

华南地区泥盆系 MVT 铅锌矿床 S、Pb 同位素特征

祝新友¹⁾, 甄世民²⁾, 程细音¹⁾, 原桂强³⁾, 杨汉壮³⁾, 韩英¹⁾, 王艳丽⁴⁾

1) 北京矿产地质研究院, 北京, 100012; 2) 中国地质调查局发展研究中心, 北京, 100024;
3) 广东凡口铅锌矿, 广东韶关, 512325; 4) 有色金属矿产地质调查中心, 北京, 100012

内容提要: 华南泥盆系密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床,受控于泥盆系海进序列的台地碳酸盐岩,大体可分为以凡口为代表的中低温热液型和以泗顶、北山为代表的低温热液型。在矿床学研究基础上,对研究区内不同类型的铅锌矿、硫铁矿开展系统的硫、铅同位素分析,收集和测定 493 件 S 和 64 件 Pb 同位素数据,总结硫、铅的来源和硫同位素分馏机制,并初步探讨了成矿机制。硫同位素研究显示,矿石硫有多种来源,主要来自于还原性卤水,部分来自氧化性卤水中 ΣSO_4^{2-} 的还原,少量硫来自于矿区含矿地层。不同矿床在成矿作用过程中硫同位素的分馏机制不同。在以凡口为代表的中低温热液矿床中,矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 值高且相对集中,以热力学分馏为主,生物分馏作用较微弱;在以泗顶、北山为代表的低温热液矿床中,矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 值低且分散,以生物分馏作用为主,仅部分中粗粒铅锌矿石以热力学分馏为主。成矿作用过程中硫同位素分馏远未达到平衡状态。不同矿床的矿石铅同位素组成呈线性分布,反映出不同来源铅的混合。古老铅来自遭剥蚀的古陆,年轻铅代表泥盆系沉积物的普通铅。二者的比例与岩石中陆源物质(Pb)的含量相对应。成矿时的铅直接来自于氧化性卤水,间接来自于卤水对流经的泥盆系含矿层(尤其是底部碎屑岩)的淋滤,更间接地来自古陆剥蚀区以及海相沉积物。金属物质的迅速沉淀成矿作用与两类流体的混合有关,氧化性卤水来自蒸发盐红层盆地,沿泥盆系底部紫色砂岩经区域性迁移,其中富含大量金属成矿元素,并含有少量呈 ΣSO_4^{2-} 的硫;而还原性流体中富含 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 的硫。流体的混合作用局限于矿区范围内,并不存在区域性的简单大规模流体混合过程。

关键词: 密西西比河谷型; 铅锌矿; 硫同位素; 铅同位素; 分馏机制; 成矿机制; 物质来源; 华南

华南泥盆系层控铅锌矿床属于密西西比河谷型(MVT),成矿作用与盆地卤水活动有关(Zhu Xinyou et al., 2013; Zhen Shimin et al., 2013)。这些矿床具有相同的地层层位和容矿岩石组合,其矿化组合、矿石特征和稳定同位素特征相似,包括以凡口为代表的中低温热液型和以泗顶、北山为代表的低温热液型。长期以来,相关学者对该类矿床开展过很多有关成矿物质来源、成矿规律、成矿模型等的研究,提出过多种认识和观点,大多认为成矿物质主要来自容矿地层,部分来自深部老地层,甚至一部分岩浆源的加入(Wang Liming, 2006; Yao Cuixia et al., 2013);硫主要来自于地层及其海水硫酸盐的还原(Chen Xueming et al., 1998; Han Ying et al., 2014)。这些认识和观点很笼统,很难解释 MVT 矿床传统的双流体混合模型(Leach et al., 2005;

Anderson, 2008),与矿床地质地球化学特征也并不完全吻合。本文以华南地区赋存于泥盆系中的凡口、泗顶、北山、盘龙等矿床为重点,利用硫、铅同位素研究成矿物质来源,探讨 MVT 铅锌矿床的成矿机制。

1 华南地区泥盆系铅锌矿床有关沉积建造

华南地区 MVT 铅锌矿床主要分布于粤北、桂东、桂北、湘西等地区(图 1),除湘西地区的铅锌矿赋存于寒武系外,其它主要矿床都赋存于泥盆系。湘粤桂地区主体属于华夏地块,基底为一套震旦纪一早古生界具浊积成因的区域变质细碎屑岩,自泥盆纪开始发生自南西向北东的大规模海浸(Zeng Yunfu et al., 1993),形成大范围的上古生界台地碳

注:本文为中国地质调查局 II 级项目“内蒙古赤峰有色金属基地综合质调查”(DD20160072)、国家科技支撑课题“湖南锡田地区深部成矿岩体空间结构与成矿预测”(2011BAB04B08)、全国危机矿山接替资源找矿项目“湘南—粤北地区锡钨多金属矿床成矿规律总结研究”(20089927)联合资助。
收稿日期:2015-08-07;改回日期:2016-06-14;责任编辑:郝梓国,黄敏。
作者简介:祝新友,男,1965 年生,教授级高工,主要从事矿床学研究,E-mail:zhuxinyou@outlook.com。

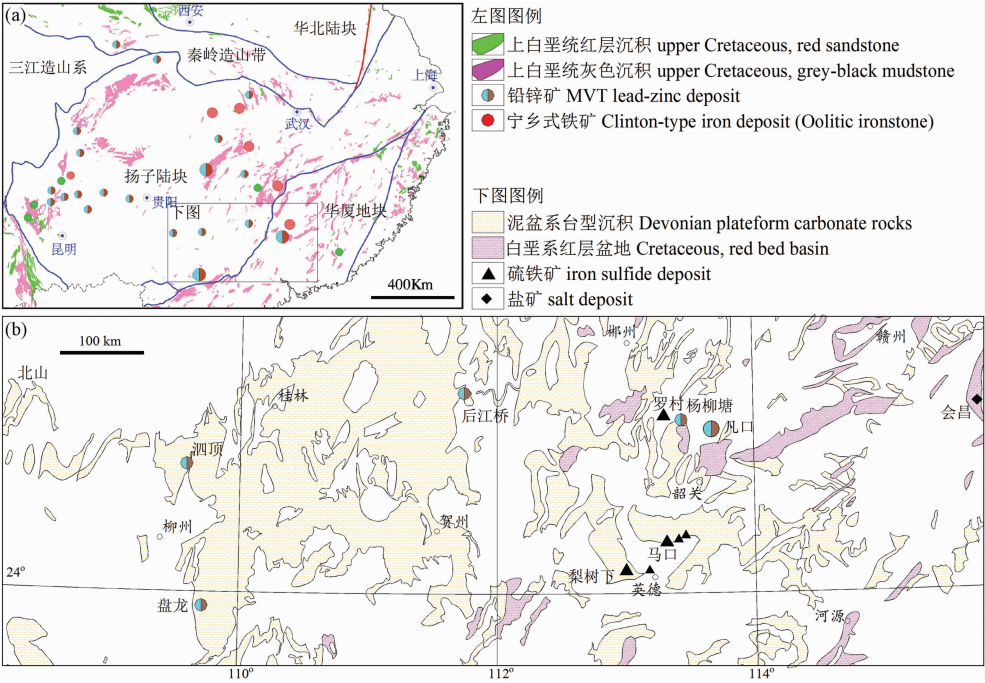


图 1 华南地区区域地质及泥盆系中主要铅锌矿床分布简图(据 Huang Zongke,2004 资料修改)

Fig. 1 Map showing regional geology and distribution of Pb-Zn deposits in Devonian system (modified from Huang Zongke,2004)

酸盐岩沉积,之间呈角度不整合接触。泥盆系总体表现为较完整的海进系列,不整合面之上,下、中泥盆统主要岩性包括紫色底砾岩、含砾石英砂岩、砂岩,中、上泥盆统,主要是浅海相沉积的厚层状、薄层状、条带状白云质碳酸盐岩。

