

广西大厂矿田大福楼锡多金属矿床地质与地球化学特征

成永生^{1,2,3,4}, 胡瑞忠³, 伍永田⁴

- (1. 中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083;
2. 中南大学 地球科学与信息物理学院, 长沙 410083;
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 550002;
4. 广西堂汉锌钢股份有限公司, 南丹 547200)

摘要: 位于大厂矿田东带的大福楼锡矿床是一个以产锡和锌为主、研究程度相对较低且规模较大的锡石硫化物型矿床。针对该矿床特征典型、研究薄弱、成矿条件优越及找矿前景可观等因素, 对流体包裹体和硫同位素特征进行了研究。结果表明: 大福楼矿床主要发育6种类型的流体包裹体(单相气相包裹体、单相盐水溶液包裹体、两相富蒸汽包裹体、两相富液体包裹体、含CO₂相包裹体和含NaCl子矿物包裹体), 包裹体大小一般为5~25 μm, 少数为30 μm, 主要呈多边形、米粒状、椭圆形、长方形以及不规则状, 少数呈三角形以及半自形的负晶形。包裹体主要含Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、SO₄²⁻、Cl⁻和NO₃⁻等液相成分以及CO₂、CO、CH₄和N₂等气相成分。成矿流体属于Na(K)-Ca(Mg)-Cl型卤水溶液, 呈弱酸性, 包裹体中不含O₂, 表明成矿过程中没有游离氧的存在, 而CO₂、CH₄和H₂的含量相对较高, 表明成矿流体具有较强的还原性。矿物中含NaCl子矿物包裹体的大量存在, 显示成矿流体具有岩浆热液特征。包裹体中的氟对锡的迁移和沉淀起着非常重要的作用, 而硫盐矿物的存在可能对锡的富集沉淀造成不利影响。硫同位素研究结果显示, 矿石的δ(³⁴S)值为-1.54×10⁻³~2.18×10⁻³, 极差为3.72×10⁻³, 均值为1.141×10⁻³, 以正值为主, 矿石δ(³⁴S)值稍微偏离基性岩类硫的范围, 而与陨石硫的同位素组成非常接近, 具有重硫富集和典型岩浆来源的特征。锡矿硫元素可能部分来源于龙箱盖隐伏复式花岗岩体, 显示岩浆活动在成矿过程中具有重要意义, 锡矿与I型花岗岩联系紧密。

关键词: 大厂矿田; 大福楼; 锡多金属矿床; 流体包裹体; 硫同位素; 地质; 地球化学

中图分类号: P611.1

文献标志码: A

Geology and geochemistry of Dafulou tin-polymetallic ore deposit in Dachang ore field, Guangxi, China

CHENG Yong-sheng^{1, 2, 3, 4}, HU Rui-zhong³, WU Yong-tian⁴

- (1. Key Laboratory of Metallogenetic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;
3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
4. Guangxi Tanghan Zinc & Indium Co., Ltd., Nandan 547200, China)

Abstract: The Dafulou tin deposit, located in the eastern of the Dachang ore field, is a large-scale cassiterite-sulfide deposit, of which the main mineral types include tin and zinc. Because of the typical deposit characteristics, weak research degree, excellent mineralization conditions and good prospecting potential, the fluid inclusions and sulfur isotopes were studied. The results show that there are six types of fluid inclusions (e.g. single-phase gas inclusions, single-phase brine inclusions, two-phase vapor-rich inclusions, two-phase liquid-rich inclusions, carbon dioxide-bearing, containing NaCl daughter minerals). The size of the fluid inclusion is 5~25 μm, yet 30 μm in the minority, whose shapes

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(201012200210); 中国博士后科学基金资助项目(20090451105)

收稿日期: 2011-12-01; 修订日期: 2012-01-04

通信作者: 成永生, 讲师, 博士; 电话: 13017386868; E-mail: cys968@163.com

consist of polygon, rice-shape, oval, rectangular and irregular shape, but little in the shape of triangle and negative crystal. The liquid and gas components are composed of Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- and CO_2 , CO , CH_4 , N_2 , respectively. The fluid is characterized by the type of $\text{Na}(\text{K})\text{-Ca}(\text{Mg})\text{-Cl}$ brine solution and weak acid, without oxygen existing, which suggests that the free oxygen does not exist. The high contents of CO_2 , CH_4 and H_2 indicate the strong reduction of the ore-forming fluid. A plenty of daughter minerals containing NaCl show the magmatic hydrothermal features of the fluid. The content of fluorine plays an important role to tin in the migration and precipitation, but the sulfur has an adverse effect on tin mineralization. The sulfur isotopes studies indicate that the $\delta^{34}\text{S}$ values change from -1.54×10^{-3} to 2.18×10^{-3} , with the maximum difference value of 3.72×10^{-3} and an average value of 1.141×10^{-3} , dominated by the positive value. In the whole, the $\delta^{34}\text{S}$ values deviate from the value scope of the magma and accord with that of the meteorite sulfur, characterized by the heavy sulfur-rich and typical magma source. In the Dafulou ore deposit the sulfur may be supplied by the Longxianggai concealed granite, which plays an important role in the mineralization. The tin ore is related closely to I-type granite.

Key words: Dachang ore field; Dafulou; tin-polymetallic ore deposit; fluid inclusion; sulfur isotope; geology; geochemistry

广西大厂矿田是闻名世界的锡多金属矿床产出地,其中拥有多个世界级的超大型锡多金属矿床,矿床特征典型,规模大,伴生有用组分多,矿化集中,综合利用价值大,被誉为研究锡多金属矿床的最佳天然实验室,且研究程度高,基础资料丰富^[1]。矿田根据矿产分布、构造组合型式和控岩及控矿等特征划分为3个矿带^[2-3]:西带是大厂矿田的主体,产出铜坑—长坡、巴力—龙头山等多个闻名于世的超大型矿床,近年来,通过危机矿山接替资源勘查项目相继发现了黑水沟—大树脚锌铜矿床等,进一步证实了大厂矿田深部找矿的巨大潜力,更为我国危机矿山的“探边摸底”提供了示范;中带位于龙箱盖隐伏复式花岗岩岩株顶部周围及南北两端,由拉么矵卡岩型锌铜矿床、茶山锑钨矿床、大燕锑钨矿区及响水湾锑钨矿床等组成;东带主要由大福楼、灰乐和亢马等锡多金属矿床组成。对大厂矿田锡多金属矿床的成因一直存在着岩浆热液成矿以及喷流沉积成矿两种观点的争议^[4-5],长期以来,对大厂锡矿床的研究重点也一直集中的西带,对东带矿床的研究程度明显不足,很大程度上制约了对该带成矿理论的认识深化以及对该区矿产资源的勘探与开发,现有对东带的研究也主要集中在20世纪80年代之前。因此,及时总结矿床的成矿规律已刻不容缓。本文作者在前人研究的基础上,开展了流体包裹体和硫同位素的分析与研究,旨在揭示成矿流体和成矿物质的基本特征及其来源,为大厂矿田东带锡矿床的成因理论研究提供新资料。

