., 2016; 田静和杨光树, 2022; 兰秉玉等, 2023; Torró et al., 2023)。

湘南铜山岭矿床位于钦杭成矿带西段,是华南地区发现较早的一个矽卡岩型铜铅锌多金属矿床。前人

对铜山岭矿床的成岩成矿时代和花岗岩成因开展了大量研究(王岳军等, 2001; Wang et al., 2003; 魏道芳等, 2007; Jiang et al., 2009; 卢友月等, 2015; Zhao et al., 2016, 2017; 黄旭栋等, 2017; 王云峰等, 2017; Huang et al., 2018; Wu et al., 2021),认为该矿床为侏罗纪构造-岩浆-热液活动的产物,其成矿花岗岩主要源自镁铁质角闪岩相下地壳的脱水熔融。铜山岭铜铅锌矿床发育近端内矽卡岩、近端外矽卡岩、硫化物-石英脉和远端矽卡岩等多种类型矿体。S、Pb、C、O同位素研究表明,该矿床的成矿物质和成矿流体都主要来自花岗质岩浆(蔡应雄等, 2015; 王云峰等, 2017; Liu et al., 2022)。然而,前人对该矿床成矿过程的研究相对薄弱,不同类型矿体之间的时空联系尚不清楚,阻碍了我们对矽卡岩成矿分带机制的理解。本文在野外矿床地质调查的基础上,采集铜山岭铜铅锌矿床中不同类型的矿石样品,利用电子探针对样品中的闪锌矿进行矿物化学成分分析,获得成矿温度变化规律及流体演化等重要信息,并据此探讨铜山岭铜铅锌矿床的形成过程,为进一步理解矽卡岩成矿分带机制提供新的依据。

1 地质背景

钦杭成矿带在大地构造背景上属于扬子与华夏两个古陆块在新元古代碰撞拼贴形成的构造结合带,是我国重点成矿带之一,其中发育一系列铜铅锌金银钨锡多金属矿床(杨明桂和梅勇文, 1997; 毛景文等, 2011; 徐德明等, 2015; 周永章等, 2017)。湘南矿集区地处钦杭成矿带西段(图1),分布有水口山、宝山、黄沙坪等铅锌矿床和瑶岗仙、柿竹园、新田岭、芙蓉、香花岭、魏家等钨锡矿床。这些矿床大多形成于中侏罗世至晚侏罗世,成岩成矿年龄主要集中在165~150 Ma,与花岗岩具有密切的成因联系(路远发等, 2006; Yuan et al., 2008; 朱金初等, 2009, 2011; 袁顺达等, 2012; 王志强等, 2014; Huang et al., 2015; Zhao et al., 2016, 2018; 黄旭栋等, 2017; Deng et al., 2019; Li et al., 2019)。

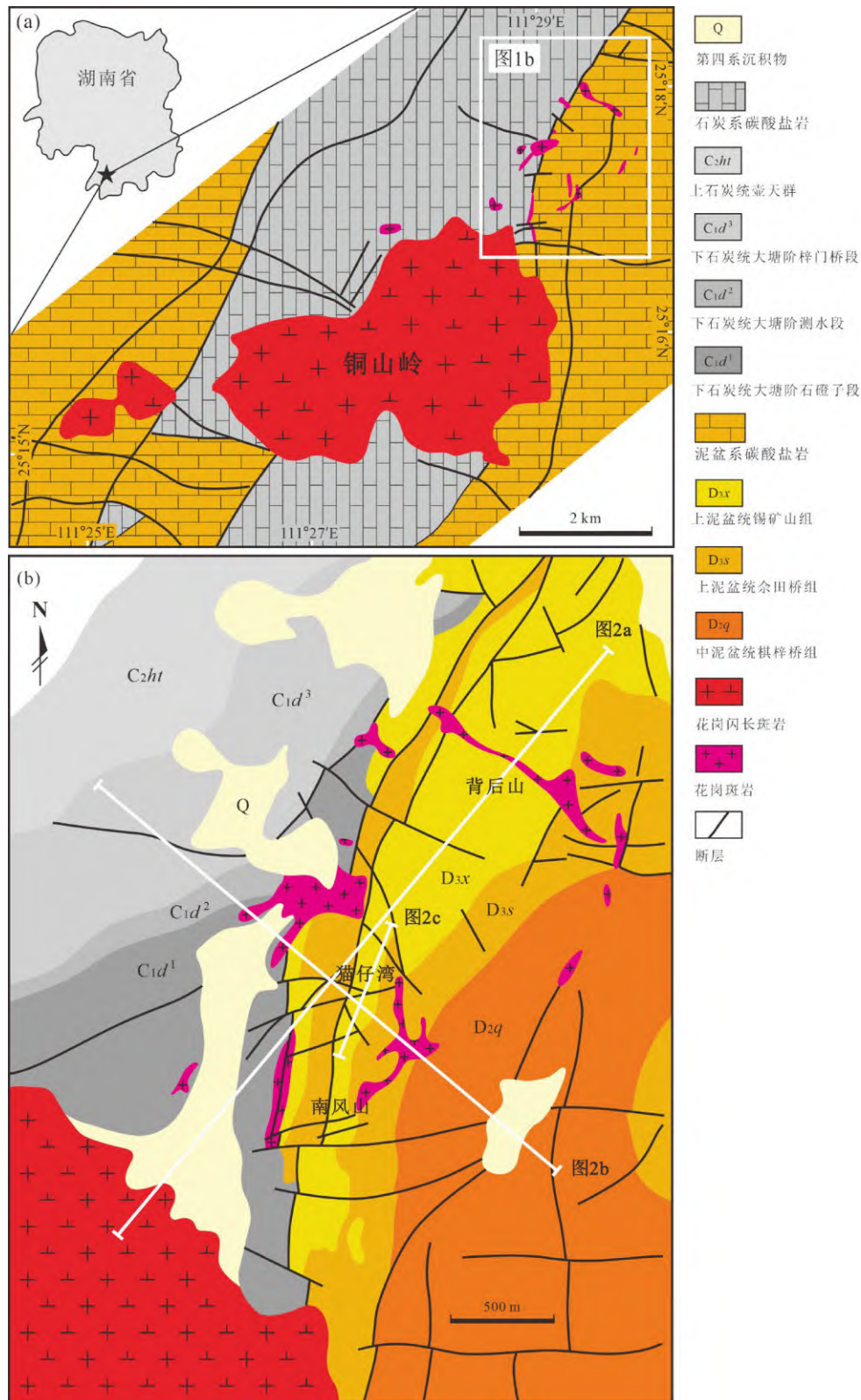


图1 湘南铜山岭地区地质简图(a,据黄旭栋等,2017修改)和铜山岭铜铅锌矿床平面地质图
(b,据湖南冶金二〇六勘探队,1975修改)

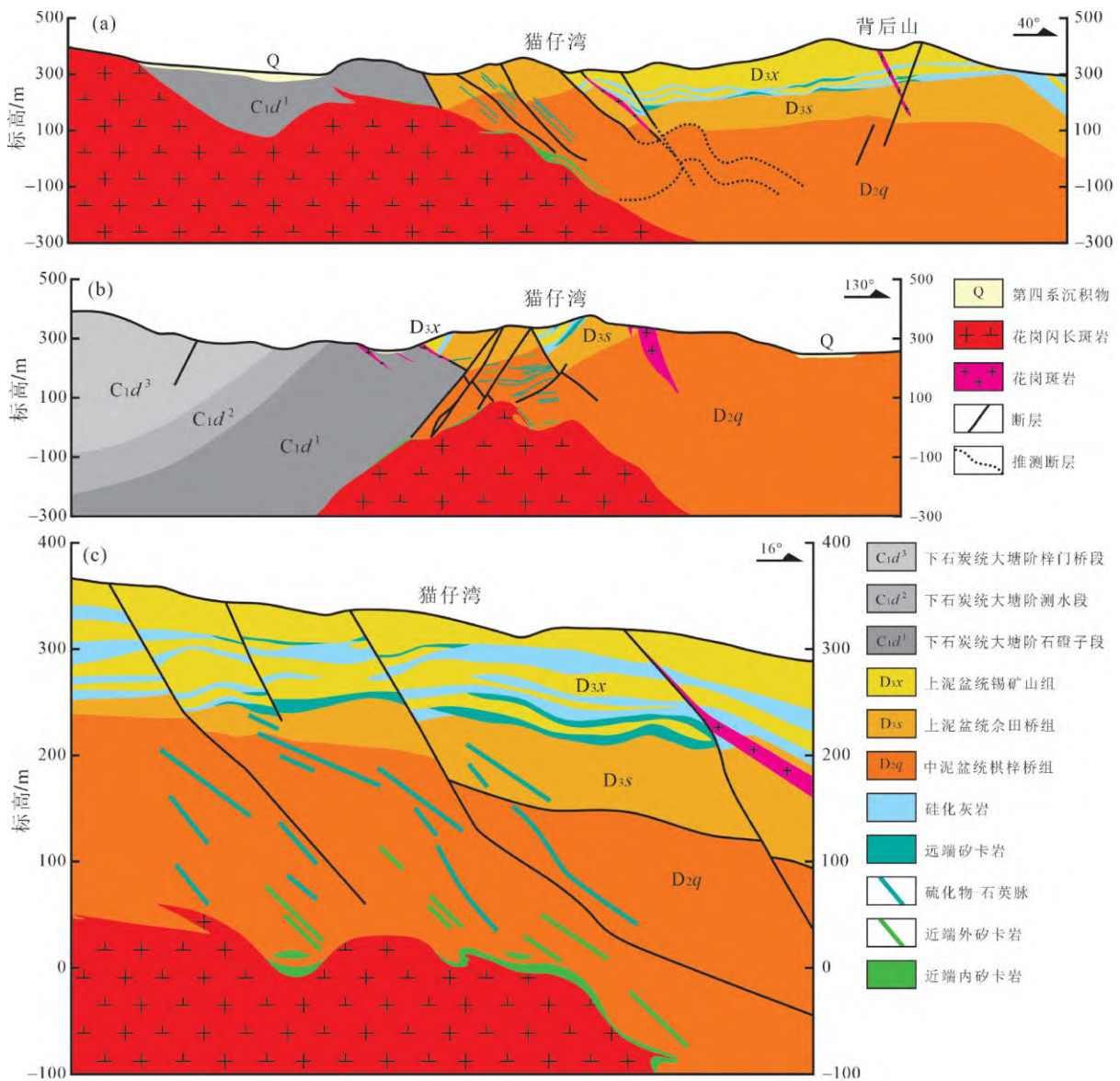
Fig. 1 Simplified geological map of the Tongshanling area in the southern Hunan (a, modified after Huang et al., 2017); Planar geological map of the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit (b, modified after Team 206 of Hunan Metallurgical and Geological Exploration Company, 1975)

