

豫西铁炉坪银铅矿床银的赋存状态和富集机制研究

徐进鸿^{1,2}, 吴承泉^{2,3*}, 张正伟^{2,3}, 姜玉平⁴, 胡书礼⁴,
郑超飞^{2,5}, 李溪遥^{2,3}, 靳子茹^{2,3}

1. 铜仁学院 旅游地理系, 贵州 铜仁 554300; 2. 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; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 河南省豫地科技集团有限公司, 郑州 450053;
5. 五邑大学 企业(行业)联盟联络服务中心, 广东 江门 529000

摘要: 铁炉坪矿床是豫西重要的大型脉状银多金属矿床之一, 为了查明该矿床银的赋存状态和富集机制, 开展了矿物学、C-O-S同位素和流体包裹体显微测温研究。结果显示, 铁炉坪矿床中银主要以(银)黝铜矿、硫锑铜银矿、辉银矿和自然银等含银矿物产出, 少量以次显微包裹体银赋存在硫化物中; 碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值分别为 -3.03‰ ~ -0.61‰ 和 7.93‰ ~ 13.73‰ , 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -4.49‰ ~ $+1.75\text{‰}$ (平均值为 -1.53‰), 指示铁炉坪矿床成矿流体具有岩浆流体特征。流体包裹体显微测温结果显示, 铁炉坪矿床成矿流体具有中低温($113\sim 296\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中低盐度(2.07‰ ~ 12.51‰)特征。综合研究表明, 成矿流体温度、盐度降低以及pH升高是导致铁炉坪矿床矿石矿物沉淀的主要因素。

关键词: 银的赋存状态; 富集机制; 脉状Ag多金属矿床; 铁炉坪; 豫西

中图分类号: P618.52 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.049

Occurrence and enrichment mechanism of silver in the Tieluping Ag-Pb deposit in the western Henan, China

XU Jin-hong^{1,2}, WU Cheng-quan^{2,3*}, ZHANG Zheng-wei^{2,3}, JIANG Yu-ping⁴, HU Shu-li⁴,
ZHENG Chao-fei^{2,5}, LI Xi-yao^{2,3}, JIN Zi-ru^{2,3}

1. Department of Tourism and Geography, Tongren University, Tongren Guizhou 554300, China;
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. Henan Yudi Science and Technology Group Co., Ltd., Zhengzhou 450053, China;
5. Enterprise Alliance Service Center, Wuyi University, Jiangmen Guangdong 529000, China

Abstract: The large-scale Tieluping deposit is one of the most important vein-type Ag polymetallic deposits in the western Henan, China. In this paper, we have carried out studies of mineralogy, C-O-S isotopes and fluid inclusion microthermometric measurement to reveal the occurrence and enrichment mechanism of silver in this deposit. The results show that silver mainly occurred in the form of independent silver minerals including argentiferous tetrahedrite, polybasite, argentite, and native silver, with a small amount of invisible silver presented as sub-micron inclusions in sulfides. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values of various carbonates range from -3.03‰ to -0.61‰ and from 7.93‰ to 13.73‰ , respectively. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides rang from -4.49‰ to $+1.75\text{‰}$, with a

收稿编号: 2023-017, 2023-2-16 收到, 2023-4-18 改回

基金项目: 铜仁学院博士科研启动基金项目(trxyDH2016); 贵州省教育厅高等学校科学研究项目青年项目(黔教技〔2022〕349号); 铜仁市科技计划项目(铜市科研〔2022〕64号); NSFG-新疆联合基金资助项目(U1603245); 国家自然科学基金资助项目(41703051)

第一作者简介: 徐进鸿(1989—), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: jgyxjh@gztrc.edu.cn.

*通信作者简介: 吴承泉(1987—), 男, 副研究员, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: wuchengquan@mail.gyig.ac.cn.

引用此文:

徐进鸿, 吴承泉, 张正伟, 姜玉平, 胡书礼, 郑超飞, 李溪遥, 靳子茹. 2024. 豫西铁炉坪银铅矿床银的赋存状态和富集机制研究. 矿物岩石地球化学通报, doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.049

Xu J H, Wu C Q, Zhang Z W, Jiang Y P, Hu S L, Zheng C F, Li X Y, Jin Z R. 2024. Occurrence and enrichment mechanism of silver in the Tieluping Ag-Pb deposit in the western Henan, China. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.049

mean value of -1.53% . These C-O-S isotopes indicate that the ore-forming fluid of the Tieluping deposit has the characteristics of magmatic hydrothermal fluid. Microthermometric data of fluid inclusions reveal that the ore-forming fluid was characterized with medium-low temperatures ($113\sim 296\text{ }^{\circ}\text{C}$) and medium-low salinities ($2.07\%\sim 12.51\%$). Comprehensive studies suggest that the decrease of temperatures and salinities and the increase of pH values of the ore-forming fluid were main factors that triggered the precipitation of ore minerals in the Tieluping deposit.

Key words: occurrence of Ag; enrichment mechanism; vein-type Ag polymetallic deposit; Tieluping; western Henan

0 引言

豫西是华北地块南缘重要的金钼多金属矿集区(图1)(Mao et al., 2002, 2008; Zhang et al., 2011), 已发现东沟等超大型-大型钼矿, 祈雨沟等大-中型金矿, 王坪西沟、铁炉坪等大-中型银铅锌多金属矿床(Mao et al., 2002, 2008, 2011; Chen et al., 2004; 毛景文等, 2006; 叶会寿, 2006; Cao et al., 2015; 聂潇等, 2015; Li et al., 2016; 庞绪成等, 2018)。前人对区内的银铅锌多金属矿床开展了深入研究, 在成矿时代(毛景文等, 2006; 高建京等, 2011; Li et al., 2013, 2021; Cao et al., 2015, 2017)、成矿物质来源(Sui et al., 2000; Chen et al., 2004; Li et al., 2013, 2016, 2017, 2021; 韩金生等, 2013; Han et al., 2014)、成矿流体演化(Sui et al., 2000; 高建京等, 2010; Li et al., 2013; Han et al., 2014)、矿床成因和成矿规律(Chen et al., 2004; 毛景文等, 2006; Cao et al., 2015; Jin et al., 2019)等方面取得了大量重要成果。

铁炉坪银-铅矿床位于河南省洛宁县下峪镇, 是熊

耳山下峪矿田最早发现的脉状银多金属矿床(图1、2)(彭恩生, 1994), 近期在深部取得重要勘查突破, 累计探明Ag金属储量达2061 t, 成为区内最大的银多金属矿床之一(Smith et al., 2020)。前人研究表明, 铁炉坪矿床赋存于太华群片麻中, 矿脉受北东-北北东向脆性断裂控制; 成矿早期围岩蚀变以绢云母、绿泥石化为主, 硅化、碳酸盐化贯穿整个成矿过程, 并且品位越高的地方, 热液蚀变越强, 硅化越强烈; 矿石矿物以方铅矿、闪锌矿为主, 含多种银矿物(陈旺等, 1996; Sui et al., 2000; 陈衍景等, 2003; Chen et al., 2004; 高建京等, 2011)。但是关于成矿物质来源和成矿流体性质存在岩浆热液和变质流体的争议, 例如, 陈旺等(1996)对石英、碳酸盐矿物和方铅矿分别开展H-O同位素、C-O同位素和S同位素研究, 认为铁炉坪矿床的形成与岩浆作用有关, 成矿物质主要来源于花岗岩。但Sui等(2000)和Chen等(2004)基于石英C-H-O同位素、方解石C-O同位素以及方铅矿S-Pb同位素分析结果, 认为铁炉坪矿床的形成与变质作用有关, 成矿物质主要来源于栾川群碳酸盐岩-页岩-硅质岩建造。高建京等

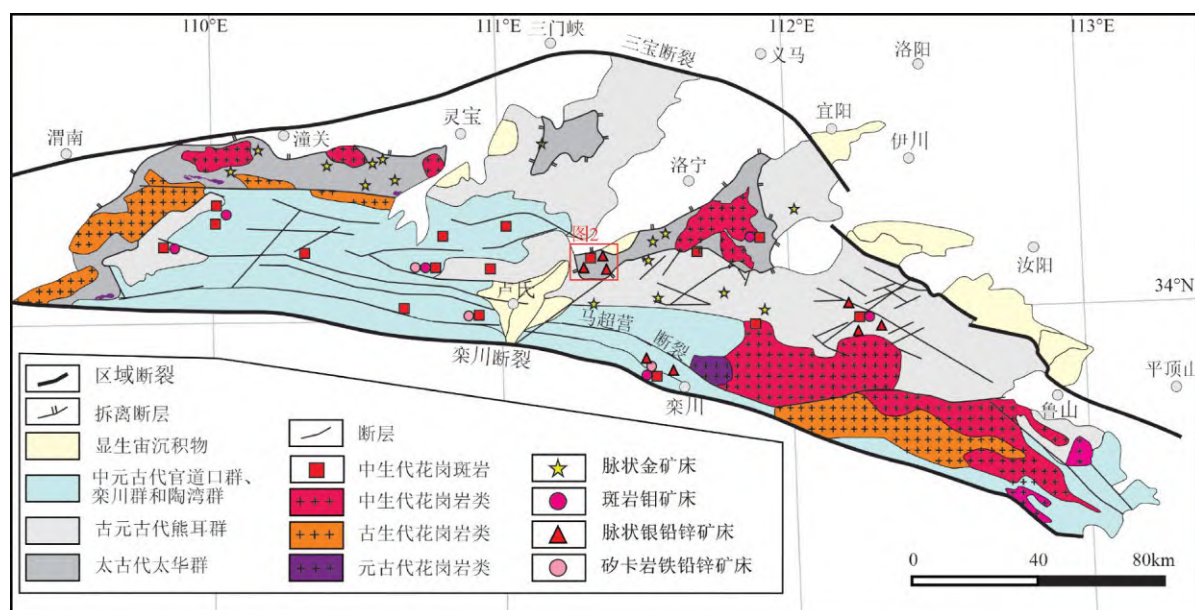


图1 东秦岭地区地质简图及主要成矿区(修改自胡受奚等, 1988; 毛景文等, 2006; Zhang et al., 2011; Li et al., 2013)

Fig.1 Simplified geological map showing major ore concentration districts in the eastern Qinling metallogenic belt (modified from Hu et al., 1988; Mao et al., 2006; Zhang et al., 2011; Li et al., 2013)

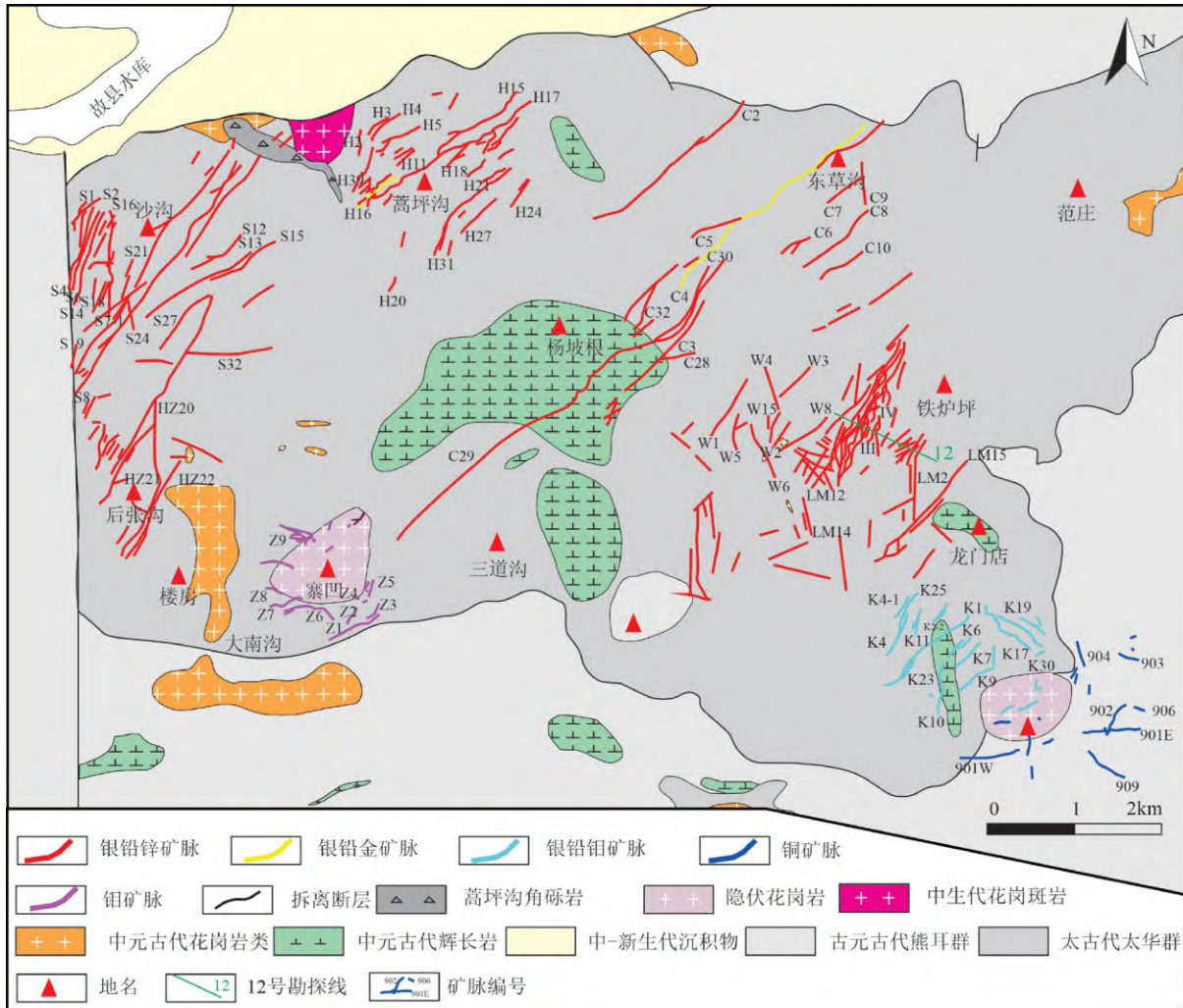


图2 下峪矿区铁炉坪矿床Ag-Pb-Zn矿脉分布图(修改自毛景文等,2006; Smith et al.,2020)

Fig.2 Geological map showing distribution of Ag-Pb-Zn vein-type orebodies of the Tieluping deposit in the Xiayu ore field (modified from Mao et al.,2006;Smith et al.,2020)

(2011)通过绢云母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 坪年龄认为铁炉坪形成于 $(134.6\pm 1.2)\text{Ma}$,与区域岩浆活动时间高度一致,推测矿床成因可能与岩浆作用有关。此外,有关流体包裹体、银的赋存状态和富集机制研究还有待进一步深入。Sui等(2000)通过对石英中流体包裹体的均一温度测试,认为铁炉坪矿床形成于中低温环境,但由于包裹体较小,成矿流体盐度没有得到约束。陈衍景等(2003)通过对铁炉坪矿床的硫化物和银矿物的电子探针分析,认为银主要以自然银形式存在,或者富集在黝铜矿、银黝铜矿、硫锑铜银矿和方铅矿中。作为对比,李占轲等(2010)研究表明下峪矿田沙沟矿床银主要赋存在银黝铜矿、硫锑铜银矿、自然银等独立银矿物中,少量以次显微包裹体银形式赋存在闪锌矿、黄铜矿等硫化物中。

前人的研究成果为深入了解矿床成因奠定了良好基础,但分析样品多来源于浅部,成矿流体来源、银

的赋存状态和富集机制有待进一步研究。因此,本文在详细总结矿床地质特征的基础上,对来自铁炉坪矿床T2、T5和T23号脉等主要矿脉的730、800和890中段的样品开展系统的矿物学、流体包裹体和C-O-S同位素研究,探讨铁炉坪矿床中银的赋存状态、成矿流体和成矿物质来源,进而为揭示矿床成因提供新的证据。