1 区域地质背景

华南地区是我国锡、钨和锑等有色金属矿产资源最为丰富的地区,大地构造单元为华南褶皱系或加里东褶皱带。地洼学说创立者陈国达先生以现阶段的大

地构造性质为准,将我国境内划分为24个构造区,丹池地区属于东南地洼区^[6]。从元古代起,该区进入地槽阶段,堆积了一套厚达1万多米的浅海相砂页岩,并有多次基性、中基性海底火山喷发,形成了覆理式建造。地台阶段从早泥盆世开始,地壳运动远较地槽阶段和缓,并且主要以大面积的升降为特点。晚三叠世进入地洼阶段,这时无论在构造型相、地貌、沉积建造、岩浆活动和变质作用等方面都显现出了新型活动区所具有的特征,拱曲、褶皱、断裂活跃,构造一地貌反差增强,出现了地洼盆地,堆积了分选性和稳定性差、厚度变化大的岩石建造^[6]。

丹池地区地质历史时期遭受了多期构造运动的影响,致使在不同阶段发育不同的沉积盆地具有不同的沉积层序、岩浆活动和成矿作用特点,丹池成矿带就是海西—印支期右江被动陆缘裂谷盆地北部的一个断裂凹陷盆地^[7]。丹池地区锡多金属成矿带总体呈北西—南东向展布,西北边自黔桂两省边界上的麻阳汞矿床一带起,东南边到河池南部的五圩乡以南,长约百余千米,西南边大致以益兰汞矿床—南胃一带为界,东北边界大致在拉麻—拉易—北香—红沙^[5],宽约30 km,成矿带面积约为3 000 km²。广西大厂锡多金属矿田是我国著名的丹池成矿带中部的主体矿田,位于江南古陆西南缘的丹池褶皱带北段,主要含矿层位为泥盆系,优越的成矿条件使该矿带内产有丰富的锡、铅、锌、锑、铜、汞和钨等多种矿产资源^[8]。丹池成矿带内主要有燕山中、晚期的花岗岩浆活动,主要分布在龙箱盖、大厂和芒场等地,以岩脉、岩株和岩床产出,属浅成—超浅成岩浆岩。

2 矿床地质特征

大厂矿田位于江南古陆与右江盆地的过渡地带、

NW 向丹池(南丹—河池)褶皱断裂带的中段, 属南岭纬向构造带西端, 江南地轴西南缘, 在中国断裂系统图上位于编号为 110 的张—压剪切交替壳断裂带上的丹池锡多金属成矿带中段。矿带内北西向褶皱、断裂发育, 构成一系列两翼不对称的背斜(倒转背斜), 沿背斜轴部发育逆断层和逆掩断层^[7]。大厂矿田内锡多金属矿围绕中部龙箱盖岩体形成了良好的矿化分带。平面上, 自龙箱盖岩体向外依次为: 中带(龙箱盖—拉么—茶山)Zn-Cu-W-Sb 成矿带、东带(大福楼—茅坪冲—亢马)Sn 多金属成矿带和西带(铜坑—长坡—巴里—龙头山)Sn 多金属成矿带。

大福楼矿床位于丹池成矿带大厂矿田的东矿带, 与该矿带内的其他矿床类型相似, 本矿区主要产出两种形态的矿体类型(见图 1): 似层状矿体和脉状矿体。这两种矿体类型在时间和空间上均具有密切的耦合性与继承性。似层状矿体以 21 和 22 号矿体为代表, 主要工业矿物包括锡石、磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂和铁闪锌矿等。脉状矿体在本矿区出露较多, 以 0 号矿为代表, 属陡倾切层大脉, 主要工业矿物有锡石、磁黄铁矿、黄铁矿、毒砂和铁闪锌矿等。

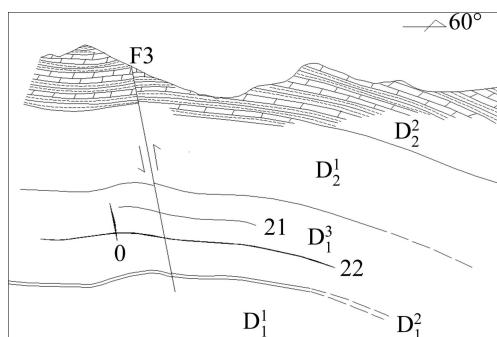


图 1 广西大福楼锡矿床 1 号勘探线剖面图: D₂²—罗富组页岩夹泥灰岩; D₂¹—纳标组页岩夹泥灰岩、砂岩; D₁³—塘丁组页岩夹泥灰岩; D₁²—益兰组泥灰岩夹泥质粉砂岩; D₁¹—丹林组石英砂岩、泥质粉砂岩

Fig. 1 Cross section map from No.1 of Dafulou tin ore deposit, Guangxi, China: D₂²—Shale intercalated with marl of Luofu group; D₂¹—Shale intercalated with marl and sandstone of Nabiao group; D₁³—Shale intercalated with marl of Tangding group; D₁²—Marl intercalated with argillaceous siltstone of Yilan group; D₁¹—Quartz sandstone and argillaceous siltstone of Danlin group

矿区内的矿石结构主要为交代结构、自形—半自形粒状结构和固溶体结构等类型。常见的交代结构表现为毒砂交代黄铁矿、磁黄铁矿交代黄铁矿、毒砂交

代磁黄铁矿、黄铜矿交代磁黄铁矿、方铅矿交代磁黄铁矿、辉铋矿交代磁黄铁矿、黄铜矿交代磁黄铁矿及毒砂等。自形—半自形粒状结构主要出现在石英脉中的矿石矿物, 如热水孔附近采场(21 号采场)发育一条似层状石英脉穿插于黄铁矿中, 同时石英脉的矿石矿物(锡石、黄铁矿)表现为自形—半自形粒状结构。固溶体结构主要表现为铁闪锌矿中有黄铜矿固溶体, 或方铅矿与铁闪锌矿形成固溶边结构。

