

湖南柿竹园矿田柴山铅锌矿床的 C、O 同位素组成及其研究意义

武丽艳^{1,2}, 胡瑞忠^{1*}, 彭建堂¹, 毕献武¹,
陈宏伟^{1,2}, 王巧云^{1,2}, 刘桢颖^{1,2}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 研究了柿竹园矿田柴山铅锌矿床早、晚期方解石的 C、O 同位素组成, 并对 C、O 同位素组成之间明显的正相关关系进行了 CO₂ 去气、流体混合与水-岩反应的理论模拟。结果表明, 该矿床方解石的形成主要是由成矿流体与围岩发生水-岩反应及温度降低造成的, 另外大气降水的加入也起到一定的作用。成矿流体中的可溶性碳以 H₂CO₃ 为主, 早期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -2.5‰ 和 +4‰, 晚期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -1‰ 和 +6‰, 并且在成矿过程中一直有中生代大气降水的加入。

关键词: C 同位素; O 同位素; 成矿流体; 水-岩反应模式; 柴山矿床; 柿竹园矿田

中图分类号: P597 文献标识码: A 文章编号: 0379-1726(2009)03-0242-09

Carbon and oxygen isotopic compositions of Chaishan Pb-Zn deposit in the Shizhuyuan ore field and implications

WU Li-yan^{1,2}, HU Rui-zhong^{1*}, PENG Jian-tang¹, BI Xian-wu¹, CHEN Hong-wei^{1,2},
WANG Qiao-yun^{1,2} and LIU Ya-ying^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The carbon and oxygen isotopic compositions of calcite from the Chaishan Pb-Zn deposit in the Shizhuyuan ore field show a positive correlation between carbon and oxygen isotope compositions in the early and late ore-forming stages, respectively. The theoretical modeling of CO₂ degassing, mixing of two fluids and fluid-rock interaction reveals that the calcite precipitation may be best explained by fluid-rock interaction together with decreases in temperature. Meteoric water also played a certain role. The ore-forming fluid is characterized by H₂CO₃ as dominate dissolved carbon species, and that the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of the early and late stage of ore-forming hydrothermal fluids are deduced to be -2.5‰, +4‰, and -1‰, +6‰, respectively. Addition of meteoric water occurred during the whole ore-forming processes.

Key words: carbon isotope; oxygen isotope; ore-forming fluid; modeling of fluid-rock interaction; Chaishan deposit; Shizhuyuan ore field

0 引 言

柿竹园钨多金属矿田位于我国湖南省郴州市东

南 15 km 处, 是华南著名的南岭稀有、稀土、有色金属成矿省中的“一颗明珠”^[1]。矿田内矿物种类多, 矿产资源丰富, 且储量巨大, 被誉为“世界有色金属博物馆”^[2], 矿种包括 W、Sn、Mo、Bi、Be、Fe、Mn、Cu、Pb、

收稿日期(Received): 2008-06-02; 改回日期(Revised): 2008-11-13; 接受日期(Accepted): 2008-11-28

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(40634020); 国家重点基础研究发展计划项目(2007CB411408)

作者简介: 武丽艳(1981-), 女, 博士研究生, 矿床地球化学专业。E-mail: wuliyan04@mails.gyig.ac.cn

* 通讯作者(Corresponding author): HU Rui-zhong, E-mail: huruizhong@vip.gyig.ac.cn, Tel: +86-851-5891497

Zn、Au、Ag、F等十数种。前人对矿田内钨多金属矿床的地质、地球化学特征进行过大量的研究^[2-11],对矿田内铅锌矿的矿床地质特征^[12, 13]、矿物学特征^[14]、找矿潜力及方向^[13, 15, 16]等方面进行了探讨,但对柴山铅锌矿床成矿流体来源和同位素特征研究较薄弱。为进一步丰富和完善柿竹园矿田成矿理论,本文拟对该矿田柴山铅锌矿床热液成因方解石的C、O同位素进行研究,并探讨其成矿流体来源。

1 区域地质概况

柿竹园矿田位于华南褶皱系中部,湘东南加里东褶皱带与湘中-湘南印支褶皱带的衔接处,处于东坡-月枚复式向斜的北部昂起端,与毗邻的五盖山背斜、西山背斜相隔,构成一“对冲断陷式”复式向斜^[2, 17]。区内褶皱、断裂构造发育,主要为一系列NNE向至近SN向的复式褶皱和断裂。出露的地层主要有震旦系浅变质海相碎屑岩、寒武系浅变质岩,中泥盆统跳马涧组砂砾岩和棋梓桥组白云质灰岩,上泥盆统余田桥组泥质条带状灰岩^[2, 18]。

柿竹园矿田产于千里山花岗岩体东南内弯处与泥盆系泥质条带灰岩的接触带上(图1)。围绕千里山花岗岩体,在长约10 km,宽约7 km的范围内主要分布有柿竹园、野鸡尾、柴山、东坡山、横山岭、蛇形坪、大吉岭、金船塘、水里湖和红旗岭等十数个矿区^[9, 19]。区内出露的千里山岩体主要岩性为似斑状黑云母花岗岩、等粒黑云母花岗岩和花岗斑岩,其中有少量基性脉岩分布。

前人对千里山花岗岩和柿竹园钨多金属矿田的成岩成矿时代做了大量的研究^[1, 2, 20-25]。最新高精度年龄数据显示,千里山花岗岩的成岩年龄为 $(152 \pm 2) \text{ Ma}$ ^[20],而成矿年龄为 $(151 \pm 3.5) \text{ Ma}$ ^[21]、 $(149 \pm 2) \text{ Ma}$ ^[24]或 $(148.2 \pm 2.1) \text{ Ma}$ ^[25],这表明柿竹园钨多金属矿田的成矿时代与千里山花岗岩的成岩时代基本一致。

2 矿床地质特征

柴山铅锌矿床位于千里山花岗岩体南端,东坡山和横山岭矿床之间(图1),构造上位于柴山背斜倾伏端^[17]。矿区构造发育,主要为NNE向剪切断裂和张裂隙。矿区出露地层主要为中、上泥盆统,岩性主要为碳酸盐岩、夹粉砂岩及泥质岩,碳酸盐岩常与粉砂岩、页岩构成互层。矿体形态复杂,水平、垂直

