

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

弓昊天^{1,2}, 齐有强^{1*}, 高剑峰¹, 吕串^{1,2}, 闵康^{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, 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学 北京 100049

摘要: 为揭示江苏栖霞山矿床成矿物质来源与成矿过程, 对取自该矿床两个深钻孔的岩芯样品进行了电子探针及 S、C、O 稳定同位素分析。电子探针分析结果显示, 矿化早期的磁铁矿具有 Ag-Pb-Zn 热液矿床特征; 不同成矿期的闪锌矿中的 Fe 含量有从成矿早期到晚期逐渐降低的趋势, 暗示成矿是一降温过程。同位素分析样品采用微钻取样, 测试结果表明矿石中的铅锌硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-4.44\text{‰} \sim 7.22\text{‰}$, 表明硫主要为岩浆来源; 围岩中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较矿石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值要小, 结合地层中存在沉积型黄铁矿, 推测部分硫来自地层。脉石矿物的 C、O 同位素数据表明, 成矿期流体主要来源于岩浆, 运移过程中与围岩发生水-岩反应; 晚期方解石脉的 C、O 同位素更接近岩浆范围, 表明随着温度的降低, 热液与围岩的反应强度降低。栖霞山铅锌矿床的成矿物质与成矿流体主要来自深部岩浆热液, 温度、围岩性质是制约矿质沉淀的重要因素。

关键词: 栖霞山铅锌矿; 成矿物质来源; 微钻取样; S-C-O 同位素

中图分类号: P618.4 文章编号: 1007-2802(2020)04-0779-15 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.033

Source and Ore-forming Process of the Qixiashan Lead-zinc Ore Deposit, Jiangsu Province: Evidences from S-C-O Isotopes

GONG Hao-tian^{1,2}, QI You-qiang^{1*}, GAO Jian-feng¹, LYU Chuan^{1,2}, MIN Kang^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In this paper, the authors have studied samples from cores of two deep boreholes in the Qixiashan Pb-Zn deposit using electron probe microanalysis and sulfur-carbon-oxygen stable isotope analysis, in order to reveal the source of metallogenic materials and ore-forming process of the deposit. The results of electron probe microanalysis show that magnetite of the early ore stage of the Qixiashan lead-zinc deposit has characteristics of that of the Ag-Pb-Zn hydrothermal deposit; The Fe contents in sphalerites are gradually decreased from the early to late ones, indicating a cooling mineralization process. The overall $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides, ranging from -4.44‰ to 7.22‰ , indicate a mainly magmatic source for sulfur. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sulfides from lead-zinc ore body are much higher than those of sulfides in the wall rock. Considering there are sedimentary pyrites in the wall rock, it is inferred that a little sulfur could be sourced from the wall rock. The C-O isotopic data of gangue minerals at different stages show that the ore-forming fluid could be mainly derived from magma. The water-rock reaction occurred between the magmatic hydrothermal fluid and the wall rock during the fluid migration process. The C-O isotopic data of calcite veins of late stage are much closer to the value of magma than those of the early stage calcite veins, indicating that the reaction intensity of hydrothermal fluid and the wall rock was decreased with the decrease of temperatures. In summary, we believe that the ore-forming materials and fluid of the Qixiashan lead-zinc deposit were mainly derived from deep magmatic hydrothermal fluid, with important factors of temperature and wall rock property

收稿编号: 2019-229 2019-12-30 收到 2020-02-26 改回

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0600207); 国家自然科学基金项目(41973049, 40903018)

第一作者简介: 弓昊天(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: gonghaotian17@mails.ucas.ac.cn.

* 通信作者简介: 齐有强(1982-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 岩石与矿床地球化学。E-mail: qiyouqiang@vip.gyig.ac.cn.

for restricting the precipitation of ore-forming materials.

Key words: the Qixiashan Pb-Zn deposit; ore-forming materials source; micro-drilling for sampling; S-C-O isotope

0 引言

近年来,有关 Pb、Zn 成矿的地质背景、成矿时代、成矿机理、成因类型等方面已有较多研究 (Sawkins, 1976; Leach and Sangster, 1993; 李发源等, 2002; Mao et al., 2011), 按其成因通常可划分为 6 种类型: 喷流沉积型 (SEDEX 型) (Sawkins, 1976; 彭润民等, 2000)、密西西比河谷型 (MVT 型) (Leach and Sangster, 1993; 张长青, 2009)、浅成低温热液型 (Mao et al., 2011)、矽卡岩型 (Canet et al., 2011)、热液脉型 (Dai et al., 2014) 和沉积-热液改造型 (涂光焯, 1984)。热液体系中由于 Pb、Zn 的远端成矿效应, 导致铅锌矿体常常距离矿化中心较远, 尤其当矿体呈似层状产出时, 其成因常与 MVT 型、沉积-热液改造型矿床区分困难, 从而影响了影响对矿床成因的认识 (吴胜华等, 2012; 吴胜华, 2016)。

江苏栖霞山铅锌矿床位于长江中下游成矿带最东端的宁镇矿集区。燕山晚期发生的多期次岩浆活动导致该区形成了一系列矽卡岩型、斑岩型 (玢岩型) 和热液脉型矿床。栖霞山铅锌矿即是该时期的产物 (毛景文等, 2009; 周涛发等, 2012, 2016; 张明超, 2015)。前人对栖霞山进行了大量勘查和研究工作, 涉及物化探 (王世雄和周宏, 1993; 刘沈衡, 1999)、流体包裹体 (谢树成等, 1998; 桂长杰, 2012)、同位素地球化学 (徐忠发和曾正海, 2006; 张明超等, 2015)、成矿时代 (张明超, 2015) 和矿床成因 (郭晓山等, 1985; 蒋慎君和刘沈衡, 1990; 陈福鑫, 1992; 桂长杰, 2012; 张明超, 2015; 张明超等, 2017) 等方面。然而在成矿物质来源和成矿机制上仍存有较多争议。有认为成矿物质与流体主要来自岩浆热液 (真允庆和陈金欣, 1986; 张明超, 2015; 于海华, 2016; 张明超等, 2017), 有研究则通过脉石矿物及流体包裹体的 C-H-O 同位素数据认为, 海水、大气水等非岩浆热液淋滤地层中的 S、Pb 等物质沉积成矿 (郭晓山等, 1985; 刘孝善和陈诸麒, 1985; 叶水泉和曾正海, 2000; 桂长杰, 2012)。上述研究受勘探及开采程度所限, 主要集中在 -625 m 的浅矿体上部, 深部矿体则较少涉及, 且由于取样不够系统, 未对不同阶段的矿物进行系统的测试分析。本文通过对该矿深部 (-625 ~ -1010 m) 两个钻孔岩芯 (KK4603、KK4201) 在详细编录基础上进行系统取样, 对不同成矿期的硫化物进

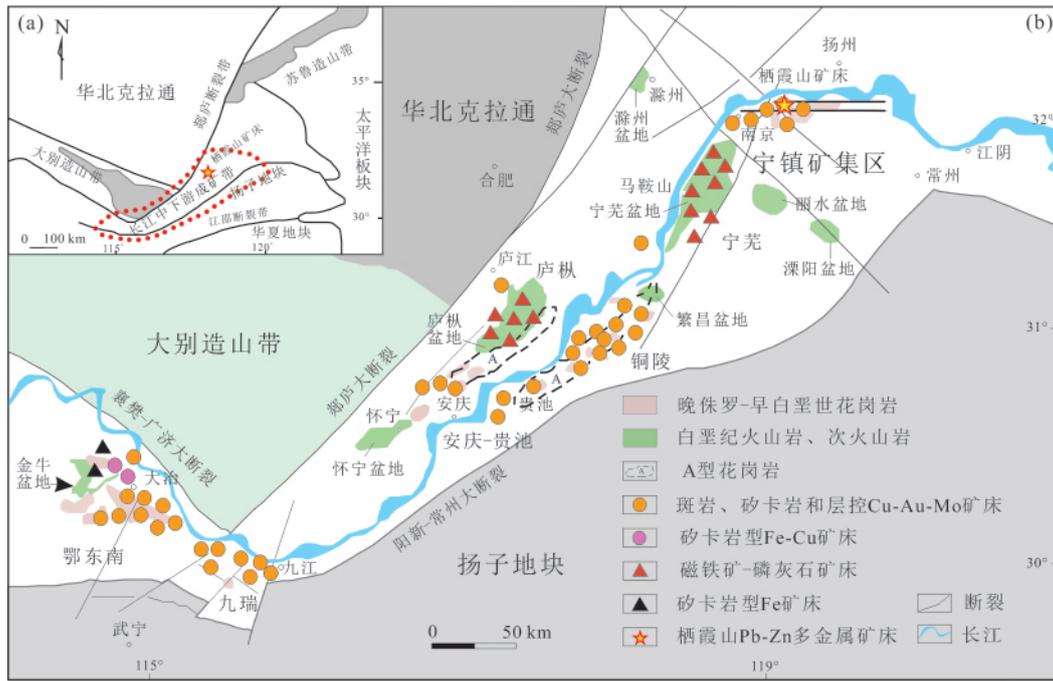
行电子探针测试, 再通过微钻取样, 对脉石矿物及围岩 S-C-O 同位素进行分析, 以探讨成矿物质与成矿流体来源, 精细刻画铅锌成矿过程。

1 区域地质背景

宁镇矿集区位于长江中下游成矿带的最东端, 扬子地块东段北缘与华北克拉通东段南缘相接地带, 西起南京, 东至镇江, 东西长约 10 km, 南北宽约 30 km (图 1) (张明超等, 2017)。区内地层从震旦系到第四系均有出露, 震旦系-三叠系主要为一套海相碳酸盐岩及海陆交互沉积; 上侏罗统为陆相火山岩; 白垩系、古近系和新近系则以内陆盆地沉积为主, 间夹有少量火山岩; 第四系以冲积、坡积物为主。区内主要赋矿层位是石炭系黄龙组底部灰岩 (C_2)、高丽山组砂岩 (C_1^2)、二叠系栖霞组顶部灰岩 (P_1^1) 和三叠系青龙组顶部灰岩 (T_{1-2}) (桂长杰, 2012; 张明超, 2015; 张明超, 2017)。

宁镇地区主要经历了晋宁期、印支期和燕山期 3 期构造运动。区内褶皱构造主体呈近东西向展布, 自北向南, 分布着一系列轴向总体为近东西向的平行复式褶皱, 但因后期的褶皱叠加和断裂、岩浆活动, 这些复式褶皱的连续性和完整性均遭到破坏。区内的断裂大致可以分近东西向、近南北向、北东-北西向 3 组。发育于褶皱两翼的近东西向逆冲断裂是区内规模最大的断裂构造, 大部分贯穿宁镇山脉; 近南北向断裂是区内分布最为密集的一组断裂, 大多横切近东西向褶皱; 北西向与北东向断裂为一组共轭剪切断裂, 具有多期次活动特征, 早期形成的这组断裂多为岩体的边界断裂 (王小龙等, 2014)。

