

文章编号: 0258-7106 (2006) 03-0263-06

湘南荷花坪锡多金属矿床地质特征及辉钼矿 Re-Os 测年*

蔡明海¹, 陈开旭², 屈文俊³, 刘国庆², 付建明², 印建平⁴

(1 广西大学资源与环境学院, 广西 南宁 530004; 2 宜昌地质矿产研究所, 湖北 宜昌 443003;
3 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 4 湖南有色地质勘查局, 湖南 长沙 410002)

摘 要 荷花坪锡多金属矿是近年来在湘南地区王仙岭岩体南东接触带新发现的一个具大型规模的矿床, 主要由含锡矽卡岩和锡石-硫化物两类矿石组成。文章在研究和介绍矿床地质特征的基础上, 对早期形成的矽卡岩矿石中的 5 个辉钼矿样品进行了 Re-Os 年龄测定, 获得矽卡岩期成矿年龄为 $(224.0 \pm 1.9) \text{ Ma}$ ($n = 5$, $\text{MSWD} = 0.54$), 表明早期成矿作用发生在印支期, 这是首次在南岭地区确认存在中生代早期锡矿化作用。晚期锡石-硫化物成矿作用中, 燕山晚期的花岗斑岩脉被卷入其中, 表明区内还存在燕山晚期的第二次叠加成矿作用。

关键词 地球化学; 矿床特征; Re-Os 年龄; 荷花坪锡多金属矿; 湘南地区

中图分类号: P618.44

文献标识码: A

Geological characteristics and Re-Os dating of molybdenites in Hehuaping tin-polymetallic deposit, southern Hunan Province

CAI MingHai¹, CHEN KaiXu², QU WenJun³, LIU GuoQing², FU JianMing² and YIN JianPing⁴

(1 College of Resource and Environment, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2 Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Yichang 443003, Hubei, China; 3 National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China; 4 Hunan Nonferrous Metal Geological Exploration Bureau, Changsha 410002, Hunan, China)

Abstract

The Hehuaping tin-polymetallic deposit, a large tin ore field newly discovered in Southern Hunan, consists of skarn and cassiterite-sulfide ores. At present, the controlled reserves amount to about 110 700 tons of tin, 10 000 tons of bismuth, 50 000 tons of lead, and 10 000 tons of zinc. With the advance of the exploration work, four ore bodies have been explored, which are located in the southeast portion of Wangxianling Indosinian granite pluton and hosted in granite, granite porphyry, and Devonian limestone and sandstone, respectively. Re-Os dating of molybdenites yields model ages between (223.3 ± 2.9) and $(225.2 \pm 2.7) \text{ Ma}$ and an isochron age of $(224.0 \pm 1.9) \text{ Ma}$ for the skarn ore related to Wangxianling granite, indicating that W-Sn mineralization in southern Hunan also took place in Indosinian period. The zircon SHRIMP U-Pb dating of the late granite porphyry is $(142 \pm 3) \text{ Ma}$. The granite porphyry has been partly mineralized and altered, and contains tin ore bodies. All this implies that there existed late mineralization of Yanshanian period in Hehuaping area. The early mineralization is supposed to correspond to underplating of the basic magma.

Key words: geochemistry, characteristics of ore deposit, Re-Os age, Hehuaping tin-polymetallic deposit, southern Hunan

* 本文得到国土资源大调查项目(编号:200310200072)的资助

第一作者简介 蔡明海,男,1965年生,博士,研究员,主要从事矿床地质和构造地质研究工作,Email: gxdcmh@sohu.com

收稿日期 2005-12-05; 改回日期 2006-02-15。李岩编辑。

千里山岩体和王仙岭岩体被称为湘南大型 W-Sn 多金属矿集区内的一对“孪生岩体”。围绕千里山岩体发现有柿竹园、野鸡尾、红旗岭、金船塘等多个大-超大型矿床,对这些矿床前人已进行了深入研究(王昌烈等,1987;王书凤等,1988;李红艳等,1996;刘义茂等,1997;毛景文等,1998;赵振华等,2000),但与之毗邻的王仙岭岩体及其周边的找矿工作长期以来没能取得突破。近年来,湖南有色地质勘查局一总队在距郴州市南约 10 km 的王仙岭岩体的东南侧发现了荷花坪锡多金属矿床(图 1),初步估算资源量 Sn 约 11 万吨、Bi 约 0.1 万吨、Pb 约 5 万吨、Zn 约 1 万吨,进一步的勘查工作尚在进行之中。