铜山岭岩体位于湘南道县、江永、江华三县交界处,侵入泥盆纪和石炭纪碳酸盐岩地层中,出露面积约12 km²(图1)。岩体主要岩石类型为花岗闪长斑岩,造岩矿物为斜长石、钾长石、石英、黑云母和角闪石,斑晶主要为钾长石和石英,其次为斜长石,黑云母和角闪石主要出现于基质中。副矿物包括锆石、磷灰石、榍石、褐帘石、金红石、硫化物和钛铁氧化物(以磁铁矿为主)。锆石U-Pb定年表明,铜山岭花岗闪长斑岩形成于164~160 Ma(Jiang et al.,2009;Zhao et al.,2016,2017;黄旭栋等,2017)。铜山岭矿床产于铜山岭岩体北东缘隐伏接触带及其外围地层中(图1和图2)。辉钼矿Re-Os定年表明,铜山岭矿床形成于162~160 Ma

(Huang and Lu,2014;卢友月等,2015;Zhao et al.,2016)。成岩成矿年龄一致,指示矿床在成因上与花岗闪长斑岩密切相关。

2 矿床地质

铜山岭铜铅锌矿区出露的地层主要为泥盆系和石炭系碳酸盐岩(图1),包括中泥盆统棋梓桥组、上泥盆统余田桥组和锡矿山组、下石炭统大塘阶和上石炭统壶天群(图1b),其中棋梓桥组、余田桥组和锡矿山组为赋矿地层(图2)。棋梓桥组分为三段,下段为灰岩、碳质灰岩和泥质灰岩,中段白云岩夹白云质灰岩,上段灰岩夹泥质灰岩。余田桥组岩性为灰岩、白云质灰岩



剖面位置见图1b

图2 铜山岭铜铅锌矿床地质剖面图(据湖南冶金二〇六勘探队,1975修改)

Fig. 2 Geological cross sections of the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit (modified after Team 206 of Hunan Metallurgical and Geological Exploration Company, 1975)

夹白云岩团块。锡矿山组由下段灰岩、白云质灰岩夹泥质灰岩、泥灰岩和上段粉砂岩、页岩、泥灰岩组成。这些地层发育南北向至北东向褶皱和北北东向、东西向断层(图1b)。

矿区出露的岩浆岩主要为花岗闪长斑岩,其次为花岗斑岩(图1b)。花岗斑岩切穿花岗闪长斑岩和矽卡岩,与矿化无关(黄旭栋等,2017)。铜山岭铜铅锌矿区包括三个矿段,从南西到北东依次为南风山、猫仔湾和背后山矿段(图1b)。南风山和猫仔湾矿段地下坑道中可见花岗闪长斑岩与碳酸盐围岩的接触带。接触带附近的花岗闪长斑岩普遍发生绿泥石化、绢云母化、硅化和碳酸盐化,并发育浸染状硫化物矿化,硫化物主要为磁黄铁矿,其次为黄铜矿,品位低,不具有经济价值。

铜山岭铜铅锌矿床具有独特的蚀变矿化分带,从隐伏岩体接触带向外依次发育近端内矽卡岩、近端外矽卡岩、硫化物-石英脉和远端矽卡岩矿体(图2)。近端内矽卡岩总体上呈面状分布于花岗闪长斑岩边缘(图2),具有块状构造,分带不明显,主要由石榴子石和辉石组成,普遍以石榴子石为主,局部以辉石为主。单个矿体形态不规则,通常呈囊状、团块状。黄铜矿和磁黄铁矿为主要矿石矿物(图3a)。近端外矽卡岩大多呈脉状产于棋梓桥组上段地层中(图2),脉体宽度通常为几十厘米。外矽卡岩脉表现出明显分带,脉壁为硅灰石,内部为辉石和石榴子石,普遍以辉石为主,脉芯常见晚阶段石英。黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿和黄铁矿为主要矿石矿物,一般呈浸染状产出,有时形成团块状富矿石(图3b)。近端外矽卡岩矿体比近端内矽卡岩矿体具有明显更高的黄铁矿/磁黄铁矿和(闪锌矿+方铅矿)/黄铜矿比值。硫化物-石英脉主要分布于棋梓桥组上段地层中,少量产于余田桥组地层中(图2),脉体宽度通常为十几至几十厘米,一般不具有分带,有时硫化物沿脉壁更为富集。矿石矿物主要为黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和毒砂(图3c~3e)。总体上,靠近岩体的硫化物-石英脉以铜矿化为主,含有毒砂(图3c);而远离岩体的硫化物-石英脉以铜铅锌矿化为特征,不含毒砂(图3d)。此外,在花岗闪长斑岩中还发现一条宽约20 cm的铅锌硫化物-石英脉,其矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和毒砂(图3e)。远端矽卡岩呈层状、似层状产于锡矿山组下段地层中(图2),具有块状构造,分带不明显,主要由石榴子石、辉石和硅灰石组成。单个矿体厚度可达数米,顶、底板通常为硅化灰岩。矿石矿物主要为黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿,其次为磁黄铁矿和毒砂等,一般呈浸染状产出,有时形成团块状富矿石(图3f)。相对于近端外矽卡岩矿

体,远端矽卡岩矿体具有较高的黄铁矿/磁黄铁矿比值和类似的(闪锌矿+方铅矿)/黄铜矿比值。此外,在离接触带不远的棋梓桥组上段地层中存在少量团块状或脉状碳酸盐交代型铅锌矿体,矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和毒砂(图3g)。

3 样品和分析方法

本次研究共使用含闪锌矿样品7件,其中近端内矽卡岩(TSL122)、近端外矽卡岩(TSL98)、远端矽卡岩(TSL145)、铜硫化物-石英脉(TSL109)、铜铅锌硫化物-石英脉(TSL78)、铅锌硫化物-石英脉(T1546)和碳酸盐交代型(T1547)矿石样品各1件(图3),所有样品均来自铜山岭铜铅锌矿区地下坑道。这些样品中的闪锌矿呈褐色到黑褐色,与黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂、石英和方解石等矿物共生(图3)。首先将样品制成光薄片,通过显微镜观察闪锌矿矿相学特征,然后利用电子探针分析闪锌矿成分。

闪锌矿成分分析在法国奥尔良地球科学研究所(Institut des Sciences de la Terre d'Orléans)完成。所用仪器为CAMECA SXFive型电子探针,工作条件为加速电压15 kV、射束电流10 nA和束斑直径1 μm。分析元素包括S、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Ag、Cd、Sb、Pb和Bi,每个元素的峰位和背景测量时间分别为10 s和5 s。标样为天然矿物闪锌矿(SKα、ZnKα)、磁黄铁矿(FeKα)、黄铜矿(CuKα)、毒砂(AsLα)、黝铜矿(SbLα)、方铅矿(PbMα)和金属锰(MnKα)、钴(CoKα)、镍(NiKα)、银(AgLα)、镉(CdLα)、铋(BiMα)。分析数据由ZAF程序进行统一校正。

4 结果

4.1 矿相学特征

镜下观察结果显示,近端内矽卡岩矿石的闪锌矿呈稀疏浸染状产出,黄铜矿病毒结构,即黄铜矿呈细小斑点状或乳滴状散布于闪锌矿中(图4a),部分黄铜矿斑点或乳滴按一定方向呈规则排布(图4b)。近端外矽卡岩和远端矽卡岩矿石中的闪锌矿也都具有黄铜矿病毒结构(图4c、4d),近端外矽卡岩矿石的闪锌矿中还含有磁黄铁矿斑点或乳滴(图4c),远端矽卡岩矿石中的闪锌矿中的黄铜矿非常细小(图4d)。铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿石中的闪锌矿中亦可见黄铜矿病毒结构(图4e、4f)。相比之下,铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿石的闪锌矿内部较为干净,无明显黄铜矿病毒结构(图4g、4h)。

4.2 矿物化学

铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中闪锌矿的电



(a)近端内砂卡岩矿石,矿石矿物主要为黄铜矿和磁黄铁矿;(b)近端外砂卡岩矿石,矿石矿物主要为黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、磁黄铁矿和黄铁矿;(c)铜硫化物-石英脉矿石,矿石矿物主要为黄铜矿、黄铁矿和毒砂,其次为闪锌矿和方铅矿;(d)铜铅锌硫化物-石英脉矿石,矿石矿物主要为黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿;(e)铅锌硫化物-石英脉矿石,矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和毒砂;(f)远端砂卡岩矿石,矿石矿物主要为黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿;(g)碳酸盐交代型矿石,矿石矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和毒砂