区内燕山期岩浆活动频繁, 从晚侏罗世开始到晚白垩世结束, 历时约 80 Ma (145 ~ 64 Ma) (张明超, 2015)。区内岩株状侵入体和绝大多数岩脉主要为石英闪长 (斑) 岩和花岗闪长 (斑) 岩, 其次为石英二长岩、石英二长斑岩, 再次为二长花岗斑岩或二长花岗岩, 还有少量的花岗岩, 偶见闪长斑岩脉, 也有少部分脉岩为石英闪长玢岩 (图 1b)。各种侵入岩的空间分布具有一定的规律: 花岗岩、石英二长 (斑) 岩主要出露在东北部, 二长花岗 (斑) 岩主要分布在中北部, 而石英闪长斑岩和花岗闪长斑岩则集中在中西部 (桂长杰, 2012)。根据控岩条件和时空分布规律, 本区岩浆可划分为 3 个区: 西区 (南京紫金山地区, 中-基性岩区)、中区 (汤山-镇江, 中酸



据张明超等(2017)修改

图1 中国中东部大地构造简图(a)、长江中下游成矿带中生代岩浆岩分布(侵入岩和火山盆地)及Cu-Fe-Au矿床分布图(b)

Fig.1 Sketch tectonic map of central part of the eastern China (a) and the distribution of Mesozoic magmatic rocks (plutons and volcanic basins) and associated Cu-Fe-Au deposits in the Middle-Lower Yangtze River Valley Metallogenic Belt (b)

性岩区)、东区(镇江-谏壁酸性岩区),分布面积约700 km²,多呈岩株状。自西向东形成一套“中基性-中酸性-酸性”的岩石组合,中酸性侵入岩体约占侵入岩总面积的80%(毛建仁和赵曙良,1990)。

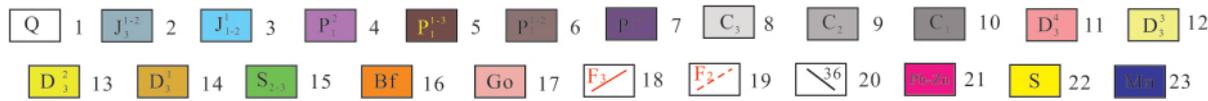
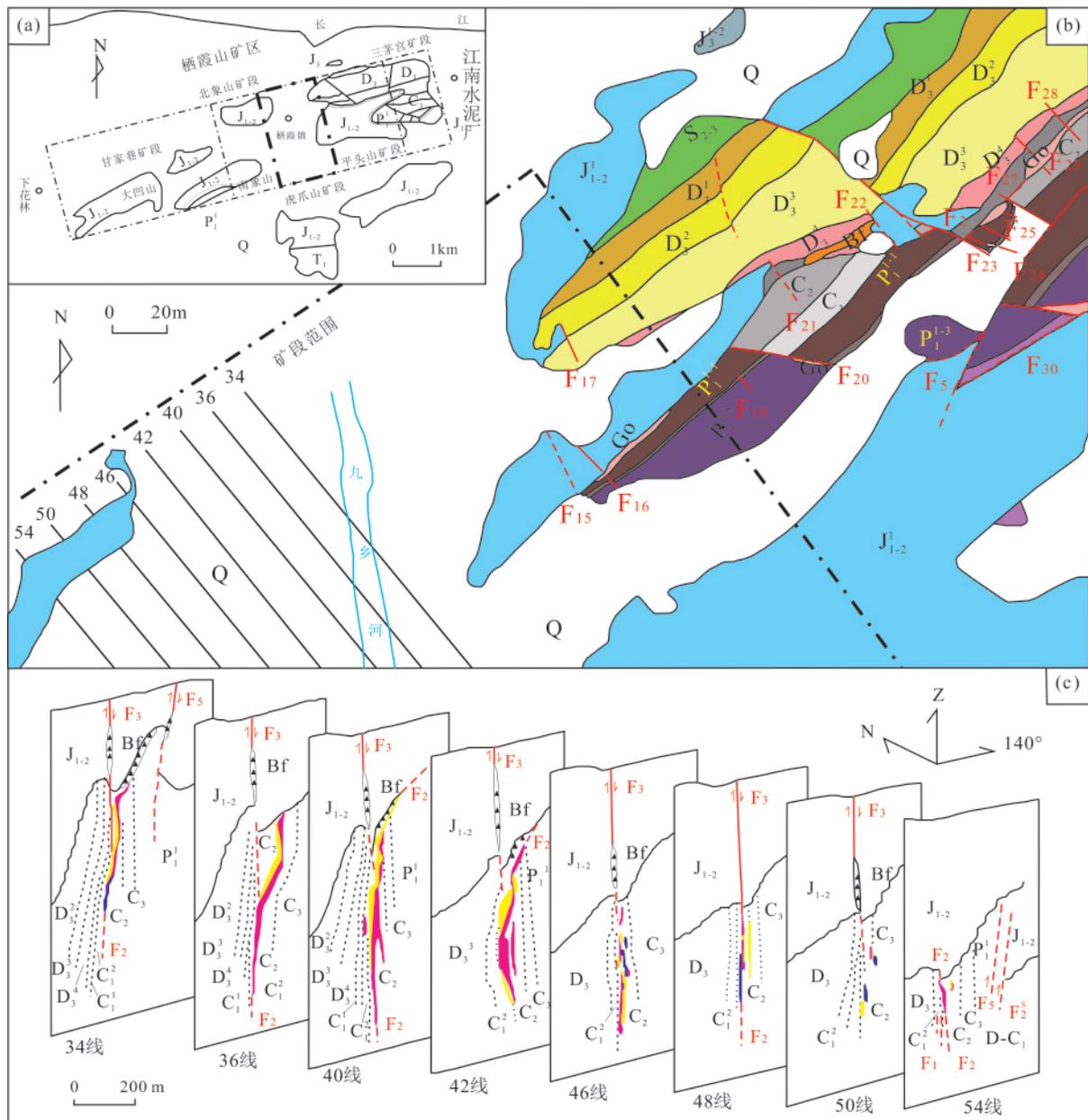
宁镇矿集区内主要的内生矿床在空间、时间和成因上均与燕山晚期岩浆活动关系密切,包括多矿种,如Pb、Zn、Cu、Fe、Au、Ag、W、Mo等。矿床类型以热液充填型、砂卡岩型、斑岩型为主,主要有栖霞山铅锌多金属矿床(大型)、伏牛山砂卡岩型铜矿床(中小型)、安基山砂卡岩型-斑岩型铜矿床(中型)、韦岗砂卡岩型铁矿床(中型)、铜山砂卡岩型铜(钼)矿床(中小型)、谏壁斑岩型钼(钨)矿床(中小型)等(曾键年等,2013;王小龙等,2014;孙洋等,2014;张明超等,2015;关俊朋等,2015)。

2 矿床地质特征

栖霞山铅锌矿床位于长江下游沿江断褶带的宁镇断褶西端,矿区面积约25 km²,是华东地区最大的铅锌多金属矿床。截至2013年,共查明Zn金属量159.62×10⁴ t,Pb金属量为95.92×10⁴ t。矿床自西向东分为甘家巷、北象山、虎爪山、平山头矿

段(图2a),其中虎爪山矿段铅锌储量最大(桂长杰,2012;张明超,2015),这是本文的主要研究地段。

矿区出露自志留系至侏罗系地层(图2b)。志留系为坟头群(S_{2,3})粉砂岩与细砂岩互层,泥盆系主要为五通组(D₃,四段)砂岩、粉砂岩、页岩,与坟头组呈假整合接触。石炭系从上到下为金陵组(C₁¹)结晶灰岩,高丽山组(C₁²)杂色粉砂岩、页岩与细砂岩,和州组(C₁³)钙质灰岩、灰岩,黄龙组(C₂)底部主要为灰白、浅灰色粗晶灰岩,上部主要为灰色、浅灰色纯灰岩,呈互层产出,船山组(C₃)为灰黑、灰白色相间的厚层灰岩,其与泥盆系五通组为假整合接触。二叠系以栖霞组(P₁¹,三段)臭灰岩、燧石灰岩以及孤峰组(P₁²)硅质页岩为主,与石炭系呈假整合接触。三叠系为青龙群(T₁₋₂)青灰色灰岩,与二叠系呈假整合接触。侏罗系主要为象山群(J₁₋₂)粉砂岩、砂岩、含砾砂岩,与下覆地层呈高角度不整合接触,接触部位产生构造角砾岩及破碎带(Bf),部分地段出露侏罗系(J₃¹⁻²)。第四系以冲积、坡积物为主,局部地表有铁锰帽出露(Go)。赋矿层位为上泥盆统至下二叠统沉积岩,其中石炭系黄龙组(C₂)碳酸盐岩为最主要的赋矿层位(华东有色地质矿产勘



1-第四系; 2-侏罗纪火山岩; 3-南象山组第一段; 4-孤峰组; 5、6、7-栖霞组第三段、第二段、第一段; 8-船山组; 9-黄龙组; 10-高丽山组; 11、12、13、14 为五通组第四段、第三段、第二段、第一段; 15-坟头群; 16-构造角砾岩及破碎带; 17-铁锰帽; 18-实测断层及编号; 19-推测断层及编号; 20-勘探线及编号; 21-铅锌矿体; 22-黄铁矿体; 23-锰矿体。(a) 据陈福鑫(1992)修改; (b) (c) 据张明超(2017)修改

图2 栖霞山矿区地质简图(a)、虎爪山矿段地质平面图(b)和矿段联合剖面图(c)

Fig.2 Geological sketch map of the Qixiashan deposit (a), geological plan of the Huzhuashan ore block (b), and combined profiles of the Huzhuashan ore block (c)

查开发院, 2010; 张明超等, 2017)。

矿区内褶皱构造可分为上、下两个构造层, 二者呈高角度不整合接触(图2c)。区内断裂发育, 主要有北东东向纵断裂和北西向横断裂。大部分断裂在印支期强烈褶皱, 至燕山期又重新活动, 为区

