

广东大宝山多金属矿床叠加成因：硫化物 Re-Os 和 Rb-Sr 年龄及原位微量元素证据

王磊^{1*}, 王祥东¹, 胡军², 金鑫鏢¹, 张熊³, 谭娟娟¹

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心（中南地质科技创新中心），湖北武汉 430205

2. 中国海洋大学海洋地球科学学院，山东青岛 266100

3. 广东省大宝山矿业有限公司，广东 韶关 512128

摘要：大宝山是钦杭成矿带内一个重要的大型多金属矿床，其是否存在海底喷流沉积成矿作用尚存在争议。本次对该矿床不同类型的硫化物进行了同位素定年和原位微量元素分析。获得的磁黄铁矿 Re-Os 和闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄分别为 366 ± 33 Ma 和 166.3 ± 2.5 Ma。磁黄铁矿整体呈现 Co 低、Ni 高、Se 高、Te 低的特点，Co/Ni 比值几乎均小于 1，指示其沉积成因的特征。闪锌矿相对富集 Fe、Mn、Cd、Ga、In、Sn 等元素，具有较低的 Zn/Cd 和 Cd/Fe 比值，较低的 Co 含量和较高的 Sn 含量，指示其喷流沉积成因。综合认为，大宝山多金属矿床经历了中泥盆世喷流沉积成矿和中侏罗世岩浆热液叠加成矿。在 400℃左右的成矿温度下，硫化物 Re-Os 同位素体系保持封闭，原位成分仍记录了早期沉积成因特征，这一发现在华南块状硫化物矿床成因研究中可供借鉴。

关键词：磁黄铁矿 Re-Os 定年；闪锌矿 Rb-Sr 定年；原位微量元素；叠加成矿；大宝山多金属矿床

中图分类号：P611; P597

收稿日期：2025-04-09

Superimposed mineralization of the Dabaoshan polymetallic deposit in
the Guangdong Province: Evidence from sulfide Re-Os and Rb-Sr dating,
and in-situ trace element analysis

基金项目：国家自然科学基金项目《粤北大宝山多金属矿床成因研究》（批准号：41302068）和《华夏地块重要构造带和沉积盆地演化及其对早古生代造山过程的制约》（批准号：U2244212）

作者简介：王磊（1981—），男，正高级工程师，博士，主要从事岩石学和矿床学研究。E-mail: wlei_a@mail.cgs.gov.cn, <https://orcid.org/0000-0001-6889-6040>

Wang Lei¹, Wang Xiangdong¹, Hu Jun², Jin Xinbiao¹, Zhang Xiong³, Tan Juanjuan¹

1. Wuhan Center, China Geological Survey (Geosciences Innovation Center of Central South China),

Wuhan 430205, China

2. College of Marine Geosciences, Ocean University of China, Qingdao 266100, China

3. Guangdong Dabaoshan Mining Company Limited, Shaoguan 512128, Guangdong, China

Abstract: The Dabaoshan deposit is a large-sized polymetallic deposit within the Qin-Hang Metallogenic Belt, and it is still controversial whether it exists submarine exhalative sedimentation. In this study, we have conducted isotopic dating and in-situ elemental analysis of various sulfides in this deposit. We obtained Re-Os isochron age of 366 ± 33 Ma for pyrrhotites and Rb-Sr isochron age of 166.3 ± 2.5 Ma sphalerite, respectively. The pyrrhotite is characterized by low concentrations of Co and Te, and high concentrations of Ni and Se, with Co/Ni ratios predominantly below 1, indicating a sedimentary origin. Additionally, sphalerite is relatively enriched in elements such as Fe, Mn, Cd, Ga, In, and Sn, exhibiting relatively low Zn/Cd and Cd/Fe ratios, low Co content, and high Sn content, indicating a sedimentary exhalative origin. Generally, the Dabaoshan polymetallic deposit experienced mineralization through Devonian exhalative sedimentation mineralization, followed by Jurassic magmatic-hydrothermal superimposition. The Re-Os isotope system of sulfides remained stable at a mineralization temperature around 400°C, preserving the in-situ geochemical signatures of the initial sedimentary processes. This discovery provides valuable insights into the genesis of massive sulfide deposits in South China.

Key words: Pyrrhotites Re-Os dating; Sphalerite Rb-Sr dating; In-situ composition; Superimposed mineralization; Dabaoshan polymetallic deposit

0 前言

斑岩铜系统可以孕育一些分布广泛的矿化类型,包括以侵入岩为中心的斑岩矿床、随围岩变化有矽卡岩型、碳酸盐岩充填交代型、热液脉型,以及末稍的沉积岩中赋存的 Au 等矿床 (Sillitoe, 2010)。当斑岩铜系统中发育的远矽卡岩矿床以层状产出时,与海底喷流沉积型矿床较难区分。华南地区分布有 20 个以上赋

存于晚古生代沉积盆地中的块状硫化物矿床,这些矿床多又受到燕山期岩浆热液的改造和叠加(徐克勤等, 1996; Gu et al., 2007)。在某一地区或单个矿床中往往出现块状硫化物、脉型、矽卡岩型、斑岩型矿体共存现象(Gu et al., 2007),其中块状硫化物矿体的成因往往在海底喷流沉积和岩浆热液型之间存在争论,影响了对整个区域矿床成因的认识。

位于钦杭成矿带南段附近的大宝山多金属矿床主要包括赋存于泥盆系的层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿和与侏罗纪花岗岩相关的斑岩型-矽卡岩型 Mo-W 矿,以及风化淋滤型褐铁矿(图 1)。由于层状-似层状矿体中缺乏合适的直接定年矿物,加之矿区侏罗纪岩浆-热液-成矿作用强烈,导致其长期存在泥盆纪海底喷流沉积成矿(刘孝善等, 1984; 葛朝华等, 1986; 徐克勤等, 1996; Gu et al., 2007; Ye et al., 2011)和侏罗纪岩浆热液成矿(蔡锦辉等, 1993; 刘姝群等, 1985; Wang et al., 2011)之争,少数学者还持志留纪火山块状硫化物成矿(伍静等, 2014)的观点。本文对采自大宝山矿区层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿中的磁黄铁矿、闪锌矿分别开展了 Re-Os 和 Rb-Sr 同位素定年,揭示了泥盆纪和侏罗纪两期成矿事件,并结合硫化物结构和原位微量元素成分探讨了矿床成因。

1 地质背景

1.1 区域地质

华南陆块由扬子和华夏地块在元古代沿着钦杭结合带拼合而成(Zhao and Cawood, 2012),自元古代以来经历了多期的构造-岩浆-成矿作用(Hu et al., 2012; Mao et al., 2013)。钦杭成矿带(或钦杭结合带)在扬子和华夏地块元古代基底的基础上经历了中生代的活化,使其成为华南地区最为重要的 Cu-Pb-Zn-Au-Ag 多金属成矿带,不仅分布有元古代海底喷流型铜锌矿床,还发育有更多与中生代中-酸性花岗岩类有关的铜多金属矿床和钨锡多金属矿床(蒋少涌等, 2008; Mao et al., 2013, 2021)。此外,在华南地区晚古生代的沉积盆地中赋存 20 多个块状硫化物矿床(Gu et al., 2007),如桂北和粤北盆地中—上泥盆统赋存的泗顶铅锌矿、大宝山铜多金属矿、凡口铅锌矿等;闽西、萍乡-乐平和信江盆地中—上石炭统发育的城门山铜矿、武山铜矿、东乡铜矿、永平铜矿等;下扬子盆地中石炭统发育的铜官山铜矿、新桥铜多金属矿、冬瓜山铜金矿等。这些块状硫化物矿床多又受到燕山期岩浆热液的改造和叠加(徐克

勤等, 1996; Gu et al., 2007), 其成因多存在海底喷流沉积和岩浆热液成矿的争论 (Gu et al., 2007; Guo et al., 2011; 周涛发等, 2011; Li et al., 2018)。

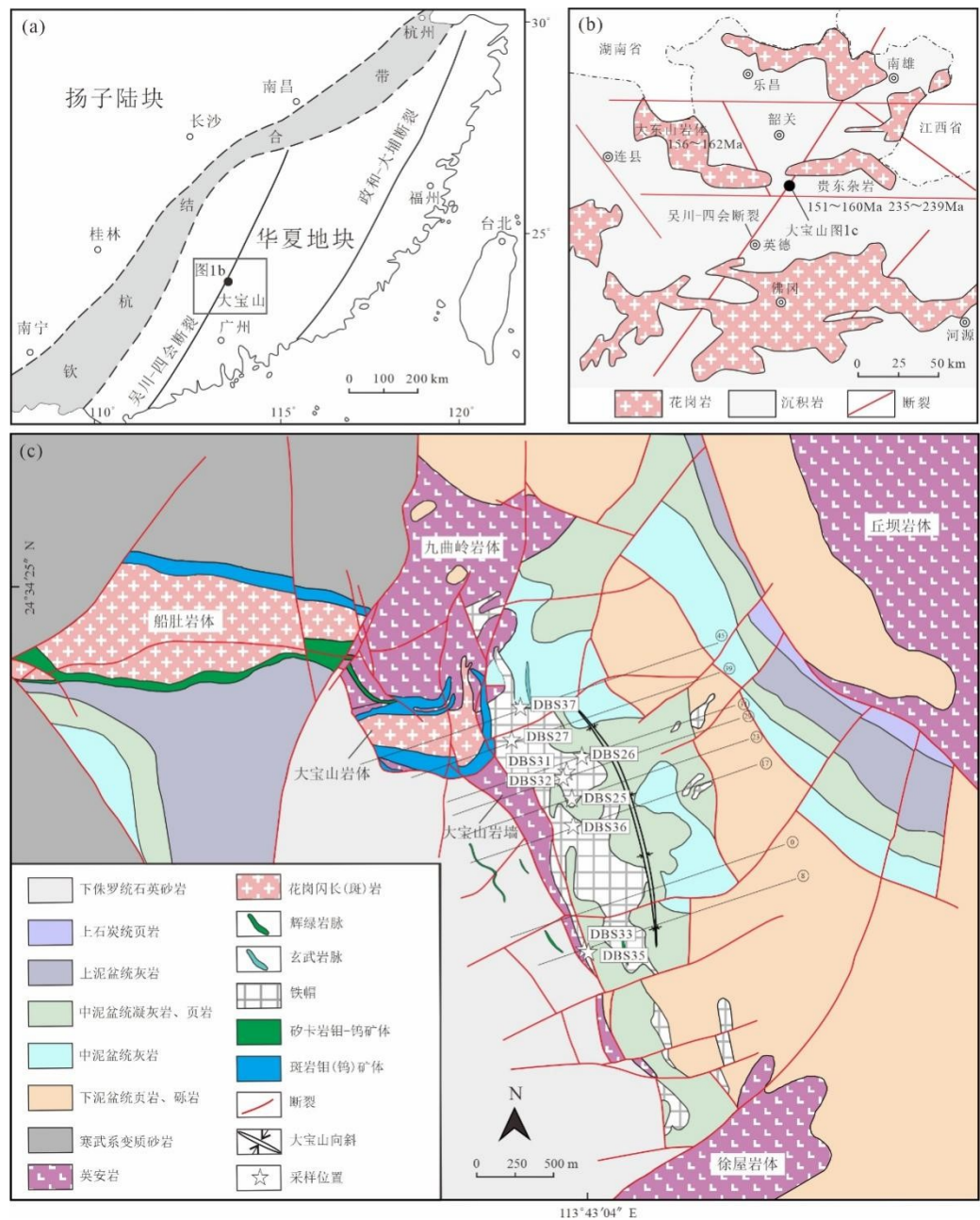


图 1 华南大地构造图 (a) (据 Gu et al., 2007); 粤北区域地质简图 (b) (据葛朝华等, 1987) 和大宝山多金属矿床地质图 (c) (据 Wang et al., 2019)

Fig.1 Simplified tectonic map of South China (a) (modified from Gu et al., 2007); Regional geological map of North Guangdong Province (b) (modified from Ge et al., 1987); Geological map of the Dabaoshan polymetallic deposit (c) (modified from Wang et al., 2019)