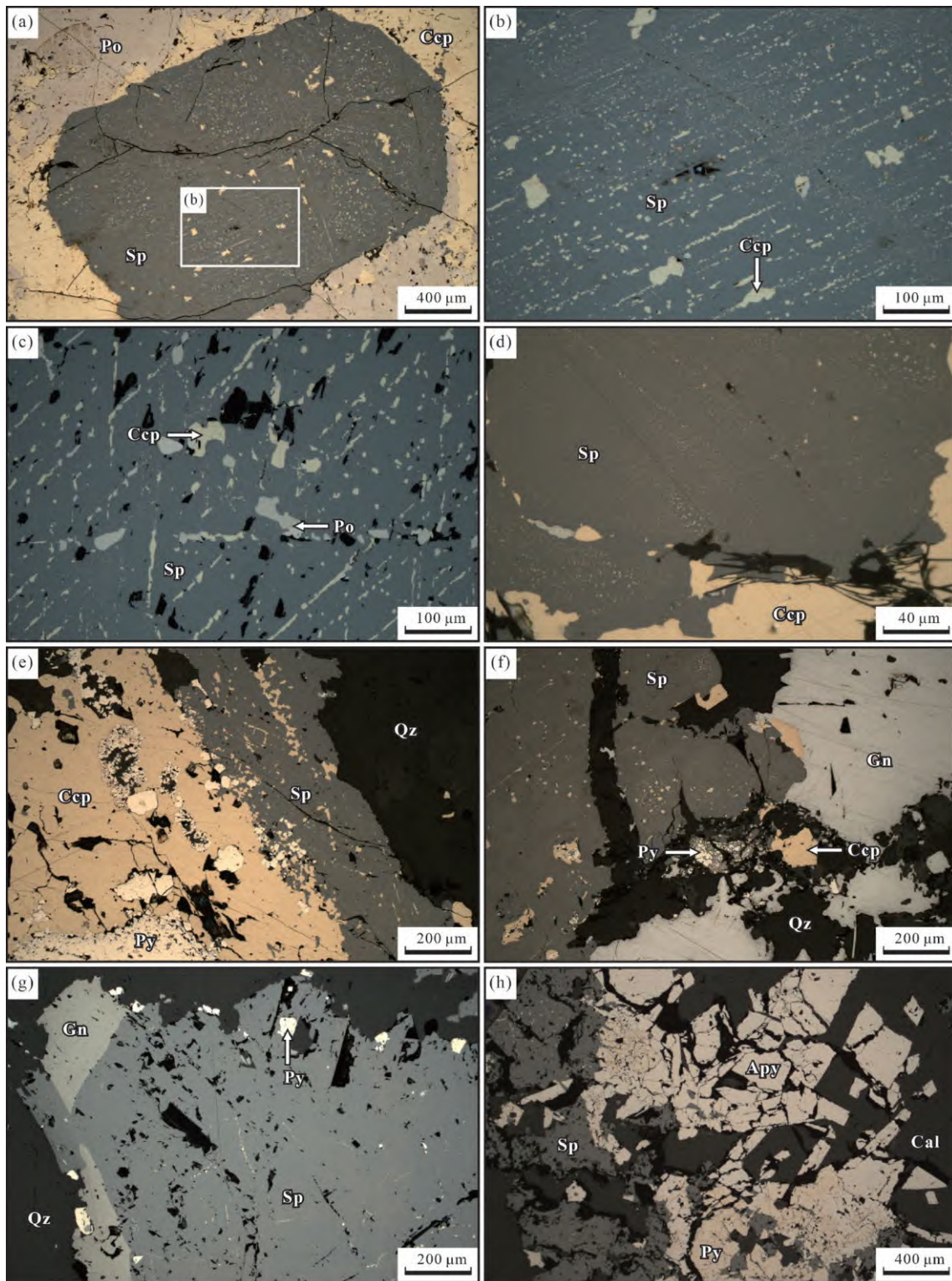
矿物符号:Apy—毒砂;Cal—方解石;Ccp—黄铜矿;Gn—方铅矿;Grt—石榴子石;Po—磁黄铁矿;Px—辉石;Py—黄铁矿;Qz—石英;Sp—闪锌矿

图3 铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石手标本照片

Fig. 3 Photographs of hand specimens of different types of ores from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit

子探针分析结果见表1,近端内砂卡岩矿石中闪锌矿的电子探针分析结果见黄旭栋等(2023)。以上分析结果显示,各类矿石中闪锌矿的S含量较稳定,变化范围为32.17%~34.16%;而Zn、Fe和Cu含量的变化范围较大,分别为49.60%~63.26%、2.90%~11.46%和0.00%~5.44%(图5a~5c)。在近端内砂卡岩、近端外砂卡岩、远端砂卡岩、铜硫化物-石英脉、铜铅锌硫化物-石英

脉、铅锌硫化物-石英脉和碳酸盐交代型矿石中,闪锌矿中的Zn含量分别为49.60%~56.30%、49.82%~56.83%、51.58%~59.28%、52.38%~58.74%、52.41%~60.57%、57.25%~63.26%和59.07%~61.40%,Fe含量分别为8.94%~11.11%、8.83%~11.46%、6.52%~9.31%、6.88%~9.65%、4.06%~8.81%、2.90%~5.71%和4.88%~5.31%,可见闪锌矿中的Fe与Zn含量之间存在明显的



(a)近端内砂卡岩矿石中的闪锌矿的黄铜矿病毒结构,黄铜矿呈细小斑点状或乳滴状散布于闪锌矿中(黄旭栋等,2023);(b)近端内砂卡岩矿石中的闪锌矿中黄铜矿斑点或乳滴按一定方位规则排布(黄旭栋等,2023);(c)近端外砂卡岩矿石中闪锌矿的黄铜矿病毒结构,闪锌矿中还含有磁黄铁矿斑点或乳滴;(d)远端砂卡岩矿石中闪锌矿的黄铜矿病毒结构,闪锌矿中的黄铜矿非常细小;(e)铜硫化物-石英脉矿石中闪锌矿的黄铜矿病毒结构;(f)铜铅锌硫化物-石英脉矿石中闪锌矿的黄铜矿病毒结构;(g)铅锌硫化物-石英脉矿石的闪锌矿内部无明显黄铜矿病毒结构;(h)碳酸盐交代型矿石中闪锌矿内部较为干净
矿物符号:Apy—毒砂;Cal—方解石;Ccp—黄铜矿;Gn—方铅矿;Po—磁黄铁矿;Py—黄铁矿;Qz—石英;Sp—闪锌矿

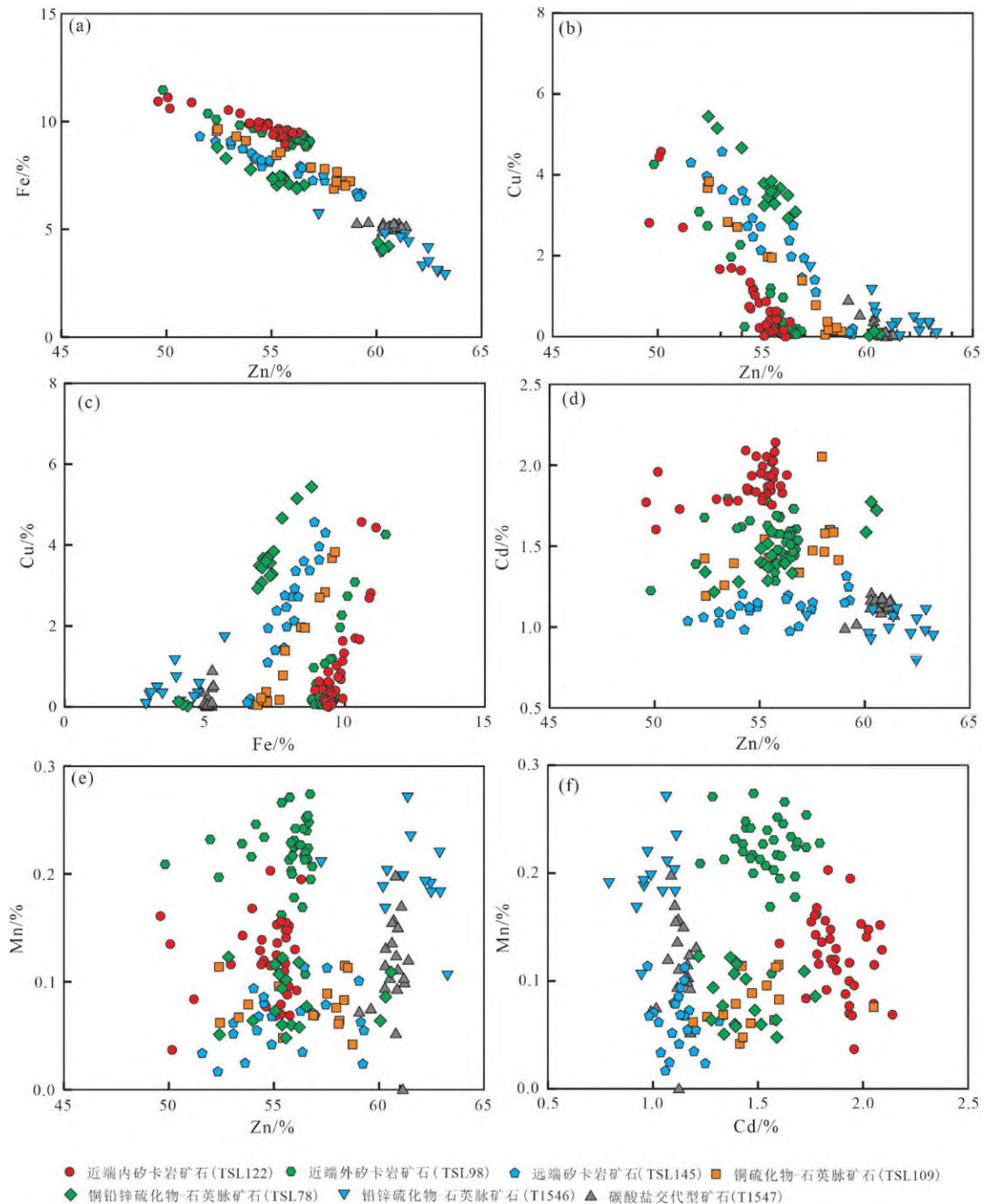
图4 铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中闪锌矿的矿相学显微照片

Fig. 4 Photomicrographs showing mineralogical characteristics of sphalerites in different types of ores from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit

负相关关系(图5a)。以上七类矿石中闪锌矿的Cu含量分别为0.00%~4.58%、0.06%~4.27%、0.07%~4.58%、0.05%~3.84%、0.03%~5.44%、0.02%~1.73%和0.00%~0.90%。上述分析结果显示,闪锌矿Cu与Zn含量之间存在明显的负相关关系(图5b),而与Fe含量之间存在明显的正相关关系(图5c)。

在近端内砂卡岩、近端外砂卡岩、远端砂卡岩、铜硫化物-石英脉、铜铅锌硫化物-石英脉、铅锌硫化物-石

英脉和碳酸盐交代型矿石中,闪锌矿的Cd含量分别为1.60%~2.14%、1.23%~1.79%、0.98%~1.32%、1.19%~2.05%、1.22%~1.77%、0.79%~1.11%和0.99%~1.21%, Mn含量分别为0.04%~0.20%、0.11%~0.27%、0.02%~0.11%、0.04%~0.12%、0.05%~0.12%、0.11%~0.27%和0.00%~0.20%(表1;黄旭栋等,2023)。闪锌矿的Cd与Zn含量之间存在一定负相关性(图5d),而Mn与Zn含量之间不存在明显相关性(图5e)。在闪锌矿的Cd-Mn