本文在野外调研的基础上,结合所取得的地勘资料,介绍了荷花坪锡多金属矿床的地质特征,并开展了其中矽卡岩矿石辉钼矿的 Re-Os 测年,初步厘定了区内成矿作用的时限,对其成矿地质背景进行了初步探讨。

1 地质特征

湘南荷花坪锡多金属矿床位于郴州—桂阳—临武大型 W-Sn 多金属矿集区的北东部,炎陵—郴州—蓝山 NE 向构造岩浆带与郴州—邵阳 NW 向构造岩浆带的交汇部位。大地构造位置属于华南古生代

褶皱系湘南—桂东拗陷的东部,向东毗邻赣南—粤北隆起。区内出露地层主要为泥盆系中统棋梓桥组灰岩和跳马涧组砂岩,邻近岩体的地层围岩发生了不同程度的大理岩化和角岩化。矿区东侧的千里山岩体为燕山期多阶段侵位的复式岩体,第一期花岗岩的成岩时代为 (152 ± 9) Ma,第二期为 $(137 \pm 7) \sim (136 \pm 4)$ Ma,晚期花岗斑岩墙为 (131 ± 1) Ma(毛景文等,1995;1998)。王仙岭岩体主要由浅灰色中细粒斑状花岗岩和深灰色细粒花岗岩组成,以前者为主体,细粒花岗岩呈小岩株侵位于中细粒斑状花岗岩体中。此外,在荷花坪矿区还发育有大量 NE 向的花岗斑岩脉(图 2)。花岗斑岩明显分为早、晚两期,早期斑岩脉无矿化和蚀变现象,晚期斑岩脉边部普遍发育有绿泥石化、绢云母化、萤石化、电气石化和黄铁矿化等。笔者用锆石 SHRIMP U-Pb 法测得王仙岭岩体细粒花岗岩的成岩时代为 (212 ± 4) Ma,早期花岗斑岩脉为 (160 ± 3) Ma,晚期花岗斑岩脉为 (142 ± 3) Ma(另文发表),表明区内存在多期次岩浆活动,与成矿关系密切的王仙岭岩体则属印支期产物。区内构造以 NE 向张扭性断裂和不同地层岩性界面附近的层间滑动构造为主,系一套张剪性构造系统,并控制了区内锡多金属矿化的空间分布和岩脉的产出。

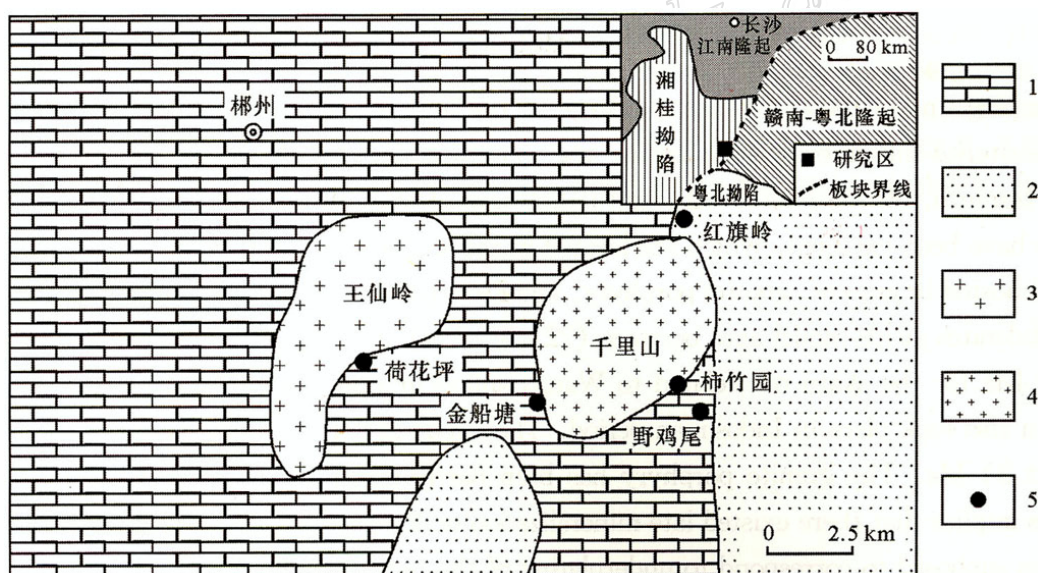


图 1 荷花坪地区区域地质简图

1—三叠系-泥盆系碳酸盐岩夹碎屑岩; 2—寒武系-震旦系碎屑岩和变质岩; 3—王仙岭花岗岩; 4—千里山花岗岩; 5—矿床

Fig. 1 Simplified geological map of Hehuaping area

1—Triassic-Devonian carbonate rock and clastic rock; 2—Cambrian-Sinian clastic rock and metamorphic rock; 3—Wangxianling granite; 4—Qianlishan granite; 5—Ore deposit