1.2 矿床地质

大宝山多金属矿床位于钦杭成矿带的南段附近, 北东向吴川-四会断裂与

近东西向大东山-贵东构造岩浆带的交汇部位（图 1a, b）。矿区出露地层主要有寒武系高滩组浅变质砂页岩及板岩，中-下泥盆统老虎头组砂岩及砂砾岩，中泥盆统棋梓桥组下段砂泥质碳酸盐岩、上段中酸性火山碎屑沉积岩，上泥盆统天子岭组灰岩，下侏罗统金鸡组砂页岩。褶皱主要为大宝山向斜，轴向以北北西为主，轴部为中泥盆统棋梓桥组地层。断裂主要有近东西向、北东-南北向及北北西向三组。矿区内岩浆活动较为强烈，主要有大宝山花岗闪长斑岩和船肚花岗闪长岩，大宝山、九曲岭、丘坝及徐屋英安岩（图 1c）。其中，花岗闪长（斑）岩高精度锆石 U-Pb 年龄为 160-175 Ma（Wang et al., 2011; 刘莎等, 2012; Li et al., 2012），英安岩高精度锆石 U-Pb 年龄介于 426-450 Ma（毛伟等, 2013; 伍静等, 2014; Wang et al., 2019; Su et al., 2019）。此外，矿区还出露少量的辉绿岩和玄武岩，形成时代为燕山期和/或印支期（毛伟等, 2013; Wang et al., 2019）。

矿区矿化类型多样，主要包括层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿、层状菱铁矿、斑岩型-矽卡岩型 Mo-W 矿以及风化淋滤型褐铁矿（铁帽）。矿区斑岩型-矽卡岩型 Mo-W 矿化与大宝山花岗闪长（斑）和船肚花岗闪长岩相关（图 1c），其成矿时代和矿床成因已形成共识（Wang et al., 2011）。层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿主要赋存于中泥盆统棋梓桥组碳酸盐岩地层中，呈层状、似层状、透镜状和脉状赋存于大宝山向斜核部（图 2 和图 3）。矿石矿物主要为黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿（图 4）。其中，0 号勘探线以北（北采场）以黄铜矿-黄铁矿矿石、黄铜矿-磁黄铁矿矿石为主，0 号勘探线以南（南采场）以铅锌矿石为主。蚀变主要有钾长石化、黑云母化、绿泥石化、硅化、绢云母化、碳酸盐化等。层状-似层状矿体的上部晚泥盆世碎屑岩中发育似层状、透镜状菱铁矿体，顶部为风化淋滤而成的褐铁矿（刘娟群等, 1985; 蔡锦辉等, 1993）。

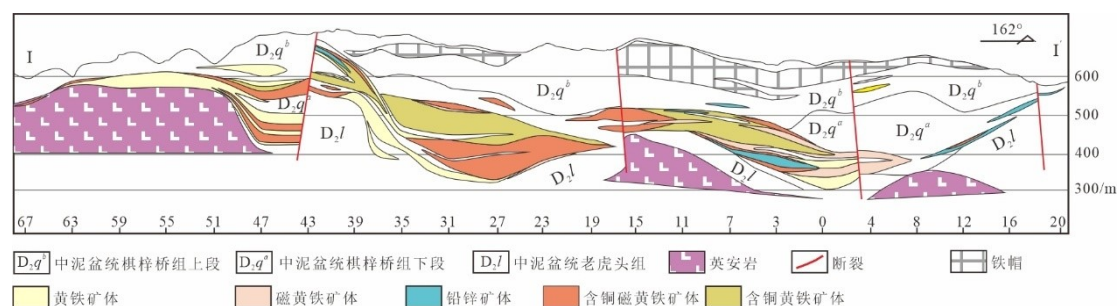


图2 大宝山多金属矿床纵剖面(I-I') (据刘武生等, 2019)

Fig.2 The vertical section (I-I') of the Dabaoshan polymetallic deposit (after Liu et al., 2019)

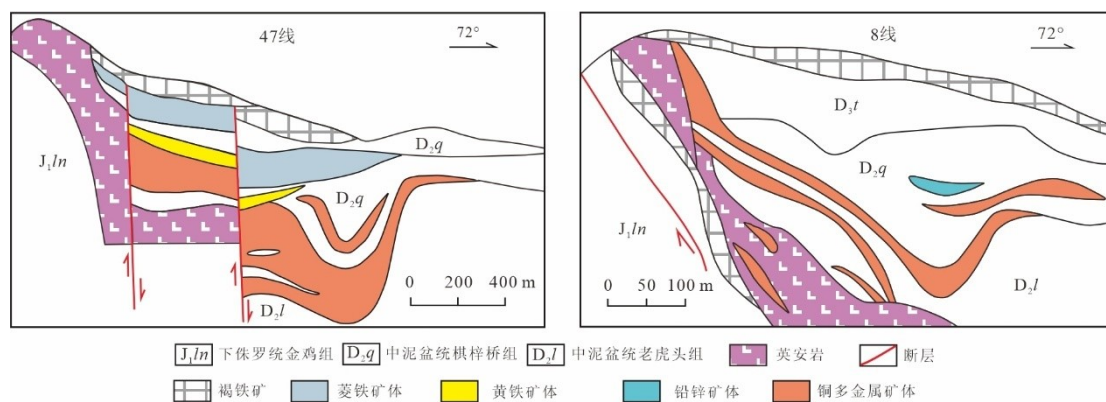


图3 大宝山多金属矿床勘探线47线和8线

Fig.3 Cross-sections of No.47 and No.8 exploration lines of the Dabaoshan polymetallic deposit

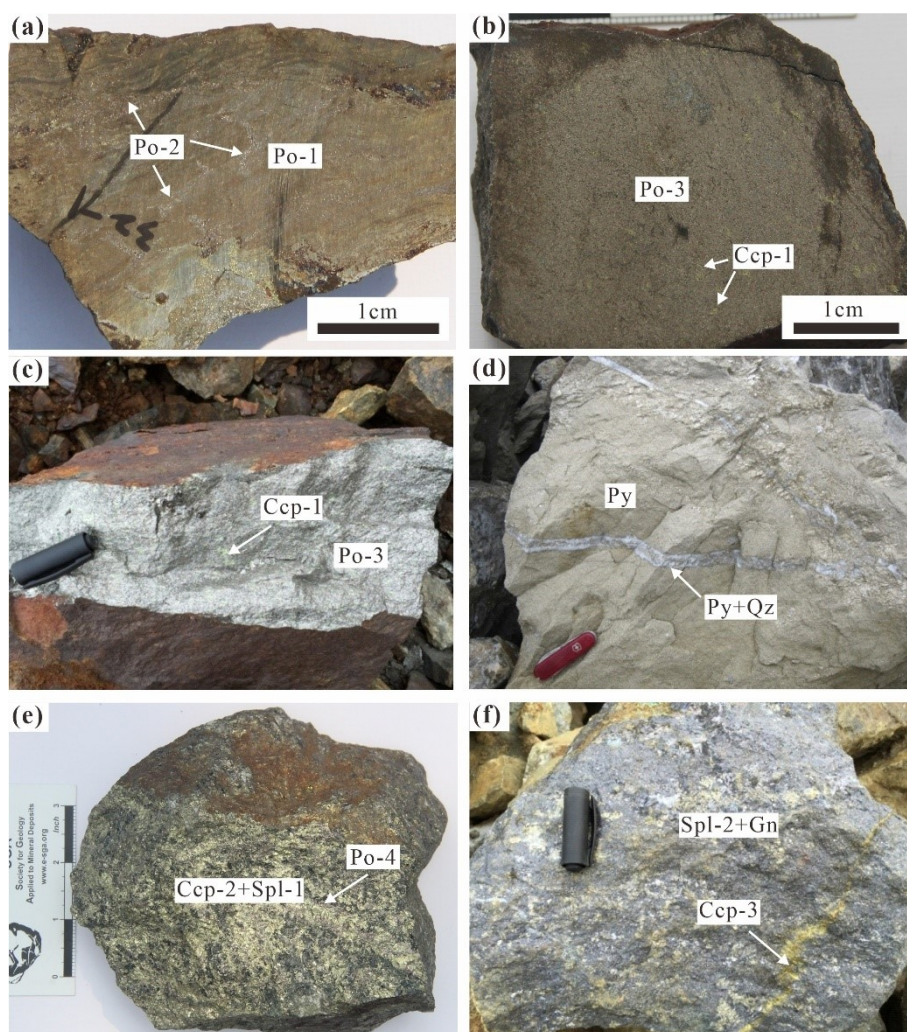


图4 大宝山多金属矿床典型矿石照片

Fig.4 Photographs of typical sulfide ore in the Dabaoshan polymetallic deposit

a 和 b-北采场磁黄铁矿石（29 线 721m 平台）；c-北采场含铜磁黄铁矿石（29 线 721m 平台）；d-北采场黄铁矿石（39 线 661m 平台）；e-北采场磁黄铁矿铜矿石（45 线 721m 平台）；f-南采场含铜铅锌矿石（8 线 733m 平台）

矿物缩写：Po-磁黄铁矿；Py-黄铁矿；Ccp-黄铜矿；Spl-闪锌矿；Gn-方铅矿

2 样品及测试方法

本次从大宝山矿区层状-似层状矿体中分选出 5 件磁黄铁矿样品进行 Re-Os 同位素定年，8 件闪锌矿样品进行 Rb-Sr 同位素定年。采集了 15 件硫化物矿石样品，切片抛光至于 80-100 μm ，进行 LA-ICP-MS 原位微量元素分析。样品详细信息见表 1。

表 1 本次研究的样品采样位置、特征及测试内容

Table1 The sample location, characteristics and analysis contents in this study

样品编号	采样位置	矿物组合	测试内容
DBS37-1, 2, 3	45 线 721m 平台	Ccp+Po+Spl	原位微量元素
DBS27-14	39 线 661m 平台	Po $\pm$ Ccp	原位微量元素，Re-Os
DBS26-2a	31 线 709m 平台	Po+Ccp	原位微量元素
DBS32-1a	29 线 721m 平台	Po $\pm$ Ccp	原位微量元素
DBS31-5, 8	29 线 721m 平台	Po $\pm$ Ccp	原位微量元素
DBS25-1a, 1b, 3a	23 线 721m 平台	Po $\pm$ Ccp	原位微量元素，Re-Os
DBS36-1b	17 线 745m 平台	Po $\pm$ Ccp	原位微量元素
DBS35-3	8 线 721m 平台	Po $\pm$ Ccp	原位微量元素，Re-Os
DBS35-1, 2	8 线 721m 平台	Spl+Gn+Po $\pm$ Ccp $\pm$ Py	原位微量元素，Rb-Sr
DBS33-1, 4, 5, 7	8 线 733m 平台	Spl+Gn $\pm$ Po $\pm$ Ccp $\pm$ Py	原位微量元素，Rb-Sr

矿物缩写：Po-磁黄铁矿；Py-黄铁矿；Ccp-黄铜矿；Spl-闪锌矿；Gn-方铅矿

2.1 磁黄铁矿 Re-Os 同位素测试

硫化物矿石在玛瑙研钵中破碎后，使用磁性分离及重液分离技术分离磁黄铁矿，手工挑选以保证纯度大于 99%。样品在超声波浴中用 Milli-Q 去离子水冲洗至少 20 分钟，然后在玛瑙研钵中粉碎至 200 目。Re-Os 同位素分析在国家地质实验测试中心 Re-Os 同位素实验室完成。在密封的 Carius 管中溶解磁黄铁矿样品（Shirey and Walker, 1995），使用热表面电离质谱仪 Triton-plus 对同位素比值进行测定。详细的分析方法和流程见文献（Du et al., 2004; Shirey and Walker, 1995; Smoliar et al., 1996）。测试数据采用 Isoplot 软件进行等时线成图。