近端内砂卡岩矿石中闪锌矿的电子探针分析数据来自黄旭栋等(2023)

图5 铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中闪锌矿的矿物化学成分

Fig. 5 Plots of mineral chemical compositions for sphalerites in different types of ores from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit

表1 铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中闪锌矿的电子探针分析结果

Table 1 Electron microprobe analyses of sphalerites in different ores from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit (%)

分析点号	Zn	Fe	Cu	Cd	Mn	Co	Ni	Pb	Bi	Ag	S	As	Sb	总量
近端外砂卡岩矿石TSL98														
1	56.72	9.01	0.08	1.48	0.27	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	33.35	0.00	0.00	100.93
2	56.56	9.10	0.15	1.55	0.24	0.00	0.02	0.03	0.04	0.00	33.52	0.01	0.03	101.25
3	56.75	8.92	0.10	1.61	0.20	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	33.44	0.02	0.00	101.10
4	55.96	9.13	0.06	1.68	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.23	0.00	0.02	100.31
5	56.49	9.28	0.12	1.57	0.11	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	33.71	0.00	0.01	101.36
6	56.83	9.07	0.14	1.54	0.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.55	0.00	0.00	101.34
7	49.82	11.46	4.27	1.23	0.21	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	33.72	0.01	0.02	100.79
8	51.97	10.36	3.09	1.39	0.23	0.00	0.02	0.06	0.02	0.00	33.79	0.00	0.00	100.93
9	56.63	8.83	0.19	1.73	0.22	0.00	0.00	0.04	0.19	0.00	33.12	0.00	0.00	100.95
10	55.96	8.89	0.97	1.68	0.18	0.00	0.00	0.02	0.20	0.00	33.77	0.02	0.02	101.71
11	56.43	9.12	0.12	1.59	0.22	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	33.48	0.00	0.00	100.98
12	56.02	9.29	0.27	1.47	0.24	0.00	0.03	0.19	0.15	0.00	33.46	0.02	0.00	101.14
13	55.89	9.25	0.18	1.48	0.22	0.00	0.01	0.09	0.00	0.00	33.27	0.00	0.00	100.39
14	56.19	9.38	0.21	1.43	0.23	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	33.49	0.00	0.00	100.99
15	54.54	9.48	1.18	1.66	0.23	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	33.02	0.00	0.03	100.22
16	53.49	9.83	1.97	1.79	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	33.68	0.00	0.00	101.02
17	53.93	9.89	2.27	1.61	0.22	0.00	0.00	0.07	0.19	0.00	33.60	0.00	0.00	101.78
18	55.81	8.98	0.57	1.69	0.23	0.00	0.03	0.00	0.11	0.03	33.59	0.00	0.00	101.04
19	55.36	9.28	1.07	1.78	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.07	0.00	0.02	100.74
20	54.14	9.68	0.25	1.62	0.25	0.00	0.01	0.03	0.00	0.03	33.73	0.00	0.04	99.78
21	56.47	9.39	0.06	1.51	0.21	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	33.53	0.00	0.00	101.19
22	56.26	9.19	0.06	1.52	0.23	0.00	0.04	0.06	0.00	0.00	33.52	0.02	0.00	100.90
23	55.86	9.11	0.08	1.48	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.37	0.04	0.00	100.14
24	56.36	9.10	0.25	1.56	0.17	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	33.56	0.00	0.01	101.14
25	56.59	8.94	0.07	1.46	0.21	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	33.20	0.03	0.04	100.72
26	55.83	9.35	0.10	1.58	0.20	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	32.68	0.00	0.00	99.88
27	56.50	9.27	0.10	1.43	0.22	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	33.80	0.04	0.00	101.44
28	55.97	9.21	0.36	1.58	0.23	0.00	0.02	0.21	0.00	0.03	33.22	0.04	0.00	100.87
远端砂卡岩矿石TSL145														
1	53.07	8.91	4.58	1.03	0.06	0.00	0.01	0.01	0.28	0.06	32.95	0.00	0.00	100.96
2	59.23	6.67	0.07	1.25	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	32.78	0.00	0.00	100.05
3	54.19	8.25	3.37	1.21	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	32.87	0.00	0.00	99.97
4	59.13	6.52	0.12	1.32	0.06	0.00	0.01	0.08	0.00	0.00	32.64	0.02	0.00	99.90
5	56.96	7.26	1.95	1.13	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	32.44	0.00	0.00	99.84
6	54.51	8.21	2.94	1.12	0.09	0.00	0.00	0.13	0.00	0.06	32.48	0.01	0.01	99.56
7	59.05	6.69	0.09	1.15	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	32.45	0.00	0.00	99.54
8	51.58	9.31	4.31	1.04	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.83	0.07	0.06	99.23
9	54.27	8.34	2.73	0.98	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	32.59	0.04	0.02	99.07
10	54.91	8.19	2.14	1.15	0.07	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	32.26	0.05	0.03	98.86
11	54.04	8.54	3.61	1.13	0.09	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	33.00	0.00	0.01	100.43
12	57.47	7.52	1.41	1.11	0.08	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	32.48	0.00	0.00	100.11
13	57.52	7.25	1.11	1.15	0.11	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	32.69	0.03	0.00	99.91

续表1

分析点号	Zn	Fe	Cu	Cd	Mn	Co	Ni	Pb	Bi	Ag	S	As	Sb	总量
14	56.86	7.83	1.47	1.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.51	0.07	0.00	99.81
15	54.53	7.91	2.48	1.10	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.90	0.01	0.00	99.01
铜硫化物-石英脉矿石TSL109														
1	58.74	7.23	0.13	1.41	0.04	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00	32.68	0.00	0.00	100.30
2	58.12	7.66	0.18	1.58	0.06	0.00	0.01	0.13	0.19	0.00	32.60	0.01	0.05	100.59
3	57.52	7.79	0.78	1.47	0.09	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	32.87	0.01	0.00	100.79
4	55.42	8.57	1.96	1.43	0.05	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	32.76	0.01	0.04	100.30
5	52.38	9.55	3.68	1.42	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	32.95	0.03	0.02	100.17
6	58.08	7.19	0.38	1.47	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	32.69	0.02	0.00	99.92
7	53.32	9.30	2.84	1.26	0.07	0.00	0.01	0.00	0.08	0.00	32.76	0.00	0.00	99.64
8	58.51	7.02	0.23	1.59	0.11	0.00	0.01	0.14	0.00	0.00	32.38	0.00	0.00	99.99
9	56.87	7.86	1.39	1.34	0.07	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	32.78	0.03	0.00	100.41
10	52.44	9.65	3.84	1.19	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	32.54	0.00	0.02	99.74
11	53.78	9.10	2.71	1.39	0.08	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	32.50	0.02	0.00	99.65
铜铅锌硫化物-石英脉矿石TSL78														
1	55.82	7.09	3.68	1.39	0.06	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	33.22	0.08	0.00	101.39
2	55.57	7.34	3.56	1.44	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.02	33.17	0.00	0.05	101.35
3	56.19	6.95	3.50	1.39	0.12	0.00	0.01	0.11	0.00	0.00	33.01	0.03	0.04	101.35
4	55.05	7.38	3.80	1.40	0.12	0.00	0.04	0.00	0.12	0.02	33.22	0.00	0.03	101.18
5	54.00	7.76	4.67	1.28	0.06	0.00	0.03	0.12	0.02	0.00	33.12	0.00	0.00	101.06
6	55.39	7.24	3.69	1.29	0.09	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	32.96	0.02	0.00	100.71
7	55.25	7.05	3.45	1.39	0.11	0.00	0.00	0.02	0.16	0.00	33.15	0.05	0.06	100.69
8	55.39	7.19	3.60	1.52	0.06	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	32.60	0.00	0.04	100.52
9	56.55	7.04	3.08	1.33	0.08	0.00	0.00	0.04	0.28	0.00	33.26	0.05	0.02	101.73
10	52.41	8.81	5.44	1.34	0.05	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	33.10	0.02	0.00	101.19
11	55.40	7.46	3.85	1.37	0.12	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	32.91	0.00	0.02	101.16
12	52.83	8.29	5.16	1.22	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	33.26	0.00	0.00	100.90
13	55.06	7.33	3.25	1.49	0.07	0.00	0.06	0.10	0.00	0.04	33.01	0.05	0.00	100.46
14	56.21	6.89	2.93	1.39	0.06	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	32.82	0.00	0.00	100.33
铅锌硫化物-石英脉矿石T1546														
1	60.39	4.80	0.58	1.10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	33.38	0.00	0.01	100.58
2	61.14	4.62	0.26	0.99	0.20	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	33.40	0.00	0.03	100.66
3	57.25	5.71	1.73	1.07	0.21	0.00	0.00	0.20	0.18	0.00	33.71	0.02	0.01	100.09
4	61.51	4.41	0.02	1.11	0.24	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	33.22	0.00	0.00	100.76
5	61.36	4.76	0.34	1.06	0.27	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	33.20	0.01	0.00	101.19
6	62.48	3.48	0.34	1.05	0.18	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	33.48	0.01	0.00	101.05
7	62.19	3.30	0.48	0.96	0.19	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	33.00	0.05	0.00	100.33
8	62.89	3.08	0.35	0.98	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.59	0.00	0.00	101.11
9	63.26	2.90	0.09	0.95	0.11	0.00	0.03	0.00	0.10	0.00	33.40	0.05	0.01	100.90
10	62.91	3.03	0.31	1.11	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.39	0.04	0.00	100.97
11	62.45	4.13	0.14	0.79	0.19	0.00	0.01	0.05	0.22	0.00	33.14	0.02	0.00	101.14
12	60.30	3.98	0.74	0.92	0.17	0.00	0.00	0.07	0.01	0.00	33.31	0.06	0.00	99.56
13	60.19	3.94	1.16	0.96	0.19	0.00	0.00	0.10	0.05	0.00	32.94	0.01	0.00	99.54