以广东凡口地区为例,区域地层自下而上包括:寒武系变质石英砂岩;中下泥盆统桂头组($D_{1-2}gt$)紫红色含砾砂岩(相当于湘南地区跳马涧组);中泥盆统棋子桥组(D_2q)白云岩、白云质灰岩;上泥盆统余田桥组(D_3s)白云质灰岩、白云岩、灰岩;锡矿山组(D_3x)厚层灰岩、白云质灰岩。石炭系岩关阶(C_1y)、大塘阶(C_1d)均为灰岩夹碎屑岩建造。在凡口矿区, D_3x 组之上显示为一缓倾角断层与上覆地层相隔(图 2)。

1.1 含矿地层建造

华南地区泥盆系铅锌矿床均产于泥盆系海进序列地层中,具体来说,大多产于棋子桥组白云质碳酸盐岩中。其中规模较大的矿床,如广东凡口,很多矿体赋存于更高层位的 D_3s 、 D_3x 碳酸盐岩中,仅广东杨柳塘赋存于下石炭统岩关阶灰岩中。铅锌矿化的下部边界为硅钙面,硅钙面上部为泥盆系中、上统的碳酸盐岩,下部为中下统的紫色砂岩。

由于海浸过程表现为自 SW→NE 方向的扩展,含矿建造(包括硅钙面)在不同位置的时间点并不完

全一致,但从岩性和岩石组合上看,赋矿地层建造的层位完全相同。

1.2 晚白垩纪红层盆地与烃源岩特征

华南地区最大规模的陆相红层盆地发育于晚白垩世(K_2),这些陆相干旱盆地广泛分布于湖北、湖南、四川、广东、广西等地区,在广东、广西等地目前多表现为断陷盆地,是形成丹霞地貌的主要地层。红层盆地主要岩石为河湖相的紫红色砂砾岩,其中含有膏盐,在江西会昌、湖南衡阳、株洲等地还形成了较大规模的岩盐矿床(Chen Qiangchun, 1998; Huang Dongru et al. , 2011)。晚白垩世红层盆地分布的范围,北至秦岭—大别一线,东至武夷山,南部、西部超出研究区的范围。在秦岭—大别山以北地区,上白垩统主要为陆相深灰色含炭泥质岩夹煤层,是我国北方重要的成煤地层;武夷山以东地区,主要为陆相火山岩沉积,其中的沉积岩也多以深灰色含炭质沉积物为主。

碳酸盐岩是我国南方重要的烃源岩(Liu Feng et al. , 2011),其中华南泥盆系碳酸盐岩广泛分布,是广西桂中坳陷(Zeng Fang et al. , 2010)、湖南涟源坳陷(Guo Ling et al. , 2008)的主要烃源岩,有机质热演化程度较高。礁灰岩通常是比较好的油气储层(Luo Jinhai et al. , 2007; Qiu Zhen et al. , 2012),在 MVT 铅锌矿床中与铅锌矿体存在密切的

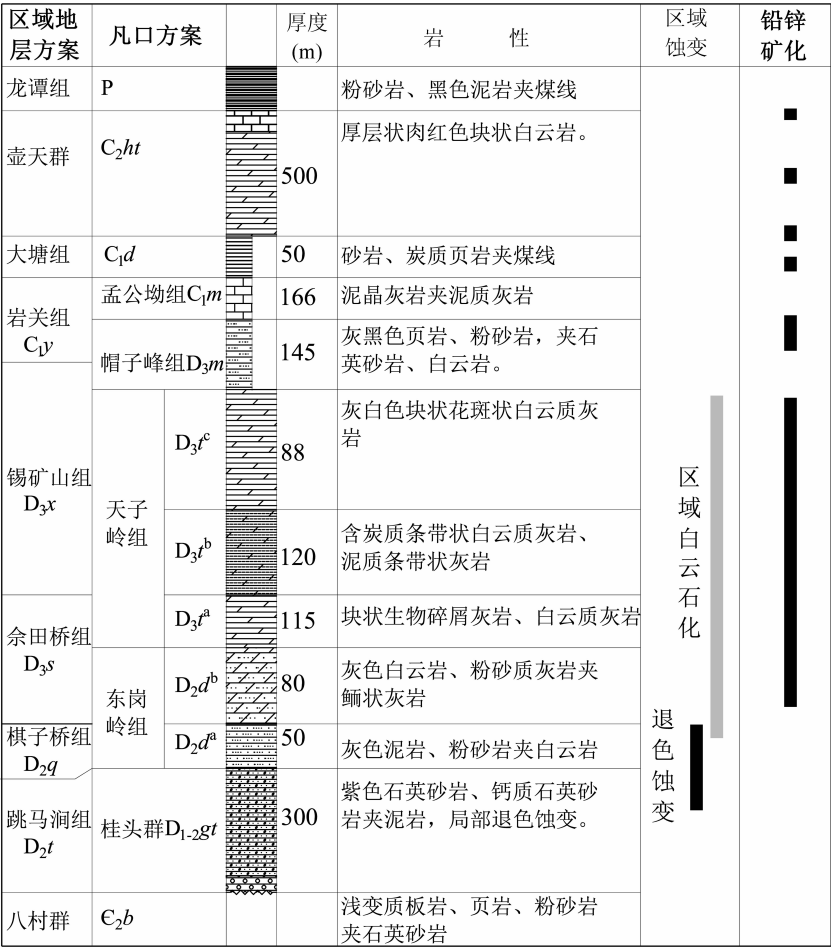


图 2 华南地区泥盆系铅锌矿床含矿地层柱简图(据广东省地质局区域地质调查大队,1982^①修改)
Fig. 2 Sketch stratigraphic column of Devonian Pb-Zn mineralization(modified from Regional Geological Survey Brigade of Guangdong Geological Bureau,1982^①)

空间分布关系。广西大瑶山铅锌矿带(包括盘龙)主要围绕桂中坳陷分布(Wang Ruihu,2012)。

2 主要矿化地质特征概述

华南泥盆系层控铅锌矿床成矿地质特征相似,以铅锌为主,部分为硫铁矿,少量矿床出现重晶石。这些矿床都发育两个阶段的成矿作用。早阶段以黄铁矿为主,常形成块状黄铁矿矿石,其中含少量黄铜矿,有些矿床中含少量闪锌矿和方铅矿,脉石矿物为方解石、白云石。晚阶段为铅锌硫化物,主要是闪锌矿、方铅矿,少量黄铁矿,脉石矿物为白云石、方解石,少量自形晶的石英(Zhu Xinyou et al.,2013; Zhang Shugen et al.,2009)。

根据矿石结构构造、矿物组合和成矿温度等特征,将华南地区泥盆系铅锌矿床大体分为中低温热液矿床和低温热液矿床两大类,二者均发育两个热液成矿阶段。前者以凡口、杨柳塘铅锌矿为代表,矿

体分布于碳酸盐岩中,可分布在远离硅钙面较大的范围内,凡口矿床最上部矿体距离硅钙面近 900m(图 3a);矿体中不发育角砾状构造,早阶段黄铁矿呈细粒土状,自形晶为主,少见胶状、草莓状结构,晚阶段铅锌矿物结晶粒度也较粗,闪锌矿颜色呈棕色、浅棕色,在凡口铅锌矿床中甚至出现少量毒砂,闪锌矿内出现乳滴状黄铜矿,流体包裹体均一温度 100~250℃(Han Ying et al.,2013)。后者包括广西泗顶、北山、盘龙等矿床,矿体呈不规则状,受硅钙面和 NNE 向断裂的控制,距离硅钙面一般<300 m(图 3b),大量发育角砾状构造,矿体为矿化的角砾岩。早阶段黄铁矿主要呈胶状、草莓状结构及一些类微生物结构特点,铅锌硫化物部分呈胶状,部分结晶稍粗,闪锌矿呈浅黄色、淡棕色,与一般认为的典型 MVT 铅锌矿特征一致。