1 区域地质特征

熊耳山矿集区位于华北陆块南缘,北以三门峡—宝丰断裂为界;南部紧靠北秦岭构造带,以马超营断裂带为界;中部大量发育的北东-北北东向断裂带,控制大多数矿脉的形成和分布(图1、2)(胡受奚等,1988;陈衍景和富士谷,1992;王志光等,1997)。区内出露地层主要包括上太古界太华群变质基底、下部盖层下元古界熊耳群和上部盖层上元古界官道口群、栾川群和陶湾群(图1)(胡受奚等,1988;陈衍景和富士谷,

1992;王志光等,1997;张正伟等,2003)。太华群主要岩性为中-高级变质角闪岩、TTG片麻岩、泥质片麻岩和细粒花岗岩(Zhang et al.,1985),并且经历了1.95 Ga和1.85 Ga角闪岩到麻粒岩相变质作用(Li et al.,2015及其引文)。熊耳群火山岩主要为安山岩,可分为1.78、1.76~1.75和1.65~1.45 Ga三期,以1.78 Ga的为主(Zhao et al.,2009;He et al.,2009)。官道口群、栾川群和陶湾群出露于栾川断裂以北,为1.3~0.8 Ga沉积的滨-浅海相碳酸盐岩-页岩-硅质岩组合(胡受奚等,1988)。熊耳山地区晚侏罗世—早白垩世岩浆活动强烈(图1,2),主要出露五丈山花岗岩基[(156.8±1.2) Ma]和嵩坪花岗岩基[(130.7±1.4) Ma](李永峰,2005),而与区内成矿作用具有密切联系的中酸性斑岩体(如雷门沟)、岩株(如祁雨沟)和岩脉主要形成于157~131 Ma(李永峰,2005;Mao et al.,2010;Li et al.,2018)。

2 矿床地质特征

铁炉坪矿床位于熊耳山变质核杂岩的西缘,出露地层以太华群和熊耳群为主(图2,3),累计探明Ag金属储量2061 t,平均品位255 g/t;Pb金属量26.3万t,平均品位2.4%(Sui et al.,2000;Chen et al.,2004;高建京等,2011;Smith et al.,2020)。矿区主要发育南北、东西和北东-北北东向三组断裂带(图2),其中南北向断裂最不发育,陡倾斜,倾角50°~70°,具有多期活动特征;东西向断裂较为发育,主要被黄铁矿-石英脉充填,

Ag-Pb矿化较少;北东-北北东断裂在矿区内最为发育,倾角50°~80°(彭恩生,1994;高建京等,2011)。

目前铁炉坪矿床已发现的矿脉有147条,其走向多为北北东-北东向,倾向以北西为主,倾角50°~80°,长300~2400 m,厚0.3~12.55 m,向地下延深在300 m以上(图3)(王昊等,2013;Smith et al.,2020)。T1、T2、T3、T4、T5和T6号脉为铁炉坪矿床最具有经济价值的6条矿化蚀变破碎带,其中T2号脉位于矿床中间部位,走向285°~295°,倾角50°~80°,长2200 m,厚0.30~12.55 m,含有7个Ag-Pb矿体,其中Ⅱ1 Ag矿体是最大的Ag矿体之一,位于11到16勘探线之间,呈不规则透镜状产出,沿走向长780 m,沿倾向深600 m,平均厚度4.73 m,Ag、Pb平均品位分别为300 g/t和2.87%,其中尤以第3勘探线的Ag品位最高,达5640 g/t(王昊等,2013;Smith et al.,2020)。

铁炉坪矿床与成矿有关的热液蚀变主要有绢云母化、绿泥石化、硅化和碳酸盐化(图4a~4c)。围岩蚀变具有明显的分带性,从围岩向矿脉中心依次为绿泥石-绢云母化带、菱铁矿化带、白云石化带和硅化带,偶见方解石化(图4a~4c)。矿化前的绢云母和绿泥石蚀变出现在矿脉两侧,常被晚期多金属矿脉穿插切割(图4a~4c)。菱铁矿化位于矿脉边部,含有浸染状黄铁矿,常被稍晚的铅锌矿脉切割(图4a、4c)。白云石化常出现在矿脉内侧,伴随浸染状细粒方铅矿(图4a、4b、4d)。硅化是成矿的中心位置,由多阶段石英组成,常

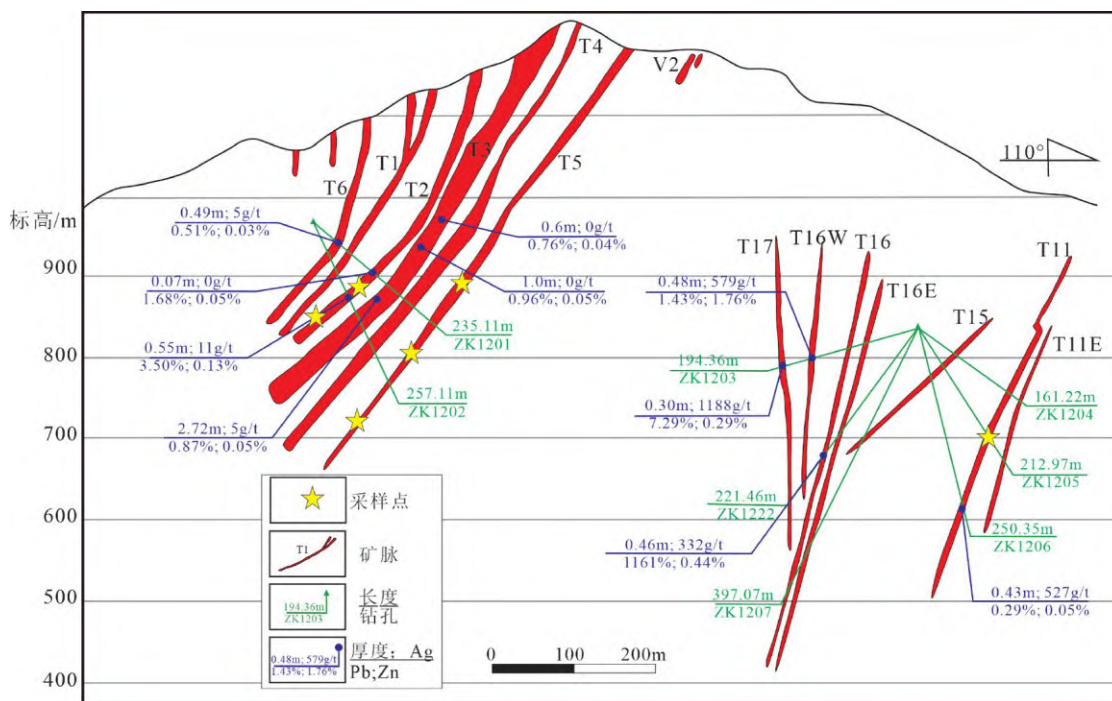


图3 铁炉坪矿床12号勘探线剖面图(据Smith et al.,2020修改)

Fig.3 Cross section of the No. 2 prospecting line of the Tieluping deposit (modified from Smith et al.,2020)

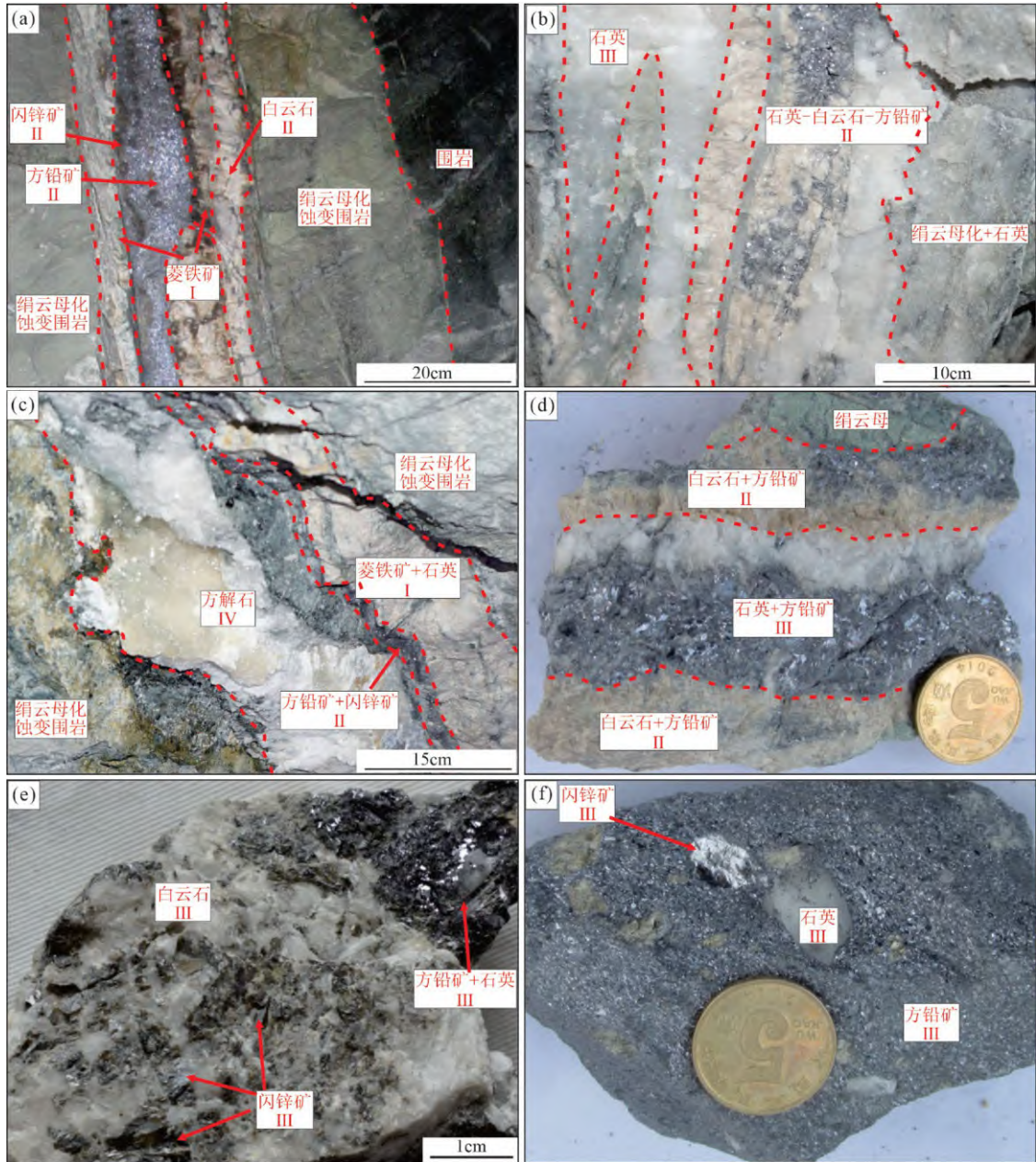


图4 铁炉坪矿床野外与手标本照片

Fig.4 Photographs showing textural relations of orebody and handspecimens of the Tieluping deposit

和细粒方铅矿、闪锌矿等构成致密高品位细脉(图4a、4c),也可与粗粒方铅矿、闪锌矿构成高品位脉状、块状矿化(图4d~4f),局部可形成晶体粗大完好的石英颗粒(图4e、4f)。方解石化通常为梳状构造穿切矿脉和围岩(图4c)。

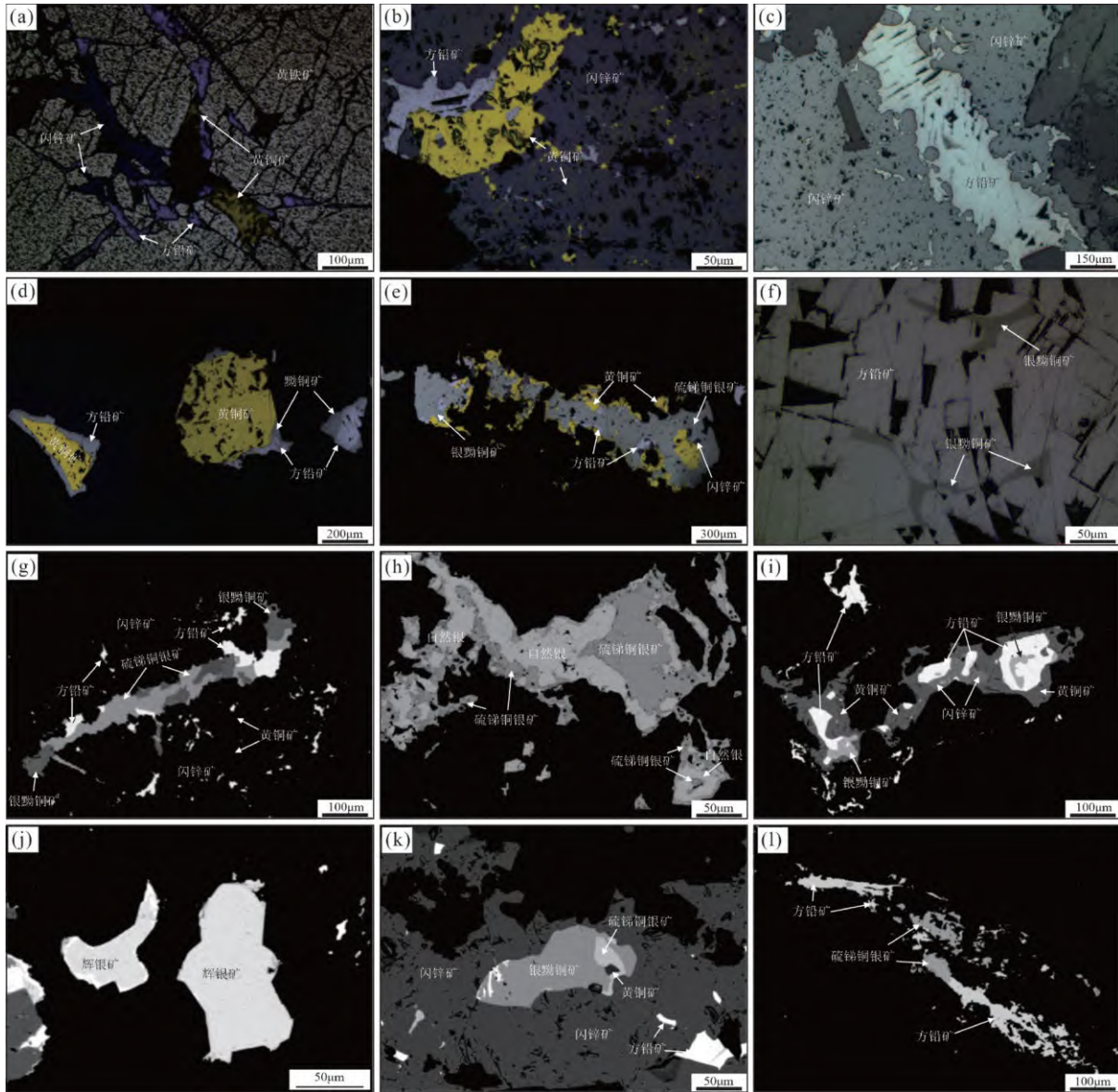
铁炉坪矿床矿石类型以多金属硫化物石英脉状矿石和致密块状矿石为主,浸染状矿石少量(图4d、4e)。矿石构造以脉状构造、条带状构造、块状构造为主,晶洞(簇)构造、梳状构造、角砾状构造和(细脉)浸染状构造亦较为发育(图4)。矿石结构多样,包括自形粒状结构、半自形镶嵌结构、他形-胶状结构、充填结

构、碎裂结构、镶边结构和交代残余结构等(图5)。矿石矿物以方铅矿和闪锌矿为主,其次为黄铁矿和黄铜矿,少量各种银矿物(图5)。脉石矿物主要有石英、菱铁矿和白云石,其次为绢云母、绿泥石和方解石等。