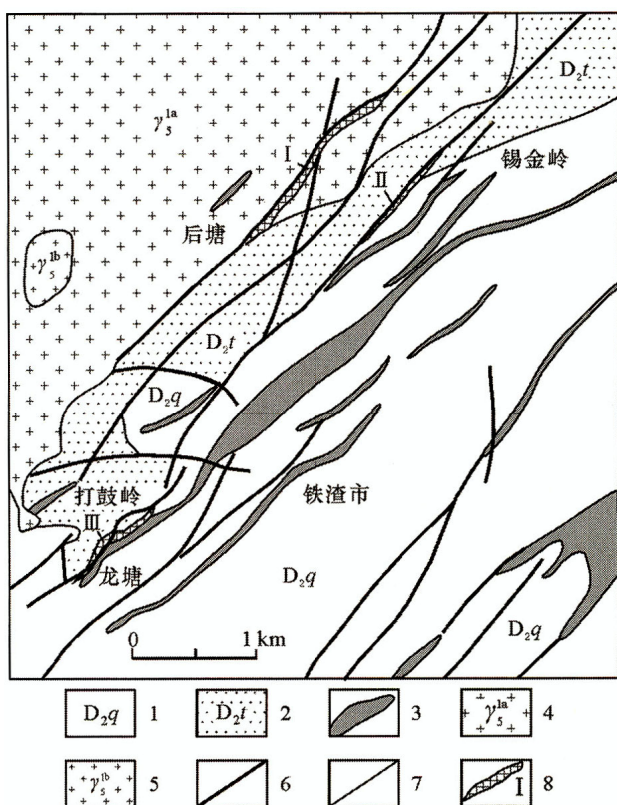


图 2 荷花坪锡多金属矿地质略图(据湖南有色地质勘查局一总队资料,2005 修改)

1—中泥盆统棋梓桥组灰岩;2—中泥盆统跳马涧砂岩;3—花岗斑岩脉;4—中细粒斑状花岗岩;5—细粒花岗岩;6—断层;7—地质界线;8—锡多金属矿体及编号

Fig. 2 Sketch geological map of the Hehuaping tin-poly-metallic deposit (modified after No.1 General Geological Party of Hunan Nonferrous Metal Geological Exploration Bureau, 2005)

1—Limestone of Middle Devonian Qiziqiao Formation; 2—Sandstone of Middle Devonian Tiaomajian Formation; 3—Granite porphyry dike; 4—Middle-fine grained granite; 5—Fine-grained granite; 6—Fault; 7—Geological boundary; 8—Tin-poly-metallic ore body and its serial number

2 矿床特征

区内锡多金属矿化产于王仙岭岩体南东接触带,初步圈出了 4 个矿体。其中 I 号、II 号和 III 号矿体产在 NE 向断裂带中,IV 号矿体为一隐伏矿体,产在泥盆系棋梓桥组灰岩与跳马涧组砂岩界面附近的层间滑动构造带中(图 2、图 3)。各矿体特征如下:

I 号矿体位于矿区北部的桃花垄—野鸡窝—后塘一带,矿体长 1 800 m,平均厚 4.45 m,呈脉状产于中细粒斑状花岗岩及角岩化砂岩和大理岩捕虏体

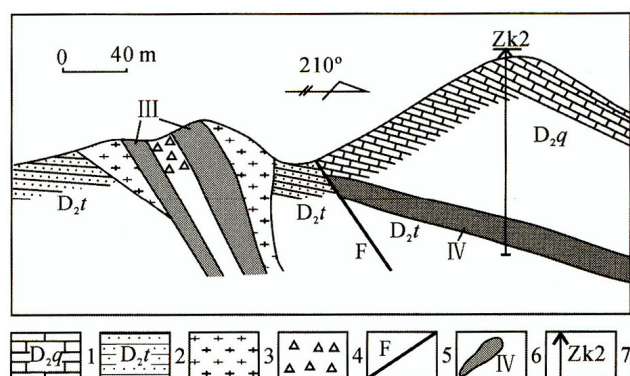


图 3 荷花坪矿区 64 勘探线剖面图(据湖南有色地质勘查局一总队资料,2005)