除铅锌矿外,还有一部分硫铁矿,分布于英德一带,以红岩、马口为代表。为表述方便,本文统

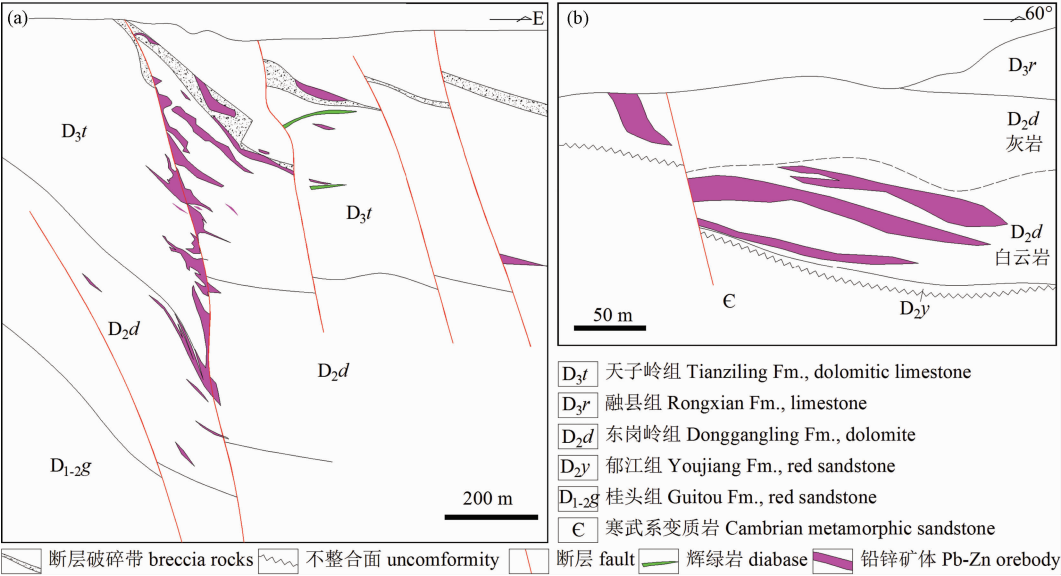


图 3 华南地区泥盆系典型铅锌矿床地质剖面简图

Fig. 3 Geological section through the typical Pb-Zn deposits in Devonian in South China
(a) — 凡口铅锌矿床 200 线剖面, 据祝新友等(2012)^①修改; (b) — 泗顶铅锌矿床 28 线剖面, 据蔡锦辉等(2012)^②修改
(a) — the No. 200 line section in Fankou deposit, Guangdong. Modified from Zhu Xinyou et al. (2012);
(b) — the No. 28 line section in Siding deposit, Guangxi. Modified from Cai Jinghui et al. (2012)

称英德硫铁矿。矿体赋矿层位、形态等成矿特征与凡口铅锌矿相似, 矿石以块状为主, 主要矿物为细粒黄铁矿, 还含有少量的黄铜矿、方铅矿和闪锌矿等。

3 矿床硫、铅同位素地球化学特征

3.1 样品采集与处理

系统采集了凡口、泗顶、北山、杨柳塘、红岩、罗村等矿床不同类型、不同空间位置(垂向、走向等方向)的样品, 主要是矿石样品, 也包括少量沉积岩中的黄铁矿, 其中黄铁矿样品分不同成矿阶段。样品采集的具体位置, 参考祝新友等(2012)^①和 Zhen Shimin(2013)。经人工分离挑选出单矿物, 含量>98%。样品分析在核工业北京地质研究院测试中心完成, 硫同位素和铅同位素的分析方法分别按行标^③和国标^④执行, 分析结果如表 1。

除本文自测数据外, 还收集了前人在本区测定的大量硫、铅同位素资料。这些数据中, 硫同位素数据是较为可靠的, 而上世纪完成的铅同位素数据总体上分析测试质量较差, 与新测得数据出入较大, 本文未加利用。这些收集的资料, 硫同位素数据表现在直方图中, 少量铅同位素数据也列入表 1 中。共收集利用硫同位素数据 402 个, 铅同位素数据 6 件, 加上本文测定的数据, S、Pb 总数据分别为 493 件和

64 件。
3.2 硫同位素

同为产于泥盆系下部硅钙面附近的铅锌矿床, 不同矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值差异很大。凡口铅锌矿床 $\delta^{34}\text{S} = -8\text{‰} \sim 28\text{‰}$, 主要集中于 $12\text{‰} \sim 22\text{‰}$ 之间。其中, 产于地层中被认为是沉积成因的细粒浸染状黄铁矿 $\delta^{34}\text{S} = -8.8\text{‰} \sim 25.4\text{‰}$ (Zheng Qingnian, 1996), 桂头群(D_{1-2g})灰白色褪色砂岩中的分散浸染状微细粒黄铁矿 $\delta^{34}\text{S} = 19.4\text{‰}$ 。按照不同赋矿地层层位的统计, 自下而上, 远离硅钙面, $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐降低, $\delta^{34}\text{S}$ 值的分布范围也逐渐变大。

凡口、杨柳塘、后江桥、泗顶、北山铅锌矿床以及英德地区硫铁矿床硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值统计特征值见表 2。在不同矿床中, $\delta^{34}\text{S}$ 值范围不同, 黄铁矿、方铅矿、闪锌矿大小顺序也不尽相同。盘龙铅锌矿床的重晶石 $\delta^{34}\text{S} = 22.1\text{‰} \sim 28.0\text{‰}$ 。

3.3 铅同位素

样品铅同位素的测试在同一实验室完成, 总体误差较小。所有矿床样品的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值的范围分布为 $17.972 \sim 18.582$ 、 $15.610 \sim 15.852$ 、 $38.112 \sim 39.320$ 。不同矿床硫化物矿物的铅同位素组成差异较大。北山矿床的放射性成因铅最低, 凡口、杨柳塘、英德最高, 凡口矿床的同位素 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 最分散, μ 值变化最大。

表 1 华南地区泥盆系铅锌矿床硫、铅同位素组成

Table 1 Sulfur and lead isotope compositions of the lead-zinc deposits in Devonian System in South China