内主要控矿断裂, 个别断裂发育于成矿期后的燕山晚期或喜马拉雅期。

矿区内未见岩体出露, 仅在矿区东南9 km处见有燕山期花岗闪长岩, 西南9 km处见有辉石闪长岩, 在甘家巷矿段地表及个别钻孔深部仅见闪长玢

岩岩脉(杨元昭,1986;蒋慎君和刘沈衡,1990;徐忠发和曾正海,2006;桂长杰,2012)。

矿体主要沿纵向断裂(F₂)、不整合面、北西向横断裂,以及层间错动和层间裂隙、古岩溶构造等位置呈似层状和不规则状分布(囊状、脉状和层状)(图2c)。矿区分6个矿段,以虎爪山、甘家巷、平头山、西库矿段为主。大小矿体近70个,其中主矿体6个,1号矿体最大,占据虎爪山矿段的93%(图3)。主矿体一般走向北东50°左右,延长近5km,矿体厚度数米至数十米不等,平均厚度23.1m(桂长杰和景山,2011)。矿体倾向北西,其上部受不整合面控制,下部受纵向断裂控制。矿体上部平缓(倾角约30°)、下部陡立(倾角约85°),最大倾向延伸500m以上(桂长杰和景山,2011)。

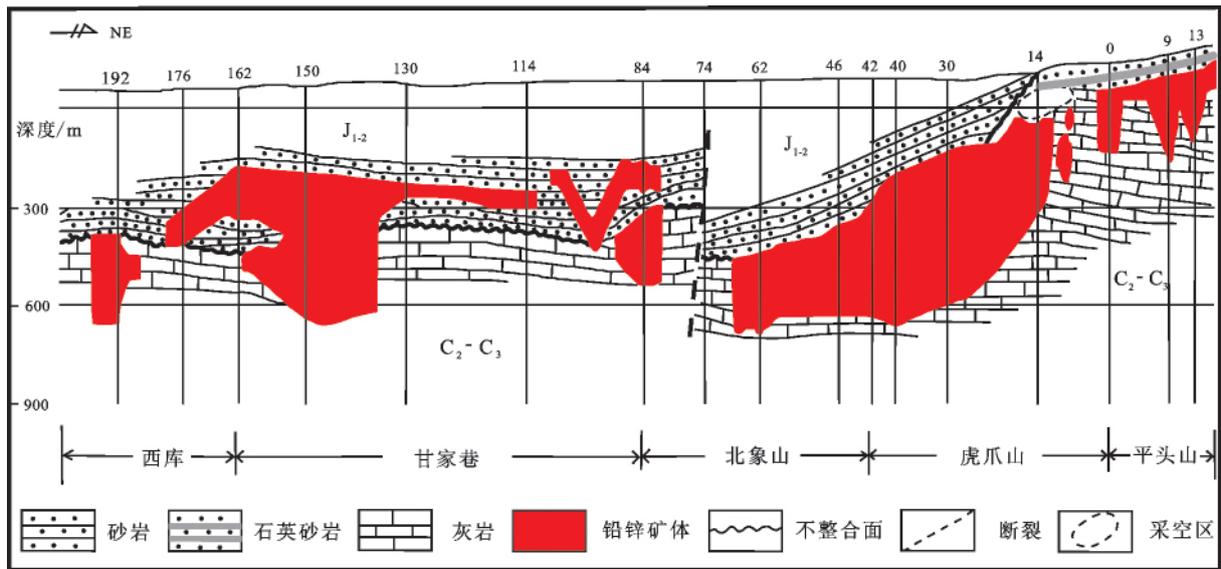
矿石结构主要有交代结构、粒状结构、镶嵌结构、显微压碎结构,次为显微包含结构、乳滴状结构、骸晶结构等。矿石构造以角砾状、块状、浸染状构造为主,脉状、网脉状和条带状、散条带状构造次之(图4)。

矿石矿物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿,其次菱锰矿、磁铁矿、黄铜矿、毒砂及磁黄铁矿。黄铁矿可分为两个世代。早期形成的黄铁矿结晶较好,呈自形-半自形粒状结构,粒径1~3mm,后期受力形成碎裂结构(图5b),被后期闪锌矿与方铅矿包裹或交代(图5c)。晚期黄铁矿结晶较差,呈半自形-他形粒状,粒径10~200μm,呈浸染状、小团块状、断续细脉状分布于岩石破碎处(图5d)。闪锌矿也可

分为两个世代。早期闪锌矿呈半自形-他形粒状,粒径2~5mm,单偏光镜下呈深红棕色,可见其与晚期黄铁矿共生,内有乳滴状黄铜矿伴生(图5e)。晚期闪锌矿呈半自形-他形粒状,粒径50~500μm,单偏光下颜色较浅,为黄棕色(图5f)。方铅矿呈半自形-他形粒状,粒径1~3mm,镜下见与闪锌矿、黄铁矿等矿物伴生(图5c)。磁铁矿形成于成矿阶段的早期,呈半自形-他形粒状,粒径10~200μm,与早期黄铁矿同期或稍早,早于闪锌矿与方铅矿(图5h)。

脉石矿物主要为石英、方解石,次为白云石、铁白云石、锰白云石、重晶石;少量的石膏、滑石、萤石、绢云母等。方解石可分为早晚两期,早期方解石与矿石矿物共生,局部重结晶,粒径大小不等,分布不均匀。晚期方解石结晶较好,集合体呈不规则团块状、脉状,切割早期矿物与围岩(图4e)。

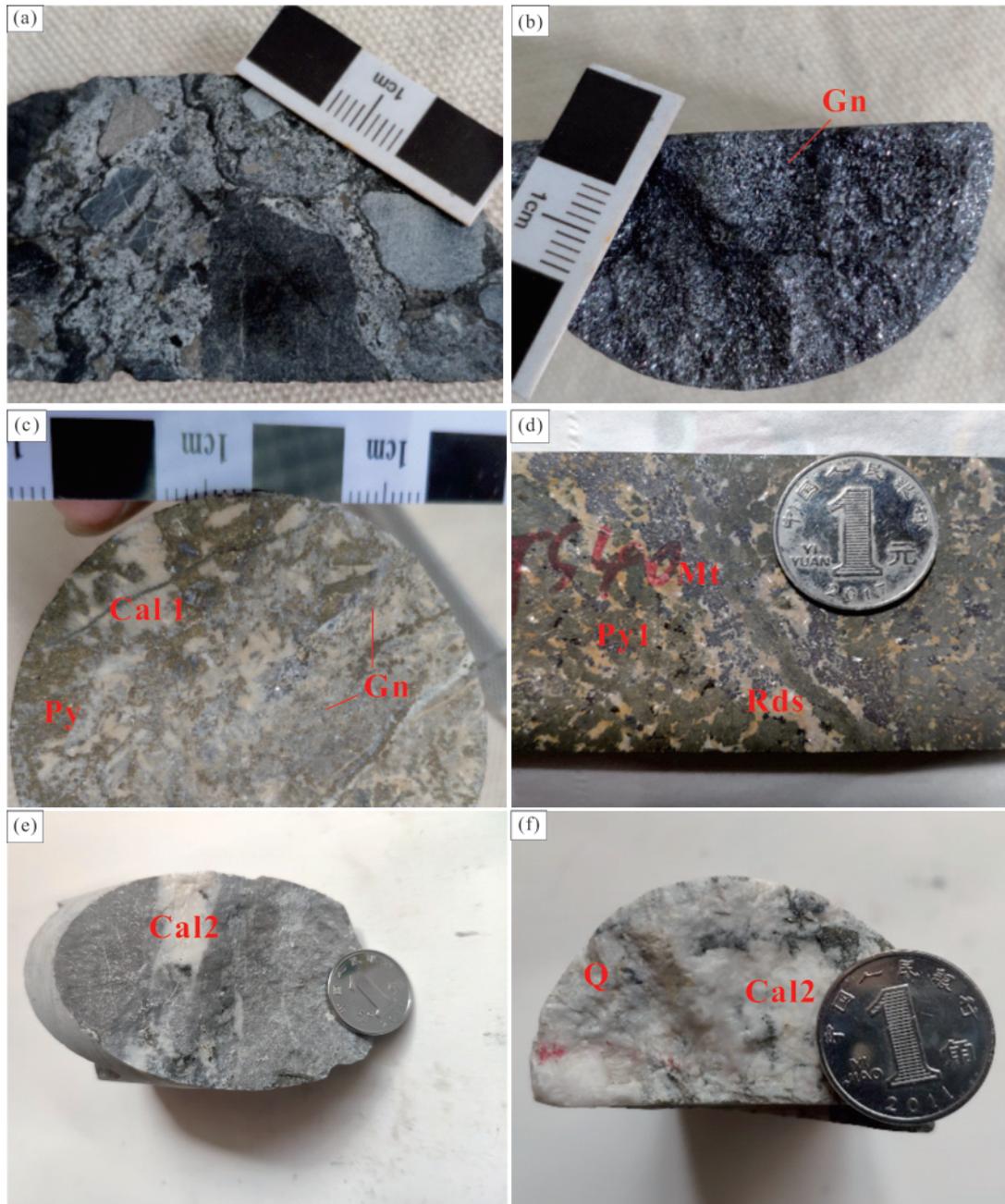
矿体围岩蚀变比较微弱,范围较小,一般在矿体顶、底板出现数十厘米宽的褪色蚀变带(图4e),常见硅化(图4f)、大理岩化、绿泥石化,局部有绢云母化。硅化呈似层状、不规则状和透镜状的他形-半自形微晶,多沿层理顺层充填(层间破碎带)交代。大理岩化的原岩为细晶灰岩,经重结晶作用,粒径明显加大,集合体呈镶嵌结构。岩石裂隙中可见后生方解石。绿泥石化呈微粒状,其集合体呈次圆状、不规则状,部分沿层理方向呈不规则细脉状分布,部分呈浸染状不均匀分布。绢云母化为鳞片状,其集合体呈浸染状,不均匀地分布于石英碎屑之间。



据张明超(2015)