矿石构造类型主要表现为块状构造、浸染状构造、(细)脉状构造、网脉状构造以及角砾状构造等。块状构造属大福楼矿区锡多金属矿中最常见的矿石类型, 一般矿石矿物主要为黄铁矿和锡石, 脉石矿物通常为方解石和石英等。浸染状构造在显微镜下对光、薄片观察鉴定多见, 出现最多的为黄铁矿呈浸染状分布, 或浸染状黄铁矿化, 亦见自形毒砂呈浸染状分布。(细)脉状构造表现为黄铁矿、锡石、磁黄铁矿以及毒砂等矿石矿物沿石英脉或围岩微裂隙充填, 形成脉状构造或微细脉状构造。坑道现场观察发现, 网脉状构造主要为矿脉沿多期次、网脉状的细小石英脉充填。角砾状构造主要为灰岩角砾, 角砾一般磨圆度好, 棱角分明, 大小不一, 角砾常被黄铁矿和石英等包裹。区内矿石类型主要包括浸染状矿石、致密块状矿石、细脉状矿石和角砾状矿石。浸染状矿石主要由黄铁矿和磁黄铁矿等组成, 表现为黄铁矿和磁黄铁矿于围岩中呈浸染状分布, 光片鉴定中也见有较多的此类构造类型。致密块状矿石由黄铁矿、铁闪锌矿、磁黄铁矿和方铅矿等组成, 矿石一般坚硬和致密, 呈大块状, 属矿区内的主要的矿石类型之一。细脉状矿石表现为脉状和细脉状的矿体(化)类型, 且多组脉状矿化常相互交错, 形成网脉状和梳状, 脉体可顺层延伸, 也可穿层展布, 常呈不规则状。在坑道和野外均发现了灰岩角砾, 角砾大小不一, 一般棱角分明, 磨圆度差, 说明该区的灰岩角砾未经历长距离的搬运, 角砾多被黄铁矿和磁黄铁矿等矿物或石英和方解石等胶结。

区内主要发育顺层矿化、穿层矿化和网脉状矿化 3 种矿化类型。顺层矿化主要表现为金属矿物产出顺层理发育, 矿化体产状与地层产状一致或基本一致。矿化体一般与下盘围岩接触界线规则、平整, 而与上盘围岩接触界线不规则, 常表现为矿化体在与上盘围岩接触的某一部位形成一囊状, 且矿化体常沿上盘围岩的微细裂隙充填, 形成似梳状的矿化脉。区内产出该种矿化类型的包括层状矿体和脉状矿体, 其中层状矿体普遍具有顺层矿化的特征, 在同一岩性组合内常出现多层矿体相间产出, 显示出一定的沉积层序特

征, 矿化产状非常稳定, 矿化厚度较均一、延伸长; 而部分脉状矿体也发生顺层矿化现象, 主要表现为矿化沿层间裂隙和层间破碎带(面)等充填而形成, 矿化产状不稳定, 延伸不长, 受裂隙和破碎带等控制明显。穿层矿化矿体沿穿层裂隙或石英脉充填, 该种矿化受裂隙形态控制, 其产状和形态与裂隙保持一致, 一般产状较陡, 以细脉为主, 少量矿化体较宽, 常产出在脆性围岩中, 如围岩炭质含量增多也会使岩石脆性增强, 矿区内岩石普遍炭质含量高, 有利于穿层矿化的形成, 常常形成该种矿化类型的为脉状矿体(如0号矿体), 其形态和产状受裂隙影响, 形态不规则。网脉状矿化主要表现为黄铁矿和磁黄铁矿等沿细—微细脉充填发育, 产出形如梳状或蛛丝网状的矿化形态(见图2)。

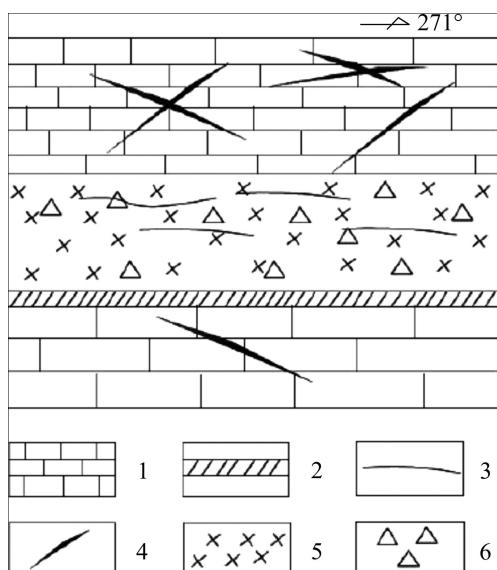


图2 22号矿体10号采场网脉状矿化: 1—灰岩; 2—石英脉; 3—微细石英脉; 4—矿脉; 5—块状矿化(体); 6—角砾

Fig. 2 Stockwork ore in No.10 field of No.22 ore:
1—Limestone; 2—Quartz vein; 3—Fine quartz vein; 4—Ore vein; 5—Massive mineralized body; 6—Breccia

矿区围岩蚀变主要类型包括硅化、碳酸盐化、绢云母化、黄铁矿化以及磁黄铁矿化等。硅化是区内主要的围岩蚀变类型之一, 表现为矿体围岩被硅化, 使岩石致密坚硬, 如硅质灰岩和硅化大理岩等。碳酸盐化主要表现为大理岩化, 如大理岩化生物碎屑灰岩。绢云母化是一种广泛的中低温热液蚀变, 常伴随石英和黄铁矿的产生。大福楼矿床黄铁矿化现象很普遍, 在似层状、脉状矿体的两盘围岩均存在黄铁矿化。磁黄铁矿化与黄铁矿化常常相伴而生, 对赋矿围岩(如灰岩、泥页岩、泥灰岩和含碳质灰岩等)进行蚀变。

3 测试样品、方法与结果

矿物流体包裹体均一温度和盐度测试由国土资源部中南矿产资源监督检测中心(湖北宜昌地质矿产研究所)包裹体实验室完成。矿物流体包裹体成分测定由中南大学地球科学与信息物理学院地质实验中心完成, 主要进行了离子色谱和气相色谱实验, 离子色谱实验所使用的仪器为美国生产的 DX-120 Ion Chromatograph 离子色谱仪, 气相色谱实验所使用的仪器为美国生产的 Varian-3400 型气相色谱仪。

所用的8个硫同位素样品均直接采自地下坑道的锡多金属矿体内, 样品新鲜, 其中包括方铅矿样品1个、黄铁矿样品2个以及磁黄铁矿样品5个。样品首先在二次蒸馏水中多次清洗后晾干, 破碎至60~80 μm, 然后, 在双目镜下挑选硫化物单矿物, 纯度大于98%, 再将硫化物单矿物样品研磨至小于75 μm, 以供分析。硫同位素分析在国土资源部中南矿产资源监督检测中心(武汉地质矿产研究所)同位素地球化学研究室完成, 首先直接用氧化法将矿物中的硫转化成SO₂, 再将生成的SO₂气体用 Finnigan公司生产的 MAT 系列稳定同位素质谱仪 MAT-251 测量获得δ³⁴S值, 结果采用国际标准 CDT 表述, 分析精度优于±0.02%, 检测温度为20 °C, 湿度为30%。