1—中泥盆统棋梓桥组灰岩;2—中泥盆统跳马涧组砂岩;3—花岗斑岩脉;4—碎裂岩;5—断层;6—矿体及编号;7—钻孔及编号

Fig. 3 Geological section along No.64 exploration line of Hehuaping area (modified after No.1 General Geological Party of Hunan Nonferrous Metal Geological Exploration Bureau, 2005)

1—Limestone of Middle Devonian Qiziqiao Formation; 2—Sandstone of Middle Devonian Tiaomajian Formation; 3—Granite porphyry dike; 4—Cataclasite; 5—Fault; 6—Ore body and its serial number; 7—Drill hole and its serial number

中,倾向 130°~150°、倾角 60°~80°,Sn 平均品位 0.927%。在 I 号矿体的北西侧尚发育有一个规模较小的锰矿体,该矿体已被民采,现仅见有少量的残留矿石。

II 号矿体分布于矿区中部锡金岭—天字一号一带,赋矿围岩为棋梓桥组下段碳酸盐岩及跳马涧组上部砂岩,矿体长 1 320 m,平均厚 4.20 m。矿体呈脉状产出,倾向 130°~140°、倾角 60°~80°,Sn 平均品位 0.582%。在 II 号矿体的东南侧还见有与之平行的铅锌矿体,由于其规模较小,目前尚未进行系统工程控制。

III 号矿体位于西部龙塘一带,赋矿围岩为跳马涧组砂岩及花岗斑岩,矿体由强硅化砂岩及破碎蚀变的花岗斑岩组成。III 号矿体由两个锡和一个独立的铋矿体组成,三者呈侧列产出。其中 III1 号锡矿体产在蚀变花岗斑岩中,长 370 m,平均厚 16.51 m,呈脉状产出,倾向 130°~135°、倾角 62°,Sn 平均品位 0.506%;III2 号锡矿体产在强硅化砂岩中,长 270 m,平均厚 17.40 m,呈脉状产出,倾向 130°~135°、倾角 50°~60°,Sn 平均品位 0.414%;III3 号铋矿体产在蚀变砂岩中,长 220 m,厚 4.90 m,倾向 130°~135°、倾角 60°~70°,Bi 平均品位 0.87%。

IV号矿体呈层状产于棋梓桥组灰岩与跳马涧组砂岩间的砂卡岩中,矿体长大于 2 600 m,厚 7.13 ~ 16.09 m,产状与地层围岩一致,Sn 品位 0.28 % ~ 1.82 %。

野外观察表明,区内锡多金属矿体主要由含锡砂卡岩型及锡石-硫化物型两类矿石所组成,成矿亦明显分为早、晚两期,并以晚期成矿为主体。早期成矿与王仙岭岩体及与之相关的砂卡岩化密切相关,主要矿石矿物组合为黄铁矿、磁铁矿、辉钼矿、辉钨矿、辉锑矿和软锰矿等,围岩蚀变以砂卡岩化为主,主要砂卡岩矿物为透闪石、阳起石等。局部形成独立的砂卡岩型锰矿体和铋矿体;晚期锡石-硫化物成矿叠加在早期矿化和蚀变产物之上,矿脉穿插早期砂卡岩,晚期花岗斑岩脉局部经强烈破碎和矿化蚀变作用形成了矿体的组成部分(如 III-1 号锡矿体),表明该期成矿作用形成于砂卡岩成矿期之后,与晚期花岗斑岩同期或晚于晚期花岗斑岩脉。晚期成矿所形成的金属矿物组合为黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、锡石等,局部形成独立的铅锌小矿体,围岩蚀变有硅化、绿泥石化、绢云母化、电气石化、萤石化等,常见颗粒粗大的电气石和萤石矿物。