图3 栖霞山铅锌矿床纵剖面示意图

Fig.3 The schematic longitudinal profile of the Qixiashan Pb-Zn deposit



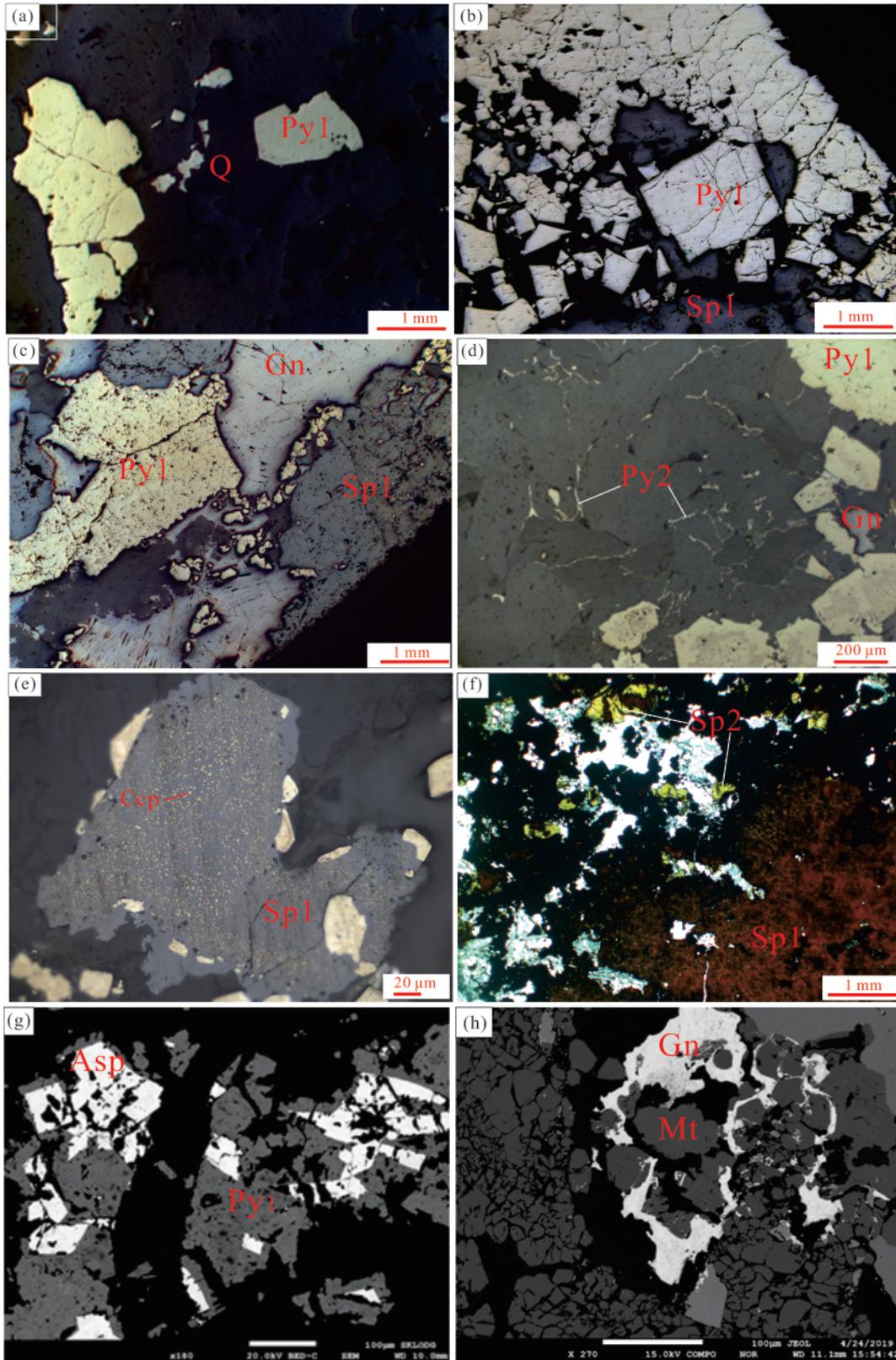
(a) 角砾状构造; (b) 块状方铅矿; (c) 浸染状黄铁矿; (d) 早期黄铁矿、闪锌矿形成条带状构造; (e) 后期方解石脉; (f) 部分硅化。
Py1-早期黄铁矿; Gn-方铅矿; Mt-磁铁矿; Cal1-早期方解石; Cal2-晚期方解石; Q-石英; Rds-菱锰矿

图4 栖霞山矿床手标本特征

Fig.4 Photos of hand specimen of ores from the Qixiashan deposit

矿段内未明显发现与侵入岩密切相关的接触交代变质或角岩化等热变质现象,仅在甘家巷矿段深部断裂破碎带的局部地段见有零星透闪石、透辉石、绿帘石、绿泥石等蚀变矿物,与此相应的铜矿物(黄铜矿、黝铜矿)比例明显高于其他矿段(郭晓山等,1985;陈福鑫,1992;徐忠发和曾正海,2006;桂长杰,2012;华东有色地质矿产勘查开发院,2014;张明超,2015)。

栖霞山铅锌矿经历了同生沉积期、热液成矿期与表生成矿期3个成矿期,其中热液成矿期为主成矿期(付强,2011;张明超,2015)。根据矿物组合和矿物接触关系,结合前人工作,将热液成矿期从早到晚划分为4个阶段(图6):磁铁矿-石英阶段(I)、黄铁矿-闪锌矿-方铅矿阶段(II)、闪锌矿-方铅矿-黄铁矿阶段(III)、方解石-石英阶段(IV),第II、III阶段为铅锌主成矿阶段。



(a) 自形-半自形结构; (b) 碎裂结构; (c) 早期黄铁矿被闪锌矿、方铅矿包裹; (d) 晚期黄铁矿; (e) 乳滴状结构; (f) 两期闪锌矿; (g) 毒砂与其共生的黄铁矿; (h) 早期磁铁矿被后期方铅矿切割。Py1-早期黄铁矿; Py2-晚期黄铁矿; Sp1-早期闪锌矿; Sp2-晚期闪锌矿; Gn-方铅矿; Mt-磁铁矿; Asp-毒砂; Q-石英; Ccp-黄铜矿

图5 栖霞山矿床矿石镜下特征

Fig.5 Microphotographs of ores from the Qixishan deposit

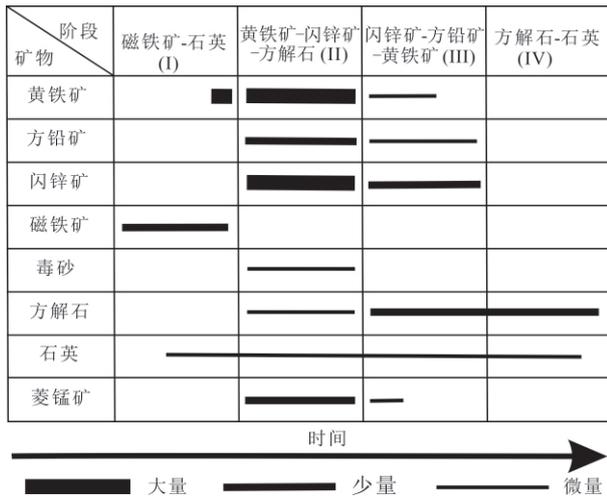


图6 栖霞山铅锌矿床主要矿物成矿阶段划分
Fig.6 Paragenetic sequence for major minerals of the Qixiashan Pb-Zn deposit

3 样品及分析方法

3.1 样品采集

本次研究样品取自栖霞山矿床虎爪山矿段的

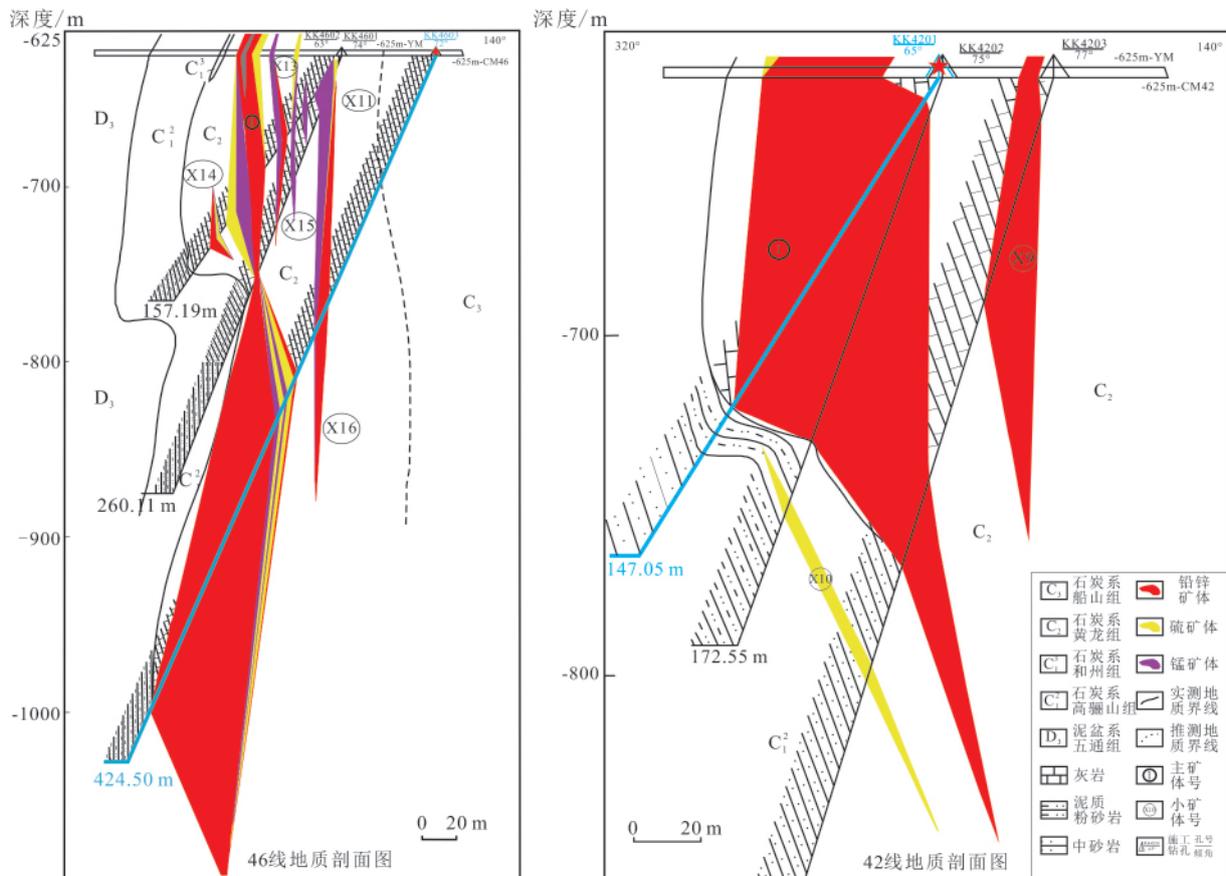
KK4603 和 KK4201 两个钻孔岩芯(图7)。KK4603 位于 46 号勘探线上,岩芯深度 424.5 m,主要矿化位置 220~393 m(华东基础地质勘察有限公司,2013)。样品主要采自铅锌矿体,部分采自与矿体接触围岩,采集深度为 13~380 m。KK4201 位于 42 号勘探线上,岩芯深度 147 m,主要矿化位置 33~107 m(华东基础地质勘察有限公司,2013)。样品采自与铅锌矿体接触的围岩中,深度为 0.5~34 m。

3.2 电子探针分析

用于电子探针分析的样品取自上述两个岩芯的铅锌矿石和部分围岩。通过岩相学观察,选取矿化早期的磁铁矿、主成矿期不同期次的闪锌矿进行测试。测试之前对探针片进行喷涂碳膜前处理。测试在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室完成,仪器型号为 JEOL JXA-8230,工作条件为加速电压 25 kV、电流 10 nA、束斑直径 1~10 μm(根据矿物颗粒大小选择)。