3.1 流体包裹体

3.1.1 流体包裹体岩相学

矿物中的流体包裹体作为一个封闭的地球化学体系, 可以真实地记录矿物生成的物理化学状态^[7]。矿床包裹体中的液相及气相组分是在成矿作用过程中被俘的参与成矿作用的介质, 通过对包裹体中的古流体进行分析, 可解释地壳及地幔中的各种地质作用过程^[9]。对大福楼矿床进行了矿物流体包裹体岩相学研究, 观察对象为与锡石和黄铁矿等硫化物共生的石英和方解石中的流体包裹体。

大福楼锡多金属矿床的矿物流体包裹体主要包括6种类型, 即单相气相包裹体、单相盐水溶液包裹体、两相富蒸汽包裹体、两相富液体包裹体、含CO₂相包裹体和含NaCl子矿物包裹体。包裹体常呈小群状、自由状分布, 少数沿方解石愈合微裂隙排列或与其他包裹体混合排列分布; 包裹体类型多样, 以含NaCl子矿物包裹体以及富蒸汽包裹体为主, 约占包裹体总量的60%以上, 其次是单相盐水溶液包裹体和两相富液体包裹体, 约占包裹体总量的30%; 包裹体大小变

化较大，主要为5~25 μm ，少数可达30 μm ；包裹体形态多样，主要表现为多边形、米粒状、椭圆形、长方形和不规则状，还有少数呈三角形以及半自形的负晶形；包裹体中的液相水在透光下一般为无色；包裹体中的气态成分以水为主，另含有少量的气态 CH_4 和 H_2S 等。

3.1.2 流体包裹体均一温度

前人对大厂矿田的铜坑—长坡、巴力—龙头山及大福楼等锡多金属矿床进行了矿物流体包裹体温度测定。章振根和李锡林^[10]测得大厂矿田内岩浆岩的成岩温度约为700℃，矽卡岩成岩温度约为400℃，锡矿床的主要成矿温度为270~300℃。李荫清和陈伟十^[7]认为，大厂矿带锡石沉淀始于540℃，结束于200℃，460~270℃为锡石沉淀的高峰时期。大厂脉状矿体成矿温度范围为210~381℃，从早期矿化阶段到晚期矿化阶段是一个温度逐渐降低的过程^[11]。大福楼锡多金属矿床的成矿温度为400℃，灰乐矿的成矿温度为250~360℃，亢马矿的成矿温度为260~370℃^[12]。近年来，CAI等^[13]和蔡明海等^[14]测得铜坑—长坡矿床3个成矿阶段的温度分别为270~365℃、210~240℃以及140~190℃。亢马矿床成矿作用3个阶段的温度范围为300~350℃、210~280℃和145~175℃^[15]。

对大福楼锡矿床石英及方解石中的流体包裹体进行了温度测定。结果表明，该区不同类型流体包裹体的温度范围和峰值温度差异很大，其中两相富蒸汽包裹体均一温度范围为 120~395 °C，主要存在 3 个温度区间：120~145 °C、240~265 °C 以及 350~395 °C，以 120~145 °C 温度区间为主；两相富液体包裹体均一温

度范围为 230~430 °C，其中主要存在两个温度段：230~260 °C 和 380~430 °C，且以 380~430 °C 温度区间为主；含 CO₂ 相包裹体均一温度范围为 380~420 °C。

总体来看，流体包裹体的温度变化具有一定的内在规律性，从两相富蒸汽包裹体、两相富液体包裹体到含 CO₂ 相包裹体流体温度整体呈升高的趋势，基本能够反映成矿的主要阶段以及成矿流体的活动与演化情况。

3.1.3 流体包裹体的液相成分

大厂矿田流体包裹体成分的研究非常活跃, 秦德先等^[16]指出, 铜坑—长坡矿床 91 和 92 号矿体矿物流体包裹体液相成分主要为 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 F^- 等。最近, CAI 等^[13]指出, 铜坑—长坡矿床成矿早期的流体成分主要为 CO_2 和 H_2O 以及少量 CH_4 和 H_2S , 成矿晚阶段的流体成分主要为 H_2O 。

大福楼锡矿床矿物流体包裹体离子色谱成分测试结果表明(见表 1), 流体中的阳离子以 Ca^{2+} 为主, 其次为 Mg^{2+} 、 K^+ 和 Na^+ (图 3), $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比为 1.281~87.906, Li^+ 和 NH_4^+ 含量甚低。石英矿物中 Ca^{2+} 含量均大于 15 $\mu\text{g/g}$ (分别为 18.321, 16.109, 20.658, 18.765, 22.912, 20.123, 18.239, 15.291, 17.627 $\mu\text{g/g}$), 平均值为 18.672 $\mu\text{g/g}$, 闪锌矿的 Ca^{2+} 含量为 6.241 $\mu\text{g/g}$, 2 个方解石样品的 Ca^{2+} 含量分别为 7.326 和 8.474 $\mu\text{g/g}$ 。阴离子以 SO_4^{2-} 含量最为丰富(见图 4), 介于 5.269~56.115 $\mu\text{g/g}$ 之间, 其中闪锌矿的 SO_4^{2-} 含量最高, 为 56.115 $\mu\text{g/g}$, 方解石的 SO_4^{2-} 含量最低, 分别为 5.269 和 5.926 $\mu\text{g/g}$, 石英矿物的 SO_4^{2-} 含量为 8.926~24.862 $\mu\text{g/g}$, 平均值为 16.072 $\mu\text{g/g}$ 。流体包裹体中除 SO_4^{2-} 外, 阴离子含量

表 1 流体包裹体离子色谱成分测试结果

Table 1 Ion chromatography components of fluid inclusion

样品 编号	矿物	w/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)										
		F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Y19-3	石英	0.026	3.213	0.925	痕量	12.253	痕量	痕量	5.349	3.419	3.452	18.321
Y19-4	石英	0.013	2.915	0.465	无	10.942	痕量	痕量	4.957	3.012	2.649	16.109
Y03-1	闪锌矿	痕量	1.118	痕量	无	56.115	无	无	1.149	0.594	痕量	6.241
Y03-2	石英	0.659	5.648	1.367	痕量	20.261	痕量	0.036	4.734	5.256	4.659	20.658
Y02-1	石英	0.417	4.397	1.195	痕量	21.932	痕量	0.017	4.417	4.916	5.944	18.765
Y05-4-1	石英	0.653	6.293	1.457	痕量	22.103	0.026	0.041	5.946	6.251	5.716	22.912
Y05-4-2	石英	0.369	5.829	1.237	痕量	24.862	0.052	0.026	6.379	5.927	3.924	20.123
Y07-1	石英	0.957	4.967	1.025	痕量	14.253	痕量	痕量	4.297	3.958	3.526	18.239
Y19-1	石英	0.032	3.114	0.529	痕量	8.926	痕量	痕量	5.103	3.145	2.501	15.291
Y19-2	石英	0.041	2.759	0.327	痕量	9.116	痕量	痕量	4.784	2.835	2.011	17.627
Y11-1	方解石	痕量	0.259	痕量	无	5.269	痕量	无	2.196	1.367	0.524	7.326
Y12-1	方解石	痕量	0.473	痕量	无	5.926	痕量	无	1.824	1.479	0.235	8.474