在锡多金属矿体中,金属矿物主要呈稀疏浸染状、细脉状及团块状产出。其中,锡石为极细粒浸染状,辉钼矿呈细脉状和稀疏浸染状,黄铁矿为团块状、浸染状和脉状。

3 Re-Os 同位素测年研究

3.1 样品特征

本次用于 Re-Os 测年研究的 5 个样品均采自矿区北部内接触带的 I 号矿体的砂卡岩矿石之中,其中 Wh-1 号样品为含稀疏浸染状辉钼矿的砂卡岩型锡多金属矿石,其余 4 个样品则采自一组呈侧列产出的辉钼矿-石英细脉中,每个样品质量约 1 kg。

3.2 分析方法和流程

辉钼矿的单矿物挑选在宜昌地质矿产研究所完成,Re-Os 同位素分析在中国地质科学院国家地质实验测试中心完成,分析方法及流程参照(杜安道等, 1994; 2001; 屈文俊等, 2003; Shirey et al., 1995; Du et al., 2004)。

3.2.1 分解样品

准确称取待分析样品,通过长细颈漏斗加入到 Carius 管(一种高硼的厚壁大玻璃安瓿瓶)底部。缓

慢加液氮到有半杯乙醇的保温杯中,调节温度到摄氏 - 50 ~ - 80 °C。放装好样的 Carius 管到该保温杯中,通过长细颈漏斗把准确称取的¹⁸⁵Re 和¹⁹⁰Os 混合稀释剂加入到 Carius 管底部,再加入 4 ml $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/l}$ 的 HCl, 4 ml $c(\text{HNO}_3) = 16 \text{ mol/l}$ 的 HNO₃。当管底溶液冰冻后,用丙烷氧气火焰加热封好 Carius 管的细颈部分,放入不锈钢套管内。轻轻放套管入鼓风烘箱内,待回到室温后,逐渐升温到 230 °C,保温 12 h。在底部冷冻的情况下,打开 Carius 管,并用 40 ml 水将管中溶液转入蒸馏瓶中。

3.2.2 蒸馏分离铱

于 105 ~ 110 °C 蒸馏 50 min,用 10 ml 水吸收蒸出的 OsO₄。用于 ICPMS(等离子体质谱仪测定)铱同位素比值。将蒸馏残液倒入 150 ml Teflon 烧杯中待分离铼。

3.2.3 萃取分离铼

将第一次蒸馏残液置于电热板上,加热近干。加少量水,加热近干。重复两次以降低酸度。加入 10 ml $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$ 的 NaOH,稍微加热,转为碱性介质。转入 50 ml 聚丙烯离心管中,离心,取上清液转入 120 ml 的 Teflon 分液漏斗中。加入 10 ml 丙酮,振荡 5 min,萃取 Re。静止分相,弃去水相。加 2 ml $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$ 的 NaOH 溶液到分液漏斗中,振荡 2 min,洗去丙酮相中的杂质。弃去水相,排丙酮到 150 ml 已加有 2 ml 水的 Teflon 烧杯中。在电热板上 50 °C 加热以蒸发丙酮。加热溶液至干。加数滴浓硝酸和 30 % 过氧化氢,加热蒸干以除去残存的铱。用数毫升稀 HNO₃ 溶解残渣,稀释到硝酸浓度为 2 %。备 ICPMS 测定铼同位素比值。如含铼溶液中盐量超过 1 mg/ml,需采用阳离子交换柱除去钠。

3.2.4 质谱测定

采用美国 TJA 公司生产的 TJA PQ ExCell ICPMS 测定同位素比值。对于 Re: 选择质量数 185、187,用 190 监测 Os。对于 Os: 选择质量数为 186、187、188、189、190、192,用 185 监测 Re。空白水平为 $\text{Re} = 0.0055 \text{ ng/g}$, $\text{Os}_{\text{普}} = 0.00011 \text{ ng/g}$, $^{187}\text{Os} = 0.00005 \text{ ng/g}$ 。

3.3 测试结果

5 个辉钼矿样品的测定结果列于表 1,所有数据已经过空白校正,实验室流程用国标 JDC (GBW04436)控制。

利用 ICPMS 方法测试 5 件辉钼矿样品,得到的

表 1 荷花坪辉钼矿 Re-Os 同位素数据

Table 1 Re-Os data of molybdenites from Hehuaping deposit

样号	m/ g	Re/ (ng·g ⁻¹)		Os _普 / (ng·g ⁻¹)		¹⁸⁷ Re/ (ng·g ⁻¹)		¹⁸⁷ Os/ (ng·g ⁻¹)		模式年龄 t/ Ma	
		测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度	测定值	不确定度
Wh-1	0.03170	12206	94	0.0110	0.0120	7672	59	28.80	0.22	224.9	2.6
Wh-2	0.00519	86654	808	0.0008	0.0071	54467	508	203.90	1.74	224.3	3.0
Wh-3	0.01136	52879	439	0.0037	0.0330	33238	276	124.96	0.96	225.2	2.7
Wh-4	0.01209	38381	371	0.1225	0.0311	24125	233	89.90	0.71	223.3	2.9
Wh-5	0.02050	9289	74	0.0203	0.0053	5839	46	22.06	0.19	226.4	2.8