方向均有变化。

该矿床成矿作用主要分三个阶段,各阶段矿物组合分别为:黄铁矿-闪锌矿或黄铁矿-磁黄铁矿-闪锌矿组合、石英-闪锌矿-方铅矿组合和方解石-方铅矿-闪锌矿组合,第三阶段的主要特点就是共生大量方解石^[26]。早期方解石与暗褐色或铁黑色闪锌矿共生,且颜色为灰黑色或灰色,晚期方解石与米黄色或浅黄色闪锌矿共生,颜色较浅,多为白色。

据本文和前人的研究^[2, 8, 9, 17, 27],矿区流体包裹体广泛发育,其寄主矿物主要为石英、萤石和方解石等。包裹体多为圆形、椭圆形、纺锤形和不规则形原生包裹体,大小一般为几 μm 到几十 μm (其中80%左右在 $6 \sim 10 \mu\text{m}$,少数达到 $10 \sim 30 \mu\text{m}$)。根据室温条件下和均一状态时流体包裹体的相态特征可分为:气液两相包裹体、含 CO_2 包裹体(占包裹体总数的3%左右)、含子晶多相包裹体和富气包裹体等。不同矿物均一温度变化范围较大,主要集中在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间,且具有双峰结构;而该矿床早期热液方解石中包裹体的均一温度在 $170 \sim 310^\circ\text{C}$ 之间,晚期方解石的均一温度在 $130 \sim 210^\circ\text{C}$ 之间。

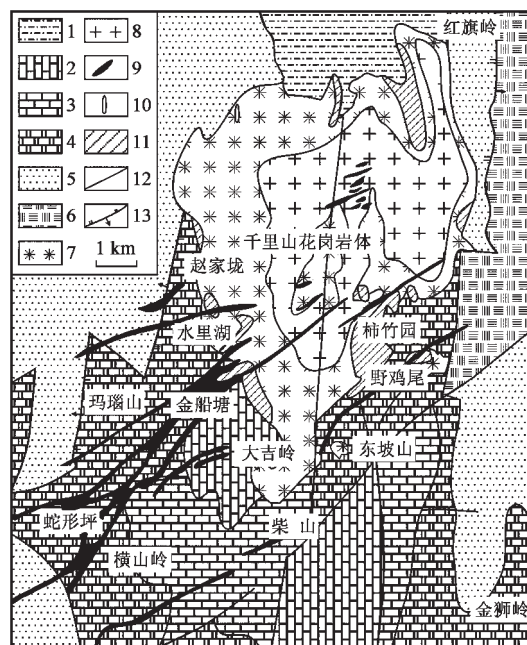


图1 柿竹园矿区地质图(据文献[2]修改)

Fig. 1 Geological map of the Shizhuyuan ore field (modified after Wang et al.^[2])

1-第四系;2-上泥盆统锡矿山组白云质灰岩;3-上泥盆统余田桥组灰岩和泥灰岩;4-中泥盆统棋梓桥组白云质灰岩;5-中泥盆统跳马涧组砂岩;6-震旦系变质砂岩;7-似斑状黑云母花岗岩;8-等粒黑云母花岗岩;9-花岗斑岩;10-辉绿岩;11-块状夕卡岩;12-地质界线;13-断裂。

3 样品分析方法和结果

本次研究所用的方解石样品均采自柿竹园矿田柴山铅锌矿床井下坑道中。具体采样位置见表 1。在野外和室内研究的基础上,选择代表性方解石样品逐级破碎、过筛,选粒级在 40~60 目的样品,在双目镜下反复挑选,使其纯度达到 99% 以上,再用玛瑙研钵研磨至 200 目以下。样品测试在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。分析采用 100% 磷酸法,在 25℃ 时,样品与磷酸发生反应,将反应释放出来的 CO₂ 在 Isoprime-GC 连续流质谱仪上进行 C、O 同位素测定。分析结果 $\delta^{13}\text{C}$ 以 V-PDB 为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 以 V-SMOW 为标准,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ)。

柴山铅锌矿床方解石的 C、O 同位素组成为(表 1): $\delta^{13}\text{C}$ 值 $-3.6\text{‰} \sim +0.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值 $+8.0\text{‰} \sim +18.2\text{‰}$;其中早期方解石具有较低的 C、O 同位素组成,分别为 $-3.6\text{‰} \sim -2.7\text{‰}$ 和 $+8.0\text{‰} \sim +14.3\text{‰}$,呈明显的正相关关系;而晚期方解石具有相对较高的同位素组成,分别为 $-0.5\text{‰} \sim +0.7\text{‰}$ 和 $+13.6\text{‰} \sim +18.2\text{‰}$,相对较分散,但也呈正相关关系(图 2)。这种正相关关系可能由以下原因所致:① CO₂ 脱气作用;② 流体的混合作用;③ 流体与围岩之间的水-岩反应^[31-33]。

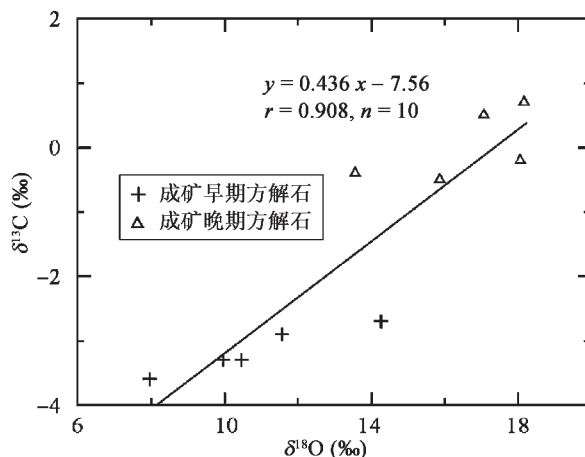


图 2 柴山铅锌矿床方解石的 C、O 同位素组成

Fig. 2 Carbon and oxygen isotope compositions of calcite from the Chaishan Pb-Zn deposit

4 讨论

4.1 CO₂ 脱气作用

4.1.1 变质去气作用

在热液与围岩碳酸盐发生接触交代作用的过程中,可以释放出 CO₂,这种由脱碳作用生成的 CO₂ 相对于碳酸盐来说富集 ¹⁸O 和 ¹³C^[34],从而使残留碳酸盐不同程度地亏损 ¹³C 和 ¹⁸O。假定初始碳酸盐岩的

表 1 围岩、蚀变灰岩及柴山铅锌矿床方解石的 C、O 同位素组成

Table 1 Carbon and oxygen isotope compositions of wall rock, altered limestone and calcite from the Chaishan Pb-Zn deposit