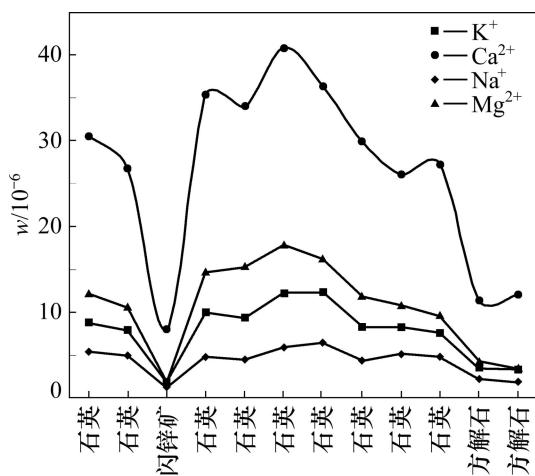


图3 流体包裹体主要阳离子成分对比图

Fig. 3 Main cation composition contrast of fluid inclusion

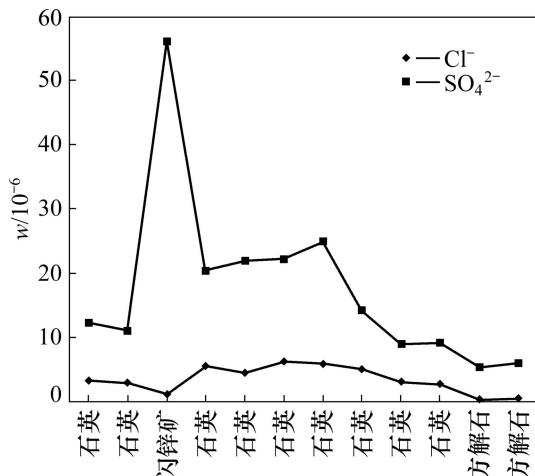


图4 流体包裹体主要阴离子成分对比图

Fig. 4 Main anion composition contrast of fluid inclusion

表2 流体包裹体气相色谱成分测试结果

Table 2 Gas chromatography components of fluid inclusion

样品 编号	矿物	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$								
		H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	C_2H_2	CO_2	C_2H_6	H_2O
Y19-3	石英	3.728	无	痕量	11.241	无	无	623.019	无	1 822
Y19-4	石英	3.567	无	痕量	10.439	无	无	569.148	无	1 717
Y03-1	闪锌矿	1.990	无	1.934	9.753	无	无	260.270	无	978
Y03-2	石英	5.459	无	痕量	30.977	无	痕量	630.496	无	1 925
Y02-1	石英	4.884	无	痕量	28.279	无	痕量	525.138	无	2 110
Y05-4-1	石英	9.538	无	痕量	32.138	无	痕量	787.240	无	1 863
Y05-4-2	石英	8.689	无	痕量	30.291	无	痕量	659.415	无	1 914
Y07-1	石英	7.037	无	痕量	23.844	无	痕量	536.037	无	2 103
Y19-1	石英	3.331	无	痕量	14.117	无	无	552.245	无	2 320
Y19-2	石英	3.519	无	痕量	12.513	无	痕量	569.312	无	1 930
Y11-1	方解石	1.763	无	痕量	0.678	无	痕量	96.802	无	242
Y12-1	方解石	1.921	无	痕量	0.256	无	痕量	98.201	无	324

其次为 Cl^- 和 NO_3^- , 含有微量 F^- , PO_4^{3-} 含量基本不可测。

3.1.4 流体包裹体气相成分

关于大厂矿田矿物包裹体气相成分的研究也非常丰富, 如秦德先等^[16]通过对铜坑—长坡矿床 91 和 92 号矿体矿物流体包裹体研究发现, 包裹体的气相成分主要为 CO_2 、 CO 、 CH_4 以及 N_2 等。

矿石中矿物流体包裹体成分测定结果(见表 2)表明: 成矿流体的主要成分是水(见图 5), 石英矿物的流体水含量均高于 1 700 $\mu\text{g}/\text{g}$, 分别为 1 822、1 717、1 925、2 110、1 863、1 914、2 103、2 320 和 1 930 $\mu\text{g}/\text{g}$, 闪锌矿流体水含量为 978 $\mu\text{g}/\text{g}$, 明显低于石英矿物的流体水含量。方解石矿物的流体水含量则更低, 测得两个样品的流体水含量分别为 242 和 324 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。因此, 可以看出, 流体水含量由高到低的顺序为石英、闪锌矿和方解石。气体成分主要是 CO_2 , 石英矿物的气态 CO_2 含量均高于 500 $\mu\text{g}/\text{g}$, 分别为 623.019、569.148、630.496、525.138、787.240、659.415、536.037、552.245 和 569.312 $\mu\text{g}/\text{g}$, 介于 520~660 $\mu\text{g}/\text{g}$ 之间, 闪锌矿的气态 CO_2 含量为 260.270 $\mu\text{g}/\text{g}$, 两个方解石样品气态 CO_2 的含量分别为 96.802 和 98.201 $\mu\text{g}/\text{g}$, 同理, 可以得出气态 CO_2 含量由高到低的顺序为石英, 闪锌矿, 方解石。流体包裹体气相成分中 H_2 和 CH_4 的含量甚低, 且不含有 O_2 、 CO 以及 C_2H_6 , 其中 N_2 和 C_2H_2 仅见少量痕迹(见图 6)。

3.2 硫同位素

硫是绝大多数金属矿床中最重要的成矿元素之一, 许多金属矿石矿物均以硫化物的形式出现, 硫同

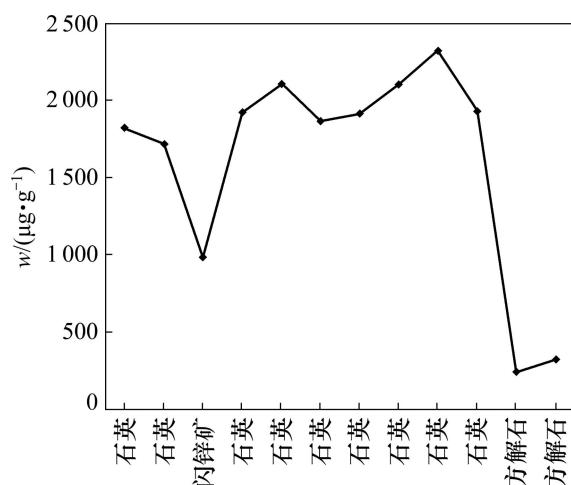


图 5 石英-闪锌矿-方解石流体包裹体中流体中水含量对比图

Fig. 5 Comparison of water content for fluid inclusion of quartz-sphalerite-calcite