2.2 闪锌矿 Rb-Sr 同位素测试

硫化物矿石在玛瑙研钵中破碎后,使用磁性分离及重液分离技术分离闪锌矿,手工挑选以保证纯度大于 99%。称取闪锌矿样品 100~200 mg 在玛瑙研钵中粉碎至 200 目,在超声波浴中用超纯水洗涤。然后,将每个样品加入适量的 $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ 混合稀释剂,用 1 mol/L HCl 溶解后备做 Rb、Sr 分离。溶解后的清液采用 AG-50w×8 阳离子树脂交换法分离纯化 Rb 和 Sr,在中国地质调查局武汉地质调查中心热电离质谱仪 (Triton Ti TIMS) 上进行 Rb 和 Sr 同位素分析,质谱分析中采用 $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 (8.37521) 校正 Sr 同位素质量分馏效应。整个分析过程采用标准物质 NBS 987、NBS 607 和 GBW04411 进行质量监控,标准物质测定值与推荐值在误差范围内一致,整个流程空白低于 $5 \times 10^{-10}\text{g}$ 。使用 Isoplot/Ex rev. 3.32 (Ludwig, 2005) 计算 Rb-Sr 等时线年龄。

2.3 硫化物原位微量元素分析

硫化物原位 LA-ICP-MS 微量元素分析在国家地质实验测试中心完成,使用 213 nm 激光器耦合 ELEMENT2 双聚焦扇形磁场等离子体质谱 (德国 Finnigan 公司) 联用的 LA-ICP-MS 系统。激光剥蚀束斑直径为 40 μm 、频率为 10 Hz、能量密度约 12 J/cm², 20s 气体空白+40 s 样品剥蚀+20 s 冲洗。信号检测采用低分辨率电场扫描,跳峰采集,每个元素检测时间为 5 ms。每个样品同时测试 $^7\text{Li}\sim^{238}\text{U}$ 等 60 余种同位素,每 20 个未知样品点插入一组标样。NIST SRM 610、KL2-G 和 MASS-1 作为外标进行数据校正,数据处理采用基体归一法,以 ^{57}Fe 为内标。不同元素的检测限见附件。详细的工作条件和分析流程见文献袁继海等 (2015)。

3 结果

3.1 硫化物结构

通过详细的野外和镜下观察,本次在大宝山矿区层状-似层状矿体中识别出 4 类磁黄铁矿和 2 类闪锌矿。第一类磁黄铁矿 (Po-1): 呈细粒星散状,分布在泥盆系棋梓桥组灰岩中,呈他形粒状,粒径一般 $<50\text{ }\mu\text{m}$, 偶见星散状黄铜矿 (Ccp-1) 与该类磁黄铁矿共生 (图 4a 和图 5a)。第二类磁黄铁矿 (Po-2): 呈脉状或团块状,为粗粒嵌晶结构,粒径一般 1~1.5 mm,与第一类磁黄铁矿常出现在同一块标本上,构成斑杂状矿石 (图 4a 和图 5b)。可见“三联晶”结构,周边偶见黄铜矿 (Ccp-1)。第三类磁黄铁矿 (Po-3): 呈粗粒块状,常见“三联晶”结构,

被热液矿物组合（钾长石和黑云母等）交代，形成筛状构造（图 4b, c 和图 5c, d）。
 第四类磁黄铁矿（Po-4）：与黄铜矿、闪锌矿共生，呈不规则状粗粒晶体（图 4e 和图 5e）。磁黄铁矿生成顺序为：Po-1 最早形成，受后期热液流体影响重结晶加大，局部出现 Po-2，进一步的热液流体作用导致 Po-2 结晶加大为 Po-3 和 Po-4，后被黄铜矿和闪锌矿交代。第一类闪锌矿（Spl-1）见于北采场铜锌矿中，与黄铜矿（Ccp-2）、磁黄铁矿（Po-4）共生。共生序列为磁黄铁矿>黄铜矿>闪锌矿（图 5e）。第二类闪锌矿（Spl-2）见于南采场铅锌矿中，与方铅矿共生。共生序列为闪锌矿>方铅矿（图 4f 和图 5f）。

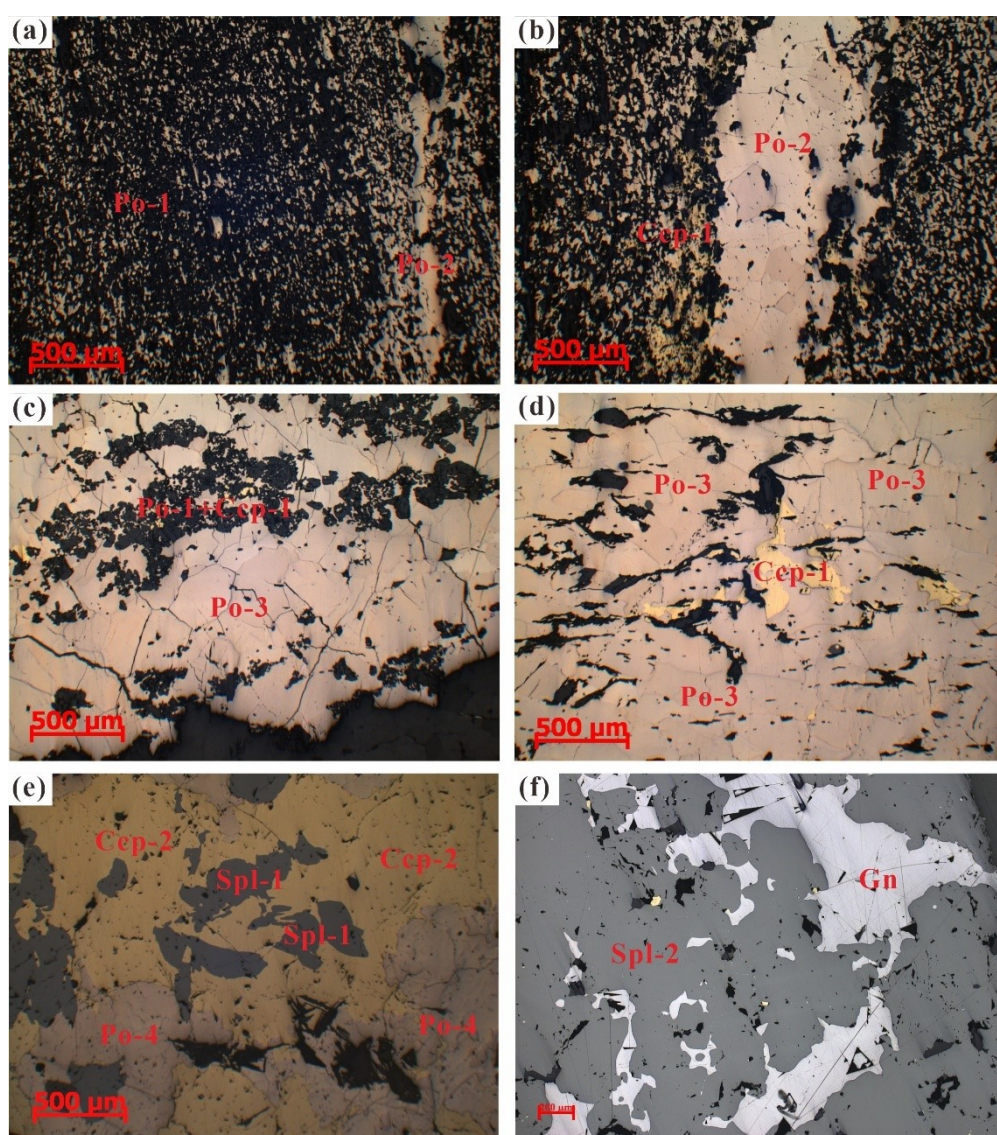


图 5 大宝山多金属矿床典型矿石显微照片

Fig.5 Microphotographs of typical sulfide ore in the Dabaoshan polymetallic deposit

a-星散状 Po-1 和脉状 Po-2；b-团块状 Po-2 和星散状重结晶 Ccp-1；c-呈三联晶结构的 Po-3；d-块状 Po-3 和星散状重结晶 Ccp-1；e-Ccp-2 和 Spl-1 交代块状 Po-4；f-方铅矿交代块状 Spl-2

矿物缩写：Po-磁黄铁矿；Py-黄铁矿；Ccp-黄铜矿；Spl-闪锌矿；Gn-方铅矿

3.2 硫化物原位微量元素成分

对上述 4 类磁黄铁矿和 2 类闪锌矿分别进行了 116 个点和 20 个点的 LA-ICP-MS 原位微量元素成分分析。不同元素的最小值、最大值、平均值和标准方差列于表 2（低于检测限的分析点未参与统计，原始数据见附件），不同类型磁黄铁矿微量元素变化趋势图见图 6。

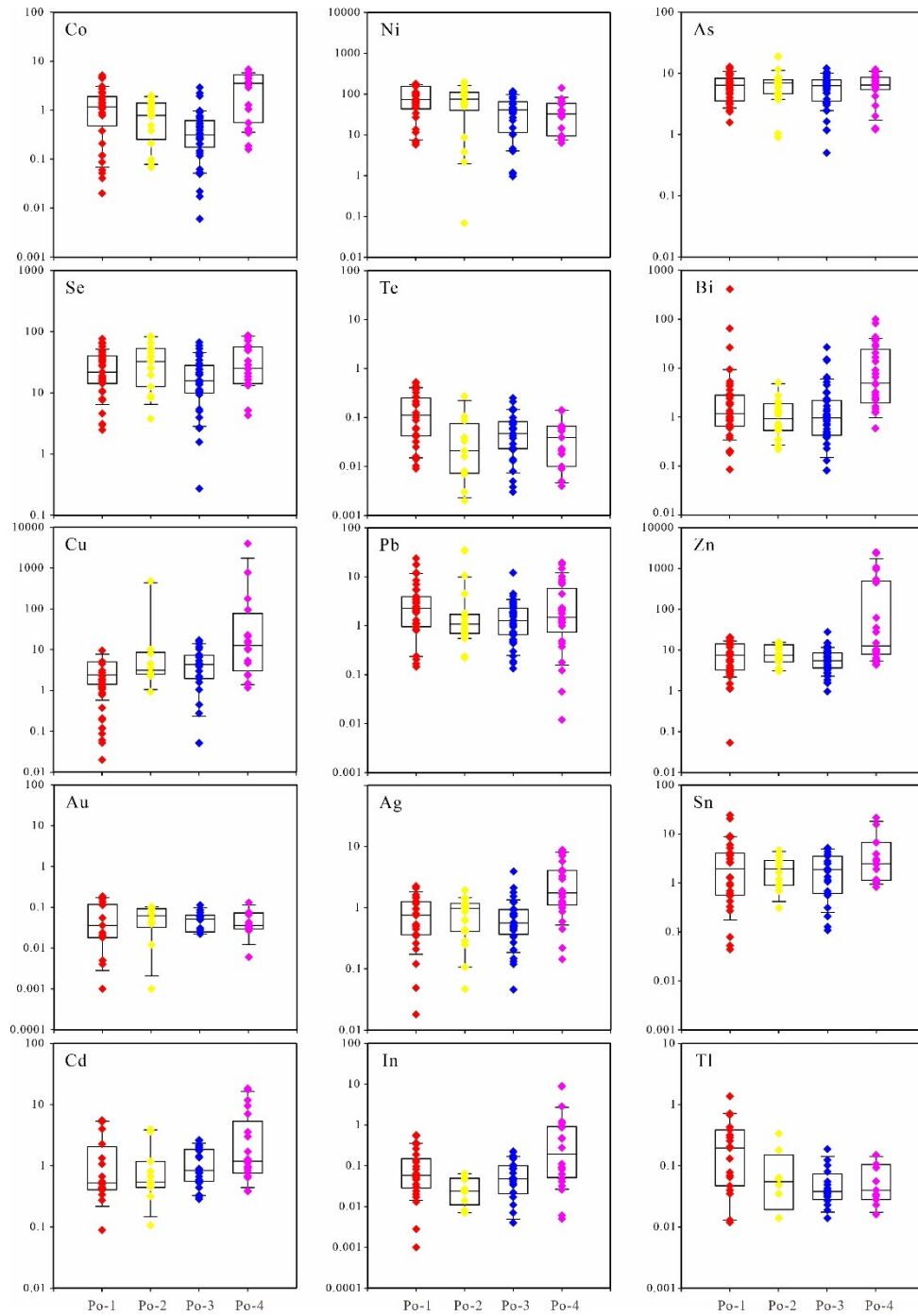


图 6 不同类型磁黄铁矿微量元素含量变化趋势图

Fig.6 Trace element values changing tendency of different type pyrrhotites

1

2

表 2 硫化物 LA-ICP-MS 微量元素分析结果 ($\times 10^{-6}$)Table 2 Summary of the LA-ICP-MS trace element results for sulfides ($\times 10^{-6}$)