3.3 S、C、O 同位素分析

为了将同位素数据与取样位置更好的结合,本次研究用于 S、C、O 同位素测试的样品均采用微钻取样法采集。



据华东基础地质勘察有限公司(2013)

图7 采样钻孔岩芯

Fig.7 Profiles of drilling holes for core sampling

用于 S 同位素分析测试的 23 件样品主要采自矿山钻孔找矿岩芯(KK4603、KK4201)不同深度的铅锌矿石。根据取样深度,岩性差异,样品大致可以分为两类:①取自围岩及其附近,取样位置为 0~192 m 和 393~424.5 m,其中可见细脉状黄铁矿发育,闪锌矿、方铅矿的含量很少;②取自铅锌矿体,取样深度为 219~393 m,可见闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等矿石矿物。取样时尽量选取矿物颗粒较大且接触关系明显的样品,以防止其他杂质混入。本次测试了黄铁矿、闪锌矿和方铅矿等硫化物的 S 同位素组成。分析测试在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室完成,使用仪器为与元素分析仪(EA-IRMS)耦合的 MAT253 连续流动同位素比率质谱仪,以 V-CDT 作为参照标准,分析误差为±0.2‰。

用于 C、O 同位素测试的 9 件样品同样采自上述钻孔岩芯。根据成矿阶段及岩性,样品可分为 3 类:①成矿期菱锰矿,与铅锌矿体共生(图 3d);②矿化围岩;③成矿后期的方解石。分析测试在中国科学院矿床地球化学国家重点实验室完成。对以上 3 类样品分别进行钻孔取样、称重,并将粉末样转移到 12 mL 的样品瓶中,使用 Gashbench II 设备用氦气冲洗样品 8 min,将磷酸手动添加到冲洗后的样品中,以产生分析用的 CO₂。样品在 72 °C 下反应至少 4 h,然后使用与 Gashbench II 设备连接的 MAT 253 气源同位素比质谱仪测量,测试精度为±2‰。

4 分析结果

4.1 硫化物组成

电子探针分析得到不同期次的闪锌矿的主要元素组成:早期闪锌矿的 Zn 含量为 52.56%~63.21%,平均 58.17%;Fe 含量为 2.86%~11.95%,平均 7.29%;Cd 含量为 0.24%~0.80%,平均 0.39%。晚期闪锌矿的 Zn 含量为 64.29%~66.13%,平均 65.20%;Fe 含量为 0.22%~1.76%,平均 0.70%;Cd 含量为 0.31%~0.49%,平均 0.40%。

电子探针分析得到的磁铁矿的主要元素组成为:TFeO 含量为 91.93%~93.44%,平均 92.69%;SiO₂ 含量为 0.09%~1.00%,平均 0.63%;Al₂O₃ 含量为 0.01%~0.31%,平均 0.11%;MnO 含量为 0.09%~0.69%,平均 0.31%;V₂O₃ 部分数据低于检出限,含量低于 0.04%,平均为 0.01%;TiO₂ 的大多数数据在检出限以下,含量低于 0.03%。

4.2 S 同位素组成

主成矿期硫化物矿石 S 同位素分析测试结果见表 1。可见硫化物整体的 δ³⁴S 值为-4.4‰~7.2‰,平均为 2.30‰。其中黄铁矿的 δ³⁴S 值为-4.4‰~7.2‰,平均 1.4‰;方铅矿的 δ³⁴S 值为 0.1‰~6.8‰,平均值为 3.57‰(图 7)。闪锌矿的 δ³⁴S 值在不同矿化阶段存在差异,早期深色闪锌矿的 δ³⁴S 值较大,为 5.4‰~7.3‰,晚期浅色闪锌矿的 δ³⁴S 值较小,为 3.3‰~3.4‰。

表 1 栖霞山矿床主要硫化物 S 同位素数据

Table 1 The S isotopic compositions of sulfides from the Qixiashan deposit

样品号	位置	岩性	矿物	δ ³⁴ S _{V-CDT} /‰	数据来源	样品号	位置	岩性	矿物	δ ³⁴ S _{V-CDT} /‰	数据来源
16JS02	KK4603, 13 m	灰岩	黄铁矿	0		16JS78(晚)	KK4603, 389 m	铅锌矿石	黄铁矿	-3.8	
16JS03	KK4603, 18 m	含锰灰岩	黄铁矿	-1.1		16JS80	KK4603, 380 m	泥质灰岩	黄铁矿	0.7	
16JS07-2	KK4603, 56 m	灰岩	黄铁矿	1.4		16JS81	KK4201, 0.5 m	灰岩	黄铁矿	1.4	
16JS08	KK4603, 53 m	灰岩	黄铁矿	1.8		16JS93	KK4201, 34 m	灰岩	黄铁矿	-0.1	
16JS09	KK4603, 79.5 m	灰岩	黄铁矿	0.2		块状	—	铅锌矿石	黄铁矿	3.1	
16JS09-2	KK4603, 79.5 m	灰岩	黄铁矿	-1.1		16JS42	KK4603, 228 m	铅锌矿石	方铅矿	6.8	
16JS11	KK4603, 105 m	灰岩	黄铁矿	-0.6		16JS47	KK4603, 228 m	铅锌矿石	方铅矿	5.1	
16JS15	KK4603, 116 m	灰岩	黄铁矿	-4.4		16JS53	KK4603, 286 m	铅锌矿石	方铅矿	4.3	
16JS19	KK4603, 1.64 m	铅锌矿石	黄铁矿	1.6		16JS60	KK4603, 302 m	铅锌矿石	方铅矿	1.9	
16JS25	KK4603, 153 m	铅锌矿石	黄铁矿	1.0	本文	16JS61	KK4603, 306 m	铅锌矿石	方铅矿	6.1	本文
16JS28	KK4603, 164 m	含铁矿灰岩	黄铁矿	-1.5		16JS71	KK4603, 377 m	铅锌矿石	方铅矿	0.1	
16JS35	KK4603, 228 m	含铁矿灰岩	黄铁矿	-0.4		块状	—	铅锌矿石	方铅矿	1.0	
16JS42	KK4603, 228 m	铅锌矿石	黄铁矿	7.2		16JS25	KK4603, 153 m	铅锌矿石	闪锌矿	3.3	
16JS47	KK4603, 228 m	铅锌矿石	黄铁矿	5.9		16JS60	KK4603, 302 m	铅锌矿石	闪锌矿	6.7	
16JS60	KK4603, 302 m	铅锌矿石	黄铁矿	5.0		16JS61	KK4603, 306 m	铅锌矿石	闪锌矿	7.3	
16JS61	KK4603, 306 m	铅锌矿石	黄铁矿	6.6		16JS71	KK4603, 377 m	铅锌矿石	闪锌矿	5.4	
16JS70	KK4603, 369 m	铅锌矿石	黄铁矿	3.1		块状	—	铅锌矿石	闪锌矿	3.4	
16JS71	KK4603, 377 m	铅锌矿石	黄铁矿	5.9		QX036-4	CM34 灰岩	灰岩	黄铁矿	-27.4	付强
16JS78(早)	KK4603, 389 m	铅锌矿石	黄铁矿	-0.3		QX036-4	CM34 灰岩	灰岩	黄铁矿	-28.0	(2011)

4.3 C、O 同位素组成

9 个不同阶段的脉石矿物与围岩的 C、O 同位素分析结果见表 2。可见矿化早期铅锌矿体中的菱锰矿的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $-5.5\text{‰} \sim -3.6\text{‰}$, 平均 -4.5‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 $6.5\text{‰} \sim 14.8\text{‰}$, 平均 9.4‰ 。蚀变围岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $-0.7\text{‰} \sim 2.8\text{‰}$, 平均 1.00‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 $12.1\text{‰} \sim 17.5\text{‰}$, 平均 14.9‰ 。成矿后期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $-2.0\text{‰} \sim -1.5\text{‰}$, 平均 -1.8‰ ; $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 $7.1\text{‰} \sim 15.6\text{‰}$, 平均 10.6‰ 。

表 2 栖霞山矿床脉石矿物及围岩 C、O 同位素数据

Table 2 The C, O isotopic compositions of gangue minerals and wall-rock from the Qixiashan deposit

样品号	岩性	测试样品	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ /‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ /‰	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-PDB}}$ /‰	数据来源
16JS9	方解石脉	方解石	9.1	-1.8	-21.12	
16JS10	方解石脉	方解石	7.1	-2.2	-23.07	
16JS54	方解石脉	方解石	15.6	-1.5	-14.82	
16JS04	蚀变围岩	灰岩	15.1	0.8	-15.30	
16JS51	蚀变围岩	灰岩	17.5	2.8	-12.93	本文
16JS10	蚀变围岩	灰岩	12.1	-0.7	-18.18	
16JS40	铅锌矿石	菱锰矿	6.5	-4.6	-23.62	
16JS110	铅锌矿石	菱锰矿	14.8	-3.6	-15.56	
16JS83	铅锌矿石	菱锰矿	6.8	-5.3	-23.36	
QXP4-16	灰岩	方解石	21.6	0.8	-9.00	
QXP4-13	褪色灰岩	方解石	21.5	0.3	-9.10	
QXP1-24	铅锌矿石	方解石	14.9	1.3	-15.50	张明超 (2015)
QXP1-26	铅锌矿石	方解石	9.4	-3.5	-20.90	
QXP4-11	铅锌矿石	方解石	16.2	1.4	-14.20	
QXP1-32	铅锌矿石	方解石	17.3	1.9	-13.10	
QX042-4	灰岩	方解石	21.2	-3.6	-14.41	
QX043-5	铅锌矿石	方解石	16.7	3.6	-9.91	付强 (2011)
QX047-3	铅锌矿石	方解石	10.0	-2.0	3.21	
QX036-4	铅锌矿石	方解石	10.1	-2.0	3.21	
QX037-5	铅锌矿石	方解石	15.2	-4.5	8.41	

5 讨论

5.1 成矿物质来源

硫同位素可以有效的示踪成矿物质来源、成矿流体迁移及成矿机制等(Ohmoto, 1972; Ohmoto and Rye, 1979)。上地幔或下地壳物质部分熔融产生的未受污染的酸性火成岩岩浆的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-3\text{‰} \sim 3\text{‰}$, 从中分离出来的岩浆热液的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-3\text{‰} \sim 7\text{‰}$ (Ohmoto and Rye, 1979)。本次分析的硫化物样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-4.44\text{‰} \sim 7.22\text{‰}$, 说明栖霞山矿床的硫主要为岩浆来源。图 8 显示硫同位素分布并无明显峰值, 且不同采样位置及不同岩性的硫化物样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值存在差异, 表明硫可能并非单一来源, 还有其它端元的贡献。