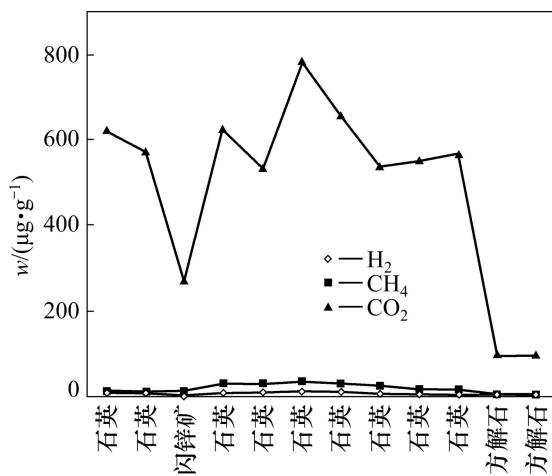


图 6 流体包裹体主要气态成分含量对比

Fig. 6 Main gas composition contrast of fluid inclusion

位素地球化学在研究成矿物质来源和成矿模式等方面起着其他同位素不可替代的作用, 因而研究硫的地球化学组成可为探讨矿床的成因问题提供重要的依据^[7, 17-18]。矿物组合简单的情况下, 矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 的平均值可以代表热液的总硫值, 可用 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 表示矿床热液的总硫同位素组成。

大福楼矿床锡多金属矿硫同位素分析结果表明(见表 3): 矿石硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围介于 $-1.54 \times 10^{-3} \sim 2.18 \times 10^{-3}$, 极差为 3.72×10^{-3} , 平均值为 1.141×10^{-3} , 其中方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.16×10^{-3} , 磁黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $-1.54 \times 10^{-3} \sim 2.08 \times 10^{-3}$, 极差为 3.62×10^{-3} , 平均值为 0.996×10^{-3} ; 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$

值变化范围为 $-0.19 \times 10^{-3} \sim 2.18 \times 10^{-3}$, 极差为 2.37×10^{-3} , 平均值为 0.995×10^{-3} 。可以看出, 方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值最大 2.16×10^{-3} , 磁黄铁矿和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值接近, 磁黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值大多为正值(占 80%), 黄铁矿 2 个硫同位素样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值正负各一个。大厂锡多金属矿床硫化物的硫同位素组成变化幅度较大, 既有高正值, 又有高负值^[19]。总体来说, 大福楼金属矿物硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值以正值为主, 负值和接近零值的样品较少, 具有重硫富集的特征。

表 3 广西大福楼锡多金属矿床硫同位素组成

Table 3 Sulfur isotope compositions of Dafulou tin-polymetallic ore deposit, Guangxi, China

样品编号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$
Y28-7	方铅矿	2.16
Y29-4	磁黄铁矿	0.91
Y03-1	磁黄铁矿	2.08
Y16-4	磁黄铁矿	-1.54
Y03-2	黄铁矿	-0.19
Y29-6	黄铁矿	2.18
Y05-3	磁黄铁矿	1.80
Y05-3	磁黄铁矿	1.73

4 讨论

4.1 成矿流体组成

内生金属矿床的成矿流体特性在很大程度上决定着矿物的富集成矿机制以及矿床的成因。ROEDDER^[20]通过总结世界上许多金属硫化物矿床的包裹体液相成分后发现, 大多数矿床流体 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值均较小(< 5), 但大福楼锡矿床流体包裹体液相成分 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 比值普遍较大, 范围为 $1.281 \sim 87.906$, Cl^- 含量较高, 均值为 $3.415 \mu\text{g/g}$, 说明成矿溶液属于 $\text{Na}(\text{K})\text{-Ca}(\text{Mg})\text{-Cl}$ 型卤水溶液, 形成 $\text{CO}_2\text{-Na}(\text{K})\text{-Ca}(\text{Mg})\text{-Cl}$ 体系, 呈弱酸性, 与李荫清和陈伟十^[7]所得出的大厂成矿流体属 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ (或 $\text{CO}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$) 体系具有很好的一致性, 流体中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 含量较高是地下水参与成矿的重要证据^[21]。矿物流体包裹体中的气相成分均不含 O_2 , 说明成矿过程中没有游离氧的存在, 而包裹体中的 CO_2 、 CH_4 和 H_2 的含量相对较高, 表明成矿流体具有较强的还原性质。大厂矿床形成于中高温, 形成环境为弱酸性氧化-弱碱性还原的条件下^[22], 显然与大厂矿田早期的研究成果具有很好的一致性。根据成矿流体的液相成分, 包裹体中普遍含有

氟(仅3个样品为痕量),对锡的迁移和沉淀起了非常重要的作用。锡石在氟化物溶液中的溶解度远高于在水中和在NaCl-H₂O溶液中的溶解度,可能是由于锡主要以氟羟基络合物的形式搬运和迁移^[7]。12个流体包裹体液相成分中均含有SO₄²⁻,且含量占据一定的比例(5.269~56.115 μg/g),这与硫化物交代灰岩成为硫酸盐所致^[23],广西大厂锡石硫化物型的矿床属于典型的亲硫系列矿床类型^[22],硫盐矿物的存在对锡石的富集沉淀十分不利,由于体系氧分压减小,硫分压增大,锡不能以Sn⁴⁺形式与O²⁻结合形成SnO₂,而更多地单独以Sn²⁺(和Sn⁴⁺)形式与硫结合形成黄锡矿,当硫分压适宜时便形成硫盐类矿物^[24]。当然,影响金属矿物沉淀的因素很多,如流体的沸腾作用也是制约锡金属沉降速率的重要因素,李荫清^[7]在铜坑—长坡矿区观察到3次流体沸腾温度,且流体沸腾地段与锡石的富集恰好吻合。此外,锡的富集还与酸性岩浆中的氧化还原电位有关,当氧的逸度值低时不利于热液锡矿化作用的形成,而当氧逸度值提高时有利于二氧化锡的形成^[25]。大福楼矿床中含有一定量的含NaCl子矿物包裹体,表明含矿热液属高盐度的流体,且具有岩浆热液的特征与标志^[23]。

4.2 成矿流体和成矿物质来源

从成矿溶液中沉淀的各种硫化物的同位素组成与成矿溶液的原始硫同位素组成并不一致,它们不仅取决于成矿溶液的原始同位素组成,而且还取决于这些矿物沉淀时的物理化学条件。徐文忻^[26]把我国锡矿床硫源分为岩浆来源、岩浆和地层混合来源,认为典型岩浆硫来源矿床的溶液全硫同位素组成为-2×10⁻³~6×10⁻³;混合来源硫δ(³⁴S)_S较大,一般大于6×10⁻³,δ(³⁴S)_i有较大的正值,变化范围较大,因此,大福楼锡矿中的硫属于典型的岩浆来源。FU等^[27]测得龙箱盖黑云母花岗岩的硫同位素组成δ(³⁴S)值为-1.3×10⁻³~-0.1×10⁻³。刘斌^[9]指出龙箱盖黑云母花岗岩分离的热液δ(³⁴S)值为-1×10⁻³,均与本次测得的δ(³⁴S)值变化范围-1.54×10⁻³~2.18×10⁻³吻合很好,表明大福楼锡矿的硫可能部分来源于龙箱盖隐伏复式花岗岩体,岩浆岩活动在成矿过程中具有重要意义。I型花岗岩的δ(³⁴S)一般为-5×10⁻³~5×10⁻³^[28],大福楼锡矿与I型花岗岩联系紧密。