硫化物		Fe	Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	W	Au	Tl	Pb	Bi
Po-1 n=33	标准方差	30810	185	36.4	19.7	1.21	50.6	2.72	5.74	2.56	2.80	3.17	17.3	0.620	1.14	0.15	5.52	0.50	0.14	87.6	0.06	0.34	5.24	72.2
	最小值	562022	1.76	0.02	0.93	0.02	13.7	0.14	0.05	0.28	0.11	1.58	4.59	0.018	0.27	0.001	0.08	0.01	0.02	0.08	0.001	0.01	0.15	0.09
	最大值	675177	736	205	101	5.15	179	10.1	20.7	10.2	14.6	12.9	76.4	2.248	4.00	0.57	24.5	1.87	0.53	405	0.19	1.37	23.8	410
	平均值	614349	75.9	12.7	19.3	1.63	96.6	3.41	9.50	2.41	3.84	6.35	30.3	0.891	1.07	0.13	4.32	0.53	0.17	24.8	0.08	0.29	4.20	15.6
Po-2 n=17	标准方差	32037	2.65	14.0	5.88	0.57	48.3	180	4.25	0.80	1.59	3.82	26.4	0.532	1.44	0.02	1.35	0.16	0.08	33.5	0.03	0.12	8.44	1.19
	最小值	586039	3.64	0.04	1.79	0.10	0.07	0.92	3.07	0.27	0.84	0.90	3.77	0.047	0.11	0.01	0.31	0.06	0.002	0.06	0.01	0.04	0.22	0.22
	最大值	684496	13.3	46.6	25.2	2.00	197	479	15.5	2.54	5.26	19.1	84.0	1.938	3.94	0.06	4.66	0.58	0.27	75.2	0.10	0.34	35.1	5.06
	平均值	616739	6.85	4.49	9.42	1.03	92.0	71.8	9.02	1.05	2.53	7.23	41.0	0.917	1.30	0.03	2.27	0.22	0.06	15.2	0.07	0.12	3.59	1.33
Po-3 n=41	标准方差	25636	68.5	0.51	6.66	0.58	33.2	4.59	4.67	2.87	2.17	213	16.1	0.678	0.75	0.06	1.64	0.72	0.06	2.19	0.03	0.05	2.00	4.73
	最小值	600038	0.73	0.02	0.35	0.01	0.95	0.05	0.96	0.02	0.10	0.50	0.27	0.046	0.29	0.004	0.11	0.01	0.003	0.03	0.02	0.01	0.13	0.08
	最大值	704488	433	2.30	33.7	2.92	118	17.2	27.7	13.6	7.64	1356	66.8	3.918	2.64	0.23	5.20	3.32	0.25	9.14	0.11	0.19	12.0	26.8
	平均值	642141	17.1	0.42	7.42	0.49	44.3	5.30	6.54	1.20	3.49	39.8	20.7	0.755	1.16	0.07	2.14	0.51	0.06	0.79	0.05	0.06	1.76	2.40
Po-4 n=25	标准方差	21462	4.91	3.45	13.8	2.29	34.0	990	704	1.29	2.17	2.81	26.6	2.670	5.60	2.02	6.02	0.20	0.04	0.14	0.03	0.04	4.97	22.1
	最小值	583043	0.34	0.01	0.46	0.16	6.35	1.17	4.33	0.11	0.68	1.21	4.29	0.144	0.38	0.01	0.83	0.01	0.004	0.04	0.01	0.02	0.01	0.59
	最大值	667315	20.9	14.9	61.3	6.83	141	3962	2506	4.13	7.64	11.65	86.8	8.796	18.4	9.01	21.6	0.66	0.14	0.48	0.13	0.15	19.5	99.5
	平均值	633112	5.67	1.15	9.30	3.28	40.1	320	378	1.53	3.55	6.55	36.9	2.919	3.99	0.91	4.85	0.25	0.05	0.15	0.05	0.06	3.73	15.2
Spl-1 n=12	标准方差	1523	232	0.06	1.47	0.41	8.27	678	4380	1.26	0.72	0.52	4.50	5.72	305	47.3	11.3	0.21	0.05	0.01	0.09	0.04	2.53	3.00
	最小值	81247	456	0.07	0.53	1.22	0.90	152	667837	5.90	0.10	0.20	1.34	4.00	4887	177	0.39	0.02	0.01	0.01	0.04	0.01	0.08	0.32
	最大值	86160	1120	0.24	4.60	2.66	25.8	2059	682315	9.76	1.81	1.65	15.7	20.8	5751	321	40.8	0.63	0.14	0.05	0.34	0.16	6.93	8.29
	平均值	83558	707	0.13	2.34	1.85	10.9	756	673127	7.93	1.11	0.73	8.41	10.8	5378	250	5.55	0.26	0.05	0.03	0.14	0.10	2.71	3.29
Spl-2 n=8	标准方差	719	176	0.05	\	0.14	12.2	131	2530	10.0	1.16	1.12	3.15	2.34	76.8	5.60	6.18	2.05	0.43	0.02	0.07	0.07	1.39	0.014
	最小值	58570	3608	0.01	\	0.15	1.63	220	676035	82.4	0.16	0.04	0.53	0.99	5139	147	6.46	0.02	0.02	0.03	0.05	0.03	0.26	0.002
	最大值	60467	4164	0.10	\	0.43	32.1	603	684074	113	3.32	2.75	8.20	8.67	5409	163	23.4	4.65	1.02	0.06	0.24	0.23	4.37	0.034
	平均值	59807	4011	0.05	\	0.31	16.3	285	680192	101	1.42	0.91	5.24	3.42	5281	155	12.4	1.68	0.33	0.04	0.11	0.16	1.18	0.015

Po-1 中 Co 为 $(0.02\sim5.15)\times10^{-6}$ (平均 1.63×10^{-6}), Ni 为 $(13.7\sim179)\times10^{-6}$ (平均 96.6×10^{-6}), Co/Ni 比值为 0.001~0.052; Sn 为 $(0.08\sim24.5)\times10^{-6}$ (平均 4.32×10^{-6}), Se 为 $(4.59\sim76.4)\times10^{-6}$ (平均 30.3×10^{-6}), Te 为 $(0.02\sim0.53)\times10^{-6}$ (平均 0.17×10^{-6})。其他亲硫元素 Cu、Pb、Zn、Ag 和 Bi 平均含量依次为 3.41×10^{-6} 、 4.20×10^{-6} 、 9.50×10^{-6} 、 0.891×10^{-6} 和 15.6×10^{-6} 。

Po-2 中 Co 含量 $(0.10\sim2.00)\times10^{-6}$ (平均 1.03×10^{-6}) 低于 Po-1、Ni 含量 $(0.07\sim197)\times10^{-6}$ (平均 92.0×10^{-6}) 与 Po-1 接近, Co/Ni 比值为 0.002~0.018。Te (平均 0.06×10^{-6})、Bi (平均 1.33×10^{-6}) 含量低于 Po-1, Se (平均 41.0×10^{-6}) 和 Cu (平均 71.8×10^{-6}) 含量高于 Po-1。Pb (平均 3.59×10^{-6})、Zn (平均 9.02×10^{-6})、Ag (平均 0.917×10^{-6}) 含量与 Po-1 接近。Po-2 中 Cu 含量极高值可能是由于含 Cu 矿物包裹体造成的。

与 Po-1 和 Po-2 相比, Po-3 中 Co (平均 0.49×10^{-6})、Ni (平均 44.3×10^{-6}) 含量相对较低, Co/Ni 比值为 0.001~0.124; Se (平均 20.7×10^{-6})、Zn (平均 6.54×10^{-6})、Ag (平均 0.755×10^{-6}) 含量相对较低。不考虑 Po-2 中 Cu 的极高值, Cu (平均 5.30×10^{-6}) 含量略高于 Po-1 和 Po-2。

与前三类磁黄铁矿相比, Po-4 中 Co 含量 (平均 3.28×10^{-6}) 最高, Ni 含量 (平均 40.1×10^{-6}) 与 Po-3 接近、低于 Po-1 和 Po-2, Co/Ni 比值为 0.011~0.895; Cu (平均 320×10^{-6})、Zn (平均 378×10^{-6})、Bi (平均 15.2×10^{-6})、Ag (平均 2.919×10^{-6})、Cd (平均 3.99×10^{-6}) 和 In (平均 0.912×10^{-6}) 含量最高, 但 Te (平均 0.05×10^{-6})、Tl (平均 0.06×10^{-6}) 含量相对较低。Cu、Zn、Cd、Bi 含量的极高值可能反映 Po-4 中存在矿物包裹体 (如含铜矿物和含锌矿物)。

与 Spl-2 相比, Spl-1 具有较高的 Fe $(81247\sim86160)\times10^{-6}$ (平均 83558×10^{-6})、Cu $(152\sim2059)\times10^{-6}$ (平均 756×10^{-6})、Ag $(4.00\sim20.8)\times10^{-6}$ (平均 10.8×10^{-6})、In $(177\sim321)\times10^{-6}$ (平均 250×10^{-6})、Bi $(0.32\sim8.29)\times10^{-6}$ (平均 3.29×10^{-6}), 较低的 Mn $(456\sim1120)\times10^{-6}$ (平均 707×10^{-6})、Ga $(5.90\sim9.76)\times10^{-6}$ (平均 7.93×10^{-6})、Sn $(0.39\sim40.8)\times10^{-6}$ (平均 5.55×10^{-6})、Ge $(0.10\sim1.81)\times10^{-6}$ (平均 1.11×10^{-6})。

Spl-2 具有较高的 Mn $(3608\sim4164)\times10^{-6}$ (平均 4011×10^{-6})、Ga $(82.4\sim113)\times10^{-6}$ (平均 101×10^{-6})、Sn $(6.46\sim23.4)\times10^{-6}$ (平均 12×10^{-6}), 较低

的 Fe ($58570\sim60467$) $\times 10^{-6}$ (平均 59807×10^{-6})、Cu ($220\sim603$) $\times 10^{-6}$ (平均 285×10^{-6})、Ag ($0.99\sim8.67$) $\times 10^{-6}$ (平均 3.42×10^{-6})、In ($147\sim163$) $\times 10^{-6}$ (平均 155×10^{-6})和 Bi ($0.002\sim0.034$) $\times 10^{-6}$ (平均 0.02×10^{-6})。Zn (平均 680192×10^{-6})、Cd (平均 5281×10^{-6})、Ge (平均 1.42×10^{-6}) 和 As (平均 0.91×10^{-6}) 含量与 Spl-1 接近。

3.2 磁黄铁矿 Re-Os 同位素年龄

Re-Os 同位素分析数据列于表 3。5 件磁黄铁矿样品的 Re 含量为 $0.3355\sim1.2240 \times 10^{-9}$, Os 含量为 $0.0073\sim0.0706 \times 10^{-9}$, $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值为 $37.17\sim221.5$, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 $0.4565\sim1.5838$ 。它们拟合的 Re-Os 等时线年龄为 366 ± 33 Ma ($n = 5$, $\text{MSWD} = 8.7$, $O_{\text{si}} = 0.242 \pm 0.060$) , 与应立娟等(2017)报道的 7 件磁黄铁矿 Re-Os 样品一起拟合的 Re-Os 等时线年龄为 384 ± 41 Ma ($n = 12$, $\text{MSWD} = 78$, $O_{\text{si}} = 0.269 \pm 0.079$) (图 7), 属于中泥盆世。