基于野外矿脉穿插关系、手标本和镜下矿物共生组合、结构构造,将铁炉坪矿床成矿过程划分为4个成矿阶段(图6):

第 I 阶段:石英-菱铁矿-黄铁矿阶段,通常出现于矿脉的最边部,穿切成矿前绢云母-绿泥石,被稍晚的银铅矿脉穿插交代而呈不连续出现,(图4a~4d,5a);

第 II 阶段:石英-铁白云石-暗棕色闪锌矿-细粒方



(a)第Ⅱ阶段闪锌矿-方铅矿-黄铜矿充填于第一阶段黄铁矿裂隙中;(b)第Ⅱ阶段闪锌矿中方铅矿-黄铜矿集合体;(c)第Ⅲ阶段方铅矿穿切第Ⅱ阶段闪锌矿;(d)第Ⅲ阶段方铅矿-黄铜矿-黝铜矿集合体;(e)第Ⅲ阶段闪锌矿-黄铜矿-方铅矿-银黝铜矿-硫锑铜银矿细脉;(f)第Ⅲ阶段方铅矿交代银黝铜矿;(g)第Ⅱ阶段闪锌矿中的方铅矿-银黝铜矿-硫锑铜银矿细脉;(h)第Ⅲ阶段硫锑铜银矿-自然银集合体;(i)第Ⅲ阶段方铅矿-闪锌矿-黄铜矿-银黝铜矿细脉;(j)第Ⅲ阶段辉银矿;(k)第Ⅱ阶段闪锌矿中的黄铜矿-银黝铜矿-硫锑铜银矿集合体;(l)第Ⅲ阶段方铅矿-硫锑铜银矿细脉

图5 铁炉坪矿床矿石镜下(a~f)与背散射图像(g~l)

Fig.5 Reflected-light(a~f)and back-scattered electron(g~l)images illustrating mineralogical characteristics and textures of sulfide ores

铅矿-银矿物阶段,出现矿脉中部,以硫化物和银矿物矿化为主,包含暗棕色闪锌矿、细粒方铅矿和少量黝铜矿(图4a~4c);通常穿切交代早期石英-菱铁矿-黄铁矿脉(图4a~4e),又被粗粒方铅矿脉穿插切割(图4a~4e,5c);

第Ⅲ阶段:石英-白云石-浅棕色闪锌矿-粗粒方铅矿-银矿物阶段,通常出现矿脉中心(图4a,4d),闪锌矿颜色较浅,以浅棕色为主;方铅矿颗粒较大,属粗粒,银矿物在这阶段发生大量沉淀,形成多金属细脉(图5d~5l);粗粒方铅矿交代黝铜矿(图5f),银黝铜矿与硫锑

铜银矿共生,交代闪锌矿(图5g,5k);

第Ⅳ阶段:石英-方解石阶段,缺乏矿石矿物,并且切割前3个阶段(图4c)。

3 样品和分析方法

本次研究样品主要采自铁炉坪矿床T2、T5和T23矿脉的700、800和890 m中段(图3,表1),并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内完成矿物形貌和成分、流体包裹体显微测温和C-O-S同位素分析。

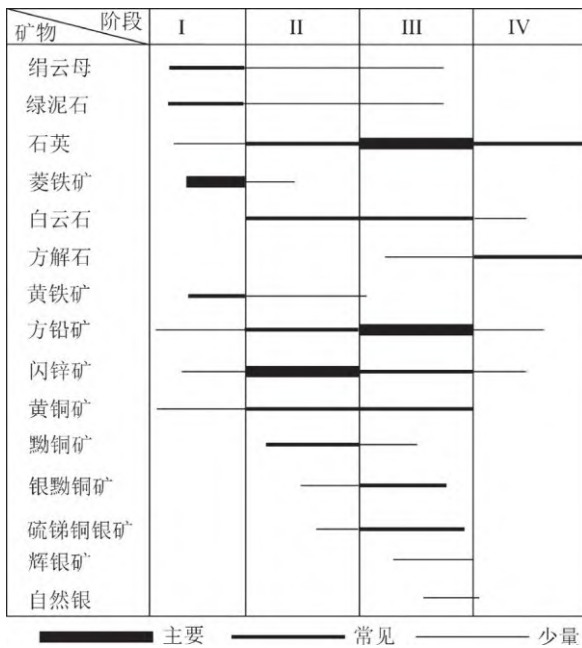


图6 铁炉坪矿床矿物生成顺序图

Fig.6 Paragenetic sequence of minerals in the Tieluping deposit

硫化物与硫酸盐矿物使用EPMA-1600型电子探针进行分析测试, 详见郑文勤等(2014)。实验条件为: 束斑1~10 μm、电压25 kV、电流10 nA。标样和对应的检测限为: Fe(黄铁矿FeS₂, 109×10⁻⁶)、Cu(黄铜矿CuFeS₂, 147×10⁻⁶)、Pb(方铅矿PbS, 568×10⁻⁶)、Zn(闪锌矿ZnS, 163×10⁻⁶)、S(黄铁矿FeS₂, 66×10⁻⁶)、As(合金GaAs, 435×10⁻⁶)、Sb(辉锑矿Sb₂S₃, 196×10⁻⁶)、Co(金属Co, 83×10⁻⁶)、Ni(金属Ni, 115×10⁻⁶)和Ag(金属Ag, 123×10⁻⁶)。使用ZAF方法对数据进行校正。

显微测温在Linkam THMS-600型冷热台和Leica DM2500型显微镜上完成, 详见赵海等(2018)。仪器使用美国FLUID INC.公司生产的合成包裹体进行校正。温度的误差: 小于70 °C为±0.2 °C、70~100 °C为±1 °C、100~400 °C为±2 °C。初始加热或者冷却速率为10~20 °C/min, 在接近相转变时为0.2 °C/min。两相包裹体和CO₂包裹体分别使用冰点和CO₂络合物熔点通过Bodnar(1993)和Collins(1979)方程进行计算。

碳酸盐矿物的C-O同位素分析和硫化物的S同位素分析在美国ThermoFisher公司生产的MAT 253型稳定同位素质谱仪上完成, 具体操作见弓昊天等(2020)。先在双目镜下手工挑选纯度大于95%的40~60目碳酸盐矿物细颗粒和硫化物细颗粒, 然后在玛瑙研钵中分别研磨至大约200目粉末。最后用磷酸反应法进行C-O同位素分析(McCrea, 1950), 菱铁矿、白云石和方

解石的实验温度条件分别为75、50和25 °C, 反应时间分别为72、48和24 h。分析标样为GBW 04405和GBW 04416, C同位素分析误差为0.2‰(2σ), O同位素分析误差为2‰(2σ)。硫化物的S同位素组成采用直接氧化法获得, 分析标样为GBW 04415和GBW 04414, 分析误差为0.1‰(2σ)。

4 分析结果

4.1 矿物形貌与成分

岩相学观察显示黄铁矿为自形-半自形颗粒浸染状或者与其他矿石矿物共生于Ag-Pb矿脉之中, 常常具有碎裂或者角砾状, 充填有其他硫化物, 表明最早形成(图5a)。电子探针分析(表2)表明, 黄铁矿中As的含量为0.52%~0.65%; Co、Ag和Cu含量较低, 最高分别为0.11%、0.10%和0.27%; Sb、Zn、Pb和Ni绝大部分低于检测限。

闪锌矿通常位于矿脉的边部, 常常被方铅矿和其他银矿物脉穿插(图5b、5c、5g), 表明其形成相对较早但是晚于黄铁矿。暗棕色闪锌矿中广泛分布黄铜矿包裹体而部分甚至完全不透明(图5b), 而浅棕色闪锌矿几乎没有黄铜矿包裹体(图5c)。暗棕色闪锌矿的Fe含量超过0.1%, 而浅棕色闪锌矿的Fe低于检测限, Cu、Ag、As、Sb、Co和Ni在两种闪锌矿之中都低于检测限(表2)。

黄铜矿常常作为不规则颗粒与方铅矿和银矿物共生(图5a、5b、5d、5e), 或者作为闪锌矿中的包裹体, 或者胶结黄铁矿(图5b)。黄铜矿中As的含量较高, 为0.40%~0.59%; Ag含量较低, 最高可以到达0.44%; 其余元素低于检出限(表2)。

方铅矿在整个成矿过程中都有出现, 细粒方铅矿常与绢云母和绿泥石共生(图4d), 或者切割早期的闪锌矿和菱铁矿(图4b), 与黄铜矿和银矿物共生(图5b~5l); 粗粒方铅矿交代闪锌矿与银矿物(图5c、5f)。虽然方铅矿广泛出现, 但是其Cu、Ag、Zn、Fe、As、Sb、Co和Ni含量绝大部分都低于检测限(表2)。

黝铜矿族矿物成分变化较大, 本文将Ag含量小于8%称为黝铜矿, Ag含量超过8%作为银矿物并称为银黝铜矿(黄典豪, 2000)。

黝铜矿呈不规则颗粒出现, 与黄铜矿、方铅矿共生(图5d)。黝铜矿中Ag和Cu的含量分别为1.19%~6.70%和32.45%~37.90%; Fe和Zn的含量分别为0.32%~0.65%和5.69%~7.00%; As和Sb的含量分别为1.16%~2.28%和26.85%~28.74%(表2)。

银黝铜矿是铁炉坪矿床最丰富的银矿物之一, 通常作为包裹体, 或者不规则细脉, 或者方铅矿的交代物(图5e、5f), 或者与硫锑铜银矿共生作为矿物对出现

表1 铁炉坪矿床采样位置和样品简述

Table 1 Locations and descriptions of samples from the Tieluping deposit

样品编号	矿脉	中段/m	勘探线	阶段	描述	分析内容
TLP46	T2	730	L37	II	含致密细粒方铅矿、黝铜矿等多金属块状矿石	能谱、电子探针
TLP61	T2	730	L37	II	石英-黄铜矿-方铅矿脉状矿石	能谱、电子探针、显微测温
TLP10	T2	800	L17	I	含浸染状黄铁矿块状矿石	能谱、显微测温
TLP58	T2	800	L17	II	含细粒浸染状黄铜矿块状矿石	能谱、电子探针
TLP19	T2	890	L27	III	粗粒方铅矿块状矿石	能谱、电子探针
TLP57	T2	890	L27	II	含石英-方铅矿-黄铜矿脉状矿石	能谱、显微测温
TLP04	T5	730	L11	IV	方解石脉穿插石英-方铅矿脉状矿石	能谱、显微测温、C-O同位素
TLP12	T5	730	L11	II	石英-黄铜矿-方铅矿浸染状分布于绿泥石中	能谱、电子探针
TLP09	T5	800	L33	II	含细粒浸染状黄铜矿块状矿石	能谱、电子探针
TLP23	T5	800	L31	II-III	含石英-方铅矿-黄铁矿脉状矿石	能谱、电子探针、S同位素
TLP28	T5	800	L31	I-III	含自形石英-粗粒方铅矿脉穿插菱铁矿-黄铁矿	能谱、电子探针、显微测温、C-O-S同位素
TLP48	T5	800	L31	II	石英-方铅矿脉状矿石	能谱、电子探针
TLP74	T5	800	L31	III	含自形石英粗粒方铅矿块状矿石	能谱、电子探针
TLP02	T5	890	L15	III	含自形石英致密块状粗粒方铅矿矿石	能谱、显微测温、C-O同位素
TLP25	T5	890	L15	III	白云石块状矿石	能谱、C-O同位素
TLP36	T5	890	L15-17	III	含自形石英粗粒方铅矿块状矿石	能谱、S同位素
TLP47	T5	890	L15	II	石英-方铅矿-黄铜矿脉状矿石	能谱、显微测温
18TLP-13-1	T11	700	L2	I	含石英-黄铁矿脉状矿石	能谱、S同位素
18TLP-13-2	T11	700	L2	I	含石英-黄铁矿脉状矿石	能谱、S同位素
TLP71	T23	730	L15	IV	方解石块状矿石	能谱、C-O同位素
TLP65	T23	800	L33	II	石英-方铅矿脉穿插绿泥石	能谱、电子探针
TLP03	T23	890	L27	III	含浸染状黄铜矿粗粒方铅矿块状矿石	能谱、电子探针、S同位素
TLP11	T23	890	L11-13	I-III	中部石英-方铅矿穿插切边部石英-菱铁矿脉状矿石	能谱、C-O-S同位素
TLP38	T23	890	L11	III-IV	块状矿石, 主体为白云石-方铅矿, 被方解石脉穿插	能谱、C-O同位素
TLP40	T23	890	L11	II-III	含石英-方铅矿-黄铜矿块状矿石	能谱、电子探针
TLP49	T23	890	L11	I, IV	方解石脉穿插菱铁矿脉状矿石	能谱、显微测温
18TLP-15-1	T39E	755	L23	I	含石英-黄铁矿脉状矿石	能谱、S同位素
18TLP-15-2	T39E	755	L23	I	含石英-黄铁矿脉状矿石	能谱、S同位素
TLP20	LM2	750	L31	II	石英-方铅矿夹绢云母化围岩脉状矿石	能谱、显微测温、S同位素
TLP76	LM24	924	L108-110	III	石英-白云石-方铅矿-闪锌矿脉穿插绢云母脉状矿石	能谱、显微测温、C-O-S同位素
TLP77	LM24	924	L108-110	III	含自形石英粗粒方铅矿-闪锌矿块状矿石	能谱、S同位素

(图5e、5g、5k)。前人研究表明银黝铜矿最多可以含有51%的Ag(Riley, 1974)。银黝铜矿的Ag和Cu含量分别为8.27%~18.75%和23.98%~31.59%; Fe和Zn的含量分别为0.32%~0.81%和5.74%~6.95%; As和Sb的含量分别为0.84%~2.24%和24.63%~28.57%(表2)。

硫锑铜银矿常作为包裹体或与银黝铜矿共生(图5e、5g、5k), 或与自然银共生(图5h)。由表2可见, 其Ag和Cu含量分别为68.15%~72.96%和2.75%~7.91%; As和Sb的含量分别为0.50%~4.58%和3.85%~9.34%; Fe多数低于检测限, 最高含量为0.59%, Zn低于检测限(表2)。

辉银矿很少, 主要出现在脉石矿物之间(图5j), 其Ag和Cu含量分别为80.19%~80.97%和0.65%~0.88%; Fe多低于检测限, 最高含量为0.15%, Zn、As和Sb低于检测限(表2)。

自然银通常作为粒间充填物出现, 或与硫锑铜银矿共生(图5h), Ag和Cu含量分别为98.07%~99.06%和0.27%~1.27%; Fe、Zn、As和Sb低于检测限(表2)。

4.2 流体包裹体显微测温

铁炉坪矿床石英(图7a~7d)、闪锌矿(图7e、7f)和碳酸盐岩矿物(图7g、7h)中含有大量流体包裹体(Roedder, 1984), 原生流体包裹体通常远离裂隙, 以

表 2 铁炉坪矿床矿石矿物电子探针分析结果

Table 2 EPMA data of ore minerals from the Tieluping deposit

(%)