期次	样号	取样位置	岩性	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, SMOW)	资料来源
早期	SZY-136	450 中段	方解石闪锌矿脉	-3.6	8.0	本文
	SZY-137	450 中段	方解石闪锌矿脉	-3.3	10.5	
	SZY-161	500 中段	灰黑色方解石脉	-3.3	10.0	
	SZY-140	450 中段	方解石脉	-2.9	11.6	
	SZY-146	450 中段	方解石闪锌矿脉	-2.7	14.3	
晚期	SZY-155	500 中段	方解石闪锌矿脉	-0.5	15.9	
	SZY-139	450 中段	黑色方解石脉	-0.4	13.6	
	SZY-152	500 中段	方解石闪锌矿脉	-0.2	18.1	
	SZY-153	500 中段	方解石闪锌矿脉	0.5	17.1	
	SZY-151	500 中段	方解石脉	0.7	18.2	
			湘南泥盆系碳酸盐岩	1.0	20.0	据文献[28]计算
	湘南 D		湘南泥盆系灰岩	0.3	20.0	文献[10]
	东 490-1		东坡 490 坑外灰岩	-2.2	18.4	
	东 490-1		东坡 490 坑外灰岩	-2.0	18.6	
	柿-灰-1		深灰色灰岩	-1.4	14.3	文献[29]
	S-61	柴山工区西南	白云质灰岩	0.5	14.4	文献[30]

$\delta^{13}\text{C}$ 为 1‰, $\delta^{18}\text{O}$ 为 20‰, 去气 CO_2 相对于体系的碳摩尔分数是氧摩尔分数的 2/3, 则去气后残留碳酸盐的 C、O 同位素组成可用下式表示:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{f}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{i}} - F \times 1000 \ln \alpha_{\text{方解石}}^{\text{CO}_2} \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{f}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{i}} - (2/3) \times F \times 1000 \ln \alpha_{\text{方解石}}^{\text{CO}_2} \quad (2)$$

式中上标 i 和 f 分别代表初始和最后, F 为去气 CO_2 相对于体系的碳摩尔分数, $1000 \ln \alpha_{\text{方解石}}^{\text{CO}_2}$ 为 CO_2 与方解石之间的同位素分馏系数。分别取不同温度下的分馏系数进行瑞利型去气模拟计算(表 2), 结果显示, 围岩去气不可能形成我们所观察到的方解石的 C、O 同位素组成。

4.1.2 热液去气作用

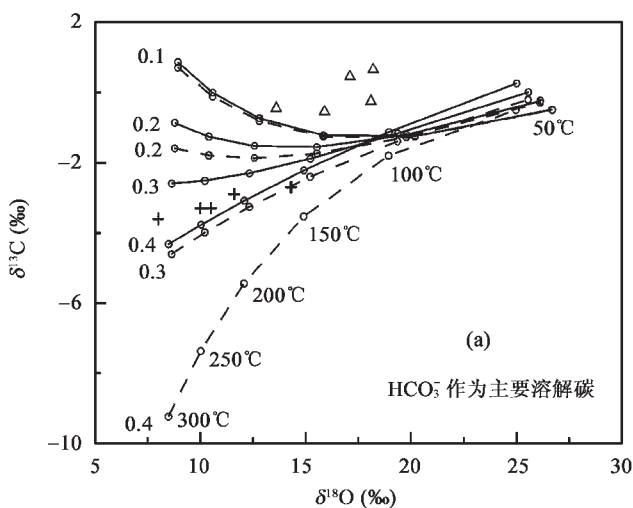
热液沸腾作用能够改变含矿流体的物理化学条

表 2 变质去气引起的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化表

Table 2 Variation of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ caused by CO_2 degassing from wall rock

F	300 °C		250 °C		200 °C	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$
0.1	0.8	19.4	0.9	19.4	1.0	19.3
0.2	0.6	18.8	0.7	18.7	1.0	18.7
0.4	0.1	17.7	0.5	17.5	0.9	17.3
0.6	-0.3	16.5	0.2	16.2	0.9	16.0
0.8	-0.7	15.3	-0.1	15.0	0.8	14.6
1.0	-1.1	14.1	-0.3	13.7	0.8	13.3

注: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{i}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{i}}$ 为初始反应的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 并分别为 1‰ 和 20‰。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}^{\text{f}}$ 为反应后方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值。 F 为去气 CO_2 相对于体系的碳摩尔分数。 $1000 \ln \alpha_{\text{方解石}}^{\text{CO}_2}$ 为 CO_2 与方解石之间的分馏系数。



件, 从而引起矿物沉淀。已知热液流体中方解石的溶解度随温度的降低而增大, 随压力减小而减小^[35, 36], 因此在封闭体系中单纯的冷却不能使方解石从热液流体中沉淀, 而 CO_2 去气则是方解石沉淀的有效途径。如果本矿床方解石 C、O 同位素的分布形式是由 CO_2 的脱气作用所致, 那么假设成矿流体的初始 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -3‰ 和 4‰, 含碳组分 ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$) 在流体中占 10% (物质质量比, 下同), H_2O 占 90%, 则流体去 CO_2 作用引起的方解石沉淀过程中方解石的 C、O 同位素组成如图 3 所示。虽然当 CO_2 丢失在 0.3 到 0.4 甚至更高时才能产生早期方解石的 C、O 同位素组成, 但通过 CO_2 去气丢失 0.4 mol 的碳在实际的浅成热液体系中似乎不大可能^[37]。因此, 成矿过程中可能存在 CO_2 的脱气作用, 不应是影响方解石沉淀的主要因素。

4.2 流体混合作用

流体混合是热液矿石和(或)脉石矿物沉淀的有效机制。如果该矿床 C、O 同位素组成的这种正相关关系为流体混合作用所致, 则需至少存在 C、O 同位素组成和温度明显不同的两种流体(这与包裹体均一温度的双峰结构相吻合)。假设流体 A 为以 HCO_3^- 为主且温度较低的大气降水, B 为以 H_2CO_3 为主且温度较高的岩浆流体, 那么这两种流体混合所形成的方解石 O 同位素比值由下式计算^[38]:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} = \delta^{18}\text{O}_B + 1000 \ln \alpha_{\text{方解石-H}_2\text{O}} + x_A (\delta^{18}\text{O}_A - \delta^{18}\text{O}_B) \quad (3)$$