表 3 磁黄铁矿 Re-Os 同位素年龄数据表

Table 3 Re-Os isotopic data of pyrrhotite

样品	样重	$\omega(\text{Re})/10^{-9}$		$\omega(\text{普 Os})/10^{-9}$		$\omega(^{187}\text{Os})/10^{-9}$		$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$		$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	
编号	/g	测定值	2 σ	测定值	2 σ	测定值	2 σ	测定值	2 σ	测定值	2 σ
DBS25-1a	0.70062	0.3588	0.0027	0.0178	0.0001	0.0020	0.00002	97.96	1.00	0.8593	0.0015
DBS25-1b	0.70006	0.3810	0.0028	0.0495	0.0004	0.0029	0.00002	37.17	0.38	0.4565	0.0009
DBS25-3a	0.70047	0.3355	0.0025	0.0073	0.0001	0.0015	0.00001	221.5	2.40	1.5838	0.008
DBS35-3	0.70035	0.4640	0.0035	0.0285	0.0003	0.0026	0.00003	78.63	1.00	0.7042	0.0048
DBS27-14	0.70011	1.2240	0.0090	0.0706	0.0006	0.0071	0.00006	83.85	0.90	0.7721	0.0029

3.3 闪锌矿 Rb-Sr 同位素年龄

闪锌矿 Rb-Sr 同位素分析数据列于表 4。8 件闪锌矿样品 Rb 含量范围为 $0.0668 \times 10^{-6} \sim 0.7826 \times 10^{-6}$, Sr 含量范围为 $0.0270 \times 10^{-6} \sim 0.3124 \times 10^{-6}$, 测试的 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb}$ 比值为 $2.216\sim39.77$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 $0.71253\sim0.80392$, 所有样品 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb}$ 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 具有良好的线性关系。Rb-Sr 等时线年龄计算时 λ_{Rb} 值采用 $1.42 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Rb}$ 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值误差给定 1.5%, 置信度 95%。计算获得的闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄为 166.3 ± 2.5 Ma ($\text{MSWD}=1.8$) , 初始锶同位素组成 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 为 0.7087 ± 0.0008 (图 8)。1/Sr 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 无明显的线性关系, 表明拟合的等时线不是伪等时线, 反映的是 Pb-Zn 矿化时间 (e.g., Nakai et al. 1993)。

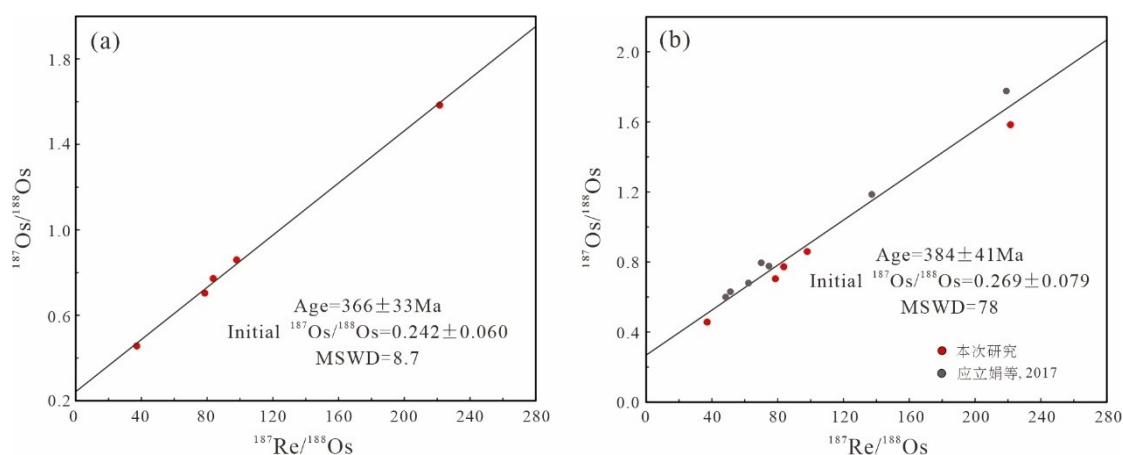


图 7 磁黄铁矿 Re-Os 同位素等时线图

Fig.7 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ isochron plots of pyrrhotite

表 3 闪锌矿 Rb-Sr 同位素年龄数据表

Table 3 Rb-Sr isotopic data of sphalerite

样品编号	$\omega(\text{Rb})/10^{-6}$	$\omega(\text{Sr})/10^{-6}$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	1σ
DBS33-1	0.2488	0.3124	2.297	0.71477	0.00004
DBS33-4	0.6597	0.1052	18.16	0.75075	0.00006
DBS33-5	0.6527	0.1929	9.373	0.73185	0.00007
DBS33-7	0.3006	0.0270	32.39	0.78537	0.00002
DBS35-1	0.0688	0.0551	3.603	0.71766	0.00005
DBS35-2	0.7826	0.0589	38.66	0.79909	0.00004
DBS35-1b	0.0656	0.0890	2.126	0.71253	0.00008
DBS35-2b	0.6004	0.0439	39.77	0.80392	0.00010

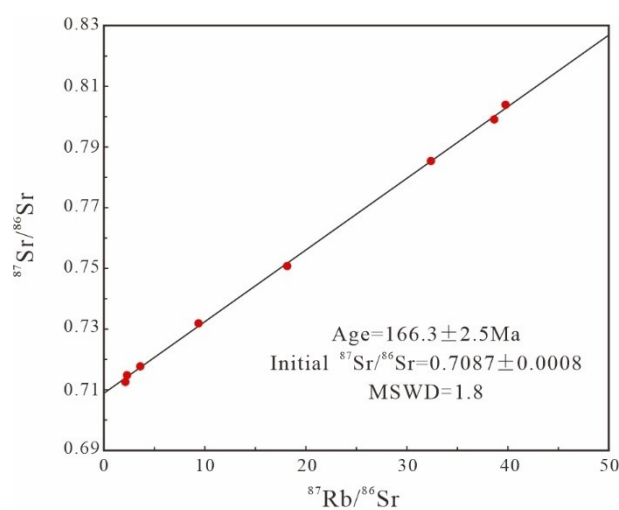


图 8 闪锌矿 Rb-Sr 同位素等时线图

Fig.8 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isochron plots of sphalerite

4 讨论

4.1 叠加成矿期次

大宝山多金属矿床已有的高精度成矿年龄数据汇总于图 9。辉钼矿 Re-Os 同位素测年将大宝山矿区斑岩-矽卡岩型 Mo-W 矿化时代精确限定在 163-166 Ma (Wang et al., 2011; Li et al., 2012; 瞿泓滢等, 2014; 向建华等, 2018)。然而, 大宝山矿区层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿化时代仍存在是古生代还是中生代的争议。蔡锦辉等(1993)获得的层状-似层状矿体中含石英脉 Rb-Sr 等时线年龄为 168.7 ± 5.8 Ma。杜国民等(2012)获得的层状-似层状矿体中黄铁矿 Rb-Sr 等时线年龄为 168 ± 5 Ma, 石英 Rb-Sr 等时线年龄为 162 ± 4 Ma。然而, 应立娟等(2017)获得的层状-似层状矿体中磁黄铁矿 Re-Os 等时线年龄为 410 ± 16 Ma, 向建华等(2018)报道的层状黄铁矿-菱铁矿中黑色碳质泥岩夹层 Re-Os 等时线年龄为 387.6 ± 9.9 Ma。本次对层状-似层状矿体中磁黄铁矿进行了 Re-Os 同位素测年, 5 件样品获得的等时线年龄为 366 ± 33 Ma, 与应立娟等(2017) 7 件 Re-Os 同位素测年样品一起拟合的等时线年龄为 384 ± 41 Ma, 与黑色碳质泥岩的年龄一致 (387.6 ± 9.9 Ma; 向建华等, 2018), 与中泥盆世时代相吻合。层状-似层状矿体中获得的闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄为 166.3 ± 2.5 Ma, 与黄铁矿/石英 Rb-Sr 等时线年龄和矿区斑岩-矽卡岩型 Mo-W 矿化时代一致。

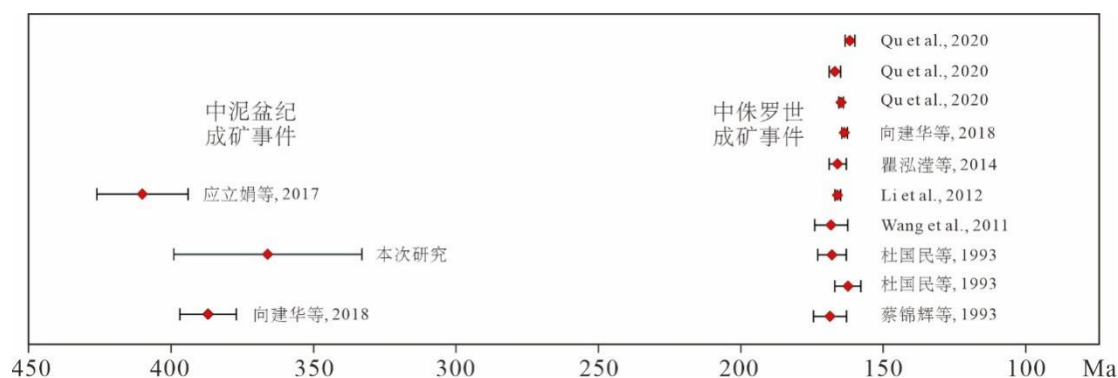


图 9 大宝山多金属矿床成矿年龄统计

Fig.9 Age statistics of mineralization for the Dabaoshan polymetallic deposit

前人研究表明, 磁黄铁矿 Re-Os 同位素系统封闭温度为 300-400°C (Brenan et al., 2000), 较高温度形成的磁黄铁矿的 Re-Os 同位素体系可能一直为开放体系, 直至温度低于封闭温度 (Morelli et al., 2010; Huang et al., 2013), 对磁黄铁矿进行 Re-Os 同位素定年可能得不到成矿年龄或得到失真的年龄 (黄小文等, 2016; 吕串

等, 2023; Huang et al., 2013)。但是, 仍然有不少学者通过磁黄铁矿 Re-Os 同位素定年获得了理想的成矿年龄 (Lü et al., 2011; Zu et al., 2015; Zuo et al., 2019; 陈雷等, 2013; 吕晓强等, 2020)。本次 Re-Os 定年样品为浸染状磁黄铁矿及经过热液流体改造而成的块状磁黄铁矿(具“三联晶”结构), 其中, 浸染状磁黄铁矿为单斜磁黄铁矿, 形成温度低于 254 °C, 块状磁黄铁矿为高温形成的六方磁黄铁矿(葛朝华和韩发, 1987)。单斜磁黄铁矿形成时其 Re-Os 同位素体系应已保持封闭。在后期近 410 °C 的成矿温度下(蔡锦辉等, 1993), 尽管磁黄铁矿已由单斜磁黄铁矿转变为六方磁黄铁矿, 但其 Re-Os 同位素系统可能仍保持封闭, 获得的 Re-Os 同位素年龄具有地质意义。因此, 将约 384 Ma 解释为大宝山矿区早期成矿年龄, 形成了层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿体或其雏形。本次获得的闪锌矿 Rb-Sr 等时线拟合良好, 年龄与矿区黄铁矿和石英 Rb-Sr 同位素等时线年龄一致, 也与矿区燕山期岩浆活动的时间和相关的 Mo-W 矿化时间一致(163.2±2.3 Ma 至 166.6±0.8 Ma; Wang et al., 2011; Li et al., 2012; 瞿泓滢等, 2014; 向建华等, 2018), 记录了该期岩浆-热液事件。因此, 在约 165 Ma 大宝山矿区发生了一次重要的岩浆-热液-成矿事件, 形成了矿区斑岩-矽卡岩型 Mo-W 矿, 还可能使层状-似层状 Cu-Pb-Zn 多金属矿进一步富集。

综上所述, 本次年龄数据及已有资料证实, 大宝山矿区层状-似层状矿体存在中泥盆世(约 384 Ma)成矿作用, 经历了后期中侏罗世(约 165 Ma)岩浆-热液-成矿作用的叠加。