样 品	地区	矿床	样品号	岩矿石名称	矿物	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	2σ	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	2σ	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	2σ
1	广东	凡口	FKC-01	条带状铅锌黄铁矿矿石	黄铁矿	15.8						
2	广东	凡口	FKC-02	块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	18.2						
3	广东	凡口	FKC-04	中细粒深棕色铅锌矿石	方铅矿	17.2	18.3968	0.0017	15.7119	0.0015	38.8711	0.0038
4	广东	凡口	FKC-06	含铅锌矿化黄铁矿矿石	方铅矿	15.5	18.4357	0.0014	15.7405	0.0011	38.9563	0.0028
5	广东	凡口	FKC-09	块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	21.6						
6	广东	凡口	FKC-11	块状铅锌黄铁矿矿石	方铅矿	17.1	18.3941	0.002	15.7	0.0016	38.8463	0.004
7	广东	凡口	FKC-15	块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	17.9						
8	广东	凡口	FKC-16	块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	18.5						
9	广东	凡口	FKC-18C	粗晶闪锌矿矿石	闪锌矿	19.7						
10	广东	凡口	FKC-18C	粗晶闪锌矿矿石	方铅矿	17.4	18.4713	0.0014	15.787	0.0011	39.1057	0.0028
11	广东	凡口	FKC-21	块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	20.5						
12	广东	凡口	FKC-25	铅锌块状硫铁矿矿石	黄铁矿	20.8						
13	广东	凡口	FKC-28	块状铅锌黄铁矿矿石	黄铁矿	18.9						
14	广东	凡口	FKC-28	块状铅锌黄铁矿矿石	方铅矿	16.5	18.5209	0.0011	15.8479	0.0012	39.3201	0.003
15	广东	凡口	FKC-29	细粒黄铁矿中粒闪锌矿矿石	黄铁矿	19.9						
16	广东	凡口	FKC-31	细粒含方铅矿闪锌矿矿石	方铅矿	17.6	18.489	0.0013	15.7944	0.001	39.1498	0.0025
17	广东	凡口	FKC-34	灰白色褪色石英砂岩	黄铁矿	19.4	18.393	0.0024	15.7104	0.0018	38.8415	0.0044
18	广东	凡口	FKC-36	硫铁矿	黄铁矿	20.5	18.513	0.0028	15.74	0.0025	38.9951	0.0062
19	广东	凡口	FKC-38	不规则的块状细粒黄铁矿	黄铁矿	18.7						
20	广东	凡口	FKC-47	黄铁矿、方铅矿、闪锌矿矿石	闪锌矿	21.8						
21	广东	凡口	FKC-47	黄铁矿、方铅矿、闪锌矿矿石	方铅矿	18.2	18.5081	0.0022	15.8303	0.0021	39.2744	0.0051
22	广东	凡口	FKC-53	细粒黄铁矿闪锌矿矿石	黄铁矿	19.3						
23	广东	凡口	FKC-53	细粒黄铁矿闪锌矿矿石	闪锌矿	20.2						
24	广东	凡口	FKC-54	块状中粒闪锌矿矿石	闪锌矿	20.5						
25	广东	凡口	FKC-59	含浸染状黄铁矿石英砂岩	黄铁矿	20.1	18.4862	0.0018	15.7353	0.0024	39.0195	0.0059
26	广东	凡口	FKC-60	块状含黄铁矿铅锌矿石	黄铁矿	3.8						
27	广东	凡口	FKC-60	块状含黄铁矿铅锌矿石	方铅矿	6.8	18.5823	0.0019	15.8359	0.0016	39.2849	0.0039
28	广东	凡口	FKC-62	黄铁矿化灰白色砂岩	黄铁矿	17.7						
29	广东	凡口	FKC-63	方铅矿闪锌矿矿石	方铅矿	14.5	18.4631	0.0018	15.7651	0.0016	39.0666	0.0039
30	广东	凡口	FKC-70	条纹状黄铁矿矿石	黄铁矿	18.6						
31	广东	凡口	FKC-70	条纹状黄铁矿矿石	闪锌矿	18.8						
32	广东	凡口	FKC-72	块状铅锌矿矿石	方铅矿	17.9	18.4735	0.0012	15.7866	0.0011	39.1042	0.0027
33	广东	凡口	FKC-73	块状含闪锌矿黄铁矿矿石	黄铁矿	24.8						
34	广东	凡口	FKC-74	含黄铁矿粗粒铅锌矿石	方铅矿	18.0	18.4169	0.003	15.7342	0.0016	38.9472	0.0039
35	广东	凡口	FKC-75	铅锌矿化黄铁矿矿石	黄铁矿	23.2						
36	广东	凡口	FKC-77	铅锌黄铁矿矿石	黄铁矿	27.9						
37	广东	凡口	FKC-78	细粒铅锌、黄铁矿矿石	黄铁矿	21.2						
38	广东	凡口	FKC-78	细粒铅锌、黄铁矿矿石	方铅矿	18.9	18.448	0.0019	15.743	0.001	38.9673	0.0024
39	广东	凡口	FKC-83	铅锌、黄铁矿矿石	黄铁矿	21.2						
40	广东	凡口	FKC-83	铅锌、黄铁矿矿石	方铅矿	19.0	18.4468	0.0008	15.7437	0.0008	38.9623	0.002
41	广东	凡口	FKC-86	铅锌、黄铁矿矿石	方铅矿	18.7	18.4596	0.0018	15.7564	0.0016	39.0008	0.0039
42	广东	凡口	FKC-92	块状闪锌矿黄铁矿方铅矿矿石	方铅矿	17.5	18.3595	0.0024	15.6971	0.0019	38.8286	0.0046
43	广东	凡口	FKC-93	黄铁矿与铅锌矿矿石	黄铁矿	19.7						
44	广东	凡口	FKC-96	块状方铅矿黄铁矿闪锌矿矿石	方铅矿	19.9						
45	广东	凡口	FKC-98	灰黑色块状方铅矿黄铁矿矿石	方铅矿	18.4						
46	广东	凡口	FKC-112	条纹状黄铁矿方铅闪锌矿矿石	黄铁矿	20.4						
47	广东	凡口	FKC-114	脉状闪锌矿黄铁矿矿石	方铅矿	17.1	18.462	0.0008	15.7661	0.0007	39.0431	0.0017
48	广东	凡口	FKC-116	灰色条纹状黄铁矿矿石	黄铁矿	19.3						
49	广东	凡口	FKC-117	灰色块状方铅矿黄铁矿矿石	方铅矿	12.8	18.4413	0.0015	15.7626	0.0009	39.0332	0.0023
50	广东	凡口	FKC-118	条带状黄铁矿方铅闪锌矿矿石	黄铁矿	19.8						
51	广东	凡口	FKC-118	条带状黄铁矿方铅闪锌矿矿石	方铅矿	17.5	18.4432	0.0014	15.7367	0.0012	38.9514	0.003
52	广东	凡口	FKC-120	条带状铅锌黄铁矿矿石	黄铁矿	17.0						
53	广东	凡口	FKC-120	条带状铅锌黄铁矿矿石	闪锌矿	17.3						