矿物	分析编号	Ag	Cu	Fe	Zn	Pb	As	Sb	Co	Ni	S	总量	分子式
黄铁矿 (基于3个 原子)	TLP19c1Py1	0.10	—	45.40	—	—	0.65	—	—	—	52.86	99.14	$Fe_{0.99}As_{0.01}S_{1.99}$
	TLP48c1Py1	—	—	46.02	—	—	0.54	—	—	—	52.88	99.61	$Fe_{1.00}As_{0.01}S_{1.99}$
	TLP48c2Py2	—	—	45.45	—	—	0.52	—	—	—	53.28	99.41	$Fe_{0.98}As_{0.01}S_{2.01}$
	TLP48c4Py3	0.10	0.15	45.52	—	—	0.63	—	—	—	53.04	99.57	$Fe_{0.99}As_{0.01}S_{2.00}$
	TLP46c5Py1	—	—	45.49	—	—	0.56	—	—	—	53.98	100.15	$Fe_{0.97}As_{0.01}S_{2.01}$
TLP46c8Py1	—	0.27	45.96	—	—	0.63	—	0.11	—	53.16	100.18	$Fe_{0.99}As_{0.01}S_{1.99}$	
暗棕色闪锌矿 (基于2个 原子)	TLP40c1Sp1	—	—	0.21	62.37	—	—	—	—	—	36.59	99.19	$Zn_{0.91}S_{1.09}$
	TLP58c3p2Sp3	—	—	0.13	66.96	—	—	—	—	—	32.12	99.27	$Zn_{1.01}S_{0.98}$
	TLP46c3Sp1	—	—	0.34	65.40	—	—	—	—	—	33.21	98.95	$(Fe_{0.01}Zn_{0.98})_{0.99}S_{1.01}$
	TLP46c6Sp1	—	—	0.73	64.69	—	—	—	—	—	32.86	99.39	$(Fe_{0.01}Zn_{0.98})_{0.99}S_{1.01}$
浅棕色闪锌矿 (基于2个 原子)	TLP40c1Sp2	—	—	—	62.76	—	—	—	—	—	36.76	99.66	$Zn_{0.91}S_{1.09}$
	TLP58c3p2Sp2	—	—	—	64.37	—	—	—	—	—	33.83	98.34	$Zn_{0.96}S_{1.03}$
	TLP74C1Sp2	—	—	—	66.76	—	—	—	—	—	32.92	100.39	$Zn_{1.00}S_{1.00}$
	TLP74C2Sp1	—	—	—	66.74	—	—	—	—	—	32.76	100.14	$Zn_{1.00}S_{1.01}$
黄铜矿 (基于4个 原子)	TLP03c2Cep1	—	34.43	30.14	—	—	0.40	—	—	—	34.83	99.83	$Cu_{1.00}Fe_{0.99}As_{0.01}S_{2.00}$
	TLP03c5Cep1	—	34.33	29.62	—	—	0.50	—	—	—	35.43	99.94	$Cu_{0.99}Fe_{0.97}As_{0.01}S_{2.02}$
	TLP58c3Cep1	0.14	34.64	30.11	—	—	0.51	—	—	—	34.29	99.81	$Cu_{1.00}Fe_{1.00}As_{0.01}S_{1.98}$
	TLP58c5Cep1	0.44	34.27	29.54	—	—	0.59	—	—	—	34.46	99.38	$(Ag_{0.01}Cu_{1.00})_{1.00}Fe_{0.98}As_{0.01}S_{1.99}$
	TLP46c3ccp1	—	34.69	30.02	—	—	0.48	—	—	—	34.09	99.31	$Cu_{1.01}Fe_{1.00}As_{0.01}S_{1.97}$
	TLP46c8Cep1	—	34.30	29.64	—	—	0.48	—	—	—	35.28	99.73	$Cu_{0.99}Fe_{0.97}As_{0.01}S_{2.02}$
方铅矿 (基于2个 原子)	TLP09c1Gn1	—	—	0.22	—	85.19	—	—	—	—	13.67	99.11	$(Fe_{0.01}Pb_{0.98})_{0.99}S_{1.01}$
	TLP65c3Gn1	—	—	—	—	86.24	—	—	—	—	13.65	99.93	$Pb_{0.99}S_{1.01}$
	TLP48c2Gn2	—	—	—	—	85.94	—	—	—	—	13.44	99.45	$Pb_{0.99}S_{1.00}$
	TLP48c3Gn1	—	—	—	—	85.31	—	—	—	—	13.85	99.26	$Pb_{0.98}S_{1.02}$
	TLP03c3Gn1	—	—	—	—	85.89	—	—	—	—	13.46	99.49	$Pb_{0.99}S_{1.00}$
	TLP46c3Gn1	—	—	—	—	86.04	—	—	—	—	13.70	99.76	$Pb_{0.99}S_{1.01}$
黝铜矿 (基于29个 原子)	TLP46c5Ttr3	1.19	37.90	0.65	5.69	—	1.16	27.91	—	—	24.73	99.31	$(Ag_{0.19}Cu_{10.04})_{10.23}(Fe_{0.20}Zn_{1.47})_{1.67}(As_{0.26}Sb_{3.86})_{4.12}S_{12.99}$
	TLP03c2Ttr2	6.70	32.45	0.32	6.91	—	1.40	28.74	—	—	23.14	99.65	$(Ag_{1.08}Cu_{8.92})_{10.00}(Fe_{0.01}Zn_{1.84})_{1.85}(As_{0.33}Sb_{4.12})_{4.45}S_{12.60}$
	TLP19c1Ttr5	4.93	34.24	0.38	6.97	—	2.28	26.85	—	—	23.74	99.49	$(Ag_{0.78}Cu_{9.25})_{10.03}(Fe_{0.12}Zn_{1.83})_{1.95}(As_{0.52}Sb_{3.79})_{4.31}S_{12.71}$
	TLP19c1Ttr6	5.12	34.05	0.32	7.00	—	1.88	26.97	—	—	23.75	99.12	$(Ag_{0.82}Cu_{9.23})_{10.05}(Fe_{0.10}Zn_{1.84})_{1.94}(As_{0.43}Sb_{3.82})_{4.25}S_{12.76}$
银黝铜矿 (基于29个 原子)	TLP03c1x1	9.18	30.20	0.38	6.46	—	1.17	28.57	—	—	23.79	99.75	$(Ag_{1.49}Cu_{8.31})_{9.80}(Fe_{0.12}Zn_{1.73})_{1.85}(As_{0.27}Sb_{4.10})_{4.37}S_{12.98}$
	TLP03c1x2	8.34	30.80	0.35	6.34	—	1.23	28.36	—	—	23.75	99.26	$(Ag_{1.35}Cu_{8.49})_{9.84}(Fe_{0.11}Zn_{1.70})_{1.81}(As_{0.29}Sb_{4.08})_{4.37}S_{12.97}$
	TLP03c2x1	8.27	31.59	0.32	6.69	—	0.84	28.43	—	—	23.71	99.94	$(Ag_{1.33}Cu_{8.65})_{9.98}(Fe_{0.10}Zn_{1.78})_{1.88}(As_{0.20}Sb_{4.06})_{4.26}S_{12.87}$
	TLP61c2x2	17.67	24.20	0.81	6.01	—	1.31	27.05	—	—	22.05	99.21	$(Ag_{3.01}Cu_{7.00})_{10.01}(Fe_{0.23}Zn_{1.69})_{1.92}(As_{0.32}Sb_{4.08})_{4.40}S_{12.63}$
	TLP61c3x1	17.03	24.89	0.45	6.61	—	1.12	26.72	—	—	22.73	99.54	$(Ag_{2.85}Cu_{7.08})_{9.93}(Fe_{0.14}Zn_{1.79})_{1.93}(As_{0.28}Sb_{3.94})_{4.32}S_{12.92}$
	TLP28c4x1	18.53	24.30	0.61	6.14	—	1.37	26.39	—	—	22.36	99.73	$(Ag_{3.13}Cu_{6.98})_{10.11}(Fe_{0.20}Zn_{1.71})_{1.91}(As_{0.33}Sb_{3.95})_{4.28}S_{12.70}$
	TLP28c2x2	18.75	23.98	0.48	6.95	—	2.23	24.63	—	—	22.60	99.61	$(Ag_{3.14}Cu_{6.83})_{9.97}(Fe_{0.15}Zn_{1.92})_{2.07}(As_{0.54}Sb_{3.66})_{4.20}S_{12.75}$
	TLP28c3x2	18.75	24.37	0.66	5.74	—	2.24	25.22	—	—	22.51	99.48	$(Ag_{3.16}Cu_{6.97})_{10.13}(Fe_{0.23}Zn_{1.59})_{1.62}(As_{0.54}Sb_{3.76})_{4.30}S_{12.75}$
TLP28c1x2	18.64	24.04	0.64	5.94	—	1.42	26.08	—	—	23.04	99.82	$(Ag_{3.12}Cu_{6.83})_{9.95}(Fe_{0.21}Zn_{1.64})_{1.85}(As_{0.34}Sb_{3.87})_{4.21}S_{12.98}$	
硫锑铜银矿 (基于29个 原子)	TLP40c2Pol3	68.15	7.91	—	—	—	4.58	3.85	—	—	15.26	99.81	$(Ag_{13.82}Cu_{2.72})_{16.54}(As_{1.34}Sb_{0.69})_{2.03}S_{10.41}$
	TLP40c2Pol1	69.72	6.29	—	—	—	0.92	8.50	—	—	13.82	99.30	$(Ag_{14.89}Cu_{2.28}Fe_{0.01})_{17.18}(As_{0.28}Sb_{1.61})_{1.89}S_{9.93}$
	TLP19c1Pol4	68.84	6.46	0.59	—	—	0.50	8.63	—	—	14.08	99.10	$(Ag_{14.61}Cu_{2.33}Fe_{0.24})_{17.18}(As_{0.15}Sb_{1.62})_{1.67}S_{10.05}$
	TLP28c2Pol3	70.69	2.75	—	—	—	0.99	9.34	—	—	15.89	99.72	$(Ag_{14.79}Cu_{0.98}Fe_{0.02})_{15.79}(As_{0.30}Sb_{1.73})_{2.03}S_{11.18}$

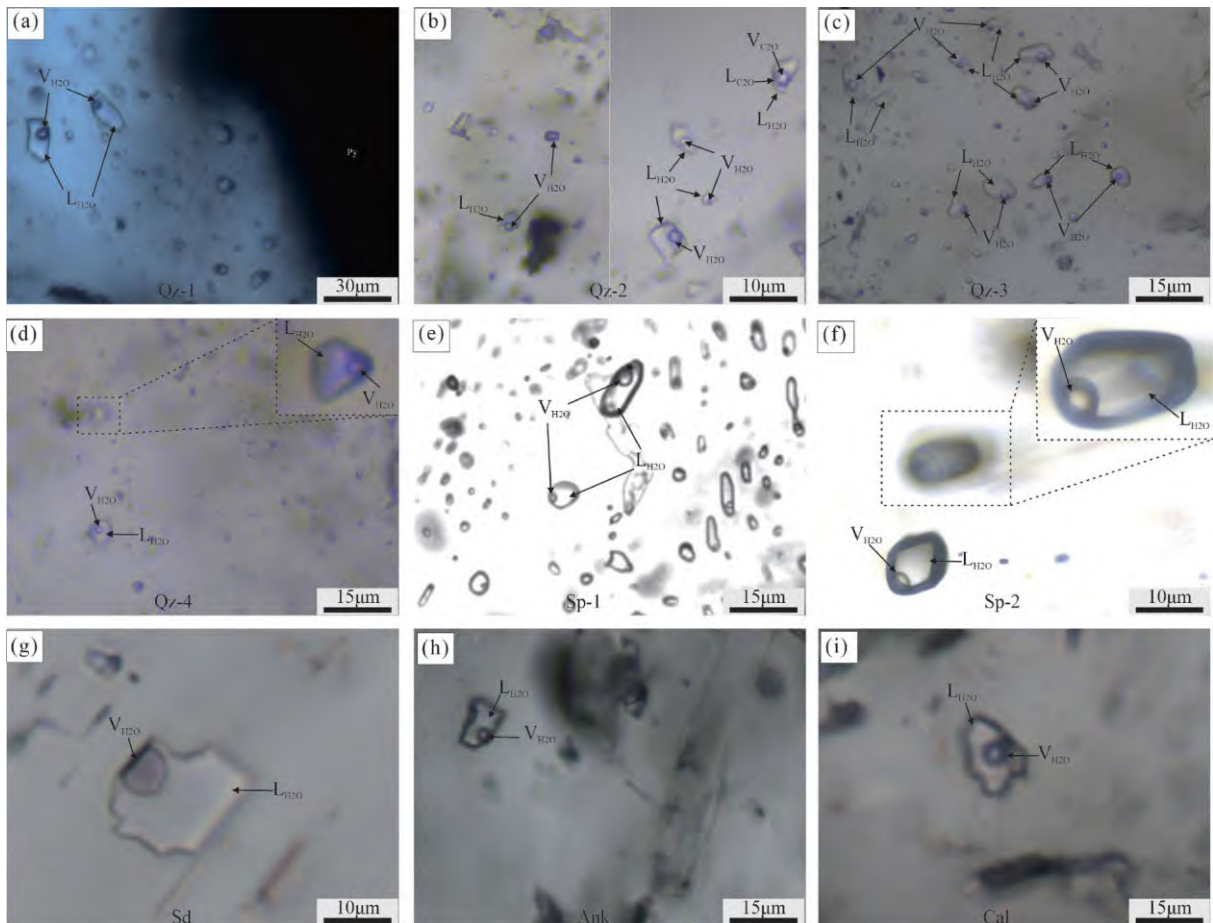
续表2

矿物	分析编号	Ag	Cu	Fe	Zn	Pb	As	Sb	Co	Ni	S	总量	分子式
硫锑铜银矿 (基于29个原子)	TLP28c3Pol1	71.32	2.90	—	—	—	1.12	8.74	—	—	15.68	99.88	$(Ag_{14.94}Cu_{1.03}Fe_{0.01})_{15.98}(As_{0.34}Sb_{1.62})_{1.96}S_{11.05}$
	TLP28c1Pol1	71.82	4.65	—	—	—	2.02	6.67	—	—	14.67	99.88	$(Ag_{15.12}Cu_{1.66})_{16.78}(As_{0.61}Sb_{1.43})_{2.04}S_{10.38}$
	TLP23c1Pol1	72.96	4.25	—	—	—	1.26	7.40	—	—	13.08	99.14	$(Ag_{15.95}Cu_{1.58}Fe_{0.01})_{17.54}(As_{0.40}Sb_{1.43})_{1.83}S_{9.62}$
辉银矿 (基于3个原子)	TLP48c1Arg1	80.80	0.65	—	—	—	—	—	—	—	17.58	99.08	$(Ag_{1.72}Cu_{0.02})_{1.74}S_{1.26}$
	TLP48c1Arg2-1	80.19	0.73	—	—	—	—	—	—	—	19.92	100.86	$(Ag_{1.62}Cu_{0.25})_{1.87}S_{1.35}$
	TLP48c1Arg1-1	80.97	0.69	—	—	—	—	—	—	—	18.64	100.34	$(Ag_{1.67}Cu_{0.24})_{1.91}S_{1.30}$
自然银 (基于1个原子)	TLP12c3p2Arg2	80.40	0.88	0.15	—	—	—	—	—	—	18.53	99.97	$(Ag_{1.67}Cu_{0.03}Fe_{0.01})_{1.71}S_{1.29}$
	TLP58c5p2Ag2	99.06	0.27	—	—	—	—	—	—	—	0.07	99.52	$Ag_{0.99}$
	TLP58c5p2Ag3	98.45	0.66	—	—	—	—	—	—	—	0.20	99.50	$Ag_{0.98}Cu_{0.01}$
	TLP46c6Ag3	98.07	0.73	—	—	—	—	—	—	—	0.20	99.09	$Ag_{0.98}Cu_{0.01}$
	TLP46c5Ag2	98.40	1.27	—	—	—	—	—	—	—	0.29	100.01	$Ag_{0.97}Cu_{0.02}$

注：“—”表示低于检测线。

单个或集合体形式出现,次生包裹体通常以串状沿裂隙分布。包裹体形态通常呈椭圆、不规则、负晶形或次圆状。室温条件下识别出4种不同类型的包裹体。

第一种包裹体类型为气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$),富 H_2O 是铁炉坪矿床出现最多的包裹体类型(图7)。通常呈椭圆状,大小为5~20 μm ,气相比率为5%~15%。