注：Os_普 是根据 Nier 值的钨同位素丰度，通过¹⁹²Os/¹⁹⁰Os 测量比计算得出的，¹⁸⁷Os 是¹⁸⁷Os 同位素总量；Re、Os 含量的不确定度包括样品和稀释剂的称量误差、稀释剂的标定误差、质谱测量的分馏校正误差、待分析样品同位素比值测量误差，置信水平 95 %；模式年龄的不确定度还包括衰变常数的不确定度(1.02 %)，置信水平 95 %；模式年龄计算中¹⁸⁷Re 衰变常数 $\lambda=1.666 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$ 。

模式年龄为(223.3 ± 2.9) ~ (226.4 ± 2.8) Ma，平均(224.8 ± 2.8) Ma。采用 ISOPLOT 软件(Ludwig, 1999)对获得的 5 个数据进行等时线计算，得到等时线年龄为(224.0 ± 1.9) Ma (n = 5, MS WD = 0.54) (图 4)，初始 Os 为 0.18 ± 0.32。所得到的等时线年龄与模式年龄平均值几乎完全吻合。

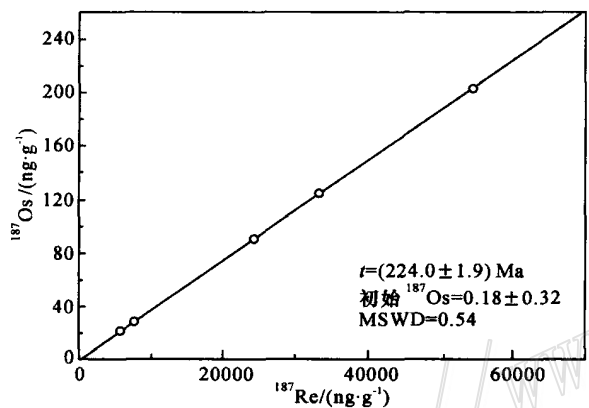


图 4 荷花坪锡多金属矿床辉钼矿 Re-Os 等时线图
Fig. 4 Molybdenite Re-Os isochron of the Hehuaping tin-polymetallic deposit

4 讨论和结论

荷花坪锡多金属矿床由多个锡多金属矿体及规模相对较小的铅锌矿体、铋矿体和锰矿体组成，以前者为主体。锡多金属矿体主要由早期含锡矽卡岩矿石和晚期锡石-硫化物型矿石组成。本次用辉钼矿 Re-Os 方法所获得的(224.0 ± 1.9) Ma 等时线年龄代表了早期矽卡岩成矿期的成矿时代，属印支期锡成矿。在晚期锡石-硫化物成矿作用过程中，晚期的

花岗斑岩卷入其中，局部形成了锡多金属矿体的组成部分，岩脉的成岩年龄值应代表了区内晚期成矿作用的上限，表明晚期成矿作用发生在(142 ± 3) Ma 之后，可能与邻区柿竹园矿床的第二期成矿作用 [(134.0 ± 1.6) Ma，毛景文等，2004] 时代相近。因此，荷花坪锡多金属矿床存在印支期和燕山晚期两期成矿作用。

前人的研究资料(李红艳等，1997；毛景文等，2004)表明，湘南地区钨锡多金属成矿主要集中在(160.1 ± 0.9) ~ (151.1 ± 3.5) Ma 和(134.0 ± 1.6) Ma 两个阶段。对于区内乃至整个南岭地区是否存在印支期的钨锡成矿作用以往大多持否定意见，陈毓川等(1995)曾推测广西栗木 REE-W-Sn 矿床形成于印支期，但缺乏测年资料予以证实，本次所获得的 Re-Os 年龄数据则提供了印支期成矿的信息。湘南地区印支期岩体的主成岩时代为(239 ± 3) ~ (244 ± 4) Ma，形成于印支期强烈挤压、地壳物质叠置加厚的构造环境(王岳军等，2005)；矿区西侧道县玄武质岩石中辉长岩包体的成岩年龄为 224 Ma，系底侵作用的产物(郭峰等，1997；李昌年等，2001)。区内王仙岭岩体及早期矽卡岩期成矿时代与辉长岩包体的成岩年龄值基本一致，由此推测，早期成岩成矿的构造环境可能与印支期强烈挤压作用后期基性岩浆的底侵作用有关。