表 1

样品	地区	矿床	样品号	岩矿石名称	矿物	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	2σ	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	2σ	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	2σ
54	广东	凡口	FKC-120	条带状铅锌黄铁矿矿石	方铅矿	15.3	18.4093	0.0011	15.7302	0.0009	38.9215	0.0022
55	广东	凡口	FKC-125	灰黑色块状黄铁铅锌矿石	方铅矿		18.5076	0.0019	15.8083	0.0026	39.2281	0.0064
56	广东	凡口	FKC-128	块状黄铁铅锌矿矿石	黄铁矿	16.3						
57	广东	杨柳塘	FKC-131	块状铅锌矿石	方铅矿	5.9	18.4822	0.0017	15.7473	0.0014	39.2193	0.0034
58	广东	杨柳塘	FKC-133	土状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	8.1						
59	广东	杨柳塘	FKC-135	细粒块状黄铁矿矿石	黄铁矿	12.3	18.3645	0.0011	15.7149	0.001	38.9579	0.0025
60	广东	杨柳塘	HMC-2	中粗粒方铅矿	黄铁矿	9.7	18.496	0.002	15.759	0.002	39.206	0.004
61	广东	杨柳塘	HMC-2	方铅矿闪锌矿矿石	方铅矿	7.6	18.469	0.002	15.727	0.002	39.093	0.004
62	广东	杨柳塘	HMC-4	中粗粒方铅矿	方铅矿	7.7	18.483	0.002	15.754	0.002	39.182	0.004
63	广东	杨柳塘	HMC-6	深黑色闪锌矿矿石	闪锌矿	6.0	18.455	0.002	15.727	0.002	39.221	0.004
64	广东	杨柳塘	HMC-7	浅黄色中细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	9.1	18.484	0.002	15.762	0.002	39.196	0.004
65	广东	杨柳塘	HMC-8	条带状闪锌矿矿石	闪锌矿	11.8	18.491	0.002	15.755	0.001	39.189	0.003
66	广东	罗村	HMC-10	细粒块状黄铁矿矿石	黄铁矿	16.7	18.43	0.002	15.728	0.002	39.038	0.004
67	广东	罗村	HMC-11	细粒块状黄铁矿矿石	黄铁矿	18.3	18.439	0.001	15.729	0.001	39.039	0.002
68	广东	罗村	HMC-12	粗粒块状黄铁矿矿石	黄铁矿	17.7	18.426	0.002	15.749	0.002	39.129	0.005
69	广东	英德	HMC-13	土状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	10.9	18.476	0.002	15.764	0.001	39.077	0.004
70	广东	英德	HMC-15	土状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	10.7	18.481	0.001	15.8	0.001	39.02	0.003
71	广东	英德	HMC-16	土状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	10.9	18.469	0.001	15.8	0.001	39.025	0.003
72	广东	英德	HMC-17	土状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	9.5	18.545	0.003	15.803	0.003	39.086	0.007
73	广西	泗顶	HMC-25	铅锌矿石	黄铁矿	-6.2	18.287	0.001	15.715	0.001	38.476	0.003
74	广西	泗顶	HMC-29	致密块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	-5.0	18.299	0.003	15.719	0.003	38.554	0.008
75	广西	泗顶	HMC-30	致密块状细粒黄铁矿矿石	黄铁矿	-7.2	18.118	0.002	15.664	0.001	38.379	0.004
76	广西	泗顶	HMC-31	黄铁铅锌矿矿石	方铅矿	-7.2	18.248	0.002	15.695	0.002	38.372	0.004
77	广西	泗顶	HMC-35	闪锌矿矿脉	闪锌矿	-8.2	18.281	0.002	15.723	0.002	38.466	0.005
78	广西	泗顶	HMC-37	黄铁铅锌矿矿石	黄铁矿	2.3	18.274	0.002	15.72	0.001	38.455	0.004
79	广西	泗顶	HMC-38	黄铁矿铅锌矿矿石	方铅矿	-7.8	18.248	0.002	15.69	0.001	38.357	0.003
80	广西	泗顶	HMC-39	黄铁矿铅锌矿矿石	闪锌矿	-8.6	18.29	0.002	15.705	0.002	38.412	0.004
81	广西	泗顶	HMC-42	黄铁矿石英脉	黄铁矿	-17.1	18.397	0.002	15.725	0.002	38.522	0.005
82	广西	泗顶	HMC-44	黄铁矿化白云岩	黄铁矿	-10.4	18.289	0.003	15.714	0.002	38.468	0.004
83	广西	北山	HMC-46	角砾状黄铁矿矿石	黄铁矿	-1.5	17.987	0.002	15.647	0.001	38.24	0.004
84	广西	北山	HMC-48	致密块状黄铁铅锌矿石	黄铁矿	2.0	17.987	0.002	15.631	0.002	38.201	0.004
85	广西	北山	HMC-51	细脉状的方铅矿	方铅矿	-3.4	17.976	0.002	15.624	0.001	38.167	0.004
86	广西	北山	HMC-52	葡萄状黄铁矿矿石	黄铁矿	-13.7	17.972	0.002	15.612	0.001	38.153	0.003
87	广西	北山	HMC-54	黄铁铅锌矿矿石	黄铁矿	11.4	18.051	0.002	15.654	0.002	38.293	0.004
88	广西	北山	HMC-57	方铅矿闪锌矿矿石	闪锌矿	11.6	18.049	0.002	15.672	0.002	38.346	0.004
89	广西	北山	HMC-62	细粒黄铁矿矿石	方铅矿	12.9	17.977	0.002	15.61	0.002	38.112	0.004
90	广西	北山	HMC-63	浅黄色闪锌矿矿石	闪锌矿	10.2	18.023	0.006	15.62	0.003	38.158	0.008
91	广西	北山	HMC-64	棕红色闪锌矿矿石	闪锌矿	4.3	18.043	0.002	15.644	0.002	38.224	0.004
92	广西	盘龙	P300	块状矿石			18.377	0.001	15.774	0.001	38.802	0.003
93	广西	盘龙	P305	块状矿石			18.368	0.001	15.763	0.001	38.763	0.003
94	广西	盘龙	P101	浸染状矿石			18.438	0.002	15.852	0.002	39.06	0.005
95	广西	盘龙	P102	浸染状矿石			18.401	0.003	15.808	0.003	38.912	0.008
96	广西	盘龙	P121	条带状矿石			18.376	0.001	15.774	0.001	38.797	0.003
97	广西	盘龙	P122	条带状矿石			18.386	0.001	15.791	0.001	38.854	0.003

1-91; 本文分析; 92-97; 硫、铅同位素引自 Xue Jing et al. (2012)。

4 讨论

前人对华南地区泥盆系铅锌矿床开展过大量的地质地球化学研究, 在 20 世纪 80、90 年代多将这类矿床定义为沉积改造型 (Zeng Yunfu et al., 1987; Liu Jiaduo, 1982; Lu Huanzhang, 1984; Lai

Yingjian, 1988; Wang Liming, 2006) 或喷流沉积 (SEDEX) 型 (Chen Xueming et al., 1998; Deng Jun et al., 2000; Xie Shiye et al., 2004), 近年来的研究多倾向于密西西比河谷型 (MVT) (Zhu Xinyou et al., 2013; Yao Cuixia et al., 2013)。对华南地区泥盆系不同的铅锌矿床硫、铅同位素组成特征有着不

表 2 华南地区主要泥盆系铅锌矿床硫同位素组成特征值(‰)

Table 2 Sulfur isotope characteristic(‰) value of the deposits in Devonian ystemm South China

矿床	矿种	分布范围	集中范围	黄铁矿	闪锌矿	方铅矿	重晶石
凡口	铅锌	−8~28	12~22	18.6	18.1	15.5	
杨柳塘	铅锌	5.9~11.8		10.0	9.5	6.8	
英德	硫铁	9.5~18.3		12.8			
后江桥	铅锌	−11.7~4.5,	−1~5	3.9	1.9	0.5	
泗顶	铅锌	−24~10	−19~−12,−5~8	−5.9	1.7	−1.2	
北山	铅锌	−14~13.5	−6~8	0.7	4.5	0.3	
盘龙	铅锌	17.3~29.2	−22~−17,−8~8	−3.3	1.8	−5.2	23.6

后江桥数据引自 Wang Yumin et al. (1988)、Li Xiangnen (2002)

同的解读,但总体侧重于讨论包括硫的地层来源、岩浆叠加 (Wang Liming, 2006; Yao Cuixia et al. , 2013)以及铅的上地壳、下地壳混合来源等 (Chen Haoshou et al. ,1987;Chen Xueming et al. ,1998; Li Xiangnen,2002),然而对于硫同位素分馏机制的研究则很少涉及。前人大都认为矿石的硫主要来自于海水硫酸盐的还原(Chen Xueming et al. ,1998; Han Ying et al. ,2014;Zhen Shimin,2013),尤其是凡口、杨柳塘等铅锌矿床, $\delta^{34}\text{S}$ 值较高,与海水硫酸盐接近。实际上,这种观点与 MVT 铅锌矿成因机制是相悖的,因为 MVT 为后生热液矿床,海水并不直接参与成矿,海水硫酸盐可以作为最初来源,但不可能为直接来源。

目前有关 MVT 的机制,多数学者倾向于两类流体的混合模型,一类富金属流体,另一类是富硫流体(Ohmoto et al. , 1979; Barrett et al. , 1982; Kesler et al. , 1994; Leach et al. 2005;Corbella et al. , 2004; Marie et al. , 2000; Anderson, 1975, 2008)或者富 H_2S 的还原性流体 (Haynes et al. , 1987; Jones et al. , 1992)。近年来一些研究倾向于还原性硫可能并非直接来自于硫酸盐的还原,而是来自于富甲烷气体 (Marie et al. , 2000、Bouabdellah et al. , 2012);硫源可能是相对近矿床的,而富金属流体是远程的或区域性的(Kuhlemann et al. , 2001)。本文也秉承这一混合模型的观点,解释华南泥盆系 MVT 铅锌矿床的成因。

4.1 矿石硫有多种来源,主要来自于还原性卤水,部分来自氧化性卤水

不同铅锌矿床硫同位素组成差异很大,将这些 $\delta^{34}\text{S}$ S 值置于同一张图解中,如图 4,情况就显得相对简单了。单个矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值变化范围很宽,不同矿床差异也较大。其中,凡口 $\delta^{34}\text{S}$ S 值最高,其次为杨柳塘、英德,后江桥、泗顶、北山和盘龙(不包括重晶石)最低。概括来看,又可以分为两大类,凡口、杨柳