4.2 矿床成因指示

大宝山矿区层状-似层状矿体成因主要有 3 种不同认识, 包括燕山期岩浆热液成矿(刘姤群等, 1985; 蔡锦辉等, 1993)、志留纪海底火山块状硫化物矿床(伍静等, 2014)及泥盆纪海底喷流沉积成矿(葛朝华等, 1986; 徐克勤等, 1996; 宋世明等, 2007; Gu et al., 2007)。持燕山期成矿观点的学者认为, 矿区英安岩与花岗闪长(斑)岩为燕山期同源岩浆演化的产物, 层状-似层状矿体是该时期岩浆分异后的含矿热液顺层交代围岩的产物, 与燕山期斑岩-矽卡岩型 Mo-W 矿为同一成矿系统。但目前高精度的同位素年代学结果显示, 矿区英安岩形成于志留纪(伍静等, 2014; Wang et al., 2019; Su et al., 2019), 而花岗闪长(斑)形成于侏罗纪(Wang et al., 2011; 毛伟等, 2013), 二者不属于同一套岩浆系统。持志留纪海底

火山块状硫化物矿床观点的学者认为,英安岩、其底板岩石及赋矿地层同属于一套志留纪岩层(伍静等, 2014), 但近期研究已证实赋矿地层形成于泥盆纪、英安岩底板岩石时代为侏罗纪(蔺东永等, 2024), 它们与志留纪英安岩不是同一套地层。因此, 志留纪海底火山块状硫化物成因可以排除。

那么, 大宝山层状-似层状矿体是否存在泥盆纪海底喷流沉积成矿呢? 葛朝华等(1987)通过钻孔观察, 发现矿区火山熔岩厚达数百米, 夹有最多 3 层具热水沉积特征且厚达数米的微晶钾长石岩, 据此推测粤北大宝山一带泥盆纪海相火山熔岩是多幕火山作用形成的。刘孝善等(1984)在赋矿地层中发现了多种由硫化物组成的腕足类化石, 并伴生有植物化石碎片及黄铁矿结核等, 认为是沉积-成岩作用的产物。Gu et al. (2007)提出大宝山多金属矿床是华南晚古生代盆地或拗陷中产出的大型块状硫化物矿床之一。目前, 也已经在层状-似层状矿体中获得了泥盆纪成矿年龄(向建华等, 2018; 本次研究)。此外, 本次对硫化物开展的精细矿物学和原位微量元素成分分析提供了大宝山矿区层状-似层状矿体喷流沉积的新证据。

尽管不像利用黄铁矿原位微量元素分析矿床的成因那么普遍, 但也有不少学者利用磁黄铁矿原位微量元素来讨论矿床成因(冷成彪, 2017; 刘武生等, 2019; 杨征坤等, 2022; Li et al., 2024; Chu et al., 2022)。上述有限的研究认为, 磁黄铁矿比同时期的黄铁矿具有更低的 Co 含量, Co/Ni 比值从含矿相关的岩体到围岩逐渐减少, 且沉积成因的磁黄铁矿 Co/Ni 比值小于 1。不同成因矿床中磁黄铁矿原位微量元素组成存在一定的差异(图 10)。从图中可见, Ni、Se、Pb、Bi 元素含量相对较高, Co、Sn、Ag、Te 含量相对较低, Mn、Cu、Zn、As 含量则存在一定变化。磁黄铁矿 Co 低、Ni 高的特征, 可能与 Co 主要优先富集在同时期形成的黄铁矿中有关, 但本次研究几乎未发现同期的黄铁矿与磁黄铁矿共生(图 5)。整体而言, 本次测试的磁黄铁矿微量元素特征与刘武生等(2019)测试的该矿床似层状矿体中磁黄铁矿结果基本一致, 与西藏甲玛角岩型矿体中磁黄铁矿微量元素特征最为接近, 这类矿体被解释为继承了沉积特征。而且, 从 Po-1 到 Po-4, Cu 含量逐渐增加, Zn、Cd 和 Ag 含量也呈递增趋势, Po-2 和 Po-4 中少数分析点 Cu、Zn 含量的极高值, 可能由于含 Cu、Zn 矿物的包裹体引起。它们的 Co/Ni 比值几乎均小于 1(图 11), 且呈逐渐增高趋势: Po-1(0.001~0.052)→Po-2(0.002~

0.018)→Po-3(0.001~0.124)→Po-4(0.011~0.895)。在 Co-Ni 协变图 (图 11) 中, 本次测试的磁黄铁矿绝大部分投影在沉积型成因区域及其附近。这些特征指示了磁黄铁矿的喷流沉积成因, 同时暗示从 Po-1 到 Po-4 有外来热液流体的叠加 (如 120° “三联晶” 共结边结构)。此外, 傅晓明等 (2018) 对矿区不同成因类型矿化中黄铁矿微量元素研究表明, 层状-似层状硫化物矿化中的黄铁矿相对富集 Ni 和 Ag, 而 Co、Cu、Zn 等含量低, 不同于斑岩矿化和矽卡岩矿化中黄铁矿相对富集 Co、Ni、Se、As, 认为层状-似层状硫化物矿化经历了泥盆纪海底火山喷发成矿。向建华等 (2018) 收集了矿区以往分析的黄铁矿 Co、Ni 含量, Ni 含量不到 100×10^{-6} , Co 含量很少超过 100×10^{-6} , 在 Co-Ni 协变图上, 样品均落入海底喷流矿床范围或其附近。

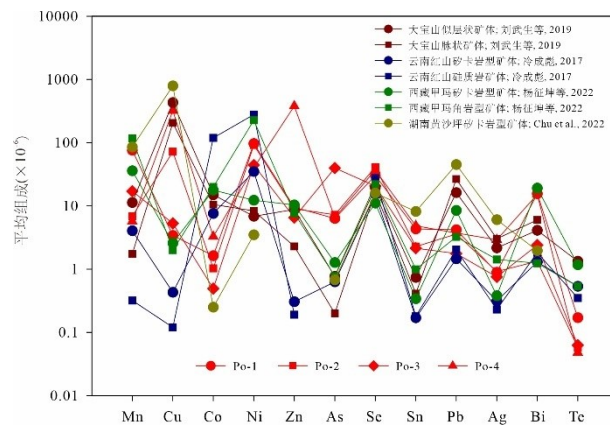


图 10 磁黄铁矿微量元素特征图

Fig.10 The trace element characteristics of pyrrhotite

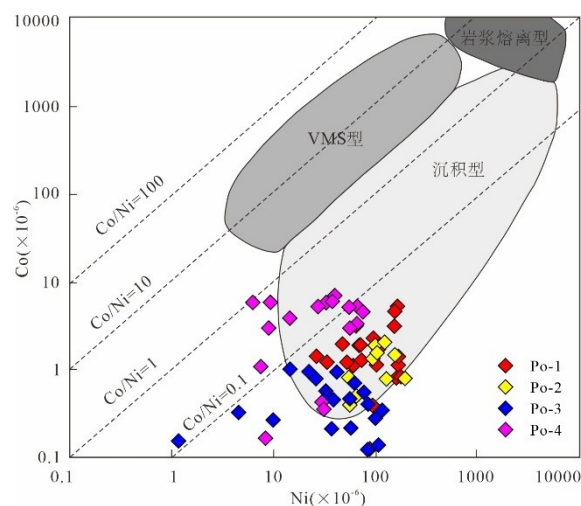


图 11 磁黄铁矿的 Co-Ni 协变图

Fig.11 Binary plots of Co vs. Ni for pyrrhotite

本次测试的闪锌矿整体富集 Fe、Mn、Cd、Ga、In、Sn 等元素,相对而言, Spl-1 的 Fe、Cu、Ag、In、Bi 含量更高, Spl-2 则更富集 Mn、Ga、Sn。它们的微量元素特征与 Ye et al. (2011) 测试的大宝山矿床闪锌矿成分基本吻合,与喷流沉积型铅锌矿床(如云南白牛厂、老厂)闪锌矿成分特征类似,但明显不同于 MVT 型矿床中闪锌矿成分特征(如贵州牛角塘、云南会泽和广东凡口,富 Cd 和贫 Mn、Ga、In)(Ye et al., 2011; Zhang et al., 2024),也不同于矽卡岩型矿床中闪锌矿成分特征(如云南核桃坪和鲁子园,富 Fe、Co,贫 In、Ga)(Ye et al., 2011)。但不是所有矽卡岩中的闪锌矿都如此,黄沙坪矽卡岩矿床中闪锌矿除了富 Fe 外, In、Ga 含量也比较高(Chu et al., 2022)。在 In-Ge、In-Fe、In-Cu、In-Sn、In+Sn-Cu+Ag 和 Cd/Fe-In/Fe 关系图(图 12)中,大宝山矿床闪锌矿投影点与受晚期热液叠加改造作用有关的喷流沉积型铅锌矿床分布于相同区域,而明显不同于矽卡岩型矿床和 MVT 型铅锌矿床。闪锌矿较低的 Zn/Cd 比值(117~138)和 Cd/Fe 比值(0.06~0.09),较低的 Co 含量($<3\times 10^{-6}$)和较高的 Sn 含量($>1\times 10^{-6}$),与华南同生块状硫化物矿床中闪锌矿的特征十分类似(Ye et al., 2011),表明它们可能具有类似成因。此外,闪锌矿的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值(0.7087),与矿区花岗闪长(斑)岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 初始值基本一致(0.7077~0.7098;作者未发表数据),暗示其受到了中侏罗世岩浆-热液事件的影响。

上述分析表明,大宝山矿区层状-似层状矿体很可能经历了中泥盆世(约 384 Ma)海底喷流沉积成矿作用,形成了层状-似层状矿体或其雏形;后遭受了中侏罗世(约 165 Ma)岩浆热液成矿作用的叠加,一方面形成了矿区斑岩-矽卡岩型 Mo-W 矿体,另一方面对早期形成的层状-似层状 Cu-Pb-Zn 矿体进行了叠加改造,使矿体进一步富集。在区域上,粤北盆地中泥盆统一下石炭统地层发育,主要为一套滨海-浅海相碳酸盐岩、碎屑岩沉积夹多期火山喷发沉积,同生断层为火山喷发及成矿流体喷溢提供了通道,形成了铜铅锌铁多金属硫化物矿床或雏形,包括分布于盆地边缘的凡口、杨柳塘、红岩、马口等矿床。因此,在粤北盆地边缘同生断层活动强烈、泥盆系-石炭系地层发育的区域,是寻找喷流沉积矿床的有利区域。若区域上有燕山期中酸性岩浆-热液活动的叠加,将有可能形成如大宝山、凡口等大型多金属矿床。