式中 x_A 代表混合流体中流体 A 的摩尔分数,

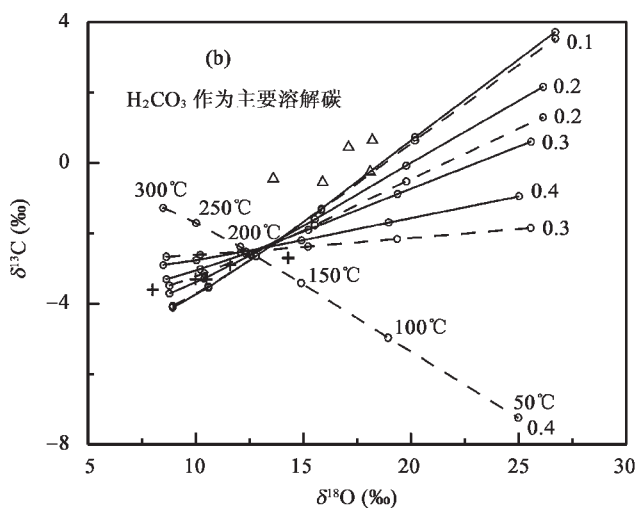


图 3 CO_2 去气引起的方解石沉淀过程中方解石的 C、O 同位素组成

Fig. 3 Carbon and oxygen isotope compositions of calcite precipitated from CO_2 degassing

实线代表批式模型, 虚线代表瑞利模型; 曲线旁的数字代表去气 CO_2 所占的碳摩尔分数; 假定流体 C、O 同位素初始 δ 值分别为 -3‰ 和 4‰。图例同图 2 中。

1000 $\ln \alpha_{\text{方解石-H}_2\text{O}}$ 表示方解石和水之间的平衡分馏系数, 计算结果如表 3。

由表 3 中数据可知, 岩浆流体与大气降水混合作用所形成的方解石的 O 同位素变化范围较窄, 只能解释柴山铅锌矿床部分方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值和低 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 但不能解释方解石中的高 $\delta^{18}\text{O}$ 值。因此流体混合作用可能形成部分方解石, 但不是控制柴山铅锌矿床方解石沉淀的主要因素。

表 3 成矿流体与大气降水混合作用所形成的方解石 O 同位素组成

Table 3 Oxygen isotope variation of calcite caused by mixing of ore-forming fluid and meteoric water

x_A	$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}^*$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}$
0	14.8	10.8	12.8
0.25	12.5	9.5	11.0
0.50	11.5	9.2	10.2
0.75	11.1	10.1	10.6
1.00	13.3	13.3	13.3

注: x_A 为混合流体中流体 A 的摩尔分数; $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}^*$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}}$ 分别为流体 A 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值取 -10‰ 、流体 B 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别取 $+8\text{‰}$ (千里山花岗岩岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值的平均值, 据刘悟辉等^[10]) 和 $+4\text{‰}$ (水-岩反应模拟所得的早期成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值) 和 $+6\text{‰}$ (水-岩反应模拟所得的晚期成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值) 时流体混合所得到的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。

4.3 流体与围岩的水-岩反应

在湘南地区, 中、上泥盆统碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 1‰ , $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+20.0\text{‰}$ ^[28, 30] (表 1), 相对于区域而言, 矿区灰岩明显亏损 ^{13}C 和 ^{18}O ^[10, 29, 30], 表明矿区内灰岩已受到不同程度的热液蚀变作用影响。

在热液流体中, 方解石的溶解度随温度的降低而升高 (任何给定的压力下), 随气相中 CO_2 压力的增加而升高 (直至 $m_{\text{CO}_2} \approx 1 \text{ mol/kg}$)^[35, 36], 因此在封闭体系中, 单纯的冷却作用不能使方解石发生沉淀。当高温热液流体与冷的围岩之间发生相互作用时, H^+ 的丢失和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等阳离子的获得使热液流体逐渐成为碳酸盐饱和流体, 从而导致方解石的沉淀, 这一过程中流体与岩石之间将可能发生强烈的同位素交换作用。因此, 该矿床方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 之间的正相关关系很可能是流体与围岩之间水-岩反应的结果。

在热液矿床中, 如果方解石的沉淀是由水-岩反应所致, 则其 C、O 同位素组成主要取决于流体与岩石之间的同位素比值差异^[33, 37]。假设体系封闭,

如果流体-岩石反应后流体的同位素组成由同位素平衡分馏决定, 则根据质量平衡方程流体的同位素组成为^[38]:

$$\delta_{\text{流体}}^i = \delta_{\text{流体}}^i + (R/W) \times (\delta_{\text{岩石}}^i - \delta_{\text{岩石}}^i) \quad (4)$$

上式中 W 和 R 分别表示流体和岩石中 C 或 O 的原子百分数。

那么, 从流体中沉淀出来的方解石的 C、O 同位素组成可表达为^[31-33]:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{流体}} + 1000 \ln \alpha_{\text{方解石-流体}} + (R'/W') \times (\delta^{13}\text{C}_{\text{岩石}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{岩石}}) \quad (5)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{流体}} + 1000 \ln \alpha_{\text{方解石-流体}} + (R/W) \times (\delta^{18}\text{O}_{\text{岩石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{岩石}}) \quad (6)$$

式中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{流体}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{流体}}$ 分别为水-岩反应前流体的 C、O 同位素组成, $\alpha_{\text{方解石-流体}}$ 为方解石-流体之间的同位素分馏系数, R'/W' 、 R/W 分别为岩石-流体中碳、氧原子的物质质量比 (以 mol 为单位), $\delta^{13}\text{C}_{\text{岩石}}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{岩石}}$ 分别为水-岩反应前岩石的 C、O 同位素组成, $\delta^{13}\text{C}_{\text{岩石}}^*$ 、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{岩石}}^*$ 分别为水-岩反应后岩石的 C、O 同位素组成。

在成矿流体中, CH_4 和 CO_3^{2-} 含量通常都很低^[39, 40], 碳酸盐与流体之间的 C 同位素分馏主要取决于 H_2CO_3 (包括 CO_2) 和 HCO_3^- 之比^[32], 故:

$$1000 \ln \alpha_{\text{方解石-流体}} = \Delta^{13}\text{C}_{\text{方解石-流体}} = \Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}} - x_{\text{HCO}_3^-} \times \Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{方解石}} \quad (7)$$