塘、英德为一类, $\delta^{34}\text{S}$ S 值较高,泗顶、北山、盘龙、后江桥为一类, $\delta^{34}\text{S}$ S 值较低。前者为中低温热液矿床,后者为低温热液矿床。

4.1.1 主要源区硫同位素特征

鉴于华南泥盆系铅锌矿床具有相似的地质地球化学特征,相似的成因,形成于相同或相似的地质作用,因此应该为同期地质作用的产物(Zeng Yunfu et al. ,1987)。虽然不同矿床硫同位素组成相差悬殊,但它们来源的主要类型可能相似,只是具体来源比例、分馏和沉淀机制不同。参照 MVT 矿床的成矿理论,硫的来源应该包括三个方面:氧化性卤水、还原性卤水以及矿区沉积岩中的硫化物,不同矿床中的来源比例不同。

如果这类流体主要来源于红层盆地,就可能继承红层盆地膏盐的硫同位素组成。

氧化性卤水中 S 的主要形式是 ΣSO_4^{2-} ,含量较低,可与一定含量的 Pb、Zn 等元素共同迁移,这类盆地卤水往往具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值,如柴达木盆地卤水 $\delta^{34}\text{S}=26.46\text{‰}\sim54.57\text{‰}$ (Fan Qishun et al. , 2009),其形成与干旱红层盆地的发育有关。广西盘龙铅锌矿床中重晶石的 $\delta^{34}\text{S}=17.3\text{‰}\sim29.2\text{‰}$,平均 23.6‰ ,代表了氧化性卤水中 ΣSO_4^{2-} 的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值,也大体代表的氧化性卤水 ΣS 的 $\delta^{34}\text{S}$ S 组成,即氧化性卤水的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值高。还原性流体中的硫以低价态硫为主,流体的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值较复杂,这些硫最初主要来自地层中硫酸盐的还原,因此部分继承了硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值。大多数 MVT 矿床中均不同程度地发育沥青等有机质,如陕西马元 (Liu Shuwen et al. , 2015)、青海多才玛(Hao Hongda et al. , 2015),显示还原性流体直接参与成矿过程。石油的 $\delta^{34}\text{S}$ S 值略低于硫酸盐(Zheng Bing et al. ,2006)。天然气藏中 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ S 均为正值(Shen Ping,1984),一般在 $5\text{‰}\sim50\text{‰}$ 间,如四川盆地 $5.8\text{‰}\sim31.0\text{‰}$,平均 17.2‰ ,较硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ S 值亏损 $7\text{‰}\sim11\text{‰}$ (Zhu

Guangyou et al., 2006a); 华北地区古近系天然气中 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S} = 11.3\text{‰} \sim 18.22\text{‰}$ (Zhu Guangyou et al., 2006b)。总体来看, 这类流体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较高, 但明显低于氧化性卤水的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。本文以四川盆地天然气中 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值 17.2‰ 作为还原性流体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。形成于沉积阶段分布于沉积岩中的细粒浸染状黄铁矿也可能提供部分来源, 这类硫化物的形成与生物还原作用有关, 具有较低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。凡口矿区碳酸盐岩中分散浸染状分布的黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S} = -8\text{‰} \sim 28\text{‰}$ (Zheng Qingnian, 1996), 明显不同于矿石的 $\delta^{34}\text{S}$ 组成。其中, 高 $\delta^{34}\text{S}$ 值与矿石一致, 暗示地层中沉积黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可能明显低于矿石黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

由于地层中沉积黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值低, 黄铁矿的含量也很低, 一般 $\leq 1\%$, 多数情况下表现为一种带入黄铁矿化特征, 因此, 矿区地层中的分散硫化物不大可能作为矿石硫的主要来源。同时, 华南泥盆系中并不发育膏盐建造, 直接通过膏盐还原的条件也不存在。成矿作用的硫主要来自于两类卤水, 二者均具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

4.1.2 中低温热液矿床硫的来源

中低温热液矿床, 如凡口、杨柳塘等, $\delta^{34}\text{S}$ 值集中于 $12\text{‰} \sim 22\text{‰}$ 之间, 少量样品 $< 12\text{‰}$ 或 $> 22\text{‰}$, 总体呈现出不对称的对数正态分布, 显示出凡口矿床的硫的来源和还原机制总体是相对稳定的, 大部分的硫具有相似的来源。矿石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大体介于还原性流体与氧化性流体之间。同时, 由于矿石结晶相对粗, 成矿温度较高, H_2S 与硫化物间的硫同位素分馏不明显, 成矿的硫可能主要来自于还原性流体与氧化性流体。

凡口矿区硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值总体存在上部层位低, 下部层位逐渐略有增高的垂向分带规律 (Wang Liming, 2006), 但 $\delta^{34}\text{S}$ 值数值差距并不大, 自上而下, 上泥盆统天子岭组上亚组 ($\text{D}_3 t^c$)、中亚组 ($\text{D}_3 t^b$)、下亚组 ($\text{D}_3 t^a$)、东岗岭组 ($\text{D}_2 d$) 的矿体中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均值分别为 16.5‰ 、 19.1‰ 、 19.6‰ 和 23.0‰ 。桂头群 ($\text{D}_{1-2} gt$) 灰白色褪色砂岩中的分散浸染状微细粒黄铁矿 $\delta^{34}\text{S} = 19.4\text{‰}$, 基本与矿床下部中段 ($-600 \sim -650\text{m}$) 矿石的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值相当。这种 $\delta^{34}\text{S}$ 值的垂向分带也见于湖南白云铺 (Chen Haoshou et al., 1983) 和云南会泽铅锌矿床中 (Zhong Kanghui et al., 2013)。这种规律, 可以参照 MVT 的成因模型进行解释, 氧化性卤水沿硅钙面下部的紫色砂岩迁移, 在成矿区 (矿床或

矿区) 沿陡倾断裂上升, 与上部的还原性卤水混合。深部氧化性流体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略高, 还原性流体中的 H_2S 具有略低的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。考虑到氧化性卤水 S 含量较低, $\delta^{34}\text{S}$ 值总体较集中且垂向分带差异并不大, 因此, 推测凡口等矿床巨大规模硫的主要来源是还原性流体, 少部分来自于氧化性流体, 还有少量来自于地层。

杨柳塘矿床是该区唯一一个产于下石炭统岩关阶中的铅锌矿, 含矿层位高于凡口, $\delta^{34}\text{S} = 5.9\text{‰} \sim 11.8\text{‰}$, $\delta^{34}\text{S}$ 明显低于凡口。硫的来源与凡口大体相似, 主要受还原性流体的影响, 即更多地来自于上部还原性流体中的 H_2S 。

英德地区硫铁矿的硫同位素数据很少, $\delta^{34}\text{S} = 9.5\text{‰} \sim 18.3\text{‰}$, 略低于凡口, 矿床规模也较小, 矿石硫更多地来自于还原性流体, 氧化性卤水带来的硫较少。

4.1.3 低温热液矿床硫的来源

盘龙、泗顶、北山等矿床, 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布相似, 主要分布于 $-20\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 之间, 大体分为两组, $-20\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 和 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$, 前者主要是黄铁矿样品, 后者主要是方铅矿、闪锌矿样品, $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍较高。分散的硫同位素组成可能主要与分馏机制有关。矿石硫主要来自于还原性流体中的 H_2S , 同时有少量地层硫的加入。盘龙铅锌矿床中大量重晶石的存在, 说明氧化性流体提供了部分硫源。

另外, 很多研究还提出前泥盆系基底提供了部分硫的来源, 至今虽然没有确切的直接证据, 但也不能完全排除。由于基底变质石英砂岩无明显蚀变, 岩石透水性差, 推测参与成矿的量可能非常低。