致谢 野外工作得到了湖南有色地质勘查局一总队游进保总工程师和刘士杰高级工程师的热情帮助，在此表示衷心感谢！

References

Chen Y C, Mao J W and Zou T R. 1995. Metallogenic series of ore deposits and metallogenic evolution through geological history in North Guangxi [M]. Nanning: Guangxi Sci. & Technol. Press. 1 ~ 433

- (in Chinese) .
- Du A D, He H L, Yin N W, Zou X Q, Sun Y L, Sun D Z, Chen S Z and Qu W J. 1994. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites [J]. *Acta Geologica Sinica*, 68(4) : 339 ~ 347 (in Chinese with English abstract) .
- Du A D, Zhao D M, Wang S X, Sun D Z and Liu D Y. 2001. Precise Re-Os dating for molybdenite by ID-NTIMS with tube sample preparation [J]. *Rock & Mineral Analysis*, 20(4) : 247 ~ 252 (in Chinese with English abstract) .
- Du A D, Wu S Q, Sun D Z, Richard M H S, John M and Dmitry M. 2004. Preparation and certification of Re-Os dating reference materials: Molybdenite HLP and JDC [J]. *Geostandard & Geoanalytical Research*, 28(1) : 41 ~ 52 .
- Guo F, Fan W M, Lin G and Lin Y X. 1997. Sm-Nd dating and petrogenesis of Mesozoic gabbro xenolith in Daoxian County, Hunan Province [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 42(17) : 1661 ~ 1663 (in Chinese) .
- Li C L, Zhong C S, Wang F Z and Liu C F. 2001. Geochemistry and petrogenesis of Mesozoic basaltic rocks and their deep source enclaves in Northern Guangxi-Southern Hunan [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(2) : 112 ~ 122 (in Chinese with English abstract) .
- Li H Y, Mao J W, Sun Y L, Zou X Q, He H L and Du A D. 1996. Re-Os isotopic chronology of molybdenites in the Shizhuyuan polymetallic tungsten deposit [J]. *Geol. Rev.*, 42(3) : 261 ~ 263 (in Chinese with English abstract) .
- Liu Y M, Dai T M, Lu H Z, Xu Y Z, Wang C L and Kang W Q. 1997. Ar/Ar and Sm-Nd isotopic ages of the lithogenesis and mineralization of the Qianlishan granite [J]. *Sci. in China (Series D)*, 27(5) : 425 ~ 430 (in Chinese) .
- Ludwig K R. 1999. Using isoplot/EX, version 2.0: A geochronological toolkit for Microsoft excel [M]. Berkeley: Geochronological Center, Special Publication, 1a. 47 .
- Mao J W, Li H Y and Pei R F. 1995. Nd-Sr isotopic and petrogenetic studies of the Qianlishan granite stock, Hunan Province [J]. *Mineral Deposits*, 14(3) : 235 ~ 242 (in Chinese with English abstract) .
- Mao J W, Li H Y, Song X X and Rui B. 1998. Geology and geochemistry of the Shizhuyuan W-Sn-Bi-polymetallic deposits, Hunan, China [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 183p (in Chinese with English abstract) .
- Mao J W, Li X F, Bernd L, Chen W, Lan X M and Wei S L. 2004. ^{40}Ar - ^{39}Ar dating of tin ores and related granite in Furong tin orefield, Hunan Province, and its geodynamic significance [J]. *Mineral Deposits*, 23(2) : 164 ~ 175 (in Chinese with English abstract) .
- Qu W J and Du A D. 2003. The electrochemical behavior of dopamine on Poly (cinchomeric acid) modified glassy carbon electrode and its detection [J]. *Rock & Mineral Analysis*, 22(4) : 254 ~ 257 (in Chinese and English abstract) .
- Shirey S B and Walker R J. 1995. Carius tube digestion for low-blank rhenium-osmium analysis, Anal [J]. *Chem.*, 67: 2136 ~ 2141 .
- Wang C L, Luo S H, Xu Y Z, Sun Y H, Xie C G, Zhan C M, Xu W G and Ren X M. 1987. Geology of Shizhuyuan W-Sn-Mo-Bi polymetal deposit [M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese with English abstract) .
- Wang S F and Zhang Q L. 1988. Geology of Shizhuyuan deposit [M]. Beijing: Beijing Sci. & Technol. Press (in Chinese with English abstract) .
- Wang Y J, Fan W M, Liang X Q, Peng T P and Shi Y R. 2005. SHRIMP U-Pb zircon dating of Indosinian granites in Hunan Province and its petrogenetic implications [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 50(12) : 1259 ~ 1266 (in Chinese) .
- Zhao Z H, Bao Z W, Zhang B Y and Xiong X L. 2000. Crust-mantle interaction of the Shizhuyuan super large polymetallic tungsten deposit [J]. *Sci. in China (Series D)*, 30(Supp.) : 161 ~ 168 (in Chinese) .