式中 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}}$ 、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}}$ 、 $\Delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}^{\text{方解石}}$ 分别表示方解石-流体、方解石- CO_2 和 HCO_3^- - CO_2 体系中 C 同位素的分馏值; $x_{\text{HCO}_3^-}$ 表示 HCO_3^- 在整个流体含碳组分中所占的百分比 (以 mol 为单位)。对于 O 同位素, 由于流体组分以 H_2O 为主, 故流体中水的同位素组成起主要作用。但考虑到方解石与 CO_2 之间的 O 同位素分馏明显, 故溶解的 CO_2 也不能完全忽略。因此, 方解石与流体之间的 O 同位素分馏可表示为^[32]:

$$1000 \ln \alpha_{\text{方解石-流体}} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{方解石-流体}} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{方解石}} - x_{\text{CO}_2} \times \Delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}} \quad (8)$$

式中 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{方解石}}$ 、 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{方解石}}$ 、 $\Delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}}$ 分别表示方解石-流体、方解石-水和 CO_2 -水体系中 O 同位素的分馏值; x_{CO_2} 表示 H_2CO_3 (包括溶解 CO_2) 在整个流体中所占的百分比 (以 mol 为单位)。

假设含碳组分 ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$) 在流体中占 10% (物质质量比, 下同), H_2O 占 90%。利用以上公式可对不同来源的流体 (海水、岩浆水、大气降水) 与围岩 (碳酸盐岩) 之间的水-岩反应进行模拟, 计算出方解石从可溶解性碳以 HCO_3^- 或 H_2CO_3 为主的流体中发生沉淀的 C、O 同位素理论模拟曲线。为了便于理

论模拟,可假设 $R'/W' = R/W$ 取 R/W 为 $0 \sim 1$, 温度为 $300 \sim 50^\circ\text{C}$ 。

水-岩反应理论模拟的结果(图4)显示,柴山铅锌矿床成矿流体的可溶性碳应以 H_2CO_3 为主,早期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -2.5‰ 和 $+4.0\text{‰}$, 方解石的形成温度为 $175 \sim 300^\circ\text{C}$ (与流体包裹体测温结果基本一致), R/W 值为 $0 \sim 0.5$ 。晚期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -1‰ 和 $+6.0\text{‰}$, 方解石的形成温度为 $140 \sim 200^\circ\text{C}$ (与流体包裹体测温结果基本一致), R/W 值为 $0.4 \sim 0.6$, 表明早、晚两期方解石的形成均为水-岩反应和温度降低耦合作用的结果。

4.4 成矿流体来源及演化

柿竹园钨多金属矿田在空间上位于千里山花岗岩东南部与泥盆系灰岩的接触带上,在形成时间上与千里山花岗岩的侵入时间基本一致^[22, 24, 41],前人分别从同位素和元素地球化学等方面^[10, 29, 42, 43]探讨了其成因与千里山花岗岩的联系,表明其成矿流体主要来自千里山花岗岩岩浆。

由以上 CO_2 去气、流体混合和水-岩反应的理论模拟结果显示,早、晚两期方解石的形成很可能主要是水-岩反应和温度降低耦合作用的结果,另外可能还有少量是大气降水与成矿流体混合作用的结果。早期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-2.5‰)与 Hoefs 界定的火成岩/岩浆系统的 C 同位素值接近($-8\text{‰} \sim -3\text{‰}$)^[44],而低于海相碳酸盐的值($0 \pm 4\text{‰}$)^[45];

其 $\delta^{18}\text{O}$ 值($+4\text{‰}$)却远远高于海水的平均值(0‰)^[46]和中生代大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($-10\text{‰} \pm$)^[47],而低于千里山花岗岩岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值($+5.6\text{‰} \sim +11.4\text{‰}$)^[10]。结合表3的计算结果可知,此时的成矿流体可能为混入了约 20% 大气降水的千里山花岗岩岩浆热液,即在成矿流体与围岩发生反应之前已经混入了大气降水。如果在流体与围岩发生反应开始后又有大气降水的加入,那么此时所形成的方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 见表3,说明在水-岩反应开始后仍有大气降水的加入;另外晚期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加了 1.5‰ ,而 $\delta^{18}\text{O}$ 值只增加了 2‰ ,也说明有一低 $\delta^{18}\text{O}$ 值的流体加入其中,即大气降水。

晚期成矿流体应为早期成矿流体与围岩发生水-岩反应并加入大气降水后形成的,并且在成矿过程中仍然有大气降水的加入,且加入量越来越多,这也恰好能解释方解石中随 $\delta^{13}\text{C}$ 值增加 $\delta^{18}\text{O}$ 的突然降低值,以及晚期方解石 C、O 组成的分散性。也就是说,早晚两期方解石的形成可能都是水-岩反应与流体混合共同作用的结果,而晚期大气降水的加入更加明显。

5 结 论

(1) 柿竹园钨多金属矿田柴山铅锌矿床方解石分早晚两期,早期方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-3.6\text{‰} \sim -2.7\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $+8.0\text{‰} \sim +14.3\text{‰}$;而晚期方解石比早期方解石具有较高的 C、O 同位素组成,分