(a)第I阶段石英中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(b)第II阶段石英中的含 CO_2 三相包裹体($L_{H_2O}-L_{CO_2}-V_{CO_2}$)和气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(c)第III阶段石英中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(d)第IV阶段石英中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(e)第II阶段闪锌矿中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(f)第III阶段闪锌矿中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(g)第I阶段菱铁矿中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(h)第II阶段白云石中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$);(i)第IV阶段方解石中的气液两相包裹体($L_{H_2O}-V_{H_2O}$)。矿物符号:Ank—白云石;Cal—方解石;Qz—石英;Sd—菱铁矿;Sp—闪锌矿

图7 铁炉坪矿床不同矿物中流体包裹体照片

Fig.7 Photomicrographs of fluid inclusions in various minerals of the Tieluping deposit

第二种为含CO₂三相包裹体(L_{H₂O}-L_{CO₂}-V_{CO₂}), CO₂充填度为10%~20%(图7b)。第三种包裹体为仅含液相的单相包裹体(L_{H₂O}), 大小为5~10 μm(图7b)。第四种包裹体以气相为主或仅有气相的单相包裹体(V_{H₂O}), 大小为5~10 μm(图7b)。

对4个成矿阶段的15个样品, 超过200个包裹体进行显微测温, 结果见表3。测试过程中分析的所有包裹体都均一至液相, 气液两相包裹体和含CO₂三相包裹体的盐度分别使用冰点和CO₂络合物熔点获得, 计算公式分别来自Bodnar(1993)和Collins(1979)。

第I阶段石英和菱铁矿中包裹体类型主要为气液两相包裹体, 显微测温获得它们的均一温度分别为196~296 °C和225~252 °C, 冰点分别为-8.7~-5.6 °C和-6.7~-4.4 °C, 盐度分别为8.68%~12.51%和7.02%~10.11%(图8a、8b)。

第II成矿阶段石英中气液两相包裹体的均一温度为171~243 °C, 冰点为-8.0~-4.8 °C, 盐度为7.59%~11.70%; 石英中含CO₂三相包裹体的总均一温度为194~243 °C, CO₂均一温度为27.5~30.8 °C, CO₂络合物熔点为5.3~7.8 °C, 盐度为4.26%~8.51%; 暗棕色闪锌矿中气液两相包裹体的均一温度为191~215 °C, 冰点为-7.0~-3.9 °C, 盐度为6.30%~10.49%(图8c、8d)。

第III阶段石英、浅棕色闪锌矿和白云石中气液两相包裹体的均一温度分别为159~190、153~187和185~209 °C, 冰点分别为-4.2~-5.4、-3.6~-5.6和-2.9~-5.5 °C, 盐度分别为6.74%~9.60%、5.86%~8.68%和4.80%~8.68%(图8e、8f)。

第IV阶段石英和方解石中气液两相包裹体的均一温度分别为113~206 °C和123~202 °C, 冰点分别为

-2.1~-6.1 °C和-1.2~-4.6 °C, 盐度分别为3.55%~9.34%和2.07%~7.31%(图8g、8h)。

4.3 C-O-S同位素

对铁炉坪矿床5件菱铁矿、2件白云石和2件方解石进行C-O同位素分析, 结果见表4。菱铁矿、白云石和方解石的C同位素组成分别为-3.03‰~-1.92‰、-1.00‰~-0.61‰和-0.98‰~-0.89‰; O同位素组成分别为11.86‰~13.73‰、8.73‰~10.78‰和7.9‰~8.25‰。依据CO₂和碳酸盐矿物(Bottinga, 1968; Sheppard and Schwarcz, 1970; Mumin et al., 1996)以及水和碳酸盐矿物同位素平衡(郑永飞和陈江峰, 2000), 对应的成矿流体的C同位素分别为-5.23‰~-4.12‰、-2.14‰~-1.75‰和-2.02‰~-1.92‰; O同位素分别为2.86‰~4.72‰、-1.85‰~-0.20‰和-5.00‰~-4.68‰。

对铁炉坪矿床4件黄铁矿、3件闪锌矿、3件黄铜矿和8件方铅矿S同位素分析, 结果见表5。黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿和方铅矿的δ³⁴S值分别为0.3‰~1.8‰、-2.4‰~+1.8‰、-2.2‰~-0.2‰和-4.5‰~-2.3‰。

5 讨论

5.1 银的赋存状态

查明银的赋存状态对揭示矿床成因、指导找矿勘查和矿山金属冶炼都具有重要意义(Costagliola et al., 2004; 聂潇等, 2015)。Ag可以独立矿物(可见银)和不可见银(晶格银和次显微包裹体)等形式进入硫化物之中。铁炉坪矿床中的银主要以自然银形式存在, 或者富集在黝铜矿、银黝铜矿、硫锑铜银矿和方铅矿中(陈衍景等, 2003; Chen et al., 2004)。本次研究通过矿相学和电子探针在铁炉坪矿床中发现大量的独立银矿物(图

表3 铁炉坪矿床流体包裹体显微测温结果

Table 3 Microthermometric data for fluid inclusions in minerals from the Tieluping deposit

阶段	矿物	包裹体类型	大小/μm	t _{m,ice} /°C	t _{m,cla} /°C	t _{h,CO₂} /°C	t _h /°C		盐度/%	
							范围	平均值 ^①	范围	平均值 ^①
I	石英	两相	5~20	-5.6~-8.7	—	—	196~269	221(48)	8.68~12.51	10.43(34)
	菱铁矿	两相	10~12	-4.4~-6.7	—	—	225~252	237(6)	7.02~10.11	8.12(6)
II	石英	两相	8~16	-4.8~-8.0	—	—	171~243	206(43)	7.59~11.70	10.07(37)
	石英	三相	8~20	—	5.3~7.8	27.5~30.8	194~243	220(14)	4.26~8.51	6.05(14)
	闪锌矿	两相	12~25	-3.9~-7.0	—	—	191~215	204(8)	6.30~10.49	8.69(8)
III	石英	两相	5~10	-4.2~-5.4	—	—	151~190	172(29)	6.74~9.60	8.37(28)
	闪锌矿	两相	10~20	-3.6~-5.6	—	—	153~187	171(9)	5.86~8.68	6.70(7)
	白云石	两相	5~20	-2.9~-5.5	—	—	185~209	196(13)	4.80~8.68	6.45(13)
IV	石英	两相	5~10	-2.1~-6.1	—	—	113~206	165(20)	3.55~9.34	6.10(18)
	方解石	两相	5~10	-1.2~-4.6	—	—	123~202	152(15)	2.07~7.31	4.60(13)

注: “—”代表未测试; t_{m,ice}为冰点温度; t_{m,cla}为络合物融化温度; t_{h,CO₂}为CO₂均一温度; t_h为总均一温度; ^①括号里面的数字代表测试的样品数; 两相和三相包裹体的盐度分别按Roedder(1984)和Bodnar(1993)的方法进行计算。

表4 铁炉坪矿床碳酸盐矿物C、O同位素组成

Table 4 C、O isotopic compositions for carbonates from the Tieluping deposit

样品号	矿物	阶段	$\delta^{13}\text{C}_{\text{矿物-VPDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物-VPDB}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物-SMOW}}/\text{‰}$ ①	$t/^\circ\text{C}$ ②	$\delta^{13}\text{C}_{\text{流体}}/\text{‰}$ ③	$\delta^{13}\text{O}_{\text{流体}}/\text{‰}$ ④
TLP-4	菱铁矿	I	-1.92	-18.48	11.86	237	-4.12	2.86
TLP-28-1	菱铁矿	I	-3.03	-18.09	12.26	237	-5.23	3.25
TLP-11-2	菱铁矿	I	-2.56	-17.44	12.93	237	-4.76	3.92
TLP-38	菱铁矿	I	-2.57	-17.09	13.29	237	-4.77	4.29
TLP-76	菱铁矿	I	-2.85	-16.67	13.73	237	-5.05	4.72
TLP-2	白云石	III	-1.00	-19.52	10.78	196	-2.14	0.20
TLP-25	白云石	III	-0.61	-21.52	8.73	196	-1.75	-1.85
TLP-71	方解石	IV	-0.98	-21.98	8.25	152	-2.02	-4.68
TLP-38-1	方解石	IV	-0.89	-22.29	7.93	152	-1.92	-5.00

注:① $\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物-SMOW}}=1.03291\times\delta^{18}\text{O}_{\text{矿物-VPDB}}+30.91$ (Coplen et al., 1983);②来自于碳酸盐矿物流体包裹体的均一温度;③方解石-水和菱铁矿-水的碳同位素分馏系数分别来自Bottinga(1968)和Mumin等(1996),白云石-水之间的碳同位素分馏系数采用Sheppard和Schwarcz(1970)及Bottinga(1968)的公式推导而来; $10^3 \ln \alpha_{\text{(dolomite-CO}_2\text{)}} = 3.1680 \times 106/t^2 - 7.6663 \times 103/t + 2.6312$;④碳酸盐矿物-流体之间的O同位素分馏系数数据郑永飞和陈江峰(2000)。

表5 铁炉坪矿床硫化物S同位素组成

Table 5 S isotopic data for sulfides from the Tieluping deposit

样品号	矿脉	勘探线	标高	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	来源	样品号	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	来源
18TLP-13-1	T11	L2	700	黄铁矿	0.3	本文	S9102	方铅矿	-1.4	陈旺等,1996
18TLP-13-2	T11	L2	700	黄铁矿	0.8		S9118	方铅矿	-5.7	
18TLP-15-1	T39E	L23	755	黄铁矿	1.8		S9119	方铅矿	-7.2	
18TLP-15-2	T39E	L23	755	黄铁矿	1.5		S9120	方铅矿	-4.9	
TLP76	LM24	L108-110	924	闪锌矿	-2.4		S9121	方铅矿	-1.5	
TLP76	LM24	L108-110	924	方铅矿	-4.5		Ag20	方铅矿	-8.8	
TLP77	LM24	L108-110	924	闪锌矿	0.2		Ag21	方铅矿	-3.5	
TLP77	LM24	L108-110	924	方铅矿	-2.8		Ag22	方铅矿	-0.6	
TLP11	T23	L11-13	890	黄铜矿	-1.7		Ag23	方铅矿	-4.5	
TLP11	T23	L11-13	890	方铅矿	-3.8		TS20	方铅矿	-4.3	
TLP03	T2	L27	890	黄铜矿	-0.2		TS9	方铅矿	-2.4	
TLP03	T2	L27	890	方铅矿	-2.3		TS15	硫化物	-4.8	
TLP36	T5	L15-17	890	方铅矿	-2.9		TS8	硫化物	-4.5	
TLP28	T5	L31	800	闪锌矿	-1.0		TS22	硫化物	-6.4	
TLP28	T5	L31	800	方铅矿	-1.8					
TLP23	T5	L31	800	黄铜矿	-2.2					
TLP23	T5	L31	800	方铅矿	-3.77					
TLP20	LM2	L3	750	方铅矿	-2.9					

5d~5l),主要有黝铜矿、银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉银矿及自然银等,表明可见银是铁炉坪矿床中银的主要存在形式之一。可见银主要有3种产状:呈不规则细脉状充填在其他矿物的裂隙或粒间中(图5d、5e),呈集合体出现在闪锌矿和黄铜矿等硫化物中(图5k),呈乳滴状或者不规则状包裹于方铅矿内部(图5f),说明铁炉坪矿床可见银与方铅矿、闪锌矿等硫化物密切相关。

不可见银包括晶格银和次显微包裹体银两种,前者通常和Sb或Bi呈类质同象替代Pb而进入方铅矿的

晶格中,后者多包含在与同期硫化物中(Sharp and Buseck,1993;Lueth et al.,2000)。电子探针分析显示在黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿不含银矿物包体的区域有银的富集(表2),表明次显微包裹体银是铁炉坪矿床银的赋存形式之一。次显微包裹体银同时含有一定的Cu和As(表2),表明其成分可能为银黝铜矿等含银矿物。

方铅矿是重要的载银矿物之一(Sharp and Buseck,1993;Lueth et al.,2000;郑榕芬等,2006),但电子探针分析表明方铅矿中的Ag均低于检测限

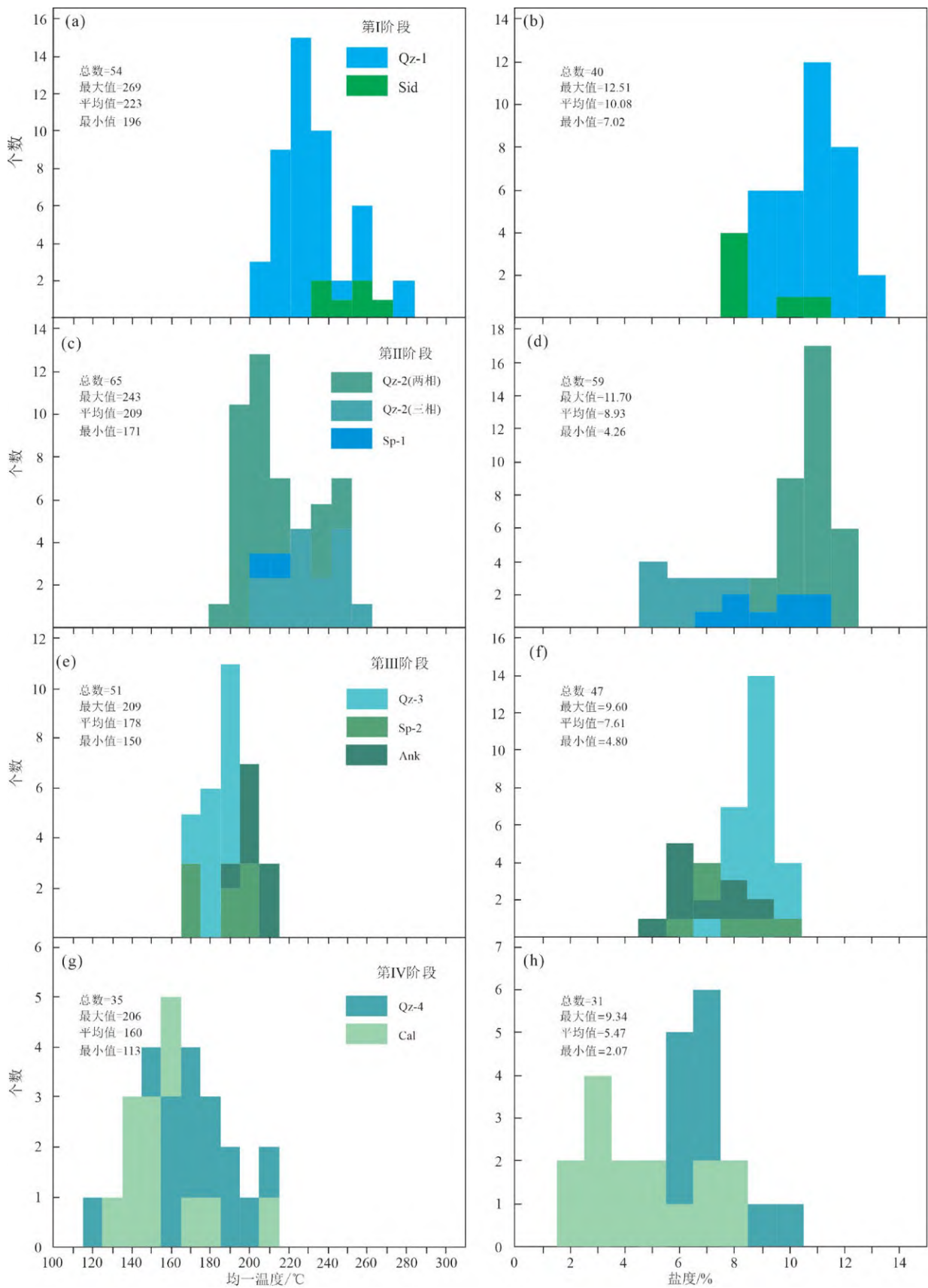


图8 铁炉坪矿床流体包裹体温度、盐度直方图

Fig.8 Histograms of the total homogenization temperatures and salinities for fluid inclusions in minerals of the Tieluping deposit