4.2 不同矿床硫同位素分馏机制不同, 硫化物的沉淀富集机制也不相同

由于硫来源认识不同, 硫同位素分馏机制的认识也不同。多数研究倾向于硫酸盐的还原观点 (Han Ying et al., 2014; Wang Liming, 2006), 但具体的分馏机制研究不多。一般认为, 硫酸盐的还原分馏机制主要有热力学还原作用 (TSR) 和生物还原作用 (BSR) 两种, 硫酸盐的热力学分馏效应一般不超过 22‰ , 但生物分馏就大得多, 可导致 ΣSO_4^{2-} 与 $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ 之间高达 60‰ 的分馏值 (Ohmoto et al., 1979)。

4.2.1 硫同位素的分馏机制, 中低温热液矿床以热力学分馏为主, 低温热液矿床中以生物分馏为主

在以凡口为代表的中低温热液矿床中, 矿石以中粒—中细粒矿石为主, 成矿温度较高。硫化物

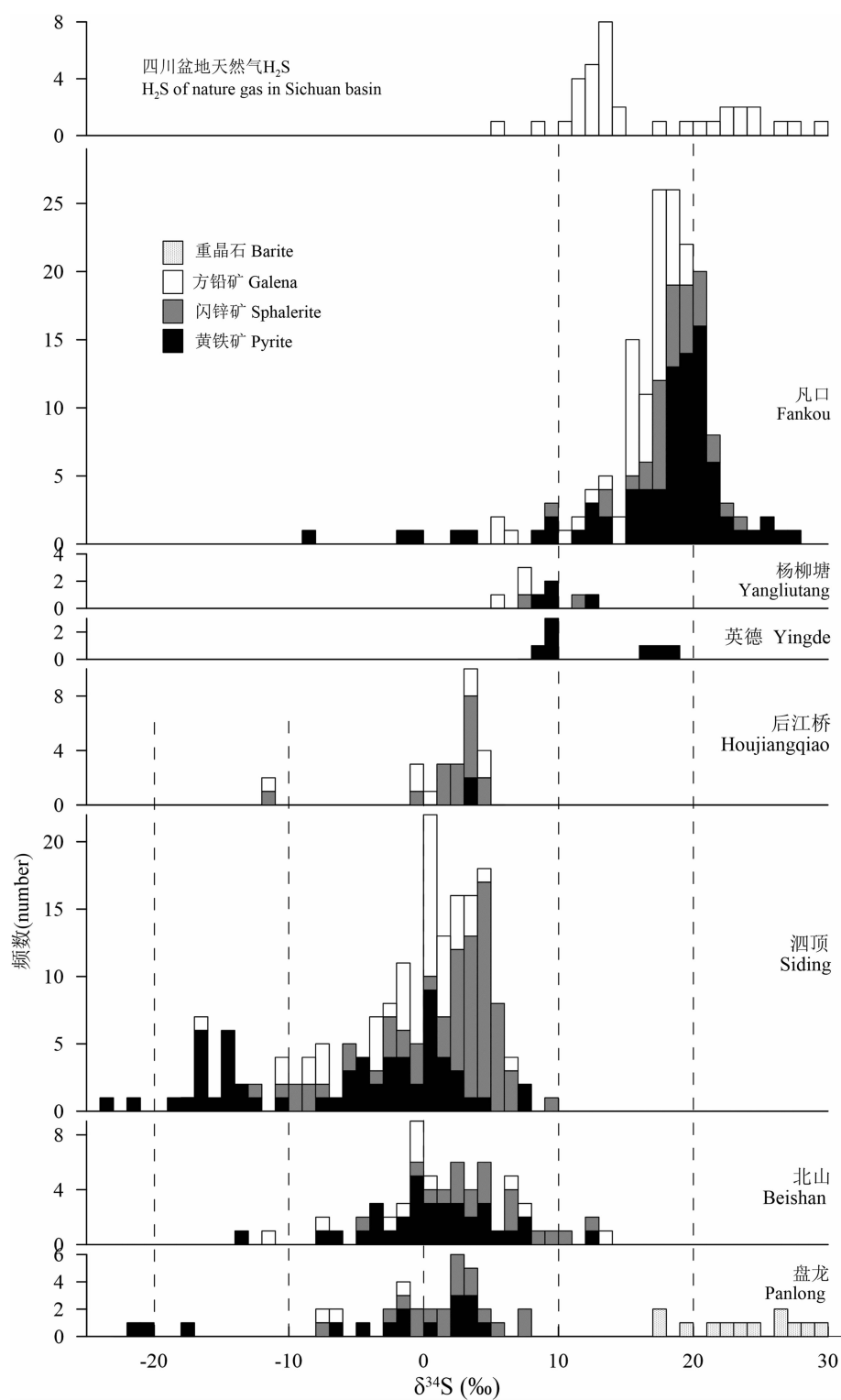


图 4 华南地区主要泥盆系铅锌矿床硫同位素组成直方图

Fig. 4 Sulfur isotopic composition histograms of the Pb-Zn deposits in Devonian System in South China

资料来源除表 1 外,其他资料:Zeng Yunfu et al. (1984), Wang Yumin et al. (1988), Wang Liming(2006), Zhang Shugen et al. (2009), Zheng Qingnian(1996), Li Xiangnen(2002), Xue Jing et al. (2012); 四川盆地天然气资料引自 Zhu Guangyou et al. (2006a)

Data sources in Table 1, other materials:Zeng Yunfu et al. (1984), Wang Yumin et al. (1988). Wang Liming(2006), Zhang Shugen et al. (2009), Zheng Qingnian(1996), Li Xiangnen(2002), Xue Jing et al. (2012). The natural gas data of Sichuan basin quoted Zhu Guangyou et al. (2006a).

$\delta^{34}\text{S}$ 值范围大,集中于 $12\text{‰} \sim 22\text{‰}$,硫主要来自于还原性流体,部分来自于氧化性流体(盆地卤水),其分馏机制均以热力学方式为主,没有明显的生物细菌分馏参与。对于来自还原性流体中 H_2S 的那部分硫,直接通过化学反应形成硫化物: $4\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$ 。 H_2S 与硫化物矿物间的热力学分馏较弱。对于 $\delta^{34}\text{S}$ 值较高的硫,尤其是 $\delta^{34}\text{S} >$ 还原性流体 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 的部分,硫可能主要来自于氧化性卤水中的高价态硫的热力学还原作用(TSR)。

在以泗顶、北山为代表的低温热液矿床中,硫主要来自还原性流体,以 H_2S 的 $\delta^{34}\text{S} = 17.2\text{‰}$ 作为还原性流体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值大体分布于 $-20\text{‰} \sim -10\text{‰}$ 和 $-10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 两个范围。早阶段黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值较低,粒度更细,大量呈胶状、草莓状结构,显示微生物广泛参与成矿作用过程,热力学分馏不能形成 $\delta^{34}\text{S} < -10\text{‰}$ 的硫化物,因此,硫的分馏机制以生物作用为主。对于 $\delta^{34}\text{S} = -10\text{‰} \sim 10\text{‰}$ 的硫化物而言,大部分硫化物矿物呈胶状、少部分呈中细粒状,因此,大部分硫仍为还原性流体中的 H_2S 通过生物分馏形成,一部分通过热力学分馏形成。低温热液矿床中重晶石 $\delta^{34}\text{S} = 17.3 \sim 29.2\text{‰}$,显然是来自氧化性卤水中的高价态硫热力学分馏的结果。

4.2.2 成矿作用过程中硫同位素分馏远未达到平衡状态

凡口矿床硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值略低于盘龙铅锌矿床重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,以 $\delta^{34}\text{S} = 17\text{‰}$ 作为凡口矿床硫化物的中值,以 $\delta^{34}\text{S} = 23\text{‰}$ (盘龙矿床重晶石平均值)代表氧化性卤水中 ΣSO_4^{2-} 的硫同位素组成,二者的分馏值均远低于 200°C 时热力学分馏的差值 33‰ 。此外,凡口矿石中黄铁矿、闪锌矿、方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 分别为 18.6‰ 、 18.1‰ 、 15.5‰ ,也未达到 200°C 时黄铁矿与闪锌矿、方铅矿间的热力学分馏(分别为 1.5‰ 和 5.1‰)水平,因此矿石硫化物间并未达到真正意义上的热力学平衡。