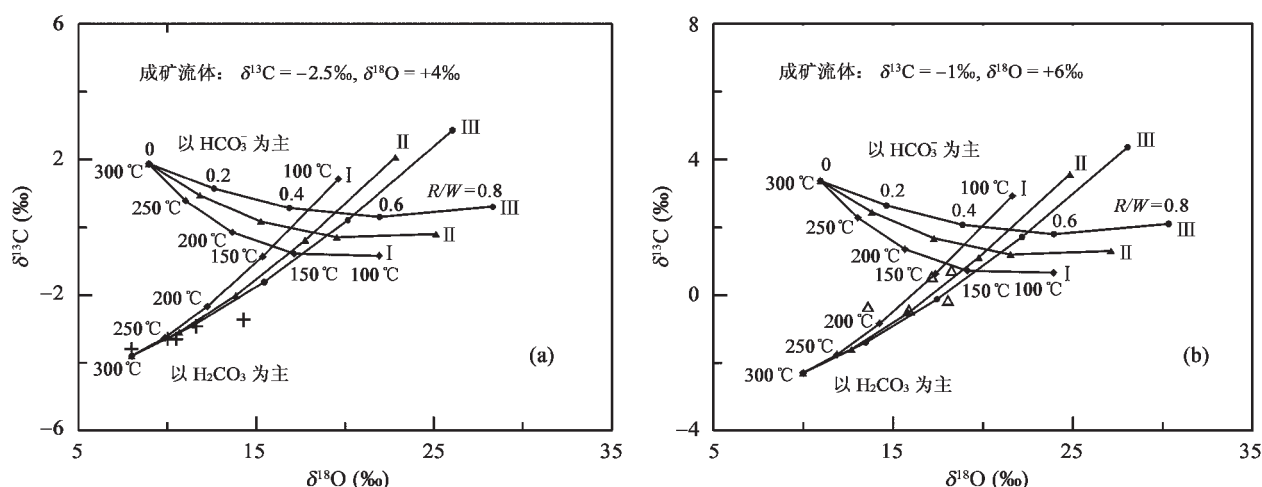


图4 柴山铅锌矿床热液方解石形成的水-岩反应模式

Fig. 4 The water-rock interaction modeling of calcite precipitation from the ore-forming fluid in the Chaishan Pb-Zn deposit

(a) 为成矿早期方解石的水-岩反应模式; (b) 为成矿晚期方解石的水-岩反应模式。I: $\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{流体}} = 0.2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{流体}} = 2\text{‰}$; II: $\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{流体}} = 1\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{流体}} = 6\text{‰}$; III: $\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{流体}} = 2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{流体}} = 10\text{‰}$ 。

WU Li-yan et al.: Carbon and oxygen isotopes of Chaishan deposit

别为 $-0.5\% \sim 0.7\%$ 和 $13.6\% \sim +18.2\%$ 。

(2) 该矿床方解石的 C、O 同位素之间呈明显的正相关关系。对这种正相关关系的分析表明, 方解石的形成可能为水-岩反应和流体混合作用的结果。

(3) 成矿流体中可溶性碳以 H_2CO_3 为主。早期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -2.5% 和 $+4\%$, 是混入了约 20% 大气降水的千里山花岗岩岩浆热液流体; 晚期成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为 -1% 和 $+6\%$, 是早期成矿流体与围岩进行水-岩反应并加入大气降水后形成的。在整个成矿过程中一直有大气降水的加入, 而且到晚期大气降水的加入更加明显。

野外工作期间得到湖南柿竹园多金属矿的尹冰高级工程师以及江新球、王周元等多位同志的帮助; 室内分析测试工作得到中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室安宁工程师、沈能平博士、宁增平博士和杨向荣博士的指导和帮助, 两位审稿专家提出的修改补充意见使作者受益匪浅, 在此一并致以诚挚的谢意!

参考文献 (References):

- [1] 毛景文, 李红艳, 宋学信, 芮柏, 胥友志, 王登红, 蓝晓明, 张景凯. 湖南柿竹园钨锡钼铋多金属矿床地质与地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1998: 1-215.
Mao Jing-wen, Li Hong-yan, Song Xue-xin, Rui Bai, Xu You-zhi, Wang Deng-hong, Lan Xiao-ming, Zhang Jing-kai. Geology and Geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi Polymetallic Deposit, Hunan, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1998: 1-215 (in Chinese with English abstract).
- [2] 王昌烈, 罗仕徽, 胥友志. 柿竹园钨多金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社, 1987: 1-173.
Wang Chang-lie, Luo Shi-hui, Xu You-zhi. Geology of the Shizhuyuan Tungsten-Polymetallic Deposit[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987: 1-173 (in Chinese with English abstract).
- [3] 王书凤, 张绮玲. 柿竹园矿床地质引论[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1988: 1-132.
Wang Shu-feng, Zhang Qi-ling. Introduction to Ore Geology of the Shizhuyuan Deposit[M]. Beijing: Beijing Science Technology Press, 1988: 1-132 (in Chinese with English abstract).
- [4] 毛景文. 超大型钨多金属矿床成矿特殊性——以湖南柿竹园矿床为例[J]. 地质科学, 1997, 32(3): 351-363.
Mao Jing-wen. Metallogenic speciality of super giant polymetallic tungsten deposit: Taking the Shizhuyuan deposit as an example [J]. Sci Geol Sinica, 1997, 32(3): 351-363 (in Chinese with English abstract).
- [5] 刘义茂, 王昌烈, 胥友志, 卢焕章. 柿竹园超大型钨矿床的成矿作用与成矿条件[J]. 湖南地质, 1995, 14(4): 211-219.
Liu Yi-mao, Wang Chang-lie, Xu You-zhi, Lu Huan-zhang. Metallization and metallogenetic conditions of Shizhuyuan ultra-large tungsten deposit[J]. Hunan Geol, 1995, 14(4): 211-219 (in Chinese with English abstract).
- [6] Liu Yimao, Lu Huanzhang, Wang Changlie, Xu Youzhi, Kang weiqing, Zeng Ti. On the ore-forming conditions and ore-forming model of the superlarge multimetal deposit in Shizhuyuan[J]. Sci China (D), 1998, 41(5): 502-512.
- [7] Zhao Zhenhua, Bao Zhiwei, Zhang Boyou, Xiong Xiaolin. Crust-mantle interaction and its contribution to the Shizhuyuan superlarge tungsten polymetallic mineralization[J]. Sci China (D), 2001, 44(3): 266-276.
- [8] Lu Huan-zhang, Liu Yimao, Wang Changlie, Xu Youzhi, Li Huaqin. Mineralization and fluid inclusion study of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo-F skarn deposit, Hunan province, China [J]. Econ Geol, 2003, 98(5): 955-974.
- [9] 龚庆杰, 於崇文, 张荣华. 柿竹园钨多金属矿床形成机制的物理化学分析[J]. 地学前缘, 2004, 11(4): 617-625.
Gong Qing-jie, Yu Chong-wen, Zhang Rong-hua. Physical chemistry study on the ore-forming process of Shizhuyuan tungsten-polymetallic deposit[J]. Earth Sci Front, 2004, 11(4): 617-625 (in Chinese with English abstract).
- [10] 刘悟辉, 徐文妍, 戴塔根, 李衡. 湖南柿竹园钨锡多金属矿田野鸡尾矿床同位素地球化学研究 [J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2517-2524.
Liu Wu-hui, Xu Wen-xin, Dai Ta-gen, Li Heng. Isotope geochemistry of the Yejiwei deposit in the Shizhuyuan W-Sn ore field in Hunan province[J]. Acta Petrol Sinica, 2006, 22(10): 2517-2524 (in Chinese with English abstract).
- [11] 肖红全, 赵葵东, 蒋少涌, 姜耀辉, 凌洪飞. 湖南东坡矿田金船塘锡铋矿床铅同位素地球化学及成矿年龄 [J]. 矿床地质, 2003, 22(3): 264-270.
Xiao Hong-quan, Zhao Kui-dong, Jiang Shao-yong, Jiang Yao-hui, Ling Hong-fei. Lead isotope geochemistry and ore-forming age of Jinchuantang Sn-Bi deposit in Dongpo ore field, Hunan province[J]. Mineral Deposit, 2003, 22(3): 264-270 (in Chinese with English abstract).
- [12] 唐菊兴, 王润民, 林文第. 湖南东坡矿田铅锌矿成矿地质背景及成矿作用[J]. 成都地质学院学报, 1992, 19(4): 1-8.
Tang Ju-xing, Wang Run-min, Lin Wen-di. Mineralizing processes and geologic settings of Pb-Zn deposits in Dongpo polymetallic orefield, Hunan[J]. J Chendu Coll Geol, 1992, 19(4): 1-8 (in Chinese with English abstract).
- [13] 张爱华. 南岭中段铅锌矿的成矿特征及找矿方向[J]. 矿业快报, 2007 (8): 68-70.
Zhang Ai-hua. Metallogenic feature and prospecting orientation of Pb and Zn in mid-Nanling metallogenic zone[J]. Express Inform Min Ind, 2007 (8): 68-70 (in Chinese).
- [14] 李艺, 梁有彬. 湖南柿竹园铅锌矿床伴生金、银的赋存状态研究[J]. 地质与勘探, 1991, 27(8): 21-25.
Li Yi, Liang You-bin. Mode of occurrence of gold and silver ores