几乎所有陨石中都含有硫,其中铁陨石中硫含量最高(≥10%),其次是球粒陨石(≥1%),无球粒陨石中硫含量最低(≤1%)。陨石中已发现的含硫矿物绝大多数以陨铁硫形式出现。各类陨石中总硫的同位素组成非常一致,δ(³⁴S)值的变化范围为-0.7×10⁻³~0.7×10⁻³

内,与硫含量无关。铁陨石中陨硫铁的δ(³⁴S)值很稳定,为-0.4×10⁻³~0.8×10⁻³。所有类型陨石中,不同硫化物的δ(³⁴S)值变化范围为-2×10⁻³~3×10⁻³,一般是硫酸盐富集³²S,陨硫铁富集³⁴S。超基性岩和基性岩的硫同位素组成与陨石接近,超基性岩中硫化物的δ(³⁴S)值为-1.3×10⁻³~5.5×10⁻³,平均值为1.2×10⁻³;基性岩中一般为-5.7×10⁻³~7.6×10⁻³,平均值为2×10⁻³^[20]。不难发现,大福楼锡矿的δ(³⁴S)值稍微偏离基性岩类硫的范围^[19],而与陨石硫的同位素组成非常接近,具有地幔来源的特征。

5 结论

1) 矿床流体包裹体类型多样,包括单相气相包裹体、单相盐水溶液包裹体、两相富蒸汽包裹体、两相富液体包裹体、含CO₂相包裹体和含NaCl子矿物包裹体,其中,以含NaCl子矿物包裹体以及富蒸汽包裹体为主。

2) 流体包裹体均一温度范围为120~420 °C,从两相富蒸汽包裹体、两相富液体包裹体到含CO₂相包裹体流体基本能够反映成矿的主要阶段以及成矿流体的活动与演化。

3) 流体包裹体液相成分主要包括Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺和Na⁺以及SO₄²⁻、Cl⁻和NO₃⁻等,气相成分主要为CO₂、CO、CH₄和N₂等;成矿溶液属于Na(K)-Ca(Mg)-Cl型卤水溶液,构成CO₂-Na(K)-Ca(Mg)-Cl体系,溶液呈弱酸性,具有较强的还原性质。

4) 锡石的富集与沉淀很大程度上受成矿溶液性质的影响,其中,流体中氟的存在对锡元素的迁移与沉淀起了非常关键的作用;含NaCl子矿物包裹体在大福楼矿床矿物流体包裹体中占有相当大的比例,表明该区成矿溶液属高盐度的流体。

5) 矿石硫同位素组成以正值为主,具有典型的岩浆来源特征,硫元素可能部分来自于龙箱盖隐伏复式花岗岩体,表明岩浆岩活动在成矿过程中具有重要作用;硫同位素组成稍微偏离基性岩类硫的范围,与陨石硫的同位素组成非常接近,可能与I型花岗岩联系紧密。

REFERENCES

- [1] 梁婷,陈毓川,王登红,蔡明海.广西大厂锡多金属矿床地质与地球化学[M].北京:地质出版社,2008:10~18.
LIANG Ting, CHEN Yu-chuan, WANG Deng-hong, CAI