本文基于微钻取样的位置, 对栖霞山矿床硫同位

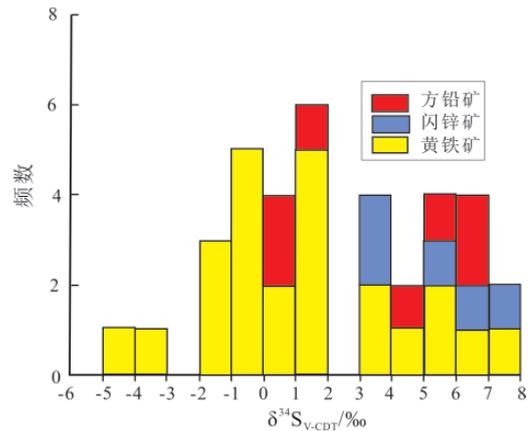


图 8 栖霞山铅锌矿矿石 S 同位素分布频数直方图

Fig.8 Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ values of ore sulfides in the Qixiashan deposit

素特征进行讨论。以 KK4603 为例(图 9), 围岩附近的硫化物矿体(16JS35) 及以细脉状发育在围岩内的黄铁矿(16JS07、16JS80) 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($-1.4\text{‰} \sim 1.8\text{‰}$) 明显小于主成矿层位铅锌矿石中的黄铁矿(16JS60) 的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($1.0\text{‰} \sim 7.2\text{‰}$) 对应位置发育的闪锌矿和方铅矿总体也符合上述趋势。栖霞山赋矿地层中发育有星点状、草莓状、层纹状的原生沉积黄铁矿, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值为负值($-28.0\text{‰} \sim -21.0\text{‰}$), 属于生物沉积成因(郭晓山等, 1985; 叶水泉和曾正海, 2000; 徐忠发和曾正海, 2006; 付强, 2011; 桂长杰, 2012), 结合赋矿围岩中或附近的主成矿期硫化物的低硫同位素特征, 指示赋矿地层可能提供了部分硫源。综上笔者认为成矿过程的硫主要来自于岩浆, 但赋矿地层的贡献不能忽视。

在 Pb 同位素的 $\Delta\gamma\text{-}\Delta\beta$ 成因图解中(图 10), 本区矿石样品数据较为集中, 主要分布在岩浆范围, 表明岩浆作用对成矿的影响较大, 可能为成矿提供了大量的物源。通过 Pb 同位素构造模式图发现, 本区矿石矿物的 Pb 同位素组成相对集中, 穿越了地幔-造山带和上地壳增长曲线, 且呈现良好的线性关系, 反映了栖霞山铅锌矿中 Pb 并非单一的壳源或幔源组成, 而是两端元混合的产物。利用 H-H 单阶段模式年龄计算得出的 Pb 模式年龄为 $602 \sim 720 \text{ Ma}$ (Faure, 1986), 对应震旦系, 这明显高于围岩年龄; 另外, 前人研究还发现宁镇地区出露的震旦系地层中的 Pb、Zn 等金属元素的丰度相比其他地层更高(郭晓山等, 1985; 桂长杰, 2012) 指示成矿物质部分来源于震旦系基底地层(张明超, 2015; 张明超等, 2017)。结合本文硫同位素研究, 可以认为栖霞山铅锌矿床的成矿物质主要应为岩浆来源, 震旦系基底与赋矿地层也有部分贡献。

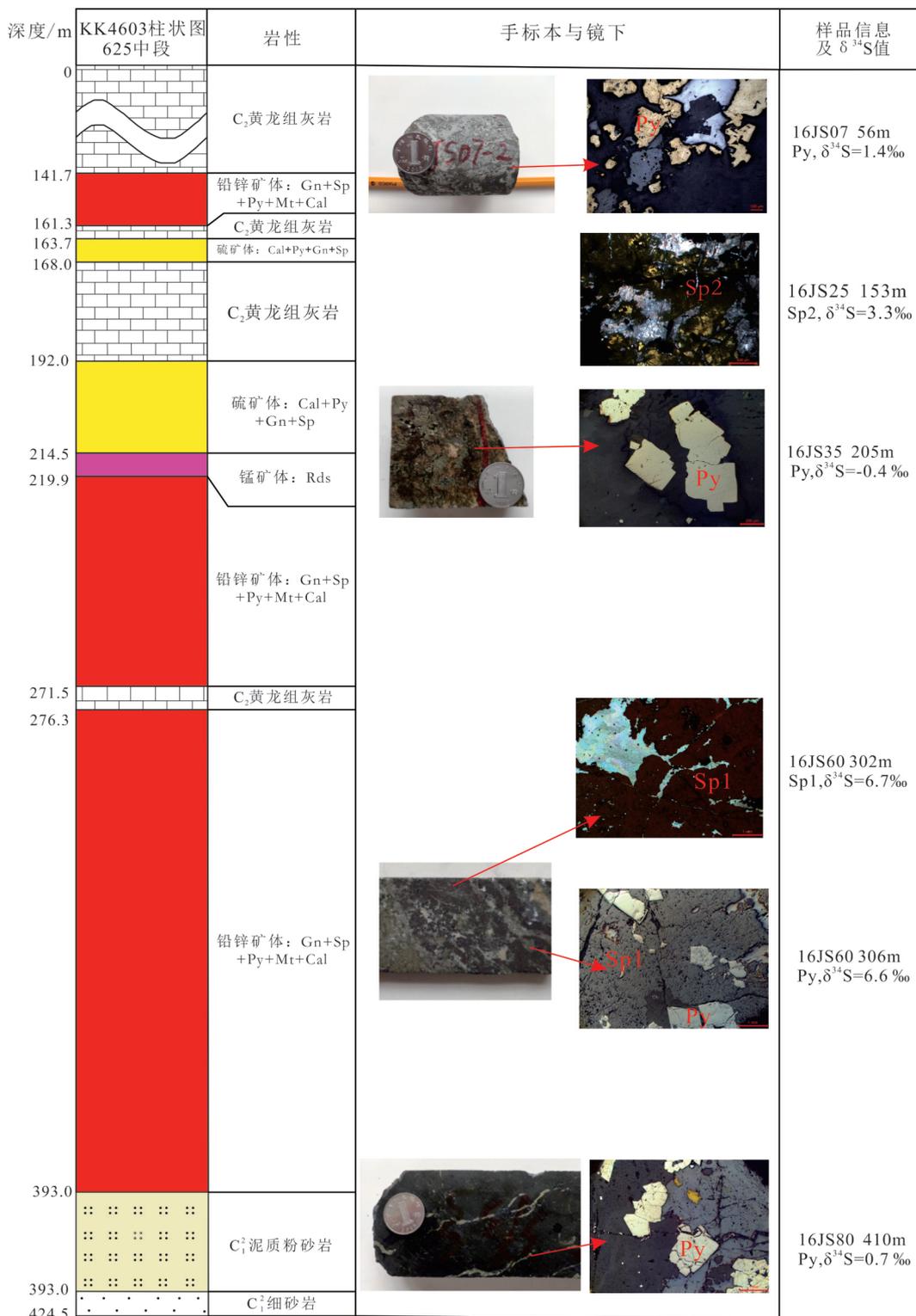


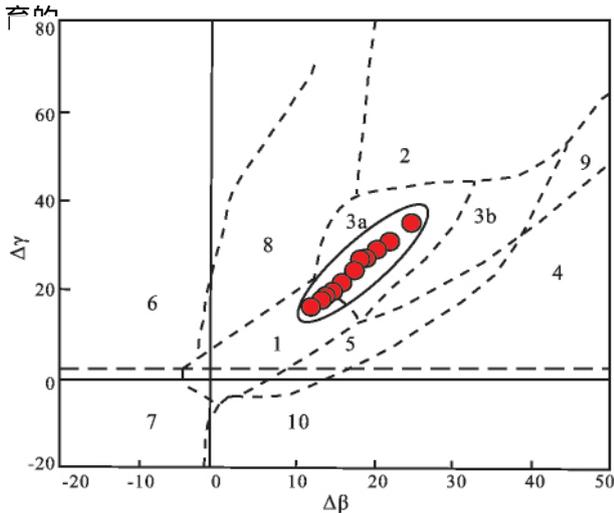
图9 KK4603 钻孔及代表性硫化物 S 同位素分布图

Fig.9 Sulfur isotopes of representative sulfides collected from cores of the KK4603 drilling hole

5.2 成矿过程分析

磁铁矿是地壳中发育的重要氧化矿物,常以副矿物形式广布于岩石中(Grant, 1985),其化学式为 $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$,晶格中的 Fe 常被过渡族金属(Cu、Zn、Mg、Co、Sn、Al、Ni、Mn 等)以类质同象方式取代,

导致不同成因的磁铁矿的元素共生组合差异(Nadoll et al., 2014)。许多研究利用这些差异绘制判别图,用于区分磁铁矿的成因,进而对矿床的成矿环境及成矿过程有更加准确的认识(Nadoll and Koenig, 2011; 朱维娜等, 2015)。栖霞山矿床中发



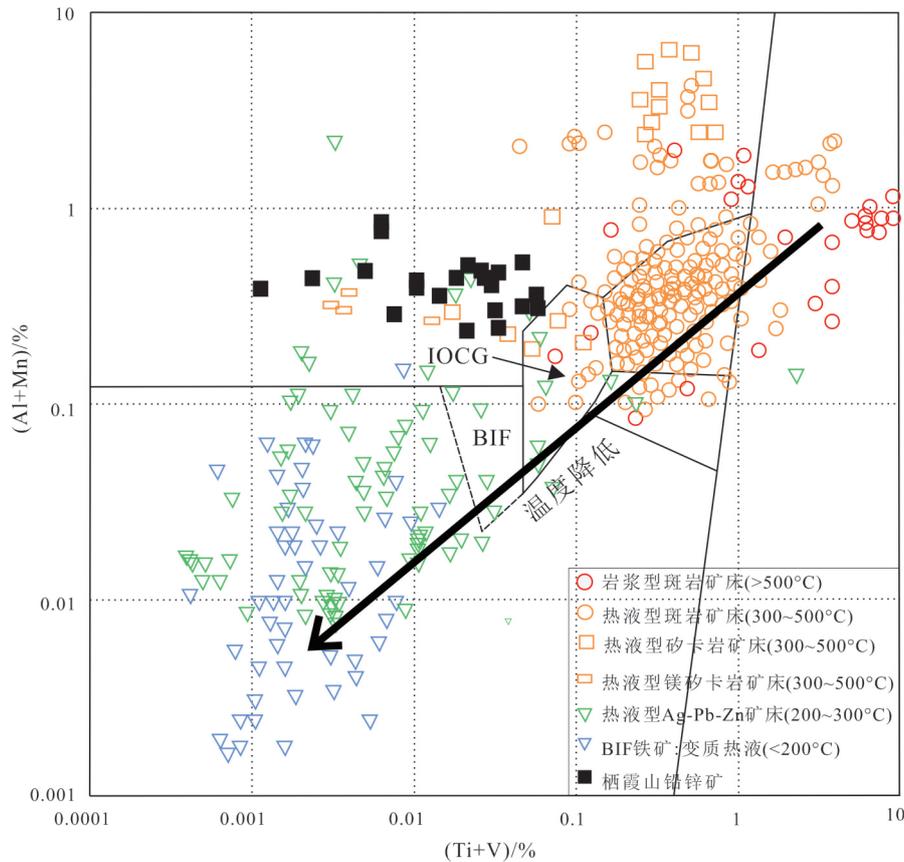
1-地幔源铅; 2-上地壳源铅; 3-上地壳与地幔混合的俯冲带铅 (3a-岩浆作用; 3b 沉积作用); 4-化学和沉积型铅; 5-海底热水作用铅; 6-中深变质作用铅; 7-深变质作用下地壳铅; 8-造山带铅; 9-古老页岩上地壳铅; 10-退变质作用铅。底图据朱炳泉(1998)