- associated with the Shizhuyuan Pb-Zn deposit, Hunan[J]. Geol Prospect, 1991, 27(8): 21–25 (in Chinese with English abstract).
- [15] 申夫云. 东波矿田铅锌矿找矿潜力分析及预测[J]. 江西有色金属, 2003, 17(4): 8–10, 24.
Shen Fu-yun. Analysis on Pb-Zn prospecting potential and its expectant of Dongpo orefield[J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2003, 17(4): 8–10, 24 (in Chinese with English abstract).
- [16] 蔡新华, 张怡军, 徐惠长, 谭若发. 柿竹园钨锡钼多金属矿深边部铅锌找矿潜力分析 [J]. 地质与勘探, 2006, 42(2): 29–32.
Cai Xin-hua, Zhang Yi-jun, Xu Hui-chang, Tan Ruo-fa. Analysis on Pb-Zn prospecting potentiality in the deep and outside at Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetallic ore deposit[J]. Geol Prospect, 2006, 42(2): 29–32 (in Chinese with English abstract).
- [17] 王育民, 朱家骥, 余琼华. 湖南铅锌矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 1–419.
Wang Yu-min, Zhu Jia-ao, Yu Qiong-hua. Geology of Pb-Zn Deposits, Hunan Province, China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988: 1–419 (in Chinese).
- [18] 陈骏. 柿竹园钨锡砂卡岩矿床中成矿流体的不连续演化现象[J]. 南京大学学报(自然科学版), 1993, 29(3): 439–447.
Chen Jun. Discontinuous evolution of the Shizhuyuan W, Mo, Bi and Sn skarn system in South China: Fluid inclusion studies[J]. J Nanjing Univ (Nat Sci), 1993, 29(3): 439–447 (in Chinese with English abstract).
- [19] 毛景文, 李红艳, 王平安, Guy B, Perrin M, Raimbault L. 湖南柿竹园钨多金属矿床中的锰质砂卡岩 [J]. 矿床地质, 1994, 13(1): 38–47.
Mao Jing-wen, Li Hong-yan, Wang Ping-an, Guy B, Perrin M, Raimbault L. Manganoan skarn in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit, Hunan province[J]. Mineral Deposit, 1994, 13(1): 38–47 (in Chinese with English abstract).
- [20] 毛景文, 李红艳, 裴荣富. 湖南千里山花岗岩体的 Nd-Sr 同位素及岩石成因研究[J]. 矿床地质, 1995, 14(3): 235–242.
Mao Jing-wen, Li Hong-yan, Pei Rong-fu. Nd-Sr isotopic and petrogenetic studies of the Qianlishan granite stock, Hunan province[J]. Mineral Deposit, 1995, 14(3): 235–242 (in Chinese with English abstract).
- [21] 李红艳, 毛景文, 孙亚利, 邹晓秋, 何红蓼, 杜安道. 柿竹园钨多金属矿床的 Re-Os 同位素等时线年龄研究 [J]. 地质论评, 1996, 42(3): 261–267.
Li Hong-yan, Mao Jing-wen, Sun Ya-li, Zou Xiao-qiu, He Hong-liao, Du An-dao. Re-Os isotopic chronology of molybdenites in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit, southern Hunan [J]. Geol Rev, 1996, 42(3): 261–267 (in Chinese with English abstract).
- [22] 刘义茂, 戴樟谟, 卢焕章, 胥友志, 王昌烈, 康卫清. 千里山花岗岩成岩成矿的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 和 Sm-Nd 同位素年龄 [D]. 中国科学(D 辑), 1997, 27(5): 425–430.
Liu Yimao, Dai Tongmo, Lu Huanzhang, Xu Youzhi, Wang Changlie, Kang Weiqing. Isotopic dating of ^{40}Ar - ^{39}Ar and Sm-Nd for diagenesis-metallogenesis of the Qianlishan granite[J]. Sci China (D), 1997, 27(5): 425–430 (in Chinese).
- [23] Yin Jingwu, Kim S J, Lee H K, Itaya T. K-Ar ages of plutonism and mineralization at the Shizhuyuan W-Sn-Bi-Mo deposit, Hunan Province, China[J]. J Asian Earth Sci, 2002, 20(2): 151–155.
- [24] Li Xian-hua, Liu Dun-yi, Sun Min, Li Wu-xian, Liang Xi-rong, Liu Ying. Precise Sm-Nd and U-Pb isotopic dating of the super-giant Shizhuyuan polymetallic deposit and its host granite, SE China [J]. Geol Mag, 2004, 141(2): 225–231.
- [25] Peng Jiantang, Zhou Mei-fu, Hu Ruizhong, Shen Nengping, Yuan Shunda, Bi Xianwu, Du Andao, Qu Wenjun. Precise molybdenite Re/Os and mica Ar-Ar dating of the Mesozoic Yaogangxian tungsten deposit, central Nanling District, south China[J]. Miner Deposita, 2006, 41(7): 661–669.
- [26] 叶庆桐. 几个铅锌矿床中闪锌矿的标型特征和形成条件 [J]. 中国地质科学院矿床地质研究所刊, 1982 (2): 1–14.
Ye Qing-tong. Typomorphic characteristics and conditions of formation of sphalerite from some lead-zinc deposits[J]. Bull Inst Mineral Deposit Chinese Acad Geol Sci, 1982 (2): 1–14 (in Chinese with English abstract).
- [27] Song Xuexin, Xu Qingsheng, Zhang Jingkai. Fluid inclusions in the Shizhuyuan-Yejiwei W-Sn-Mo-Bi-polymetallic deposit, southern Hunan province, China[J]. Sci Geol Sinica, 1995, 4(2): 211–220.
- [28] 刘文均. 湖南泥盆系碳酸盐岩中氧、碳同位素组成特点 [J]. 地球化学, 1987, 16(3): 243–248.
Liu Wen-jun. Compositional characteristics of oxygen and carbon isotopes in Devonian carbonate formations in southern Hunan province[J]. Geochimica, 1987, 16(3): 243–248 (in Chinese with English abstract).
- [29] 张理刚. 湖南东坡千里山花岗岩和钨多金属矿床稳定同位素地球化学 [J]. 桂林冶金地质学院学报, 1989, 9(3): 259–267.
Zhang Li-gang. Stable isotope geochemistry of Qianlishan granites and tungsten-polymetallic deposits in Dongpo area, Hunan[J]. J Guilin Coll Geol, 1989, 9(3): 259–267 (in Chinese with English abstract).
- [30] 郭新生, 季克俭. 东波矿田泥盆系碳酸盐岩 ^{18}O 的亏损与铅锌矿化的关系[J]. 地球学报, 1997, 18(增刊): 194–196.
Guo Xin-sheng, Ji Ke-jian. Relation between the ^{18}O depletion of carbonate rocks and Pb-Zn mineralization in the Dongpo Mine, Hunan[J]. Acta Geosci Sinica, 1997, 18(suppl): 194–196 (in Chinese).
- [31] Zheng Yong-fei. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO_2 : A quantitative evaluation and application to the Kushikino gold mining area in Japan[J]. Mineral Deposita, 1990, 25(4): 246–250.
- [32] Zheng Y F, Hoefs J. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites: Theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany [J]. Mineral Deposita, 1993, 28(2): 79–89.
- [33] 彭建堂, 胡瑞忠. 湘中锡矿山超大型锡矿床的碳、氧同位素体