- Ming-hai. Geology and geochemistry of the Dachang tin-polymetallic deposit in Guangxi[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 10–18.
- [2] CHENG Yong-sheng. Ore-controlling characteristics of Devonian stratum in the Dachang Sn ore-field, Guangxi (south China)[J]. Procedia: Earth and Planetary Science, 2011, 2: 28–33.
- [3] 范森葵, 黎修旦, 成永生, 陈承珍, 黄伟洪. 广西大厂矿区脉岩的地球化学特征及其构造和成矿意义[J]. 地质与勘探, 2010, 46(5): 828–835.
- FAN Sen-kui, LI Xiu-dan, CHENG Yong-sheng, CHEN Cheng-zhen, HUANG Wei-hong. Geochemical features of vein rocks and their significance to structure and mineralization in the Dachang ore district, Guangxi Province[J]. Geology and Exploration, 2010, 46(5): 828–835.
- [4] WANG Deng-hong, CHEN Yu-chuan, CHEN Wen, SANG Hai-qing, LI Hua-qin, LU Yuan-fa, CHEN Kai-li, LIN Zhi-mao. Dating of the Dachang superlarge tin-polymetallic deposit in Guangxi and its implication for the genesis of the No.100 orebody[J]. Acta Geological Sinica, 2004, 78(2): 452–458.
- [5] 王登红, 陈毓川, 陈文, 桑海清, 李华芹, 路远发, 陈开礼, 林枝茂. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代[J]. 地质学报, 2004, 78(1): 132–138.
- WANG Deng-hong, CHEN Yu-chuan, CHEN Wen, SANG Hai-qing, LI Hua-qin, LU Yuan-fa, CHEN Kai-li, LIN Zhi-mao. Dating the Dachang giant tin-polymetallic deposit in Nandan, Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 2004, 78(1): 132–138.
- [6] 陈国达. 地洼学说——活化构造及成矿理论体系概论[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 340–372.
- CHEN Guo-da. Diwa theory—Outline on activated tectonics and metallogenic theoretic system[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 340–372.
- [7] 李荫清, 陈伟十. 大厂锡矿的成矿流体[J]. 岩石学报, 1989(3): 12–24.
- LI Yin-qing, CHEN Wei-shi. The ore-forming fluid of Dachang tin deposit[J]. Acta Petrologica Sinica, 1989(3): 12–24.
- [8] 李华芹, 王登红, 梅玉萍, 梁婷, 陈振宇, 郭春丽, 应立娟. 广西大厂拉么锌铜多金属矿床成岩成矿作用年代学研究[J]. 地质学报, 2008, 82(7): 912–920.
- LI Hua-qin, WANG Deng-hong, MEI Yu-ping, LIANG Ting, CHEN Zhen-yu, GUO Chun-li, YING Li-juan. Lithogenesis and mineralization chronology study on the Lamo zinc-copper polymetallic ore deposit in Dachang orefield, Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 2008, 82(7): 912–920.
- [9] 刘斌. 中高盐度 NaCl-H₂O 包裹体的密度式和等容式及其应用[J]. 地质论评, 2001, 47(6): 617–622.
- LIU Bin. Density and isochoric formulae for NaCl-H₂O inclusions with medium and high salinity and their applications[J]. Geological Review, 2001, 47(6): 617–622.
- [10] 章振根, 李锡林. 广西 DC 矿田成矿作用和物质成分研究[J]. 地球化学, 1981(1): 74–86.
- ZHANG Zhen-gen, LI Xi-lin. Studies on mineralization and composition of DC ore field, Guangxi, China[J]. Geochimica, 1981(1): 74–86.
- [11] 雷良奇. 广西大厂超大型锡—多金属矿床的成矿机理[M]. 桂林: 广西师范大学出版社, 1998: 54–56.
- LEI Liang-qi. The minerogenetic mechanism in the Dachang superlarge tin-polymetallic ore deposit, Guangxi[M]. Guilin: Guangxi Normal University Press, 1998: 54–56.
- [12] JAN P, BOHDAN K, PETR D, IVAN V, KAREL , FAN D, ZHANG Tao, MARIE-CHRISTINE B. Tin-polymetallic sulfide deposits in the eastern part of the Dachang tin field (South China) and the role of black shales in their origin[J]. Mineralium Deposita, 2003, 38: 39–66.
- [13] CAI Ming-hai, MAO Jing-wen, LIANG Ting, FRANCO P, HUANG Hui-lan. The origin of the Tongkeng—Changpo tin deposit, Dachang metal district, Guangxi, China: Clues from fluid inclusions and He isotope systematics[J]. Miner Deposita, 2007, 42: 613–626.
- [14] 蔡明海, 毛景文, 梁婷, 黄惠兰. 大厂锡多金属矿田铜坑—长坡矿床流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 2005, 24(3): 228–241.
- CAI Ming-hai, MAO Jing-wen, LIANG Ting, HUANG Hui-lan. Fluid inclusion studies of Tongkeng—Changpo deposit in Dachang polymetallic tin orefield[J]. Mineral Deposits, 2005, 24(3): 228–241.
- [15] 蔡明海, 梁婷, 吴德成. 广西大厂锡多金属矿田亢马矿床地质特征及成矿时代[J]. 地质学报, 2005, 79(2): 262–268.
- CAI Ming-hai, LIANG Ting, WU De-cheng. Geological characteristics and ore-forming time of the Kangma deposit in the Dachang tin-polymetallic ore field, Guangxi[J]. Acta Geologica Sinica, 2005, 79(2): 262–268.
- [16] 秦德先, 洪托, 田毓龙, 陈健文. 广西大厂锡矿 92 号矿体矿床地质与技术经济[M]. 北京: 地质出版社, 2002: 86–91.
- QIN De-xian, HONG Duo, TIAN Yu-long, CHEN Jian-wen. Ore geology and technical economy of No.92 orebody of the Dachang tin deposit, Guangxi[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2002: 86–91.
- [17] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 15–26.
- ZHENG Yong-fei, CHEN Jiang-feng. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000: 15–26.
- [18] 段士刚, 薛春纪, 刘国印, 燕长海, 冯启伟, 宋要武, 涂其军, 高永宝, 高炳宇. 河南栾川地区铅锌矿床地质和硫同位素地球化学[J]. 地学前缘, 2010, 17(2): 375–384.
- DUAN Shi-gang, XUE Chun-ji, LIU Guo-in, YAN Chang-hai, FENG Qi-wei, SONG Yao-wu, TU Qi-jun, GAO Yong-bao, GAO Bing-yu. Geology and sulfur isotope geochemistry of lead-zinc deposits in Luanchuan district, Henan Province, China[J]. Earth Science Frontiers, 2010, 17(2): 375–384.
- [19] 丁悌平. 中国某些特大型矿床的同位素地球化学研究[J]. 地

- 球学报, 1997, 18(4): 373–381.
- DING Ti-ping. Isotope geochemical study of some super-large ore deposits in China[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 1997, 18(4): 373–381.
- [20] ROEDDER E. Fluid inclusion analysis—Prologue and epilogue[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54: 495–507.
- [21] 季克俭, 王立本. 热液源研究的重要进展和“三源”交代热液成矿学说[J]. 地学前缘, 1994, 1(4): 126–132.
- JI Ke-jian, WANG Li-ben. The significant research progress of the source of hydrothermal solution and “triple-source” metasomatic hydrothermal metallogeny[J]. *Earth Science Frontiers*, 1994, 1(4): 126–132.
- [22] 章振根, 莫少剑, 林学农. 锡矿床的三个地球化学系列及其演化[J]. 地球化学, 1988(1): 18–25.
- ZHANG Zhen-gen, MO Shao-jian, LIN Xue-nong. The three geochemical series of tin deposits and their evolution[J]. *Geochimica*, 1988(1): 18–25.
- [23] 叶绪孙, 严云秀, 何海洲. 广西大厂超大型锡矿床成矿条件[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 130–136.
- YE Xu-sun, YAN Yun-xiu, HE Hai-zhou. The metallogenic condition of Dachang super large tin deposit in Guangxi[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 130–136.
- [24] 黄民智, 陈毓川, 唐绍华, 李祥明, 陈克樵, 王文瑛. 广西大厂长坡锡石—硫化物矿床硫盐矿物系列及其共生组合研究[J]. 中国地质科学院矿床地质研究所所刊, 1985(3): 110–118.
- HUANG Min-zhi, CHEN Yu-chuan, TANG Shao-hua, LI Xiang-ming, CHEN Ke-qiao, WANG Wen-ying. Sulphosalts series and paragenesis study on the Changpo cassiterite-sulfide deposit in Dachang orefield, Guangxi[J]. *Journal of Chinese Academy of Geological Sciences*, 1985(3): 110–118.
- [25] 章振根. 试论锡的地球化学及其成矿特征[J]. 地质地球化学, 1979, 8: 8–15.
- ZHANG Zhen-gen. The geochemistry and metallogenetic characteristics of the tin[J]. *Geology-Geochemistry*, 1979, 8: 8–15.
- [26] 徐文忻. 我国南方若干锡矿床成矿物质来源的同位素证据[J]. 矿产与地质, 1988, 2(S): 128–136.
- XU Wen-xin. Stable isotope study of several tin deposits in south China[J]. *Mineral Resources and Geology*, 1988, 2(S): 128–136.
- [27] FU A, CHANGKAKOT I, KROUSE H R, GRAY J, KWAK T A P. An oxygen, hydrogen, sulfur, and carbon isotope study of carbonate-replacement (skarn) tin deposits of the Dachang tin field, China[J]. *Economic Geology*, 1991, 86: 1683–1703.
- [28] 魏菊英, 王关玉. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 19–36.
- WEI Ju-ying, WANG Guan-yu. Isotope geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988: 19–36.

(编辑 陈卫萍)