(123×10^{-6}) (表2), 说明晶格银不是铁炉坪矿床银的主要赋存形式。实验岩石学研究表明, 当有Sb和Bi参与时, Ag会以晶格银形式大量进入方铅矿晶格中; 对Ag-Pb-Sb-S体系而言, 在400 °C以上Ag和Sb会形成PbS-AgSbS₂完全固溶体, 在250 °C方铅矿中含有0.26%的Ag, 但在室温条件下几乎不含Ag; 对Ag-Pb-Bi-S体系而言, 在215 °C条件下Ag就可以和Bi形成PbS-AgBiS₂完全固溶体, 室温条件下还可以溶解1.04%的Ag (Hoda and Chang, 1975; Gasparrini and Lowell, 1985)。矿物学研究表明, 铁炉坪矿床硫化物主要为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿, 银矿物主要为黝铜矿、银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉银矿和自然银, 表明成矿属于Ag₂S-Cu₂S-ZnS-FeS-Sb₂S₃-As₂S₃体系。流体包裹体测温显示铁炉坪矿床硫化物和银矿物形成温度分别为171~243 °C和153~209 °C, 远低于PbS-AgSbS₂固溶体线(400 °C)。含银矿物既有以不规则状包裹于方铅矿中(图5e), 也有与方铅矿共生形成不规则细脉(图5g、5l), 表明含银矿物形成早于方铅矿, 因而方铅矿中的银含量极低。

前人研究表明, 下峪矿田沙沟矿床中银主要以银黝铜矿、硫锑铜银矿、自然银等可见银的形式存在, 其次为赋存在闪锌矿、黄铜矿等硫化物中的次显微包体银; 方铅矿中银含量极低, 表明晶格银在沙沟矿床含量甚微 (李占轲等, 2010)。沙沟矿床位于下峪矿田西缘 (图2), 在矿床地质特征方面与同矿区东部的铁炉坪矿床非常相似 (毛景文等, 2006; 高建京等, 2010; Li et

al., 2013; 韩金生等, 2013; Han et al., 2014), 两个矿床银的赋存形式非常相似, 方铅矿中银含量极低, 可能是下峪矿田脉状银多金属矿床的共性。内蒙古双尖子山是亚洲最大的脉状Ag-Pb-Zn矿床之一, 方铅矿中含有Ag含量高达7.3%, 和Bi具有正相关性, 表明Ag和Bi类质同像替代Pb进入方铅矿中 (权晓莹等, 2019; Zhai et al., 2020)。电子探针分析表明印尼Tuboh矽卡岩型Ag-Pb-Zn矿床方铅矿中Ag和Bi的含量分别0.05%~0.14%和0.24%~2.46%, 能谱元素扫面表明Ag含量和Bi具有明显的正相关性, 因此Ag和Bi类质同像替代Pb是导致方铅矿富银的重要因素 (Xu et al., 2019)。

综上所述, 铁炉坪矿床中银的赋存状态主要以可见银的形式存在, 少量以不可见银形式产出。可见银主要为银的独立矿物, 包括银黝铜矿、硫锑铜银矿、辉银矿及自然银等, 不可见银主要以次显微包体存在黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿中。

5.2 成矿流体来源与演化

铁炉坪矿床发育有大量与成矿有关的菱铁矿、白云石和方解石, 矿区内未见石墨或含石墨地层, 表明这些碳酸盐矿物与成矿流体到达平衡 (Ohmoto and Goldhaber, 1997)。因此, 其同位素组成可以指示成矿流体来源。

本次获得的碳酸盐矿物的C、O同位素组成与前人一致 (陈旺等, 1996; Li et al., 2013), 在 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ (图9)中, 铁炉坪矿床不同阶段碳酸盐矿物的C同位素与岩浆岩都相近, 而明显不同于含有机物沉积地层和

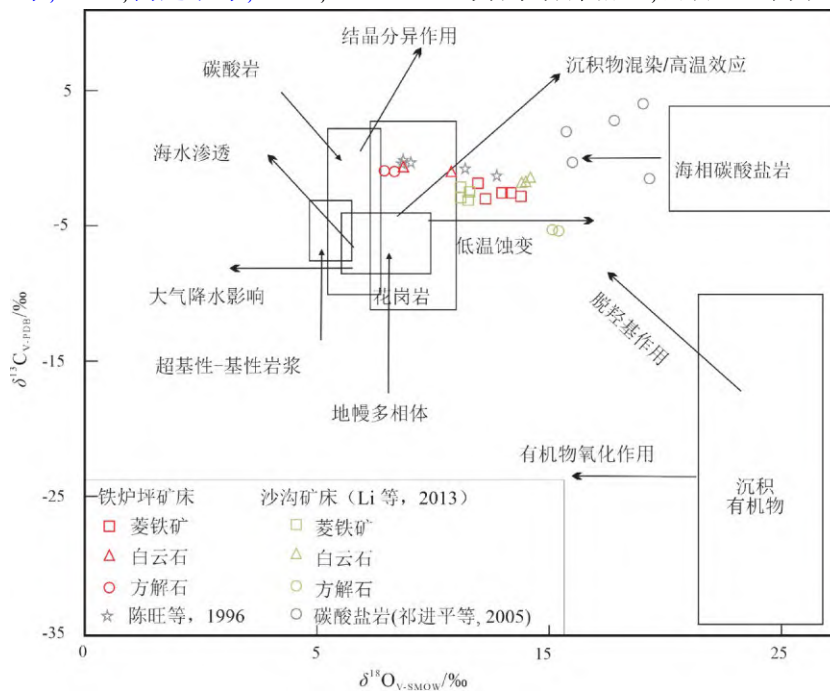


图9 铁炉坪矿床碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 对 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 图解 (据刘建明和刘家军, 1997修改)

Fig.9 Diagram of $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ data for carbonate minerals of the Tieluping deposit (after Liu and Liu, 1997)

海相碳酸盐(Ohmoto and Rye, 1979; Taylor, 1986; Hoefs, 1997), 也不同于官道口群和栾川群碳酸盐岩(祁进平等, 2005), 指示C可能来源于岩浆去气作用(高建京等, 2010)。

热液矿床中流体的C主要有3种来源: ①地幔或岩浆去气来源, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值分别为 $-5\text{‰} \sim -2\text{‰}$ 和 $-9\text{‰} \sim -3\text{‰}$ (Veizer et al., 1986; Taylor, 1997); ②海相沉积碳酸盐岩和沉积岩中的碳酸盐岩, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 0‰ 和 $-2\text{‰} \sim -3\text{‰}$ (Veizer et al., 1986); ③有机碳, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-30\text{‰} \sim -15\text{‰}$ (Ohmoto, 1972)。铁炉坪矿床成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-5.23\text{‰} \sim -1.75\text{‰}$, 与沙沟矿床成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值相近($-6.5\text{‰} \sim -1.8\text{‰}$; Li et al., 2013)。两者与岩浆来源的C同位素组成相近, 但低于官道口群和栾川群碳酸盐岩的C同位素组成($-2.8\text{‰} \sim +2.0\text{‰}$; 祁进平等, 2005), 表明铁炉坪矿床成矿流体中的C可能来源于岩浆流体。

铁炉坪矿床热液蚀变矿物以菱铁矿、白云石和方解石为主, 表明成矿环境是氧化的(Li et al., 2013), 可用硫化物的S同位素来指示成矿流体的S同位素组成(Ohmoto and Rye, 1979)。黄铁矿是铁炉坪矿床成矿第I阶段的主要硫化物, 可用其S同位素来指示成矿流体中S的来源(Ohmoto and Rye, 1979)。前人获得的官道口群, 栾川群及围岩太华群黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 $+12.4\text{‰} \sim +18.6\text{‰}$ (罗铭玖等, 1991), $-12.4\text{‰} \sim -8.1\text{‰}$ 、 $+6.6\text{‰} \sim +10.5\text{‰}$ (周作侠等, 1993)及 $+1.3\text{‰} \sim +5.7\text{‰}$ (范宏瑞等, 1994)。本文采自T11号脉700中段和T39E号脉755中段的2件黄铁矿样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $+0.3\text{‰} \sim +1.8\text{‰}$, 平均值为 $+1.1\text{‰} \pm 0.6\text{‰}$ (图10), 与岩浆硫一致

($0\text{‰} \pm 3\text{‰}$; Ohmoto and Rye, 1979; Ohmoto, 1986; Ripley, 1986; 张圆圆等, 2022), 显示明显不同于官道口群、栾川群和太华群, 表明成矿流体的S可能主要来源于岩浆。

前人研究表明, 在 $200 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 黄铁矿与流体中 H_2S 的S同位素分馏值($0.52\text{‰} \sim 1.79\text{‰}$)大于闪锌矿与流体中 H_2S 的S同位素分馏值($0.13\text{‰} \sim 0.45\text{‰}$), 因此可以用闪锌矿的S同位素来指示成矿热液中S的来源(Ohmoto and Rye, 1979; 段士刚等, 2010)。流体包裹体显微测温结果表明铁炉坪矿床成矿温度为 $113 \sim 296\text{ }^\circ\text{C}$ (表3, 图8, 11)。闪锌矿是铁炉坪矿床的主要硫化物之一, 通常形成于成矿第II阶段, 本文闪锌矿样品TLP76、TLP77和TLP28的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-2.4\text{‰} \sim +1.8\text{‰}$, 平均值为 $-1.1\text{‰} \pm 1.0\text{‰}$ (表5, 图10), 与岩浆硫一致($0 \pm 3\text{‰}$; Ohmoto and Rye, 1979; Ohmoto, 1986; Ripley, 1986), 但不同于官道口群、栾川群和太华群, 也指示铁炉坪矿床成矿流体中的S主要来源于岩浆。

本文获得铁炉坪矿床不同中段方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-4.5\text{‰} \sim -2.3\text{‰}$, 8件样品平均值为 $-3.1\text{‰} \pm 0.8\text{‰}$, 该值小于黄铁矿和闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(表5, 图10), 但大于前人获得的方铅矿和硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($-8.8\text{‰} \sim -0.6\text{‰}$; 陈旺等, 1996; Chen et al., 2004)。当第II阶段的闪锌矿发生大规模沉淀时, 主要形成于成矿第III阶段的方铅矿具有相对亏损的S同位素组成(Ohmoto and Rye, 1979; Ohmoto, 1986)。

碳酸盐岩矿物的C、O同位素和硫化物的S同位素结果均表明铁炉坪矿床成矿流体具有岩浆热液特征。绢云母的 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 定年结果表明铁炉坪矿床形成于

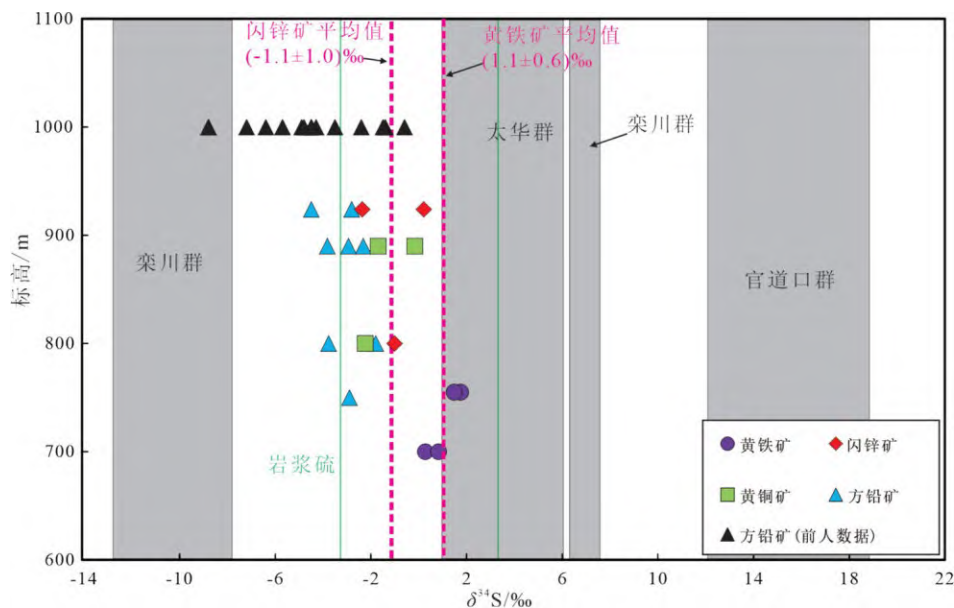


图10 铁炉坪矿床不同标高硫同位素组成

Fig.10 Sulfur isotopic compositions of sulfides at different elevations of the Tieluping deposit

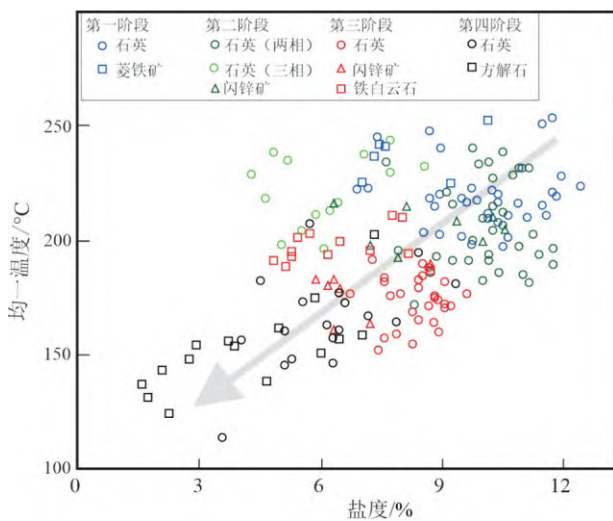


图11 铁炉坪矿床温度对盐度散点图

Fig.11 Diagram of total homogenization temperatures versus salinities of fluid inclusions in minerals of the Tieluping deposit

(134.6±1.2)Ma(高建京等,2011),明显晚于秦东秦岭造山带陆陆碰撞峰期变质时代(220 Ma;赖绍聪和秦江锋,2010),与下峪矿田西部出现的蒿坪沟花岗斑岩(图2)的侵位时代在误差范围内完全一致[(133.5±1.4)Ma;Mao et al.,2010],与南泥湖矿田斑岩Mo-W矿床的形成时代也相近(145~137 Ma;Cao et al.,2015),与区域大规模岩浆活动也高度吻合(158~136 Ma;Mao et al.,2010;Li et al.,2018;董文超等,2022)。

碳酸盐岩矿物的C-O同位素和硫化物的S同位素结果表明铁炉坪矿床成矿流体具有岩浆热液特征。成矿前围岩蚀变以绢云母化和绿泥石化为主,成矿第I阶段发育菱铁矿化,成矿第II和第III阶段发育白云石化,成矿第IV阶段为方解石化(图4a~4e),表明成矿流体从早到晚经历从弱酸性到偏碱性演化过程,pH值逐渐升高(Li et al.,2013;Zhai et al.,2020)。流体包裹体显微测温获得从早到晚各阶段成矿流体的均一温度分别为196~296、171~243、153~209和113~206 °C,属于中温-中低温热液流体;相应成矿阶段的流体盐度分别为7.02%~12.51%、4.26%~11.70%、4.80%~9.60%和2.07%~9.34%,具有中低盐度的特征(图8)。流体包裹体的均一温度与盐度关系图显示不同成矿阶段包裹体的温度和盐度存在明显交集且逐渐降低,表明了成矿流体的继承演化特征(图11)。当成矿流体进入北东-北东东向控矿断裂带后,与大气降水混合导致温度和盐度逐渐降低(Sui et al.,2000;李占轲等,2010;Li et al.,2013;Han et al.,2014)。