续表1

分析点号	Zn	Fe	Cu	Cd	Mn	Co	Ni	Pb	Bi	Ag	S	As	Sb	总量
碳酸盐交代型矿石T1547														
1	60.63	5.11	0.06	1.11	0.16	0.00	0.00	0.00	0.21	0.04	32.99	0.01	0.00	100.32
2	59.61	5.31	0.53	1.02	0.08	0.00	0.03	0.00	0.03	0.02	32.95	0.00	0.00	99.58
3	60.79	5.15	0.02	1.09	0.20	0.00	0.00	0.03	0.07	0.02	33.16	0.00	0.02	100.55
4	60.61	5.13	0.01	1.12	0.14	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	33.11	0.06	0.00	100.21
5	61.13	5.04	0.03	1.12	0.00	0.00	0.02	0.05	0.05	0.03	33.10	0.03	0.01	100.61
6	60.30	5.12	0.22	1.17	0.12	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	33.08	0.00	0.03	100.06
7	60.87	4.99	0.10	1.18	0.09	0.00	0.00	0.00	0.30	0.04	33.00	0.02	0.00	100.59
8	60.89	5.08	0.00	1.15	0.15	0.00	0.02	0.19	0.00	0.00	33.02	0.01	0.04	100.55
9	61.21	5.05	0.02	1.17	0.10	0.00	0.00	0.09	0.17	0.02	33.45	0.02	0.00	101.30
10	60.52	5.06	0.04	1.17	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	33.65	0.03	0.02	100.62
11	61.18	5.10	0.06	1.16	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.33	0.05	0.00	100.98
12	60.82	5.25	0.11	1.17	0.12	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	32.94	0.12	0.05	100.71

图解中,不同类型的矿石可以被区分开:近端内矽卡岩矿石具有较高的闪锌矿Cd含量,近端外矽卡岩矿石具有较高的闪锌矿Mn含量,而远端矽卡岩矿石具有较低的闪锌矿Cd和Mn含量,铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿石介于近端内矽卡岩和远端矽卡岩矿石之间,铅锌硫化物-石英脉矿石具有较高的闪锌矿Mn含量和较低的闪锌矿Cd含量,碳酸盐交代型矿石介于远端矽卡岩和铅锌硫化物-石英脉矿石之间(图5f)。

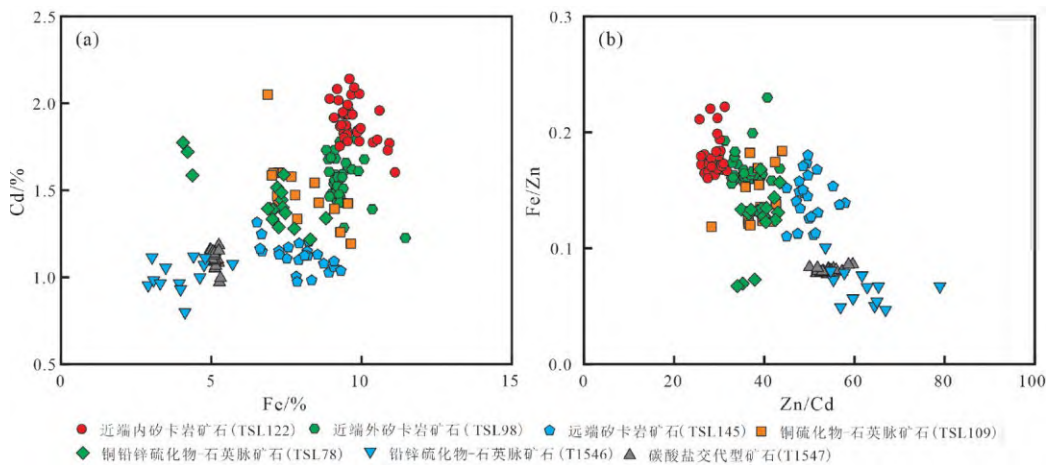
从近端内矽卡岩—近端外矽卡岩—远端矽卡岩矿石,闪锌矿的Fe、Cd含量逐步降低(图6a),Zn/Cd值(分别为25.6~31.7、29.8~43.4和44.9~57.9)逐步升高(图6b),Fe/Zn值(分别为0.16~0.22、0.16~0.23和0.11~0.18)逐步降低(图6b);从铜硫化物—石英脉—铜铅锌硫化物—石英脉—铅锌硫化物—石英脉矿石,闪锌矿

的Fe含量和Fe/Zn值(分别为0.12~0.18、0.07~0.17和0.05~0.10)都逐步降低(图6a、6b);铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿石中闪锌矿的Cd含量和Zn/Cd值(分别为28.3~44.0和34.0~43.4)类似,分别高于和低于铅锌硫化物-石英脉矿石的闪锌矿Cd含量和Zn/Cd值(53.6~79.0)(图6a、6b);碳酸盐交代型矿石中的闪锌矿具有较低的Fe、Cd含量和Fe/Zn值(0.08~0.09)以及较高的闪锌矿Zn/Cd值(50.0~59.6),与铅锌硫化物-石英脉矿石类似(图6a、6b)。

5 讨论

5.1 闪锌矿矿物化学成分的控制因素

闪锌矿(ZnS)属于等轴晶系,空间群为 $F\bar{4}3m$,其晶体结构表现为硫离子呈立方最紧密堆积,锌离子充



近端内矽卡岩矿石中闪锌矿的电子探针分析数据来自黄旭栋等(2023)

图6 铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中闪锌矿的(a)Fe-Cd含量和(b)Zn/Cd-Fe/Zn值图解

Fig. 6 Plots of Cd vs. Fe contents (a) and Fe/Zn vs. Zn/Cd ratios (b) for sphalerites in different types of ores from the Tongshanling Cu-Pb-Zn deposit

填于半数四面体空隙中,每个锌离子被4个硫离子包围形成四面体配位,阴离子配位数均为4(赵明, 2010)。前人对闪锌矿中元素的赋存状态和置换机制开展了大量研究,通常认为晶体化学是控制闪锌矿成分的内部因素,而成矿流体的来源、成分和物理化学条件等是控制闪锌矿成分的外部因素(Lepetit et al., 2003; Di Benedetto et al., 2005; Pring et al., 2008; Cook et al., 2009; Gagnevin et al., 2014; Lockington et al., 2014; Bonnet et al., 2016; Frenzel et al., 2016; Ingles and Mavrogenes, 2021; Torró et al., 2023)。

四次配位的 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 离子半径分别为0.060 nm和0.063 nm(Shannon, 1976), Fe^{2+} 仅比 Zn^{2+} 大5%,因此,闪锌矿中的Zn很容易被Fe替代(Lepetit et al., 2003; Pring et al., 2008; Bonnet et al., 2016; Ingles and Mavrogenes, 2021)。铜山岭铜铅锌矿床的闪锌矿Fe含量和Zn含量之间表现出明显负相关性(图5a),说明Fe主要通过直接置换Zn的方式进入闪锌矿。四次配位的 Cd^{2+} 和 Mn^{2+} 离子半径分别为0.078 nm和0.066 nm(Shannon, 1976),分别比 Zn^{2+} 大30%和10%。一般认为,Cd和Mn主要通过直接替代Zn的方式进入闪锌矿,此外,Cd也可以和Fe耦合置换Zn($Cd^{2+}+Fe^{2+} \leftrightarrow 2Zn^{2+}$)(Di Benedetto et al., 2005; Murakami and Ishihara, 2013; Bonnet et al., 2016; Ingles and Mavrogenes, 2021)。刘铁庚等(2010)基于闪锌矿Zn、Fe、Cd含量的相关性统计提出闪锌矿中的Cd主要类质同象置换Fe而不是Zn。铜山岭铜铅锌矿床的闪锌矿Cd含量和Zn含量之间表现出一定负相关性(图5d),而闪锌矿Cd含量和Fe含量之间存在明显的正相关关系(图6a),说明Cd可能通过与Fe耦合置换Zn的方式进入闪锌矿而不是类质同象置换Fe。铜山岭铜铅锌矿床的闪锌矿Mn含量较低(<0.3%),因此,由Mn含量变化引起的Zn含量变化较小,在图5e中即表现为闪锌矿Mn含量和Zn含量之间不存在明显相关性。

自然界中的硫化物的Cu主要以 Cu^+ 形式存在(Folmer and Jellinek, 1980; Patrick et al., 1998; Cook et al., 2012)。四次配位 Cu^+ 的离子半径为0.060 nm(Shannon, 1976),与 Zn^{2+} 的离子半径相同。然而, Cu^+ 进入闪锌矿晶格的能力非常有限(Patrick et al., 1998),自然界的闪锌矿中Cu含量普遍较低,一般小于2%(Kojima and Sugaki, 1985; Tesfaye Firdu and Taskinen, 2010)。铜山岭铜铅锌矿床中近端内砂卡岩、近端外砂卡岩、远端砂卡岩、铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿床的闪锌矿具有黄铜矿病毒结构(图4a~4f),Cu含量较高(可达2%以上,图5b、5c),并且Cu含量与Fe含量正相关(图5c);而铅锌硫化物-石英脉型

和碳酸盐交代型矿床的闪锌矿无明显黄铜矿病毒结构(图4g、4h),Cu含量较低(<2%,图5b、5c)。这些现象与Keith等(2014)对相对富Cu和相对贫Cu闪锌矿的观察结果一致。Hutchison和Scott(1981)认为含大量细小斑点状或乳滴状黄铜矿的闪锌矿可能是原先闪锌矿和黄铜矿交生的产物或经历了黄铜矿出溶。实验研究发现闪锌矿中通过出溶作用形成的黄铜矿非常有限(Wiggins and Craig, 1980; Hutchison and Scott, 1981; Kojima and Sugaki, 1985),与实际观察不符,所以通常认为黄铜矿病毒结构是含 $Cu \pm Fe$ 流体交代闪锌矿的结果(Barton and Bethke, 1987; Eldridge et al., 1988; Bortnikov et al., 1991)。Keith等(2014)认为具有高Cu含量(>2%)的闪锌矿中含有亚显微级黄铜矿包裹体。铜山岭铜铅锌矿床中具有黄铜矿病毒结构的闪锌矿所表现出来的Cu含量与Fe含量之间的正相关关系(图5c)以及Cu含量与Zn含量之间的负相关关系(图5b)说明其中可能含有亚显微级黄铜矿包裹体。

铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中的闪锌矿在矿物化学成分(如Zn、Fe、Cu、Cd、Mn含量和Zn/Cd、Fe/Zn值)上表现出明显差异(图5、6),指示在成矿过程中流体性质(包括流体成分和物理化学条件等)的改变对闪锌矿成分具有重要影响。因此,我们可以利用闪锌矿成分来示踪铜山岭铜铅锌矿床的流体演化与成矿过程。具体讨论如下。

5.2 闪锌矿成分对成矿过程的指示

蔡应雄等(2015)通过对铜山岭铜铅锌矿床硫化物的S、Pb同位素研究,得到其 $\delta^{34}S$ 值为-1.9‰~5.7‰,平均值为2.6‰,具有岩浆硫特征,矿石与花岗岩的Pb同位素组成一致,表明成矿物质主要来自铜山岭花岗闪长斑岩。Liu等(2022)获得的硫化物-石英脉中白钨矿的 $\delta^{18}O$ 值为5.1‰~5.5‰,对应的流体 $\delta^{18}O$ 值为5.0‰~5.4‰,具有岩浆水特征。本课题组对铜山岭铜铅锌矿床开展了石英H、O同位素研究,获得石英的 $\delta^{18}O$ 值为11.7‰~14.0‰,对应的流体 $\delta^{18}O$ 值为4.4‰~6.4‰, δD 值为-62‰~-48‰(未发表数据),具有岩浆水特征。以上H和O同位素特征都指示成矿流体也主要来自铜山岭花岗闪长斑岩。

刘铁庚等(2012)统计了不同矿床中闪锌矿的Fe、Cd含量与矿化阶段的关系,发现闪锌矿Fe含量随矿化阶段渐新而减少,因为在矿床形成过程中成矿温度逐渐降低;部分矿床中早阶段形成的闪锌矿比晚阶段形成的闪锌矿更富Cd,而部分矿床中晚阶段形成的闪锌矿比早阶段形成的闪锌矿更富Cd,认为可能和矿床地质构造环境和成矿物理化学条件有关。在铜山岭铜铅锌矿床中,从近端内砂卡岩—近端外砂卡岩—远端砂

卡岩矿石,闪锌矿的Fe和Cd含量都逐步降低(图6a)。尽管可能由于亚显微级黄铜矿包裹体的存在导致测得的闪锌矿Fe含量总体偏高,但是不会改变不同类型矿石中闪锌矿Fe含量的相对高低(图5c)。三类矽卡岩矿石中闪锌矿Fe含量的逐步降低反映它们的形成温度逐渐降低,说明近端内矽卡岩、近端外矽卡岩和远端矽卡岩矿体依次形成。目前尚无证据表明闪锌矿Cd含量与形成温度之间存在明显相关性。三类矽卡岩矿石中闪锌矿Cd含量的逐步降低可能反映了来自花岗闪长斑岩的含矿流体在向外迁移演化的过程中Cd含量逐渐降低,因为早阶段形成的闪锌矿会带走流体中的部分Cd。同理,从铜硫化物-石英脉到铜铅锌硫化物-石英脉再到铅锌硫化物-石英脉矿石逐步降低的闪锌矿Fe含量(图5c、6a)指示这三类硫化物-石英脉矿体依次形成。碳酸盐交代型矿石较低的闪锌矿Fe含量(图6a)指示其形成较晚。铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿石相对较低的闪锌矿Cd含量(图6a)可能反映了形成这两类矿石的流体中Cd含量相对较低。

闪锌矿Zn/Cd值经常被用来反映成矿温度,一般认为当Zn/Cd>500时,指示矿床形成于高温环境(>300℃);当Zn/Cd值为100~500时,指示矿床形成于中温环境(200~300℃);当Zn/Cd<100时,指示矿床形成于低温环境(<200℃)(刘英俊等,1984;Wen et al., 2016;田静和杨光树,2022;兰秉玉等,2023)。铜山岭铜铅锌矿床属于矽卡岩型矿床,形成于中高温环境,而闪锌矿Zn/Cd<100(为25.6~79.0),并且随着矿化阶段渐新(温度降低)闪锌矿Zn/Cd值升高(图6b)。因此,我们认为闪锌矿Zn/Cd值可能不仅仅受控于成矿温度,应与成矿物质来源和流体演化等因素也有关系。在铜山岭铜铅锌矿床形成过程中,随着成矿温度逐渐降低,闪锌矿Fe含量逐步降低,Zn含量逐步升高,早阶段闪锌矿的沉淀导致流体中Cd含量减少,因此晚阶段形成的闪锌矿Cd含量较低,所以闪锌矿Zn/Cd值随着流体演化而逐步升高。Keith等(2014)基于海底热液烟卤块状硫化物矿石中闪锌矿的成分研究提出闪锌矿Fe/Zn值可以用来估算闪锌矿沉淀时的最低流体温度[$Fe/Zn=0.0013t(°C)-0.2953$]。根据铜山岭铜铅锌矿床不同类型矿石中闪锌矿的Fe/Zn值(图6b),利用Keith等(2014)的温度计获得近端内矽卡岩、近端外矽卡岩、远端矽卡岩、铜硫化物-石英脉、铜铅锌硫化物-石英脉、铅锌硫化物-石英脉和碳酸盐交代型矿石中,闪锌矿沉淀时的最低流体温度分别为351~398、347~404、312~366、318~369、279~356、262~304和289~296℃。考虑到部分类型矿石中的闪锌矿可能含有亚显微级黄铜矿包裹体,可以用算得的最低温度值代表

闪锌矿沉淀时的最低流体温度。以上温度计算结果进一步支持近端内矽卡岩、近端外矽卡岩和远端矽卡岩矿体依次形成,铜硫化物-石英脉、铜铅锌硫化物-石英脉和铅锌硫化物-石英脉矿体依次形成,碳酸盐交代型矿体形成较晚。铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿石中闪锌矿沉淀时的最低流体温度(318℃和279℃)分别低于近端外矽卡岩和远端矽卡岩矿石中闪锌矿沉淀时的最低流体温度(347℃和312℃),暗示铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿体的形成分别晚于近端外矽卡岩和远端矽卡岩矿体。

铜山岭铜铅锌矿床的近端内矽卡岩以铜矿化为主,而近端外矽卡岩以铜铅锌矿化为特征;靠近岩体的硫化物-石英脉以铜矿化为主,而远离岩体的硫化物-石英脉以铜铅锌矿化为特征;远端矽卡岩发育铜铅锌矿化,整个矿床总体上表现出从近端铜矿化到远端铜铅锌矿化的分带特征。这是由于黄铜矿在流体中的溶解度低于闪锌矿和方铅矿(Large, 1992),所以随着成矿流体向外迁移演化,温度逐渐降低,黄铜矿首先沉淀,而闪锌矿和方铅矿沉淀较晚。然而,少量铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿体分别产于花岗闪长斑岩和离接触带不远的地层中,与铜山岭铜铅锌矿床中铅锌矿化往往出现于外围的分带特征不一致。铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿石在闪锌矿矿相学特征和矿物化学成分上也与其他类型矿石明显不同。前者的闪锌矿不具有黄铜矿病毒结构(图4g、4h),而后的闪锌矿具有黄铜矿病毒结构(图4a~4f);前者比后者具有明显更低的闪锌矿Fe、Cu、Cd含量和Fe/Zn值,更高的闪锌矿Zn含量和Zn/Cd值(图5、6);两者在闪锌矿Mn含量上表现出不连续演化的特征(图5e)。基于以上矿床地质和闪锌矿矿物学特征,我们认为铜山岭铜铅锌矿床可能存在两期流体出溶,早期出溶温度较高、相对富Cd的含Cu、Pb、Zn流体,引起近端内矽卡岩、近端外矽卡岩、远端矽卡岩、铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿化;晚期出溶温度较低、相对贫Cd的含Pb、Zn流体,导致铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿化。

6 结论

(1) 铜山岭铜铅锌矿床闪锌矿Fe、Cd含量和Fe/Zn、Zn/Cd值的变化指示近端内矽卡岩、近端外矽卡岩和远端矽卡岩矿体依次形成,铜硫化物-石英脉、铜铅锌硫化物-石英脉和铅锌硫化物-石英脉矿体依次形成,碳酸盐交代型矿体形成较晚。

(2) 铜山岭铜铅锌矿床可能存在两期流体出溶,早期出溶温度较高的含Cu、Pb、Zn流体,形成近端内矽

卡岩、近端外矽卡岩、远端矽卡岩、铜硫化物-石英脉和铜铅锌硫化物-石英脉矿体;晚期出溶温度较低的含Pb、Zn流体,形成铅锌硫化物-石英脉型和碳酸盐交代型矿体。

作者贡献声明: 黄旭栋, 论文构思和撰写、野外采样、样品处理、分析测试、数据分析、图件绘制、项目资助; 陆建军, 论文修改、野外采样、项目资助; 高剑峰, 论文修改、项目资助; 章荣清, 样品处理、数据分析; SIZARET Stanislas, 野外采样、项目资助; 马东升、王汝成, 项目资助。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 湖南锦艺矿业有限公司邢根生总工程师和周朴彩工程师在野外采样和资料收集过程中给予了大力支持和帮助, 法国奥尔良地球科学研究所Ida Di Carlo工程师为闪锌矿电子探针成分分析提供了技术协助, 在此一并致谢。

参考文献 (References):

- Alfantazi A M, Moskalyk R R. 2003. Processing of indium: A review. *Minerals Engineering*, 16(8): 687-694
- Balabin A I, Urusov V S. 1995. Recalibration of the sphalerite cosmobarometer: Experimental and theoretical treatment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7): 1401-1410
- Barton P B, Toulmin P. 1966. Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Economic Geology*, 61(5): 815-849
- Barton P B, Bethke P M. 1987. Chalcopyrite disease in sphalerite: Pathology and epidemiology. *American Mineralogist*, 72(5-6): 451-467
- Belissant R, Boiron M C, Luais B, Cathelineau M. 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
- Bonnet J, Mosser-Ruck R, Caumon M C, Rouer O, Andre-Mayer A S, Cauzid J, Peiffert C. 2016. Trace element distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) in sphalerite from the Tennessee MVT deposits, USA, by combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman spectroscopy, and crystallography. *The Canadian Mineralogist*, 54(5): 1261-1284
- Bortnikov N S, Genkin A D, Dobrovol'skaya M G, Muravitskaya G N, Filimonova A A. 1991. The nature of chalcopyrite inclusions in sphalerite: Exsolution, coprecipitation, or "disease"? *Economic Geology*, 86(5): 1070-1082
- 蔡应雄, 谭娟娟, 杨红梅, 卢山松, 段瑞春, 邱啸飞, 程顺波, 杨小莉. 2015. 湘南铜山岭铜多金属矿床成矿物质来源的S、Pb、C同位素约束. *地质学报*, 89(10): 1792-1803 [Cai Y X, Tan J J, Yang H M, Lu S S, Duan R C, Qiu X F, Cheng S B, Yang X L. 2015. The origin of ore-forming material in the Tongshanling Cu-polymetallic ore field in Hunan Province: Constrains from S-Pb-C isotopes. *Acta Geologica Sinica*, 89(10): 1792-1803 (in Chinese with English abstract)]
- Cook N J, Ciobanu C L, Brugger J, Etschmann B, Howard D L, de Jonge M D, Ryan C, Paterson D. 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