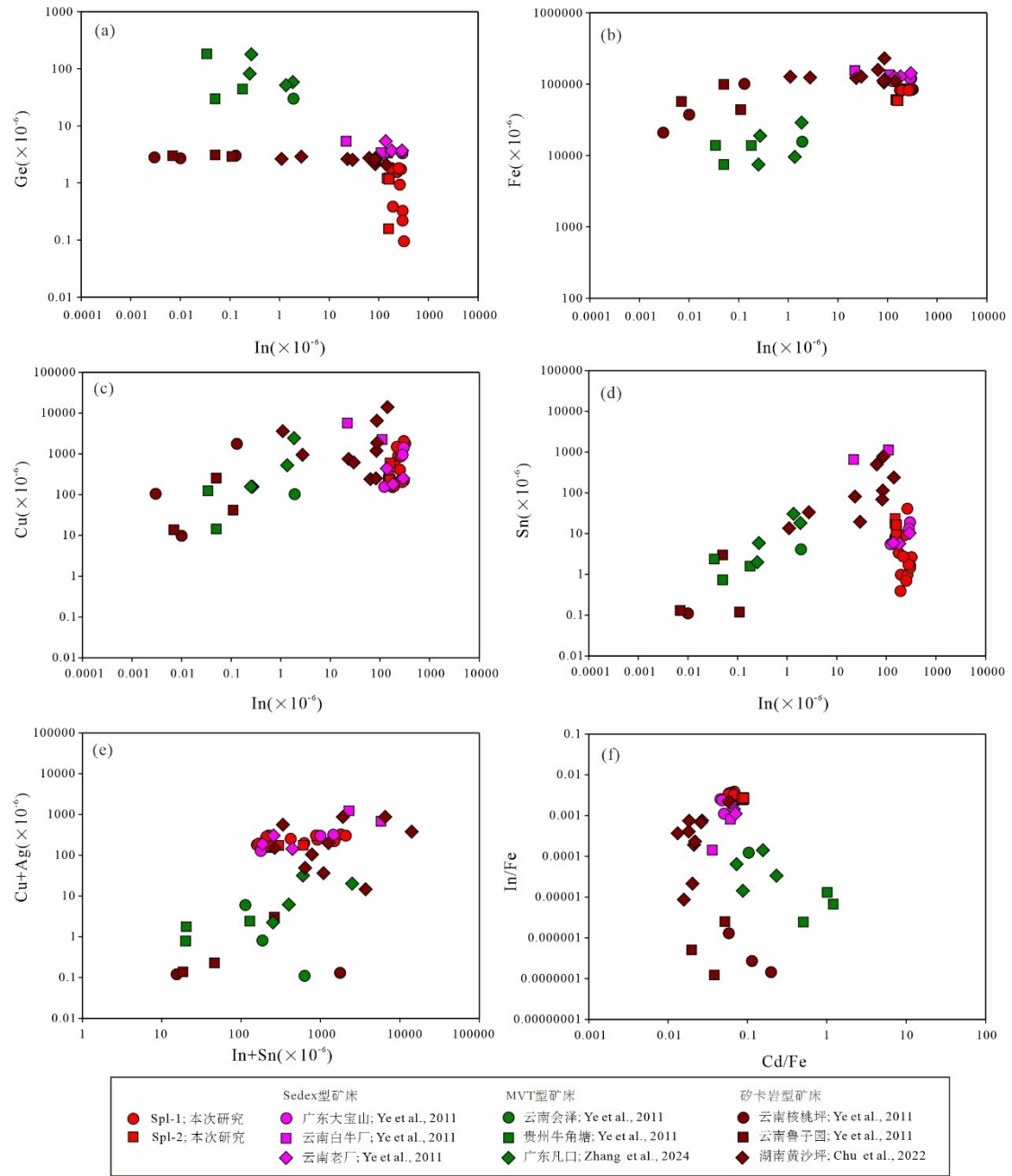


图 12 闪锌矿 In-Ge、In-Fe、In-Cu、In-Sn、In+Sn-Cu+Ag 和 Cd/Fe-In/Fe 关系图

Fig.12 Binary plots of (a) In-Ge, (b) In-Fe, (c) In-Cu, (d) In-Sn, (e) In+Sn-Cu+Ag, (f) Cd/Fe-In/Fe in sphalerite

5 结论

(1) 大宝山多金属矿床层状-似层状矿体中磁黄铁矿整体呈 Co 低、Ni 高、Se 高、Te 低的特点，Co/Ni 比值几乎均小于 1，指示其沉积成因的特征。闪锌矿相对富集 Fe、Mn、Cd、Ga、In、Sn 等元素，具有较低的 Zn/Cd 和 Cd/Fe 比值，

较低的 Co 含量和较高的 Sn 含量, 指示其喷流沉积成因。

(2) 综合认为层状-似层状矿体经历了中泥盆世(约 384 Ma)海底喷流沉积成矿作用, 遭受了后期中侏罗世(约 165 Ma)岩浆-热液-成矿作用的叠加。

(3) 在 400 °C左右的成矿温度下, 硫化物 Re-Os 同位素体系保持封闭, 原位微量元素成分仍记录了早期沉积成因特征, 这一发现在华南块状硫化物矿床成因研究中可供借鉴。

致谢

硫化物 LA-ICP-MS 原位微量元素分析和磁黄铁矿 Re-Os 同位素定年分别得到了国家地质实验测试中心胡明月、孙冬阳和李超老师的帮助, 闪锌矿 Rb-Sr 定年得到了中国地质调查局武汉地质调查中心梅玉萍高级工程师的帮助, 广东省大宝山矿业有限公司提供了野外工作期间的支持, 张维峰副研究员和刘昱恒高级工程师审阅了初稿; 两位匿名审稿专家提出了宝贵的修改意见, 在此一并致谢!

References

- Brenan, J.M., Cherniak, D.J., Rose, L.A., 2000. Diffusion of Osmium in Pyrrhotite and Pyrite: Implications for Closure of the Re-Os Isotopic System. *Earth and Planetary Science Letters*, 180: 399–413. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(00\)00165-5](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00165-5)
- Cai, J. H., Liu, J. Q., 1993. Research and Its Application on the Inclusions Characteristics in the Dabaoshan Polymetallic Deposit, Northern Guangdong. *Mineralogy and Petrology*, 13(1): 33–40(in Chinese with English abstract).
- Chen, L., Wang, Z.Q., Zhao, Y.Y., et al., 2013. Re-Os Isotopic Dating of Pyrrhotite in the Linghou Cu Deposit, Jiande, Zhejiang Province and Its Geological Significance. *Acta Geologica Sinica*, 87(12): 1864–1873(in Chinese with English abstract).
- Chew, D.M., Spikings, R.A., 2015. Geochronology and Thermochronology Using Apatite: Time and Temperature, Lower Crust to Surface. *Elements*, 11 (3): 189–194. <https://doi.org/10.2113/gselements.11.3.189>
- Chu, X.K., Li, B., Shen, P., et al., 2022. Trace Elements in Sulfide Minerals from the Huangshaping Copper-polymetallic Deposit, Hunan, China: Ore Genesis and Element Occurrence. *Ore Geology Reviews*, 144: 104867. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104867>

- Du, A.D., Wu, S.Q., Sun, D.Z., et al., 2004. Preparation and Certification of Re-Os Dating Reference Materials: Molybdenite HLP and JDC. *Geostandard and Geoanalytical Research*, 28 (1): 41–52. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2004.tb01042.x>
- Du, G. M., Mei, Y. P., Cai, H., et al., 2012. Geochronology Research and Its Significance for Mo-W Polymetallic Deposit of Dabao Mountain in Northern Guangdong province. *Geology and Mineral Resources of South China*, 28(3): 226–231(in Chinese with English abstract).
- Fu, X. M., Zhang, D. X., Dai, T. G., et al., 2018. Trace Element Record of Pyrite from Diverse Deposits—Examples from the Dabaoshan Polymetallic Deposit of Northern Guangdong, South China. *Geotectonica et Metallogenia*, 42(3): 505–519(in Chinese with English abstract).
- Ge, C. H., Han, F., 1986. Submarine Volcanic Hydrothermal Sedimentary Origin of the Dabaoshan Iron and Polymetallic Sulfide Deposit. *Mineral Deposits*, 5(1): 1–12(in Chinese with English abstract).
- Ge, C. H., Han, F., 1987. Geological and Geochemical Characteristics of Exhalative-sedimentary Mineralization of the Dabaoshan Deposit in Guangdong Province. Science and technology Publishing House, Beijing, 111(in Chinese with English abstract).
- Gu, L. X. , Khin, Z., Hu, W. X., et al., 2007. Distinctive Features of Late Palaeozoic Massive Sulphide Deposits in South China. *Ore Geology Reviews*, 31(1): 107–138. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2005.01.002>
- Guo, W. M., Lu, J. J., Jiang, S. Y., et al, 2011. Re-Os Isotope Dating of Pyrite from the Footwall Mineralization Zone of the Xinqiao Deposit, Tongling, Anhui Province: Geochronological evidence for submarine exhalative sedimentation. *Chinese Science Bulletin*, 56: 3860–3865. Doi: 10.1007/s11434-011-4770-y
- Huang, X.W., Zhou, M.F., Qi, L., et al., 2013. Re-Os Isotopic Ages of Pyrite and Chemical Composition of Magnetite from the Cihai Magmatic-hydrothermal Fe Deposit, NW China. *Mineralium Deposita*, 48(8): 925–946. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0467-2>
- Huang, X.W., Qi, L., Gao, J.F., et al., 2016. Some Thoughts on Sulfide Re-Os Isotope Dating. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(3): 432–440 (in Chinese with English abstract).
- Hu, R. Z., Zhou, M. F., 2012. Multiple Mesozoic Mineralization Events in South China—an Introduction to the Thematic Issue. *Mineralium Deposita*, 47: 579–588. <https://doi.org/10.1007/s00126-012-0431-6>
- Jiang, S. Y., Zhao, K. D., Jiang, Y. H., et al., 2008. Characteristics and Genesis of Mesozoic A-Type Granites and Associated Mineral Deposits in the Southern Hunan and Northern Guangxi Provinces along the Shi-Hang Belt, South China. *Geological Journal of China Universities*, 14(4): 496–509(in Chinese with English abstract).
- Li, C. Y., Zhang, H., Wang, F. Y., et al., 2012. The Formation of the Dabaoshan Porphyry Molybdenum Deposit Induced by Slab Rollback. *Lithos*, 150: 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.04.001>

- Li, Y.J., Ji, H., Xiong, J.J., et al., 2024. Micro-textures, In-situ Trace Elemental and Sulfur Isotopic Analyses for Pyrite and Pyrrhotite from the Xiasai Ag–Pb–Zn–Sn Deposit, Central Yidun Terrane (SW China): Implication for Ore Formation. *Ore Geology Reviews*, 165: 105913. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2024.105913>
- Li, Y., Selby, D., Li, X.H., et al., 2018. Multisourced Metals Enriched by Magmatic-hydrothermal Fluids in Stratabound Deposits of the Middle–Lower Yangtze River Metallogenic Belt, China. *Geology*, 46(5): 391–394. <https://doi.org/10.1130/G39995.1>
- Lin, D.Y., Wang, L., Wang, X. D., et al., 2024. Depositional Age and Provenance of Ore-hosting Strata in the Dabaoshan Copper Polymetallic Deposit, Northern Guangdong Province: Implication on Ore Genesis. *Geological Bulletin of China*, 43(9): 1565–1594(in Chinese with English abstract).
- Liu, G.Q., Yang, S.Y., Zhang, X.L., et al., 1985. A Preliminary Study on the Genesis of the Dabaoshan Polymetallic Deposit in Northern Guangdong. *Acta Geologica Sinica*, 59(1): 47–60(in Chinese with English abstract).
- Liu, S., Wang, C.L., Huang, W.T., 2012.LA-ICP-MS Zircon U-Pb Age and Dynamic Background of the Dabaoshan Porphyry Associated with Mo-W Mineralization in Northern Guangdong Province. *Geotectonica et Metallogenia*, 36(3): 440–449(in Chinese with English abstract).
- Liu, W. S., Zhao, R. Y., Zhang, X., et al., 2019. The EPMA and LA-ICP-MS In-situ Geochemical Features of Pyrrhotite and Pyrite in Dabaoshan Cu-polymetallic Deposit, North Guangdong Province, and Their Constraint on Genetic Mechanism. *Acta Geoscientica Sinica*, 40(2): 291–306(in Chinese with English abstract).
- Liu, X. S., Zhou, S. Z., 1984. The Discovery of Sulfide Fossils in Strata-bound Polymetalliferous Ore Deposit from Dabaoshan, Qujiang County, Guangdong Province, with a Reference to Its Geological Significance. *Journal of Nanjing University Natural Science*, 20(1): 139–143(in Chinese with English abstract).
- Leng, C.B., 2017. Genesis of Hongshan Cu Polymetallic Large Deposit in the Zhongdian Area, NW Yunnan: Constraints from LAICPMS Trace Elements of Pyrite and Pyrrhotite. *Earth Science Frontiers*, 24 (6): 162–175(in Chinese with English abstract).
- Lü, L.S., Mao, J.W., Li, H.B., et al., 2011.Pyrrhotite Re–Os and SHRIMP Zircon U–Pb Dating of the Hongqiling Ni–Cu Sulfide Deposits in Northeast China. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.02.003>
- Lü, X.Q., Mao, Q.G., Guo, N.X., et al., 2020. Re–Os Isotopic Dating of Pyrrhotite from Yueyawan Cu–Ni Sulfide Deposit in Kalatage Area of East Tianshan Mountain and Its Geological Significance. *Earth Science*, 45(9): 3745–3486(in Chinese with English abstract).
- Lyu, C., Gao, J.F., Qi, L., et al., 2023. Analytical Methods and Application of Sulfide Re–Os Isotope Dating of Mineral Deposits: Research Progress and Problems. *Earth Science*, 48(12): 4387–4403 (in Chinese)

with English abstract).