附中文参考文献

- 陈毓川, 毛景文, 邹天人. 1995. 桂北地区矿床成矿系列和成矿历史演化轨迹 [M]. 南宁: 广西科学技术出版社. 1 ~ 433 .
- 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 邹晓秋, 孙亚利, 孙德忠, 陈少珍, 屈文俊. 1994. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究 [J]. *地质学报*, 68(4) : 339 ~ 347 .
- 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. 2001. Carius 管溶样和负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄 [J]. *岩矿测试*, 20(4) : 247 ~ 252 .
- 郭峰, 范蔚茗, 林舸, 林源贤. 1997. 湘南道县中生代辉长岩包体的 Sm-Nd 定年和岩石成因 [J]. *科学通报*, 42(17) : 1661 ~ 1663 .
- 李昌年, 钟称生, 王方正, 刘春芳. 2001. 桂北-湘南中生代玄武质岩石及其深源包体的地球化学性质和岩石成因探讨 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(2) : 112 ~ 122 .
- 李红艳, 毛景文, 孙亚利, 邹晓秋, 何红蓼, 杜安道. 1996. 柿竹园钨多金属矿 Re-Os 同位素等时线年龄研究 [J]. *地质评论*, 42(3) : 261 ~ 267 .
- 刘义茂, 戴樟模, 卢焕章, 胥友志, 王昌烈, 康卫清. 1997. 千里山花岗岩成岩成矿的 Ar-Ar 和 Sm-Nd 同位素年龄 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 27(5) : 425 ~ 430 .
- 毛景文, 李红艳, 裴荣富. 1995. 湖南千里山花岗岩的 Nd-Sr 同位素及岩石成因研究 [J]. *矿床地质*, 14(3) : 235 ~ 242 .
- 毛景文, 李红艳, 宋学信, 芮柏. 1998. 湖南柿竹园钨锡钼多金属矿床地质特征与地球化学 [M]. 北京: 地质出版社. 1 ~ 183 .
- 毛景文, 李晓峰, Bernd Lehmann, 陈文, 蓝晓明, 魏绍六. 2004. 湖南芙蓉锡矿床锡矿石和有关花岗岩的 ^{40}Ar - ^{39}Ar 年龄及其地球学意义 [J]. *矿床地质*, 23(2) : 164 ~ 175 .
- 屈文俊, 杜安道. 2003. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄 [J]. *岩矿测试*, 22(4) : 254 ~ 257 .
- 王昌烈, 罗仕徽, 胥友志, 孙一虹, 谢慈国, 张重铭, 徐文光, 任湘眉. 1987. 柿竹园钨锡钼钼多金属矿床地质 [M]. 北京: 地质出版社 .
- 王书凤, 张绮玲. 1988. 柿竹园矿床地质引论 [M]. 北京: 北京科学技术出版社 .
- 王岳军, 范蔚茗, 梁新权, 彭头平, 石玉若. 2005. 湖南印支期花岗岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其成因启示 [J]. *科学通报*, 50(12) : 1259 ~ 1266 .
- 赵振华, 包志伟, 张伯友, 熊小林. 2000. 柿竹园超大型钨多金属矿床形成的壳幔相互作用背景 [J]. *中国科学 (D 辑)*, 30(增刊) : 161 ~ 168 .