- 系[J]. 地质论评, 2001, 47(1): 34-41.
- Peng Jian-tang, Hu Rui-zhong. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, Central Hunan[J]. Geol Rev, 2001, 47(1): 34-41 (in Chinese with English abstract).
- [34] 蒋少涌, 丁悌平, 万德芳, 孙利. 八家子铅锌矿床氢、氧、碳和硅稳定同位素研究[J]. 矿床地质, 1991, 10(2): 143-151.
- Jiang Shao-yong, Ding Ti-ping, Wan De-fang, Sun Li. Hydrogen, oxygen, carbon and silicon stable isotope studies of the Bajiazi lead-zinc deposit[J]. Mineral Deposit, 1991, 10(2): 143-151 (in Chinese with English abstract).
- [35] Holland H D, Malinin S D. The solubility and occurrence of non-ore minerals[M]//Barnes H L. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (2nd ed). New York: John Wiley and Sons, 1979: 461-508.
- [36] Barnes H L. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (3rd ed) [M]. New York: John Wiley and Sons, 1997: 972.
- [37] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1-316.
- Zheng Yong-fei, Chen Jiang-feng. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000: 1-316 (Chinese).
- [38] 郑永飞. 稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用[J]. 矿床地质, 2001, 20(1): 57-70, 85.
- Zheng Yong-fei. Theoretical modeling of stable isotope systems and its applications to geochemistry of hydrothermal ore deposits[J]. Mineral Deposit, 2001, 20(1): 57-70, 85 (in Chinese with English abstract).
- [39] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Econ Geol, 1972, 67(5): 551-578.
- [40] Ohmoto H, Rye R O. Isotope of sulfur and carbon[M]//Barnes H L. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (2nd ed). New York: John Wiley and Sons, 1979: 509-567.
- [41] Yao Junming, Hua Renmin, Qu Wenjun, Qi Huawen, Lin Jinfu, Du Andao. Re-Os isotope dating of molybdenites in the Huangshaping Pb-Zn-W-Mo polymetallic deposit, Hunan Province, South China and its geological significance[J]. Sci China (D), 2007, 50(4): 519-526.
- [42] 毛景文, 李红艳, 裴荣富, Raimbault L, Guy B. 千里山花岗岩体地质地球化学及成矿关系[J]. 矿床地质, 1995, 14(1): 12-25.
- Mao Jing-wen, Li Hong-yan, Pei Rong-fu, Raimbault L, Guy B. Geology and geochemistry of the Qianlishan granite stock and its relationship to polymetallic tungsten mineralization[J]. Mineral Deposit, 1995, 14(1): 12-25 (in Chinese with English abstract).
- [43] Wu Li-yan, Hu Rui-zhong, Peng Jian-tang, Bi Xian-wu. Helium and argon isotope compositions of fluid inclusions in pyrite from the Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi deposit, Hunan Province[J]. J China Unive Geosci, 2007, 18(Sp. Iss.): 297-299.
- [44] Hoefs J. Stable Isotope Geochemistry (4th ed) [M]. Berlin: Springer, 1997: 1-201.
- [45] Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. Rev Mineral Geochem, 1986, 16(1): 491-559.
- [46] Sheppard S M F. Characterization and isotopic variations in natural waters[J]. Rev Mineral Geochem, 1986, 16(1): 165-183.
- [47] 张理刚. 成岩成矿理论与找矿[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1989: 1-200.
- Zhang Li-gang. The Theory of Ore-Forming and Rock-Forming and The Related Mineralization[M]. Beijing: Beijing University of Technology Publishing House, 1989: 1-200 (in Chinese with English abstract).