图 10 栖霞山成矿期矿石硫化物 Pb 同位素 $\Delta\gamma$ - $\Delta\beta$ 成因分类图解

Fig.10 The $\Delta\gamma$ vs. $\Delta\beta$ genetic classification diagram of Pb isotopes of ore-stage sulfides from the Qixiashan deposit

磁铁矿主要形成于磁铁矿-石英阶段(I), 为成矿早期产物。前人研究显示, Al 和 Mn 相比 V 和 Ti 更易在热液流体中迁移, 本文选择相对不活泼的 V 和 Ti 来示踪磁铁矿形成时的环境(Hu et al., 2015)。在磁铁矿(Al+Mn)-(V+Ti)图解中(图 11), 栖霞山矿床中的磁铁矿(Ti+V)含量分布在 Ag-Pb-Zn 热液矿床范围内, 对应的成矿温度大致为 200~300 °C(Nadoll and Koenig, 2011)。与相同类型的矿床对比, 可见栖霞山矿床中的 Al、Mn 含量更高, 结合该矿床中含锰矿物(如菱锰矿)的普遍发育, 指示栖霞山矿床成矿流体应为富 Mn 体系。

在高温阶段, 闪锌矿中的 Fe 具有更强的置换 Zn 的能力, 随着温度逐渐降低, 其交代能力下降, 闪锌矿中的 Fe 变得不稳定而被释放出来, 导致闪锌矿中 Fe 含量逐渐下降(印修章和胡爱珍, 2004; 刘铁庚等, 2010)。硫化物矿相学观察表明(表 3), 栖霞山铅锌矿床中早期闪锌矿颜色较深, 呈深红棕色; 晚期颜色变浅, 为黄棕色。电子探针数据显示早期(黄铁矿-闪锌矿-方铅矿阶段)闪锌矿富 Fe (2.86%~11.95%), 对应环境的温度为 200~



IOCG-铁氧化物-铜-金矿床; BIF-条带状铁建造。底图数据来自 Nadoll 和 Koenig(2011)

图 11 栖霞山磁铁矿(Al+Mn)-(V+Ti)成因图解

Fig.11 The (Al+Mn) vs. (V+Ti) diagram of magnetites in the Qixiashan Pb-Zn deposit

表3 闪锌矿标型特征与成因环境关系

Table 3 The relationship between type characteristics and formation environment of the sphalerite

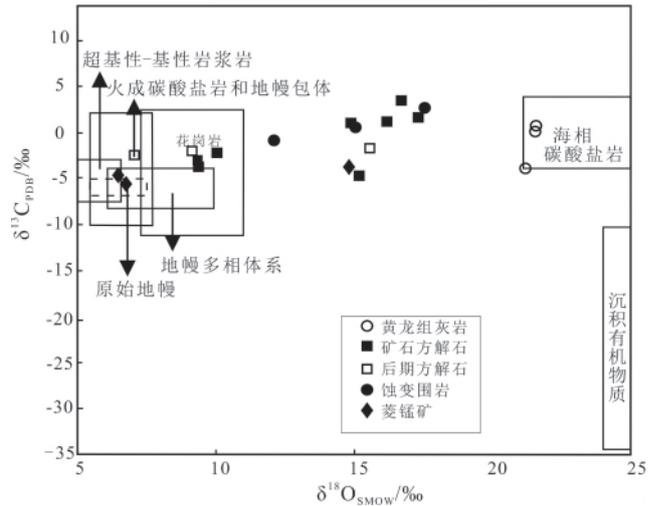
成因环境	高温热液	中温热液	低温热液
矿物名称	黑色闪锌矿	褐色闪锌矿	黄色闪锌矿
Fe/%	10~20	3~10	1~3
Zn/%	40~50	50~60	60~67
颜色	黑褐色-黑色	红褐色-褐色	淡黄色-黄色
形成温度/℃	300~500	200~300	100~200

注: 数据引自印修章和胡爱珍(2004); 刘铁庚等(2010)。

300 ℃, 这与前人闪锌矿中流体包裹测温结果(230~260 ℃, 峰值 240 ℃) 基本一致(桂长杰, 2012)。随着成矿作用的进行, 晚期(闪锌矿-方铅矿-黄铁矿阶段) 闪锌矿中 Fe 含量降低(0.22%~1.76%), 对应温度降低为 100~200 ℃(印修章和胡爱珍, 2004; 刘铁庚等, 2010, 2012)。结合磁铁矿探针数据估计的温度(200~300 ℃), 也佐证了栖霞山矿床的成矿过程从早到晚是一个持续降温过程。

温度、压力和生物作用等因素会导致 C、O 同位素在不同地球化学端元发生分馏, 因此 C、O 同位素在矿床学研究中探讨成矿物质来源、水-岩反应等具有重要意义(郑永飞和陈江峰, 2000; 唐永永等, 2011)。碳酸盐矿物作为矿床中普遍发育的脉石矿物, 其 C、O 同位素不仅可以为成矿流体来源、矿化温度和流体流经路径提供重要信息, 还可以为矿石和脉石矿物的沉淀机制、成矿流体化学演化、流体混合与水-岩作用过程提供物理化学限制条件(Zheng, 1990; Zheng and Hoefs, 1993; 郑永飞和陈江峰, 2000; 郑永飞, 2001; 彭建堂和胡瑞忠, 2001)。

为确定栖霞山矿床碳酸盐矿物中碳的来源, 本文对赋矿围岩与铅锌矿石中的碳酸盐矿物分别取样进行 C、O 同位素分析(表 2)。鉴于栖霞山矿床的富锰特征, 本文着重对成矿期与硫化物共生的菱锰矿进行 C、O 同位素分析, 其 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-5.30‰ \sim -3.55‰$, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $6.51‰ \sim 14.82‰$, 除一点位于花岗岩相关热液与海相碳酸盐岩之间的过渡区间, 其他数据皆位于花岗岩热液范围(图 12), 暗示成矿热液与花岗岩相关的热液关系密切, 与硫化物硫同位素结果一致。前人研究显示, 成矿期与矿石共生方解石的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-4.5‰ \sim 3.6‰$, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $10.0‰ \sim 16.7‰$ (付强, 2011), 主要位于岩浆与海相碳酸盐岩之间的过渡区; 黄龙组灰岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-3.6‰ \sim 0.8‰$, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $21.2‰ \sim 21.6‰$, 与正常海相碳酸盐的 C、O 同位素组成一致(付强, 2011; 张明超, 2015)。结合本文数据, 说明栖霞山矿床脉石



黄龙组灰岩、矿石方解石数据来自付强(2011)和张明超(2015)。底图据刘家军等(2004)

图 12 栖霞山铅锌矿中碳酸盐矿物的 $\delta^{13}C_{PDB}$ - $\delta^{18}O_{SMOW}$ 图解

Fig.12 The $\delta^{13}C_{PDB}$ vs. $\delta^{18}O_{SMOW}$ diagram of carbonate minerals in the Qixiashan Pb-Zn deposit

矿物的 C、O 同位素主要受花岗岩相关热液与海相碳酸盐岩的影响。

栖霞山矿床中碳酸盐矿物的 C、O 同位素数据整体呈近水平分布(图 12), 其原因可能是 CO₂ 的脱气作用和流体与围岩的水-岩反应。H₂O、CO₂ 作为热液的主要成分, 以其为主的脱气作用对 O 同位素的影响并不明显, 而对 C 同位素的影响显著, 导致碳酸盐矿物的 C 同位素发生显著变化(郑永飞, 2001), 这显然与本矿床不符, 因此排除脱气作用影响。此外, 已有的包裹体研究中并未报道流体包裹体中的沸腾现象(桂长杰, 2012; 张明超等, 2017), 也不支持 CO₂ 的脱气作用。本次研究获得的蚀变围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-0.7‰ \sim 2.8‰$, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $12.1‰ \sim 17.5‰$ 相比未蚀变围岩的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值, 其显示向岩浆方向漂移的趋势, 暗示围岩碳酸盐与成矿热液发生物质交换。此外, 手标本及镜下观察也显示局部发生的蚀变, 如矿体顶部的褪色灰岩(图 4e)、蚀变碳酸盐矿物的发育, 皆指示栖霞山矿床成矿过程中发生了水-岩反应。本次分析的部分成矿晚期方解石样品的 C、O 同位素组成($\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-2.2‰ \sim -1.5‰$, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $7.1‰ \sim 15.6‰$) 较早期方解石的 C、O 同位素组成更接近花岗岩岩浆源区。温度对于同位素的分馏具有重要影响, 而栖霞山矿床的成矿过程为一个降温过程, 一般低温相对于高温阶段会产生更大的分馏效应, 但本文晚期数据更接近热液源区范围, 说明仅用温度来解释上述特征不够充分。我们推测由于在成矿晚期温度的降低, 流体

可能已无足够能量进行充分水-岩反应, 或由于构造活动减弱, 开放空间有限, 限制了围岩接触, 造成晚期方解石更多显示岩浆来源的特征。

6 结论

(1) 磁铁矿、闪锌矿电子探针分析结果指示栖霞山矿床的成矿过程为一持续降温过程, S 同位素组成表明硫主要来源于岩浆, 赋矿岩层也有部分贡献。

(2) C、O 同位素分析结果指示栖霞山矿床的成矿流体主要来源于与花岗岩相关的热液。热液在上升过程中, 沿构造裂隙与围岩发生水-岩反应, 且反应强度随温度的降低而降低。

(3) 温度、围岩性质可能是制约栖霞山铅锌矿床矿质沉淀的重要因素。

致谢: 实验过程得到中国科学院地球化学研究所郑文勤高级工程师、董少花高级工程师、李响工程师和谷静工程师的帮助, 成文过程与黄勇博士、彭科强博士进行了有益的讨论, 在此一并致谢!