5.3 银的富集机理

实验研究表明,Ag-Pb-Zn等成矿金属元素在高温

(>400 °C)条件下主要以氯络合物在成矿流体中迁移,在碱性流体中主要以硫氢络合物运移(Seward,1976;Gammons and Barnes,1989;尚林波等,2004),但在中低温(<200 °C)环境中,成矿元素则以硫氢络合物和氯络合物分别在近中性和酸性流体中运移(Gammons and Williams-Jones,1995;Stefánsson and Seward,2003;尚林波等,2004)。当流体的物理化学环境发生变化并超过络合物的稳定区间时,将会导致Ag-Pb-Zn等成矿元素发生沉淀而形成矿物,并相应地记录这些变化(尚林波等,2004;李占轲等,2010)。

铁炉坪矿床硫化物以方铅矿和闪锌矿为主,银矿物主要为银黝铜矿和硫锑铜银矿等,表明成矿流体富集Ag、Pb、Zn和Cu等金属元素。成矿前围岩蚀变以绢云母-绿泥石化为主,表明成矿流体属于酸性流体(图4a~4d;Li et al.,2013;Zhai et al.,2020)。包裹体研究表明,成矿流体属于H₂O-NaCl-KCl体系(Sui et al.,2000;Chen et al.,2004)。C-O-S同位素研究表明铁炉坪矿床成矿流体具有岩浆热液特征,流体包裹体显微测温结果显示早期成矿流体的均一温度达373 °C(Sui et al.,2000),表明Ag-Pb-Zn等成矿元素早期主要以氯络合物在高温酸性流体中迁移(Seward,1976;Gammons and Barnes,1989;尚林波等,2004)。

当成矿流体进入北东-北东东向控矿断裂带时,由于压力降低,成矿流体发生水-岩反应和CO₂释放,导致成矿流体pH值升高(Sui et al.,2000;李占轲等,2010;Li et al.,2013;Han et al.,2014)。流体包裹体显微测温结果显示成矿第I阶段流体的平均温度和盐度分别为223 °C和10.08%(图8a、8b),大气降水的加入导致温度和盐度发生明显下降(Sui et al.,2000;李占轲等,2010;Li et al.,2013;Han et al.,2014),进而引发石英-菱铁矿-黄铁矿开始沉淀。成矿流体温度的降低使得高温条件下的PbS-AgSbS₂固溶体(>400 °C)开始解体,以黝铜矿为主的银矿物以次显微包体形式被部分包裹于黄铁矿之中(表2)。成矿元素继续以氯络合物为主在偏酸性流体中运移(Seward,1976;Gammons and Barnes,1989;尚林波等,2004)。

随着成矿流体继续演化,流体pH值持续升高,成矿流体平均温度和盐度分别降低至209 °C和8.93%(图8c、8d,图11),氯络合物的开始大量解体,以闪锌矿、黄铜矿、细粒方铅矿为主的硫化物和白云石、石英开始大量沉淀。由于流体温度远低于PbS-AgSbS₂完全固溶线(>400 °C),以黝铜矿为主的银矿物开始大量沉淀,与方铅矿、黄铜矿形成多金属集合体包裹于闪锌矿中(图9k);部分银矿物以次显微包体的形式部分包裹于部分同期硫化物之中。随着流体pH值升高和温度降

低,成矿元素转而以硫氢络合物为主在低温近中性流体中运移(Gammons and Williams-Jones,1995;Stefánsson and Seward,2003;尚林波等,2004)。

流体包裹体显微测温表明成矿第Ⅲ阶段成矿流体的温度为153~209℃,表明成矿温度进一步降低,硫氢络合物大量解体,Ag过饱和,形成银黝铜矿、硫锑铜银矿等银矿物大量沉淀,与方铅矿、黄铜矿形成不规则细脉穿插闪锌矿(图9d、9e、9g)。稍晚的粗粒方铅矿大规模沉淀,穿切和交代早期形成的硫化物和银矿物(图9c、9f)。自然银和方解石的出现标志着成矿作用趋于结束。

综上所述,成矿流体的温度、盐度、pH值的变化控制了铁炉坪矿床矿石矿物的沉淀顺序、银的赋存状态和银矿物种类。Ag-Pb-Zn等成矿金属元素先以氯络合物在高温酸性的岩浆流体中运移。进入北东-北东东向控矿断裂后,由于水岩反应和大气降水的混合,导致流体pH值升高,平均温度和盐度分别降低至209℃和8.93%,黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿和细粒方铅矿依次沉淀,并包裹部分次显微包体银。之后Ag-Pb成矿元素以硫氢络合物在中-低温近中性的流体中运移。随着成矿流体继续演化,pH值持续升高,温度和盐度持续降低导致黝铜矿、硫锑铜银矿等银矿物和粗粒方铅矿大量沉淀。

6 结论

(1)铁炉坪矿床成矿阶段由石英-菱铁矿-黄铁矿阶段、石英-铁白云石-暗棕色闪锌矿-细粒方铅矿阶段、石英-白云石-浅棕色闪锌矿-粗粒方铅矿-银矿物阶段和石英-方解石阶段构成。

(2)铁炉坪矿床银的赋存状态有可见银和不可见银两种;可见银主要为各种银的独立矿物,包括(银)黝铜矿、硫锑铜银矿、辉银矿和自然银等;不可见银以次显微包体存在硫化物中。

(3)铁炉坪矿床成矿流体具有岩浆热液特征;成矿流体经历了中温(196~296℃)、中盐度(7.02%~12.51%)向低温(113~206℃)、低盐度(2.07%~9.34%)流体的演化过程。

(4)热液蚀变矿物组合和流体包裹体显微测温表明温度和盐度降低以及pH升高是引发铁炉坪矿床矿石矿物沉淀的主要因素。

作者贡献声明: 徐进鸿,样品采集、数据分析、图件清绘、撰写文章;胡书礼、郑超飞、李溪遥和靳子茹,样品处理、分析测试;吴承泉、张正伟和姜玉平,样品采集、数据分析、文章校稿。

利益冲突声明: 作者保证本文无利益冲突。

致谢: 感谢河南发恩德矿业有限公司铁炉坪矿区史海松工程师在野外采样工作中的大力支持,感谢中国科学院地球化学研究所郑文勤、李响、董少花、谷静和蔡佳丽高级工程师在实验过程中的帮助。本文是中国科学院地球化学研究所和河南省有色金属地质矿产局合作项目(项目名称:熊耳山银多金属矿地球化学模型及深部找矿预测)的部分研究成果。

参考文献 (References):

- Bodnar R J. 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O-NaCl solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(3): 683-684
- Bottinga Y. 1968. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(3): 800-808
- Cao H W, Zhang S T, Santosh M, Zheng L, Tang L, Li D, Zhang X H, Zhang Y H. 2015. The Luanchuan Mo-W-Pb-Zn-Ag magmatic-hydrothermal system in the East Qinling metallogenic belt, China: Constrains on metallogenesis from C-H-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isochron ages. *Journal of Asian Earth Sciences*, 111: 751-780
- Cao M P, Yao J M, Deng X H, Yang F J, Mao G Z, Mathur R. 2017. Diverse and multistage Mo, Au, Ag-Pb-Zn and Cu deposits in the Xiong'er Terrane, East Qinling: From Triassic Cu mineralization. *Ore Geology Reviews*, 81: 565-574
- Chen Y J, Pirajno F, Sui Y H. 2004. Isotope geochemistry of the Tieluping silver-lead deposit, Henan, China: A case study of orogenic silver-dominated deposits and related tectonic setting. *Mineralium Deposita*, 39(5): 560-575
- 陈衍景, 富士谷. 1992. 豫西金成矿规律. 北京: 地震出版社 [Chen Y J, Fu S G. 1992. Gold Mineralization in West Henan. Beijing: Seismological Press (in Chinese)]
- 陈衍景, 隋颖慧, Pirajno F. 2003. CMF模式的排他性依据和造山型银矿实例: 东秦岭铁炉坪银矿同位素地球化学. *岩石学报*, 19(3): 551-568 [Chen Y J, Sui Y H, Pirajno F. 2003. Exclusive evidences for CMF model and a case of orogenic silver depos: Isotope geochemistry of the Tieluping silver deposit, east Qinling orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 19(3): 551-568]
- 陈旺, 郭时然, 崔毫. 1996. 豫西熊耳山铁炉坪、蒿坪沟矿床银铅矿石稳定同位素研究. *有色金属矿产与勘查*, 5(4): 213-218 [Cheng W, Guo S R, Cui B. 1996. Isotopic geochemistry of the Tieluping and Haopinggou deposits in the mount Xionger area, western Henan. *Geological exploration for non-ferrous Metals*, 5(4): 213-218]
- Collins P L F. 1979. Gas hydrates in CO₂-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Economic Geology*, 74(6): 1435-1444
- Coplen T B, Kendall C, Hopple J. 1983. Comparison of stable isotope reference samples. *Nature*, 302: 236-238
- Costagliola P, Di Benedetto F, Benvenuti M, Bernardini G P, Cipriani C, Lattanzi P F, Romanelli M. 2004. Chemical speciation of Ag in galena by EPR spectroscopy. *American Mineralogist*, 88(8-9): 1345-1350
- 董文超, 庞绪成, 杨东潮, 刘畅. 2022. 河南嵩县车村地区合峪花岗岩体成岩序列及其地球动力学意义. *矿物岩石地球化学通报*, 41(2): 388-396 [Dong W C, Pang X C, Yang D C, Liu C. 2022. Diagenetic Sequence of

- Granites of the Hanyu Pluton in the Chencun Area in Song County, Henan Province, China and Its Geodynamic Implication. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(2): 388–396]
- 段士刚, 薛春纪, 刘国印, 燕长海, 冯启伟, 宋要武, 涂其军, 高元宝, 高炳宇. 2010. 河南栾川地区铅锌矿床地质和硫同位素地球化学. *地质学前沿*, 17(2): 375–384 [Duan S G, Xue C J, Liu G Y, Yan C H, Feng Q W, Song Y W, Tu Q J, Gao Y D, Gao B Y. 2010. Geology and sulfur isotope geochemistry of lead-zinc deposits in Luanchuan district, Henan Province, China. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(2), 375–384]
- 范宏瑞, 谢奕汉, 赵瑞, 王英兰. 1994. 豫西熊耳山地区岩石和金矿床稳定同位素地球化学研究. *地质找矿论丛*, 9(1): 54–64 [Fan H R, Xie Y H, Zhao R, Wang Y L. 1994. Stable isotope geochemistry of rocks and gold deposits in the Xiongershan area western Henan province. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 9(1): 54–64]
- Gammons C H, Barnes H L. 1989. The solubility of Ag_2S in near-neutral aqueous sulfide solutions at 25 to 300°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(2): 279–290
- Gammons C H, Williams-Jones A E. 1995. Hydrothermal geochemistry of electrum; thermodynamic constraints. *Economic Geology*, 90(2): 420–432
- 高建京, 毛景文, 陈懋弘, 叶会寿, 张继军, 李永峰. 2011. 豫西铁炉坪银铅矿床矿脉构造解析及近矿蚀变岩绢云母 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄测定. *地质学报*, 85(7): 1172–1187 [Gao J J, Mao J W, Chen M H, Ye H S, Zhang J J, Li Y F. 2011. Vein Structure Analysis and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Dating of Sericite from Sub-ore Altered Rocks in the Tieluping Large-size Ag-Pb Deposit of Western Henan Province. *Acta Geologica Sinica*, 85(7): 1172–1187]
- 高建京, 毛景文, 叶会寿, 陈懋弘, 郑榕芬. 2010. 豫西沙沟脉状Ag-Pb-Zn矿床地质特征和成矿流体研究. *岩石学报*, 26(3): 740–756 [Gao J J, Mao J W, Ye H S, Chen M H, Zheng R F. 2010. Geology and ore-forming fluid of silver-lead-zinc deposit of Shagou western Henan Province. *Acta Petrologica Sinica* 26(3): 740–756]
- Gasparrini C, Lowell G R. 1985. Silver-bearing inclusions in "argentiferous" galena from the Silvermine District in southeastern Missouri. *The Canadian Mineralogist*, 23(1): 99–102
- 弓昊天, 齐有强, 高剑峰, 吕串, 闵康. 2020. 江苏栖霞山铅锌矿成矿物质来源与成矿过程: S-C-O同位素证据. *矿物岩石地球化学通报*, 39(4): 779–793 [Gong H T, Qi Y Q, Gao J F, Lyu C, Min K. 2020. Source and Ore-forming Process of the Qixiashan Lead-zinc Ore Deposit, Jiangsu Province: Evidences from S-C-O Isotopes. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 39(4): 779–793 (in Chinese with English abstract)]
- Han J S, Yao J M, Chen H Y, Deng X H, Ding J Y. 2014. Fluid inclusion and stable isotope study of the Shagou Ag-Pb-Zn deposit, Luoning, Henan Province, China: Implications for the genesis of an orogenic lode Ag-Pb-Zn system. *Ore Geology Reviews*, 62: 199–210
- 韩金生, 姚军明, 邓小华. 2013. 东秦岭沙沟银铅矿床成矿流体来源的锶同位素约束. *岩石学报*, 29(1): 18–26 [Han J S, Yao J M, Deng X H. 2013. Sr-isotope constraint on the source of the fluids forming the Shagou Ag-Pb-Zn deposit, eastern Qinling orogen. *Acta Petrologica Sinica*, 29(1): 18–26 (in Chinese with English abstract)]
- He Y H, Zhao G C, Sun M, Xia X P. 2009. SHRIMP and LA-ICP-MS zircon geochronology of the Xiong'er volcanic rocks: Implications for the Paleoproterozoic evolution of the southern margin of the North China Craton. *Precambrian Research*, 168(3–4): 213–222
- Hoda S N, Chang L L Y. 1975. Phase relations in the systems $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Sb}_2\text{S}_3$ and $\text{PbS-Ag}_2\text{S-Bi}_2\text{S}_3$. *American Mineralogist*, 60 (7–8): 621–633
- 胡受奚, 林潜龙. 1988. 华北与华南古板块拼合带地质和成矿: 以东秦岭-桐柏为例. 南京: 南京大学出版社 [Hu S X, Lin Q L. 1988. *Geology and Mineralization of Ancient Plate Assembling Zone between North China and South China: Taking East Qinling-Tongbai as an Example*. Nanjing: Nanjing University Press (in Chinese)]
- 黄典豪. 2000. 银多金属矿床中黝铜矿族银硫盐矿物的特征及其意义. *岩石矿物学杂志*, 19(1): 78–87 [Huang D H. 2000. Characteristics of Silver Sulphosalt Minerals of the Tetrahedrite Group in Silver Polymetallic Deposits and Their Significance. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 19(1): 78–87 (in Chinese with English abstract)]
- Jin C, Chen W T, Gao X Y, Li X C, Bao Z W, Zhao T P. 2019. Origin of the Wangpingxigou Pb-Zn deposit in East Qinling orogenic belt, China: Distal response to the giant Donggou porphyry Mo system? *Ore Geology Reviews*, 109: 101–116
- 赖绍聪, 秦江锋. 2010. 南秦岭勉略缝合带蛇绿岩与火山岩. 北京: 科学出版社 [Lai S C, Qin J F. 2010. *Ophiolite and Volcanic Rocks in Mianlue Suture Zone of South Qinling*. Beijing: Science Press (in Chinese with English abstract)]
- Li N, Chen Y J, McNaughton N J, Ling X X, Deng X H, Yao J M, Wu Y S. 2015. Formation and tectonic evolution of the khondalite series at the southern margin of the North China Craton: Geochronological constraints from a 1.85-Ga Mo deposit in the Xiong'er shan area. *Precambrian Research*, 269: 1–17
- Li N, Chen Y J, Santosh M, Pirajno F. 2018. Late Mesozoic granitoids in the Qinling Orogen, Central China, and tectonic significance. *Earth-Science Reviews*, 182: 141–173
- 李永峰. 2005. 豫西熊耳山地区中生代花岗岩类时空演化与钼(金)成矿作用(博士学位论文). 北京: 中国地质大学(北京). [Li Y F. 2005. *Temporal and Spatial Evolution of Mesozoic Granitoids and Molybdenum (Gold) Mineralization in Xiongershan Area, Western Henan Province* (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing (in Chinese with English abstract)]
- Li Z K, Bi S J, Li J W, Zhang W, Cooke D R, Selby D. 2017. Distal Pb-Zn-Ag veins associated with the world-class Donggou porphyry Mo deposit, southern North China Craton. *Ore Geology Reviews*, 82: 232–251
- Li Z K, Li J W, Cooke D R, Danyushevsky L, Zhang L J, O'Brien H, Lahaye Y, Zhang W, Xu H J. 2016. Textures, trace elements, and Pb isotopes of sulfides from the Haopinggou vein deposit, southern North China Craton: Implications for discrete Au and Ag-Pb-Zn mineralization. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 171(12): 99
- Li Z K, Li J W, Zhao X F, Zhou M F, Selby D, Bi S J, Sui J X, Zhao Z J. 2013. Crustal-extension Ag-Pb-Zn veins in the Xiong'er shan district, southern North China Craton: Constraints from the Shagou deposit. *Economic Geology*, 108(7): 1703–1729
- Li Z K, Li X M, Jin X Y, Gao K. 2021. Age and genesis of the Laodaizhanggou Pb-Zn-Ag deposit in the fudian ore field, southern North China Craton: Implications for regional mineral prospecting. *Journal of Earth Science*, 32(1): 195–207
- 李占轲, 李建威, 陈蕾, 张素新, 郑曙. 2010. 河南洛宁沙沟Ag-Pb-Zn矿床银的赋存状态及成矿机理. *地球科学—中国地质大学学报*, 35(4): 621–