黄旭栋等: 湘南铜山岭铜铅锌矿床闪锌矿矿物化学特征及其成矿指示意义

- Cook N J, Ciobanu C L, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B, Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791
- 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. *Chemical Geology*, 515: 94-104
- Di Benedetto F, Bernardini G P, Costagliola P, Plant D, Vaughan D J. 2005. Compositional zoning in sphalerite crystals. *American Mineralogist*, 90(8-9): 1384-1392
- Eldridge C S, Bourcier W L, Ohmoto H, Barnes H L. 1988. Hydrothermal inoculation and incubation of the chalcopyrite disease in sphalerite. *Economic Geology*, 83(5): 978-989
- Folmer J C W, Jellinek F. 1980. The valence of copper in sulphides and selenides: An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of the Less-Common Metals*, 76(1-2): 153-162
- Franklin J M, Gibson H L, Jonasson I R, Galley A G. 2005. Volcanogenic massive sulfide deposits. In: Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P (eds.). *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Littleton: Society of Economic Geologists, 523-560
- 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
- Gagnevin D, Menuge J F, Kronz A, Barrie C, Boyce A J. 2014. Minor elements in layered sphalerite as a record of fluid origin, mixing, and crystallization in the Navan Zn-Pb ore deposit, Ireland. *Economic Geology*, 109(6): 1513-1528
- Höll R, Kling M, Schroll E. 2007. Metallogenesis of germanium—A review. *Ore Geology Reviews*, 30(3-4): 145-180
- Huang J C, Peng J T, Yang J H, Zhang B L, Xu C X. 2015. Precise zircon U-Pb and molybdenite Re-Os dating of the Shuikoushan granodiorite-related Pb-Zn mineralization, southern Hunan, South China. *Ore Geology Reviews*, 71: 305-317
- Huang X D, Lu J J, Sizaret S, Wang R C, Wu J W, Ma D S. 2018. Reworked restite enclave: Petrographic and mineralogical constraints from the Tongshanling intrusion, Nanling Range, South China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 166: 1-18
- Huang X D, Lu J J. 2014. Geological characteristics and Re-Os geochronology of Tongshanling polymetallic ore field, South Hunan, China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 88(Supp. 2): 1626-1629
- Hutchison M N, Scott S D. 1981. Sphalerite geobarometry in the Cu-Fe-Zn-S system. *Economic Geology*, 76(1): 143-153
- 湖南冶金二〇六勘探队. 1975. 湖南江永县铜山岭东区铜铅锌矿地质勘探报告. 湖南郴州市: 湖南冶金二〇六勘探队(未发表的资料) [Team 206 of Hunan Metallurgical and Geological Exploration Company. 1975. Report on geological exploration of copper-lead-zinc ore in Tongshanling East District, Jiangyong County, Hunan Province. Hunan Chenzhou: Team 206 of Hunan Metallurgical and Geological Exploration Company (unpublished materials in Chinese)]
- 黄旭栋, 陆建军, Sizaret S, 王汝成, 马东升, 章荣清, 赵旭, 吴劲薇. 2017. 南岭中-晚侏罗世含铜铅锌与含钨花岗岩的成因差异: 以湘南铜山岭和魏家矿床为例. *中国科学: 地球科学*, 47(7): 766-782 [Huang X D, Lu J J, Sizaret S, Wang R C, Ma D S, Zhang R Q, Zhao X, Wu J W. 2017. Petrogenetic differences between the Middle-Late Jurassic Cu-Pb-Zn-bearing and W-bearing granites in the Nanling Range, South China: A

- case study of the Tongshanling and Weijia deposits in southern Hunan Province. *Scientia Sinica Terrae*, 47(7): 766–782 (in Chinese)]
- 黄旭栋, 陆建军, 高剑峰, 章荣清, Sizaret S, 马东升, 王汝成. 2023. 湘南铜山岭矽卡岩铜铅锌矿床矿物组合分带特征及温压条件研究. *矿床地质*, 42(3): 506–530 [Huang X D, Lu J J, Gao J F, Zhang R Q, Stanislas S, Ma D S, Wang R C. 2023. Mineral assemblages, zonation and geothermobarometry of the Tongshanling Cu-Pb-Zn skarn deposit, southern Hunan. *Mineral Deposits*, 42(3): 506–530 (in Chinese with English abstract)]
- Ingles C H, Mavrogenes J A. 2021. Cationic substitutions in sphalerite from the Porgera mine, Papua New Guinea. *Canadian Mineralogist*, 59(3): 573–587
- Jiang Y H, Jiang S Y, Dai B Z, Liao S Y, Zhao K D, Ling H F. 2009. Middle to late Jurassic felsic and mafic magmatism in southern Hunan province, southeast China: Implications for a continental arc to rifting. *Lithos*, 107(3–4): 185–204
- Keith M, Haase K M, Schwarz-Schampera U, Klemm R, Petersen S, Bach W. 2014. Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents. *Geology*, 42(8): 699–702
- Kojima S, Sugaki A. 1985. Phase relations in the Cu-Fe-Zn-S system between 500° and 300°C under hydrothermal conditions. *Economic Geology*, 80(1): 158–171
- Kullerød G. 1953. The FeS-ZnS system: A geological thermometer. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 32: 61–147
- Large R R. 1992. Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: Features, styles, and genetic models. *Economic Geology*, 87(3): 471–510
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gutzmer J, Walters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective. In: Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P (eds.). *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Littleton: Society of Economic Geologists, 561–607
- Lepetit P, Bente K, Doering T, Luckhaus S. 2003. Crystal chemistry of Fe-containing sphalerites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30(4): 185–191
- Li D F, Tan C Y, Miao F Y, Liu Q F, Zhang Y, Sun X M. 2019. Initiation of Zn-Pb mineralization in the Pingbao Pb-Zn skarn district, South China: Constraints from U-Pb dating of grossular-rich garnet. *Ore Geology Reviews*, 107: 587–599
- Liu B, Kong H, Wu Q H, Chen S F, Li H, Xi X S, Wu J H, Jiang H. 2022. Origin and evolution of W mineralization in the Tongshanling Cu-polymetallic ore field, South China: Constraints from scheelite microstructure, geochemistry, and Nd-O isotope evidence. *Ore Geology Reviews*, 143: 104764
- Lockington J A, Cook N J, Ciobanu C L. 2014. Trace and minor elements in sphalerite from metamorphosed sulphide deposits. *Mineralogy and Petrology*, 108(6): 873–890
- 刘英俊, 曹勤明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社 [Liu Y J, Cao L M, Li Z L, Wang H N, Chu T Q, Zhang J R. 1984. *Elemental Geochemistry*. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract)]
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 王兴理. 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 [Liu T G, Ye L, Zhou J X, Wang X L. 2010. Cd primarily isomorphously replaces Fe but not Zn in sphalerite. *Acta Mineralogica Sinica*, 30(2): 179–184 (in Chinese with English abstract)]
- 刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋. 2012. 闪锌矿Cd、Fe含量与矿化阶段的关系. *矿物岩石地球化学通报*, 31(1): 78–81 [Liu T G, Ye L, Zhou J X, Shao S X. 2012. The Correlativity of Mineralization Stages and Cd, Fe Contents in the Sphalerite. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 31(1): 78–81 (in Chinese with English abstract)]
- 卢友月, 付建明, 程顺波, 刘树生, 黎传标, 张利国, 马丽艳. 2015. 湘南铜山岭铜多金属矿田成岩成矿作用年代学研究. *大地构造与成矿学*, 39(6): 1061–1071 [Lu Y Y, Fu J M, Cheng S B, Liu S S, Li C B, Zhang L G, Ma L Y. 2015. Rock-forming and ore-forming ages of tongshanling copper polymetallic ore-field in southern Hunan Province. *Geotectonica et Metallogenia*, 39(6): 1061–1071 (in Chinese with English abstract)]
- 兰秉玉, 袁峰, 邓宇峰, 程培生, 李晓晖, 张建国, 李壮. 2023. 安徽西湾铅锌矿床闪锌矿原位微量元素组成及成矿流体特征. *矿床地质*, 42(1): 192–210 [Lan B Y, Yuan F, Deng Y F, Cheng P S, Li X H, Zhang J M, Li Z. 2023. In situ trace element composition of sphalerite and ore-forming fluid characteristics of Xiwan Pb-Zn deposit, Anhui Province. *Mineral Deposits*, 42(1): 192–210 (in Chinese with English abstract)]
- 路远发, 马丽艳, 屈文俊, 梅玉萍, 陈希清. 2006. 湖南宝山铜-钼多金属矿床成岩成矿的U-Pb和Re-Os同位素定年研究. *岩石学报*, 22(10): 2483–2492 [Lu Y F, Ma L Y, Qu W J, Mei Y P, Chen X Q. 2006. U-Pb and re-Os isotope geochronology of Baoshan Cu-Mo polymetallic ore deposit in Hunan Province. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2483–2492 (in Chinese with English abstract)]
- 毛景文, 陈懋弘, 袁顺达, 郭春丽. 2011. 华南地区钦杭成矿带地质特征和矿床时空分布规律. *地质学报*, 85(5): 636–658 [Mao J W, Chen M H, Yuan S D, Guo C L. 2011. Geological characteristics of the Qinhang (or Shihang) metallogenic belt in South China and spatial-temporal distribution regularity of mineral deposits. *Acta Geologica Sinica*, 85(5): 636–658 (in Chinese with English abstract)]
- Martin J D, Gil A S. 2005. An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850°C and up to 1 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(4): 995–1006
- Meinert L D, Dipple G M, Nicolescu S. 2005. World skarn deposits. In: Hedenquist J W, Thompson J F H, Goldfarb R J, Richards J P (eds.). *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Littleton: Society of Economic Geologists, 299–336
- Moskalyk R R. 2003. Gallium: The backbone of the electronics industry. *Minerals Engineering*, 16(10): 921–929
- Murakami H, Ishihara S. 2013. Trace elements of Indium-bearing sphalerite from tin-polymetallic deposits in Bolivia, China and Japan: A femto-second LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 53: 223–243
- Pattrick R A D, Mosselmans J F W, Charnock J M. 1998. An X-ray absorption study of doped sphalerites. *European Journal of Mineralogy*, 10(2): 239–250
- Pring A, Tarantino S C, Tenailleau C, Etschmann B, Carpenter M A, Zhang M, Liu Y, Withers R L. 2008. The crystal chemistry of Fe-bearing sphalerites: An infrared spectroscopic study. *American Mineralogist*, 93(4): 591–597
- Scott S D, Barnes H L. 1971. Sphalerite geothermometry and geobarometry. *Economic Geology*, 66(4): 653–669
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32(5): 751–767
- Tesfaye Firdu F, Taskinen P. 2010. Sulfide mineralogy—Literature review. Helsinki: Aalto University Publications in Materials Science and Engineering
- Torró L, Millán-Núñez A J, Benites D, González-Jiménez J M, Laurent O, Tavazzani L, Vallance J, Chelle-Michou C, Proenza J A, Flores C,