参考文献 (References):

Canet C, González-Partida E, Camprubí A, Castro-Mora J, Romero F M, Prol-Ledesma R M, Linares C, Romero-Guadarrama J A, Sánchez-Vargas L I. 2011. The Zn-Pb-Ag skarns of Zacatepec, Northeastern Oaxaca, Mexico: A study of mineral assemblages and ore-forming fluids. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 277-290

Dai Y P, Yu X Q, Zhang L C, Cao W T, Zhu Y D, Li C L. 2014. Geology, isotopes and geochronology of the Caijiaping Pb-Zn deposit in the North Wuyi area, South China: Implications for petrogenesis and metallogenesis. *Ore Geology Reviews*, 57: 116-131

Faure G. 1986. Principles of isotope geology. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons

Grant F S. 1985. Aeromagnetism, geology and ore environments, I. Magnetite in igneous, sedimentary and metamorphic rocks: An overview. *Geoexploration*, 23(3): 303-333

Hu H, Lentz D, Li J W, McCarron T, Zhao X F, Hall D. 2015. Reequilibration processes in magnetite from iron skarn deposits. *Economic Geology*, 110(1): 1-8

Leach D L, Sangster D F. 1993. Mississippi Valley-type Lead-zinc deposits. In: Kirkham R V, Sinclair W D, Thorpe R I, Duke J M, eds. *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada Special Paper, 40: 289-314

Mao J W, Zhang J D, Pirajno F, Ishiyama D, Su H M, Guo H M, Chen Y C. 2011b. Porphyry Cu-Au-Mo-epithermal Ag-Pb-Zn-distal hydrothermal Au deposits in the Dexing area, Jiangxi Province, East China—a linked ore system. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 203-216

Nadoll P, Koenig A E. 2011. LA-ICP-MS of magnetite: methods and reference materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26

(9): 1872-1877

Nadoll P, Angerer T, Mauk J L, French D, Walshe J. 2014. The chemistry of hydrothermal magnetite: A review. *Ore Geology Reviews*, 61: 1-32

Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551-578

Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: John Wiley and Sons, 509-567

Sawkins F S. 1976. Massive sulphide deposits in relation to geotectonics. In: Strong D F, ed. *Metallogeny and Plate Tectonics*. Geological Association of Canada Special Publish, 14: 221-242

Zheng Y F. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂. *Mineralium Deposita*, 25(4): 246-250

Zheng Y F, Hoefs J. 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. *Mineralium Deposita*, 28(2): 79-89

陈福鑫. 1992. 南京大凹山铅锌硫矿床成因探讨. *江苏地质*, 16(3-4): 180-187

付强. 2011. 栖霞山铅锌多金属矿床地球化学特征及成矿模式探讨. 北京: 中国地质大学(北京)

关俊朋, 韦福彪, 孙国曦, 黄建平, 王丽娟. 2015. 宁镇中段中酸性侵入岩锆石 U-Pb 年龄及其成岩成矿指示意义. *大地构造与成矿学*, 39(2): 344-354

桂长杰, 景山. 2011. 南京栖霞山铅锌多金属矿成矿特征及找矿方向. *地质学刊*, 35(4): 395-400

桂长杰. 2012. 江苏省南京市栖霞山铅锌矿床成因研究. 南京: 南京大学

郭晓山, 肖振明, 欧亦君, 陆勤星. 1985. 南京栖霞山铅锌矿床成因探讨. *矿床地质*, 4(1): 11-21

华东有色地勘局 810 队. 1980. 江苏省南京市栖霞山铅锌矿区虎爪山矿段详细勘探地质报告

华东有色地质矿产勘查开发院. 2010. 江苏省南京市栖霞山铅锌矿区虎爪山、平山头矿段铅锌硫矿资源储量核实报告

华东基础地质勘察有限公司. 2013. 栖霞山铅锌矿区 42、46 线地质与资源/储量估算剖面图.(内部资料)

华东有色地质矿产勘查开发院. 2014. 江苏省南京市栖霞山铅锌矿接替资源勘查 2014 年度工作方案.(内部资料)

蒋慎君, 刘沈衡. 1990. 栖霞山铅锌银矿床深部地质构造特征及成因过程模型初探. *江苏地质*, (3): 9-14

李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 章明. 2002. 有机质在 MVT 铅锌矿床形成中的作用. *矿物岩石地球化学通报*, 21(4): 272-276

刘家军, 何明勤, 李志明, 刘玉平, 李朝阳, 张乾, 杨伟光, 杨爱平. 2004. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义. *矿床地质*, 23(1): 1-10

刘沈衡. 1999. 南京栖霞山铅锌多金属矿床地球物理勘查模式. *物探与化探*, 23(1): 73-78, 80

刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋. 2010. 闪锌矿的 Fe、Cd 关系随其颜色变化而变化. *中国地质*, 37(5): 1457-1468

刘铁庚, 叶霖, 周家喜, 邵树勋. 2012. 闪锌矿 Cd、Fe 含量与矿化阶段的关系. *矿物岩石地球化学通报*, 31(1): 78-81

刘孝善, 陈诸麒. 1985. 南京栖霞山层控多金属黄铁矿床的研究. *桂林冶金地质学院学报*, 5(2): 121-130

毛建仁, 赵曙良. 1990. 宁镇山脉岩基岩浆的化学演化. *中国地质科*

- 学院南京地质矿产研究所刊, 11(1): 15-28
- 毛景文, 邵拥军, 谢桂青, 张建东, 陈毓川. 2009. 长江中下游成矿带铜陵矿集区铜多金属矿床模型. 矿床地质, 28(2): 109-119
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锑矿床的碳、氧同位素体系. 地质论评, 47(1): 34-41
- 彭润民, 翟裕生, 王志刚. 2000. 内蒙古东升庙、甲生盘中元古代SEDEX矿床同生断裂活动及其控矿特征. 地球科学, (04): 404-409+443
- 孙洋, 马昌前, 刘园园. 2014. 长江中下游燕山期最新的成岩成矿事件: 来自宁镇地区的证据. 科学通报, 59(8): 668-678
- 唐永永, 毕献武, 和利平, 武丽艳, 冯彩霞, 邹志超, 陶琰, 胡瑞忠. 2011. 兰坪金顶铅锌矿方解石微量元素、流体包裹体和碳-氧同位素地球化学特征研究. 岩石学报, 27(9): 2635-2645
- 涂光炽. 1984. 中国层控矿床地球化学. 北京: 科学出版社, 16-20
- 王世雄, 周宏. 1993. 关于开发利用南京栖霞山矿区物化探资料的地质方法问题. 江苏地质, 17(2): 107-113
- 王小龙, 曾键年, 马昌前, 李小芬, 吴亚飞, 陆顺富. 2014. 宁镇地区燕山期侵入岩锆石 U-Pb 定年: 长江中下游新一期成岩成矿作用的年代学证据. 地学前缘, 21(6): 289-301
- 吴胜华, 刘澜明, 尹冰, 郭春丽, 李铁钢, 乐国良, 刘晓菲. 2012. 湖南东坡柴山-蛇形坪一带铅锌矿床流体包裹体研究. 矿床地质, 31(2): 216-228
- 吴胜华. 2016. 湖南柿竹园花岗岩体远接触带 Pb-Zn-Ag 矿脉成矿机理. 北京: 中国地质大学(北京)
- 谢树成, 殷鸿福, 王红梅, 周修高, 张文淮. 1998. 南京栖霞山铅锌银多金属矿床的成矿流体特征. 地质科技情报, 17(S1): 78-81
- 徐忠发, 曾正海. 2006. 南京栖霞山铅锌银矿床成矿作用与岩浆活动关系探讨. 江苏地质, 30(3): 177-182
- 杨元昭. 1986. 据深源磁异常的发现论栖霞山多金属矿床的成因. 地质与勘探, 22(2): 42-46
- 叶水泉, 曾正海. 2000. 南京栖霞山铅锌矿床流体包裹体研究. 火山地质与矿产, 21(4): 266-274
- 印修章, 胡爱珍. 2004. 以闪锌矿标型特征浅论豫西若干铅锌矿成因. 物探与化探, 28(5): 413-414, 417
- 于海华. 2016. 南京栖霞山铅锌矿床成矿作用研究. 合肥: 合肥工业大学
- 曾键年, 李锦伟, 陈津华, 陆建培. 2013. 宁镇地区安基山侵入岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义. 地球科学——中国地质大学学报, 38(1): 57-67
- 张长青, 余金杰, 毛景文, 芮宗瑶. 2009. 密西西比型(MVT) 铅锌矿床研究进展. 矿床地质, 28(2): 195-210
- 张明超, 李景朝, 左群超, 甄世民, 张志辉, 李永胜, 梁婉娟, 孙克峰, 贾文彬. 2015. 江苏栖霞山铅锌银多金属矿床成矿时代探讨. 中国矿业, 24(S2): 128-134
- 张明超. 2015. 江苏栖霞山铅锌银多金属矿床成矿作用研究. 北京: 中国地质大学(北京)
- 张明超, 陈仁义, 叶天竺, 李景朝, 吕志成, 何希, 陈辉, 姚磊. 2017. 江苏栖霞山铅锌多金属矿床成因探讨: 流体包裹体及氢-氧-硫-铅同位素证据. 岩石学报, 33(11): 3453-3470
- 真允庆, 陈金欣. 1986. 南京栖霞山铅锌矿床硫铅同位素组成及其成因. 桂林冶金地质学院学报, 6(4): 319-328
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 1-316
- 郑永飞. 2001. 稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用. 矿床地质, 20(1): 57-70, 85
- 周涛发, 范裕, 袁峰, 钟国雄. 2012. 长江中下游成矿带地质与矿产研究进展. 岩石学报, 28(10): 3051-3066
- 周涛发, 王世伟, 袁峰, 范裕, 张达玉, 常印佛, White N C. 2016. 长江中下游成矿带陆内斑岩型矿床的成岩成矿作用. 岩石学报, 32(2): 271-288
- 朱维娜, 王义天, 王春龙, 张兵, 张立成, 任毅, 肖燕红, 袁彦超, 胡相波. 2015. 新疆西天山松湖铁矿床磁铁矿成分特征及其成因. 地球科学——中国地质大学学报, 40(10): 1723-1740

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)