- Mao, J. W., Cheng, Y. B., Chen, M. H., et al., 2013. Major Types and Time–space Distribution of Mesozoic Ore Deposits in South China and Their Geodynamic Settings. *Mineralium Deposita*, 48(3): 267–294. <https://doi.org/10.1007/s00126-012-0446-z>
- Mao, J. W., Zheng, W., Xie, G. Q., et al., 2021. Recognition of a Middle–Late Jurassic Arc-related Porphyry Copper Belt along the Southeast China Coast: Geological Characteristics and Metallogenic Implications. *Geology*, 49: 592–596. <https://doi.org/10.1130/G48615.1>
- Mao, W., Li, X.F., Yang, F.C., 2013 Zircon LA-ICP-MS U-Pb Ages of Granites at Dabaoshan Polymetallic Deposit and Its Geological Significance, Guangdong, South China. *Acta Petrologica Sinica*, 29(12): 4104–4120(in Chinese with English abstract).
- Nakai, S., Halliday, A. N., Kesler, S., et al., 1993. Rb-Sr Dating of Sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 417–427. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90440-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90440-8)
- Qu, H. Y., Chen, M. H., Yang, F. C., et al., 2014. Metallogenic Chronology of the Stratiform Cu Orebody in the Dabaoshan Cu Polymetallic Deposit, Northern Guangdong Province and Its Geological Significance. *Acta Petrologica Sinica*, 30(1): 152–162(in Chinese with English abstract).
- Shirey, S.B., Walker, R.J., 1995. Carius Tube Digestion for Low-blank Rhenium-osmium Analysis. *Analytical Chemistry*, 67: 2136–2141. <https://doi.org/10.1021/ac00109a036>
- Sillitoe, R. H., 2010. Porphyry Copper Systems. *Economic Geology*, 105: 3–41. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.105.1.3>
- Smoliar, H.J., Walker, R.J., Morgan, J.W., 1996. Re-Os Ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB Iron Meteorites. *Science*, 271: 1099–1102. <https://doi.org/10.1126/science.271.5252.109>
- Song, S.M., Hu, K., Jiang, S.Y., et al., 2007. The He-Ar-Pb-S Isotope Tracing on Ore-forming Fluid in Dabao Hill Polymetallic Deposit, North Guangdong. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 22(2): 87–92(in Chinese with English abstract).
- Su, S. Q., Qin, K. Z., Li, G. M., et al., 2019. Geochronology and Geochemistry of Early Silurian Felsic Volcanic Rocks in the Dabaoshan Ore District, South China: Implications for the Petrogenesis and Geodynamic Setting. *Geological Journal*, 54(6): 3286–3303. <https://doi.org/10.1002/gj.3328>
- Wang, L., Hu, M. A., Yang, Z., et al., 2011. U–Pb and Re–Os Geochronology and Geodynamic Setting of the Dabaoshan Polymetallic Deposit, Northern Guangdong Province, South China. *Ore Geology Reviews*, 43(1): 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.008>
- Wang, L., Jin, X. B., Xu, D. M., et al., 2019. Geochronological, Geochemical, and Nd–Hf Isotopic Constraints on the Origin of Magmatism in the Dabaoshan Ore District of South China. *Geological Journal*, 54(3): 1518–1534. <https://doi.org/10.1002/gj.3248>

- Wu, J., Wang, G. Q., Liang, H. Y., et al., 2014. Identification of Caledonian Volcanic Rock in the Dabaoshan Ore-field in Northern Guangdong Province and Its Geological Implication. *Acta Petrologica Sinica*, 30(4): 1145–1154(in Chinese with English abstract).
- Xiang, J. H., Liang, X. Q., Shan, Y. H., et al., 2018. Two Phases of Mineralization in the Dabaoshan Polymetallic Deposit, Guangdong Province: Constraints from Re-Os Geochronology of Black Carbonaceous Mudstone and Molybdenite. *Geotectonica et Metallogenia*, 42(4): 732–745(in Chinese with English abstract).
- Xu, K. Q., Wang, H. N., Zhou, J. P., et al., 1996. A Discussion on the Exhalative Sedimentary Massive Sulfide Deposits of South China. *Geological Journal of China Universities*, 2(3): 241–256(in Chinese with English abstract).
- Ye, L., Cook, N.J., Ciobanu, C.L., et al., 2011. Trace and Minor Elements in Sphalerite from Base Metal Deposits in South China: A LA-ICPMS Study. *Ore Geology Reviews*, 39: 188–217. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.001>
- Yang, Z.K., Yang, Y., Zhang, Z.K., et al., 2022. Geochemistry of Pyrrhotite in the Jiama Deposit, Tibet and Its Relationship with Gold Enrichment and Precipitation. *Geology in China*, 49(4): 1198–1213(in Chinese with English abstract).
- Ying, L. J., Wang, D. H., Li, Chao., et al., 2017. Re-Os Dating of Sulfides in the North Stratiform Orebody in Dabaoshan, Guangdong Province and Its Indication. *Earth Science Frontiers*, 24(5): 31–38(in Chinese with English abstract).
- Yuan, J.H., Zhan, X.C., Hu, M.Y., et al., 2015. Characterization of Matrix Effects in Microanalysis of Sulfide Minerals by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Based on An Element Pair Method. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 35(2): 512–518(in Chinese with English abstract).
- Zhao, G., Cawood, P.A., 2012. Precambrian Geology of China. *Precambrian Research*, 222–223: 13–54. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.09.017>
- Zhou, T. F., Zhang, L. J., Yuan, F., et al., 2010. LA-ICP-MS In-situ Trace Element Analysis of Pyrite from Xinqiao Cu-Au-S Deposits in Tongling, Anhui, and Its Constraints on the Ore Genesis. *Earth Science Frontiers*, 17(2): 306–319(in Chinese with English abstract).
- Zu, B., Xue, C.J., Zhao, Y., et al., 2015. Late Cretaceous Metallogeny in the Zhongdian Area: Constraints from Re-Os Dating of Molybdenite and Pyrrhotite from the Hongshan Cu Deposit, Yunnan, China. *Ore Geology Reviews*, 64:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.06.009>
- Zuo, L.,Y., Pei, R.F., Wang, H.F., 2019. Re-Os Age Report of Pyrrhotite in the Dhi Samir Amphophyre-type Copper-nickel Sulfide Deposit in Yemen. *China Geology*, 2: 238–239. <https://doi.org/10.31035/cg2018107>

中文参考文献

- 蔡锦辉, 刘家齐, 1993. 粤北大宝山多金属矿床矿物包裹体特征研究及应用. 矿物岩石, 13(1): 33–40.
- 陈雷, 王宗起, 赵元艺, 等, 2013. 浙江建德岭后铜矿磁黄铁矿Re-Os年代学特征及成矿意义. 地质学报, 87(12): 1864–1873.
- 杜国民, 梅玉萍, 蔡红, 等, 2012. 粤北大宝山钨钼多金属矿床年代学研究及其意义. 华南地质与矿产, 28(3): 226–231.
- 傅晓明, 张德贤, 戴塔根, 等, 2018. 不同成因类型矿化中黄铁矿微量元素地球化学记录——以广东大宝山多金属矿床为例. 大地构造与成矿学, 42(3): 505–519.
- 葛朝华, 韩发, 1986. 大宝山铁-多金属矿床的海相火山热液沉积成因特征. 矿床地质, 5(1): 1–12.
- 葛朝华, 韩发, 1987. 广东大宝山矿床喷气-沉积成因地球-地球化学特征. 北京: 科学技术出版社, 111.
- 黄小文, 漆亮, 高剑峰, 等, 2016. 关于硫化物Re-Os同位素定年的一些思考. 矿物岩石地球化学通报, 35(3): 432–440.
- 蔺东永, 王磊, 王祥东, 等, 2024. 粤北大宝山铜多金属矿区赋矿地层时代及对矿床成因的指示. 地质通报, 43(9): 1565–1594.
- 刘姝群, 杨世义, 张秀兰, 等, 1985. 粤北大宝山多金属矿床成因的初步探讨. 地质学报, 59(1): 47–60.
- 刘莎, 王春龙, 黄文婷, 等, 2012. 粤北大宝山斑岩钨钼矿床赋矿岩体锆石LA-ICP-MS U-Pb年龄与矿床形成动力学背景分析. 大地构造与成矿学, 36(3): 440–449.
- 刘孝善, 周顺之, 1984. 广东大宝山层控多金属矿床中首次发现硫化物化石及其地质意义. 南京大学学报(自然科学版), 20(1): 139–143.
- 刘武生, 赵如意, 张熊, 等, 2019. 粤北大宝山铜多金属矿区黄铁矿与磁黄铁矿EPMA和LA-ICP-MS原位微区组分特征及其对矿床成因机制约束. 地球学报, 40(2): 291–306.
- 冷成彪, 2017. 滇西北红山铜多金属矿床的成因类型: 黄铁矿和磁黄铁矿LA-ICPMS微量元素制约. 地学前缘, 24(6): 162–175.
- 吕串, 高剑峰, 漆亮, 等, 2023. 硫化物Re-Os同位素定年分析方法及其在矿床年代学中的应用: 研究现状及存在问题. 地球科学, 48(12): 4387–4403.
- 吕晓强, 毛启贵, 郭娜欣, 等, 2020. 东天山卡拉塔格地区月牙湾铜镍硫化物矿床磁黄铁矿Re-Os同位素测定及其地质意义. 地球科学, 45(9): 3475–3486.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 等, 2008. 十杭带湘南—桂北段中生代A型花岗岩带成岩成矿特征及成因讨论. 高校地质学报, 14(4): 496–509.
- 毛伟, 李晓峰, 杨富初, 2013. 广东大宝山多金属矿床花岗岩锆石LA-ICP-MS U-Pb定年及其地质意义. 岩石学报, 29(12): 4104–4120.
- 瞿泓滢, 陈懋弘, 杨富初, 等, 2014. 粤北大宝山铜多金属矿床中层状铜矿体的成矿时代及其成因意义. 岩石学报, 30(1): 152–162.

- 宋世明, 胡凯, 蒋少涌, 等, 2007. 粤北大宝山多金属矿床成矿流体的He-Ar-Pb-S同位素示踪. 地质找矿论丛, 22(2): 87-92.
- 伍静, 王广强, 梁华英, 等, 2014. 粤北大宝山矿区加里东期火山岩的厘定及其地质意义. 岩石学报, 30(4): 1145-1154.
- 向建华, 梁新权, 单业华, 等, 2018. 广东大宝山多金属矿床两期成矿: 来自黑色炭质泥岩和辉钼矿Re-Os同位素定年的证据. 大地构造与成矿学, 42(4): 732-745.
- 徐克勤, 王鹤年, 周建平, 等, 1996. 论华南喷流-沉积块状硫化物矿床. 高校地质学报, 2(3): 241-256.
- 杨征坤, 杨阳, 张忠坤, 等, 2022. 西藏甲玛矿床磁黄铁矿微量元素特征及其与金富集沉淀的耦合机制. 中国地质, 49(4): 1198-1213.
- 应立娟, 王登红, 李超, 等, 2017. 广东大宝山北部层状矿体硫化物Re-Os测年及指示. 地学前缘, 24(5): 31-38.
- 袁继海, 詹秀春, 胡明月, 等, 2015. 基于元素对研究激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱分析硫化物矿物的基体效应. 光谱学与光谱分析, 35(2): 512-518.
- 周涛发, 张乐骏, 袁峰, 等, 2010. 安徽铜陵新桥Cu-Au-S矿床黄铁矿微量元素LA-ICP-MS原位测定及其对矿床成因的制约. 地学前缘, 17(2): 306-319.