- Melgarejo J C, Rosas S, Fontboté L. 2023. Germanium- and gallium-rich sphalerite in Mississippi Valley-type deposits: The San Vicente district and the Shalipayco deposit, Peru. *Mineralium Deposita*, 58(5): 853–880
- 田静, 杨光树. 2022. 滇东南都龙锡多金属矿床中闪锌矿微量元素组成特征及其地质意义. *大地构造与成矿学*, 46(6): 1148–1166 [Tian J, Yang G S. 2022. Trace element characteristics of sphalerite from Dulong tin-polymetallic deposit in southeast Yunnan and their geological significances. *Geotectonica et Metallogenia*, 46(6): 1148–1166 (in Chinese with English abstract)]
- Wang Y J, Fan W M, Guo F. 2003. Geochemistry of Early Mesozoic potassium-rich diorites-granodiorites in southeastern Hunan Province, South China: Petrogenesis and tectonic implications. *Geochemical Journal*, 37(4): 427–448
- 王岳军, 范蔚茗, 郭锋, 李惠民, 梁新权. 2001. 湘东南中生代花岗岩闪长岩锆石U-Pb法定年及其成因指示. *中国科学: 地球科学*, 31(9): 745–751 [Wang Y J, Fan W M, Guo F, Li H M, Liang X Q. 2001. Zircon U-Pb dating of Mesozoic granodiorite in southeastern Hunan and its genetic indication. *Scientia Sinica Terrae*, 31(9): 745–751 (in Chinese)]
- 王云峰, 杨红梅, 张利国, 卢山松, 杨泽飞, 邱啸飞, 刘重芑. 2017. 湘东南铜山岭铅锌多金属矿床成矿时代与成矿物质来源: Sm-Nd等时线年龄和Pb同位素证据. *地质通报*, 36(5): 875–884 [Wang Y F, Yang H M, Zhang L G, Lu S S, Yang Z F, Qiu X F, Liu C P. 2017. Metallogenic epoch and ore-forming material source of the Tongshanling Pb-Zn polymetallic deposit in southeastern Hunan Province: Evidence from Sm-Nd isochron age and Pb isotope. *Geological Bulletin of China*, 36(5): 875–884]
- 王志强, 陈斌, 马星华. 2014. 南岭芙蓉锡矿田锡石原位LA-ICP-MS U-Pb年代学及地球化学研究: 对成矿流体来源和演化的意义. *科学通报*, 59(25): 2505–2519 [Wang Z Q, Chen B, Ma X H. In situ LA-ICP-MS U-Pb age and geochemical data of cassiterite of the Furong tin deposit, the Nanling Range: Implications for the origin and evolution of the ore-forming fluid. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59: 2505–2519 (in Chinese with English abstract)]
- Wen H J, Zhu C W, Zhang Y X, Cloquet C, Fan H F, Fu S H. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6: 25273
- Wiggins L B, Craig J R. 1980. Reconnaissance of the Cu-Fe-Zn-S system: Sphalerite phase relationships. *Economic Geology*, 75(5): 742–751
- Wu J H, Kong H, Li H, Algeo T J, Yonezu K, Liu B, Wu Q H, Zhu D P, Jiang H. 2021. Multiple metal sources of coupled Cu-Sn deposits: Insights from the Tongshanling polymetallic deposit in the Nanling Range, South China. *Ore Geology Reviews*, 139: 104521
- 魏道芳, 鲍征宇, 付建明. 2007. 湖南铜山岭花岗岩体的地球化学特征及锆石SHRIMP定年. *大地构造与成矿学*, 31(4): 482–489 [Wei D F, Bao Z Y, Fu J M. 2007. Geochemical characteristics and zircon SHRIMP U-Pb dating of the tongshanling granite in Hunan Province, South China. *Geotectonica et Metallogenia*, 31(4): 482–489 (in Chinese with English abstract)]
- 徐德明, 蒯志永, 骆学全, 张鲲, 张雪辉, 黄皓. 2015. 钦-杭成矿带主要金属矿床成矿系列. *地学前缘*, 22(2): 7–24 [Xu D M, Lin Z Y, Luo X Q, Zhang K, Zhang X H, Huang H. 2015. Metallogenic series of major metallic deposits in the Qinzhou-Hangzhou metallogenic belt. *Earth Science Frontiers*, 22(2): 7–24 (in Chinese with English abstract)]
- Ye L, Cook N J, Ciobanu C L, Liu Y P, Zhang Q, Liu T G, Gao W, Yang Y L, Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217
- 黄旭栋等: 湘南铜山岭铜铅锌矿床闪锌矿矿物化学特征及其成矿指示意义
- Ye L, Cook N J, Liu T G, Ciobanu C L, Gao W, Yang Y L. 2012. The Niujaotang Cd-rich zinc deposit, Duyun, Guizhou province, southwest China: Ore genesis and mechanisms of cadmium concentration. *Mineralium Deposita*, 47(6): 683–700
- 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). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375–382
- 杨明桂, 梅勇文. 1997. 钦-杭古板块结合带与成矿带的主要特征. *华南地质*, 13(3): 52–59 [Yang M G, Mei Y W. 1997. Characteristics of geology and metallization in the Qinzhou-Hangzhou paleo-plate juncture. *Geology and Mineral Resources of South China*, 13(3): 52–59 (in Chinese with English abstract)]
- 袁顺达, 张东亮, 双燕, 杜安道, 屈文俊. 2012. 湘南新田岭大型钨铋矿床辉钨矿Re-Os同位素测年及其地质意义. *岩石学报*, 28(1): 27–38 [Yuan S D, Zhang D L, Shuang Y, Du A D, Qu W J. 2012. Re-Os dating of molybdenite from the Xintianling giant tungsten-molybdenum deposit in southern Hunan Province, China and its geological implications. *Acta Petrologica Sinica*, 28(1): 27–38 (in Chinese with English abstract)]
- Zhao P L, Yuan S D, Mao J W, Santosh M, Li C, Hou K J. 2016. Geochronological and petrogeochemical constraints on the skarn deposits in Tongshanling ore district, southern Hunan Province: Implications for Jurassic Cu and W metallogenic events in South China. *Ore Geology Reviews*, 78: 120–137
- Zhao P L, Yuan S D, Mao J W, Santosh M, Zhang D L. 2017. Zircon U-Pb and Hf-O isotopes trace the architecture of polymetallic deposits: A case study of the Jurassic ore-forming porphyries in the Qin-Hang metallogenic belt, China. *Lithos*, 292–293: 132–145
- 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 Geology Reviews*, 95: 1140–1160
- 赵明. 2010. *矿物学导论*(第2版). 北京: 地质出版社 [Zhao, M. 2010. *Introduction to mineralogy* (2nd ed). Beijing: Geological Press (in Chinese)]
- 周永章, 李兴远, 郑义, 沈文杰, 何俊国, 虞鹏鹏, 牛佳, 曾长育. 2017. 钦杭结合带成矿地质背景及成矿规律. *岩石学报*, 33(3): 667–681 [Zhou Y Z, Li X Y, Zheng Y, Shen W J, He J G, Yu P P, Niu J, Zeng C Y. 2017. Geological settings and metallogenesis of Qinzhou Bay-Hangzhou Bay orogenic juncture belt, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 33(3): 667–681 (in Chinese with English abstract)]
- 朱金初, 王汝成, 陆建军, 张辉, 张文兰, 谢磊, 章荣清. 2011. 湘南癞子岭花岗岩体分异演化和成岩成矿. *高校地质学报*, 17(3): 381–392 [Zhu J C, Wang R C, Lu J J, Zhang H, Zhang W L, Xie L, Zhang R Q. 2011. Fractionation, evolution, petrogenesis and mineralization of laiziling granite pluton, southern Hunan Province. *Geological Journal of China Universities*, 17(3): 381–392 (in Chinese with English abstract)]
- 朱金初, 王汝成, 张佩华, 谢才富, 张文兰, 赵葵东, 谢磊, 杨策, 车旭东, 于阿朋, 王禄彬. 2009. 南岭中段骑田岭花岗岩基的锆石U-Pb年代学格架. *中国科学: 地球科学*, 39(8): 1112–1127 [Zhu J C, Wang R C, Zhang P H, Xie C F, Zhang W L, Zhao K D, Xie L, Yang C, Che X D, Yu A P, Wang L B. 2009. Zircon U-Pb geochronology framework of Qitianling granite foundation in the middle part of Nanling. *Scientia Sinica Terrae*, 39(8): 1112–1127 (in Chinese)]

(本文责任编辑: 谭亲平, 龚超颖; 英文审校: 张兴春)