- 636 [Li Z K, Li J W, Chen L, Zhang S X, Zheng S. 2010. Occurrence of Silver in the Shagou Ag-Pb-Zn Deposit, Luoning County, Henan Province: Implications for Mechanism of Silver Enrichment. *Earth Science-Journal of China University of Geoscience*, 35(4): 621-636]
- 刘建明, 刘家军. 1997. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式. *矿物学报*, 17(4): 448-456 [Liu J M, Liu J J. 1997. Basin fluid genetic model of sediment-hosted micro disseminated gold deposits in the gold triangle area between Guizhou, Guangxi and Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 17(4): 448-456 (in Chinese with English abstract)]
- Lueth V W. 2000. Systematic variation in galena solid-solution compositions at Santa Eulalia, Chihuahua, Mexico. *Economic Geology*, 95(8): 1673-1687
- 罗铭玖等著. 1991. 中国钼矿床. 郑州: 河南科学技术出版社 [Luo G J. 1991. China Molybdenum Deposit. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press (in Chinese)]
- Mao J W, Pirajno F, Cook N. 2011. Mesozoic metallogeny in East China and corresponding geodynamic settings—An introduction to the special issue. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 1-7
- Mao J W, Qiu Y M, Goldfarb R J, Zhang Z C, Garwin S, Ren F S. 2002. Geology, distribution, and classification of gold deposits in the western Qinling belt, central China. *Mineralium Deposita*, 37(3): 352-377
- Mao J W, Xie G Q, Bierlein F, Qü W J, Du A D, Ye H S, Pirajno F, Li H M, Guo B J, Li Y F, Yang Z Q. 2008. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling-Dabie orogenic belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(18): 4607-4626
- Mao J W, Xie G Q, Pirajno F, Ye H S, Wang Y B, Li Y F, Xiang J F, Zhao H J. 2010. Late Jurassic-Early Cretaceous granitoid magmatism in Eastern Qinling, central-eastern China: SHRIMP zircon U-Pb ages and tectonic implications. *Australian Journal of Earth Sciences*, 57(1): 51-78
- 毛景文, 郑榕芬, 叶会寿, 高建京, 陈文. 2006. 豫西熊耳山地区沙沟银铅锌矿床成矿的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄及其地质意义. *矿床地质*, 25(4): 359-368 [Mao J W, Zheng R F, Ye H S, Gao J J, Chen W. 2006. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of fuchsite and sericite from altered rocks close to ore veins in Shagou large-size Ag-Pb-Zn deposit of Xiong'er shan area western Henan Province and its significance. *Mineral Deposits*, 25(4): 359-368 (in Chinese with English abstract)]
- McCrea J M. 1950. On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *The Journal of Chemical Physics*, 18(6): 849-857
- Mumin A H, Fleet M E, Longstaffe F J. 1996. Evolution of hydrothermal fluids in the Ashanti gold belt, Ghana; stable isotope geochemistry of carbonates, graphite, and quartz. *Economic Geology*, 91(1): 135-148
- 聂潇, 尹京武, 陈浦浦, 王梦亚, 闫星光, 张寿庭. 2015. 河南栾川赤土店西沟铅锌银矿床中银矿物的赋存状态及成矿机理探讨. *矿物岩石地球化学通报*, 34(1): 184-190 [Nie X, Yin J W, Chen P P, Wang M Y, Yan X G, Zhang S T. 2015. Occurrence and Enrichment Mechanism of Silver in the Xigou Lead-Zinc-Silver Deposit, Chitudian, Luanchuan, Henan Province. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34(1): 184-190 (in Chinese with English abstract)]
- Ohmoto H, Goldhaber M B. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 3rd ed. New York: Wiley, 517-611
- Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2nd ed. New York: Wiley, 509-567
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551-578
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits. *Mineralogy and Geochemistry*, 16(1): 491-559
- 庞绪成, 董文超, 倪开放, 李文明, 司媛媛. 2018. 河南洛宁县范庄银矿原生晕地球化学特征及深部成矿预测. *矿物岩石地球化学通报*, 37(3): 495-501 [Pang X C, Dong W C, Ni K F, Li W M, Si Y Y. 2018. Characteristics of Primary Halo Geochemistry of the Fanzhuang Silver Deposit in Luoning County, Henan Province and Their Applications to Prospect Mineral Resources in Depth. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 37(3): 495-501 (in Chinese with English abstract)]
- 彭恩生. 1994. 嵩坪沟—铁炉坪地区银金多金属矿床成矿地质特征. *中南矿冶学院学报*, 25(4): 427-430 [Peng E S. 1994. Metallogenic characteristics of Haopinggou-Tieluping silver gold polymetallic deposits. *J. Cent. South Inst. Min. metal*, 25(4): 427-430 (in Chinese with English abstract)]
- 祁进平, 张静, 唐国军. 2005. 熊耳地体南侧中晚元古代地层碳氧同位素组成: CMF模式的证据. *岩石学报*, 5: 1365-1372 [Qi J P, Zhang J, Tang G J. 2005. Carbon and oxygen isotope composition of the Mesoproterozoic strata south of the Xiong'er terrane: evidence of the CMF model. *Acta Petrologica Sinica*, 21(5): 1365-1372 (in Chinese with English abstract)]
- 权晓莹, 刘春花, 孙洪军, 王丰翔. 2019. 内蒙双尖子山Pb-Zn-Ag矿床金属矿物学研究及银的富集机理. *地质学报*, 93(9): 2308-2329 [Quan X Y, Liu C H, Sun H J, Wang F X. 2019. Metallic mineralogy study and Ag enrichment mechanism of the Shuangjianzishan Pb-Zn-Ag deposit in Inner Mongolia, China. *Acta geologica sinica*, 93(9): 2308-2329 (in Chinese with English abstract)]
- Riley J F. 1974. The tetrahedrite-freibergite series, with reference to the Mount Isa Pb-Zn-Ag orebody. *Mineralium Deposita*, 9(2): 117-124
- Ripley E M. Application of stable isotopic studies to problems of magmatic sulfide ore genesis with special reference to the Duluth complex, Minnesota. In: Friedrich GH, Genkin AD, Naldrett AJ, Ridge JD, Sillitoe RH, Vokes FM. *Geology and Metallogeny of Copper Deposits*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1986: 25-42
- Roedder E. 1984. Fluid inclusions. Washington: Mineralogical Society of America, 644
- Seward T M. 1976. The stability of chloride complexes of Silver in hydrothermal solutions up to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(11): 1329-1341
- 尚林波, 樊文苓, 胡瑞忠, 邓海琳. 2004. 热液中铅、锌、银共生分异的热力学探讨. *矿物学报*, 24(1): 81-86 [Shang L B, Fan W L, Hu R Z, Deng H L. A thermodynamic study on paragenesis and separation of silver, lead and zinc in hydrothermal solutions. *Acta mineralogica sinica*, 24(1): 81-86 (in Chinese with English abstract)]
- Shanks W. 2014. Stable isotope geochemistry of mineral deposits. *Treatise on Geochemistry*, 13: 59-85
- Sharp T G, Buseck P R. 1993. The distribution of Ag and Sb in galena: Inclusions versus solid solution. *American Mineralogist*, 78(1-2): 85-95
- Sheppard S M F, Schwarcz H P. 1970. Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and

- dolomite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 26(3): 161–198
- Smith H A, Ross A A, Robinson S. 2020. Technical report: NI 43–101 technical report update on the Ying Ag-Pb-Zn property in Henan Province, The People's Republic of China (https://silvercorpmetals.com/wp-content/uploads/2022/11/Silvercorp-Ying-NI-43-101-Technical-Report-Update_14-October-20-2.pdf)
- Stefánsson A, Seward T M. 2003. Experimental determination of the stability and stoichiometry of sulphide complexes of silver(I) in hydrothermal solutions to 400°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(7): 1395–1413
- Sui Y H, Wang H H, Gao X L, Chen H Y, Li Z. 2000. Ore fluid of the Tieluping silver deposit of Henan Province and its illustration of the tectonic model for collisional petrogenesis, metallogenesis and fluidization. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 43(1): 108–121
- Taylor B E. 1986. Chapter 7. magmatic volatiles: Isotopic variation of c, h, and s. In: *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. De Gruyter, 185–226
- Taylor H. 1997. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *Geology*,
- Veizer J, Fritz P, Jones B. 1986. Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic Oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(8): 1679–1696
- 王昊, 路坦, 李健, 张莹, 张文博, 涂恩照. 2013. 河南铁炉坪银铅矿床地质特征及找矿标志. *矿产勘查*, 4(2): 137–145 [Wang H, Lu T, Li J, Zhang Y, Zhang W B, Tu E Z. 2013. Geological characteristics of the Tieluping silver-lead deposit and prospecting criteria, Henan. *Mineral exploration*, 4(2): 137–145 (in Chinese with English abstract)]
- 王志光等著. 1997. 华北地块南缘地质构造演化与成矿. 北京: 冶金工业出版社 [Wang Z G. 1997. *The Tectonic Evolution and Mineralization in the South Margin of North China Block*. Beijing: Metallurgical Industry Press (in Chinese)]
- Xu J H, Zhang Z W, Wu C Q, Shu Q, Zheng C F, Li X Y, Jin Z R. 2019. Mineralogy, fluid inclusions, and S–Pb isotope geochemistry study of the Tuboh Pb–Zn–Ag polymetallic deposit, Lubuklinggau, Sumatra, Indonesia. *Ore Geology Reviews*, 112: 103032
- 叶会寿. 2006. 华北陆块南缘中生代构造演化与铅锌银成矿作用(博士学位论文). 北京: 中国地质科学院. [Ye H S. 2006. *Mesozoic Tectonic Evolution and Pb–Zn–Ag Mineralization in the Southern Margin of North China Landmass*(Dissertation). Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing (in Chinese with English abstract)]
- Zhai D G, Williams-Jones A E, Liu J J, Selby D, Voudouris P C, Tombros S, Li K, Li P L, Sun H J. 2020. The genesis of the giant shuangjianzhan epithermal Ag–Pb–Zn deposit, inner Mongolia, northeastern China. *Economic Geology*, 115(1): 101–128
- Zhang G W, Bai Y B, Sun Y, Guo A L, Zhou D W, Li T H. 1985. Composition and evolution of the archaean crust in central Henan, China. *Precambrian Research*, 27(1–3): 7–35
- 张圆圆, 易立文, 谢炳庚, 李秋平, 刘程爱, 于娟. 2022. 青海虎头崖铅锌多金属矿床原位硫、铅同位素组成及成矿物质来源探讨. *矿物岩石地球化学通报*, 41(1): 156–165 [Zhang Y Y, Yi L W, Xie B G, Li Q Q, Liu C A, Yu J. 2022. The In-Situ Sulfur and Lead Isotopic Compositions of the Hutouya Pb–Zn Polymetallic Deposit of Qinghai Province for Discussing the Source of Its Ore-forming Materials. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 41(1): 156–165 (in Chinese with English abstract)]
- Zhang Z W, Yang X Y, Dong Y, Zhu B Q, Chen D F. 2011. Molybdenum deposits in the eastern Qinling, central China: Constraints on the geodynamics. *International Geology Review*, 53(2): 261–290
- 张正伟, 朱炳泉, 常向阳. 2003. 东秦岭北部富碱侵入岩带岩石地球化学特征及构造意义. *地学前缘*, 10(4): 507–519 [Zhang Z W, Zhu B Q, Chang X Y. 2003. The geochemistry of the alkali-rich intrusive rocks in the east Qinling, central China. *Earth science frontiers*, 10(4): 507–519 (in Chinese with English abstract)]
- 赵海, 苏文超, 沈能平, 谢鹏, 蔡佳丽, 甘王志. 2018. 广西大厂矿田高峰锡多金属矿床流体包裹体研究. *岩石学报*, 34(12): 3553–3566 [Zhao H, Su W C, Shen N P, Xie P, Cai J L, Gan W Z. 2018. Fluid inclusion study of the Gaofeng tin-polymetallic deposit in the Dachang ore field, Guangxi, China. *Acta Petrologica Sinica*, 34(12): 3553–3566 (in Chinese with English abstract)]
- Zhao T P, Zhou M F. 2009. Geochemical constraints on the tectonic setting of Paleoproterozoic A-type granites in the southern margin of the North China Craton. *Journal of Asian Earth Sciences*, 36(2–3): 183–195
- 郑榕芬, 毛景文, 高建京. 2006. 河南熊耳山沙沟银铅锌矿床中硫化物和银矿物的矿物学特征及其意义. *矿床地质*, 25(6): 715–726 [Zheng R F, Mao J W, GAO J J. 2018. Characteristics of sulfide and silver minerals in Shagou silver-lead-zinc deposit of Xiong'er Shan Henan Province and their significance. *Mineral deposits*, 25(6): 715–726 (in Chinese with English abstract)]
- 郑文勤, 邓宇峰, 宋谢炎, 陈列猛, 于宋月, 周国富, 刘世荣, 向建新. 2014. 攀枝花岩体钛铁矿成分特征及其成因意义. *岩石学报*, 30(5): 1432–1442 [Zheng W Q, Deng Y F, Song X Y, Chen L M, Yu S Y, Zhou G F, Liu S R, Xiang J X. 2014. Composition and genetic significance of the ilmenite of the Panzhihua intrusion. *Acta Petrologica Sinica*, 30(5): 1432–1442 (in Chinese with English abstract)]
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社 [Zheng Y F, Chen J F. 2000. *Isotopic Geochemistry*. Beijing: Science Press (in Chinese)]
- 周作侠等著. 1993. 华北地台南缘金(钼)矿床成因. 北京: 地震出版社 [Zhou Z X. 1993. *Genesis of Gold (Molybdenum) Deposits in the Southern Margin of North China Platform*. Beijing: Seismological Press (in Chinese)]

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)