在凡口、杨柳塘、英德等矿床中,早阶段黄铁矿呈微细粒状,粒径一般 $< 0.2\text{mm}$,铅锌矿石中常见板柱状、针状的黄铁矿;几乎所有闪锌矿和大部分的黄铁矿颗粒都发育环带状结构,显示硫化物快速结晶和快速变化的流体环境,伴随着不平衡沉淀结晶过程。

在以泗顶、北山为代表的低温热液矿床中,矿石中大量出现胶状、草莓状结构,少量矿石尤其是晚阶

段铅锌硫化物呈细粒结构,常见闪锌矿中的针状黄铁矿。硫化物矿物间的硫同位素组成不平衡,以泗顶为例, $\delta^{34}\text{S} < -12\text{‰}$ 的黄铁矿主要是早阶段胶状矿石,在 $> -10\text{‰}$ 的晚阶段样品中, $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}}$ 、 $\delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}}$ 分别为 -1.0‰ 和 1.9‰ ,众值分别为 0.5‰ 和 4.5‰ ,单个样品中也常见 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}}$ 的情况,都说明矿物结晶时硫同位素不平衡的特点。

这种反映矿物结晶不平衡的矿物学和硫同位素方面的现象,在很多 MVT 铅锌矿床均有表现,如新疆塔木一卡兰古矿床(Zhu Xinyou et al., 1998)、甘肃代家庄铅锌矿(Zhu Xinyou et al., 2006)、贵州杉树林铅锌矿(祝新友未刊资料)等。

导致这种不平衡的原因与 MVT 铅锌矿床的成矿机制密切相关,两种不同性质的流体混合导致硫化物的迅速沉淀是主要原因,在低温热液型 MVT 矿床中,广泛存在的生物作用也加剧了这种不平衡性。

MVT 矿床两个成矿阶段的成矿流体性质发生了很大变化。早阶段的成矿温度更低,胶状、草莓状结构往往更普遍,生物作用更明显,更多地受到还原性流体的影响;而晚阶段形成温度相对高,矿物结晶粒度较粗,受深部或氧化性流体的影响更明显。在垂向分带上,表现为两类硫源的混合比例的不同,浅部更多表现为近原地的还原性流体,深部更多受氧化性流体的影响,硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也自下而上降低。

4.3 铅的来源

总体来说,前人对该区铅锌矿床的铅来源和铅演化系统性研究较少,一般认为,铅主要来自于上地壳或者是上、下地壳混合来源(Chen Haoshou et al., 1987; Chen Xueming et al., 1998; Wang Liming, 2006),部分研究提出铅来自于基底变质碎屑岩以及深部的岩浆岩(Yao Cuixia et al., 2013)。Zeng Yunfu et al. (1987)研究发现,区域范围内 SE $\rightarrow$ NW,也就是从凡口 $\rightarrow$ 后江桥 $\rightarrow$ 泗顶、北山,放射性铅含量降低,模式年龄变老, μ 值降低。

华南泥盆系铅锌矿单个矿床内矿石铅同位素组成较均一,但不同矿床的矿石铅同位素组成存在明显的差异(图 5)。考虑到这些矿床成矿作用的统一性,这种铅同位素成分的差异性应该是成矿物质来源不同的结果。北山矿床的放射性成因铅含量最低,泗顶略高,凡口最高, μ 值也依次增高。英德黄铁矿与凡口铅锌矿的平均值相当,杨柳塘的放射性成因铅较凡口平均值和英德黄铁矿略高。相比之

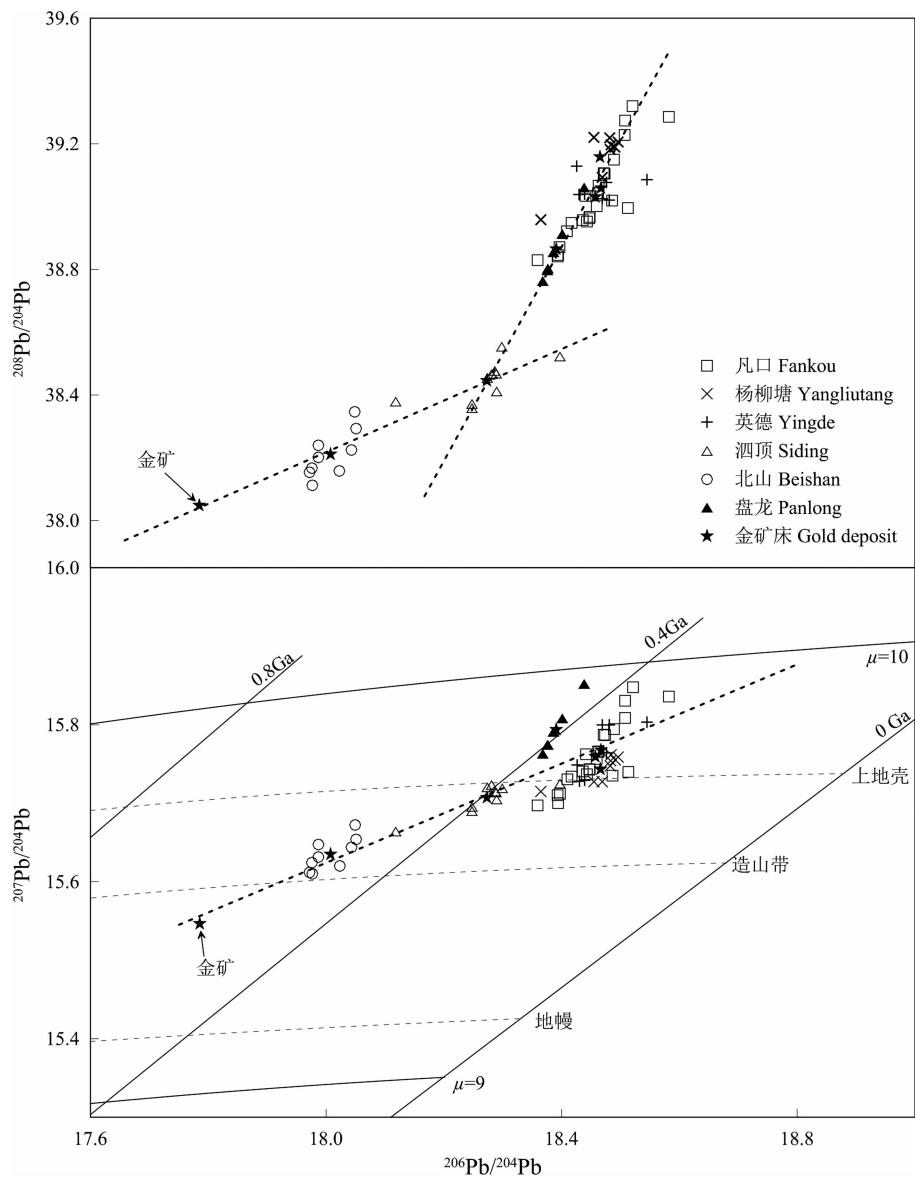


图 5 华南地区主要泥盆系铅锌矿床铅同位素 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解

Fig. 5 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ plots of sulfide minerals, Pb-Zn deposits in Devonian System in South China
铅来源曲线据 Doe et al. (1979); 湘西元古界中金矿资料引自 Luo Xianlin(1990)
Lead source curve according to Doe et al. (1979); Xiangxi gold deposit (Hunan province)
occurred in Proterozoic data from Luo Xianlin(1990)

下, 盘龙矿床相对富放射性成因铅, 并呈陡倾斜线性分布, μ 值明显高。

在 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解中, 不同矿床的样品总体呈线性分布, 以单矿床平均值获得的回归线方程为: $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) = 0.283 \times (^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}) + 10.545$, 相关系数 0.91, 回归直线的斜率明显低于铅同位素等时线。湘中白云铺铅锌矿床铅同位素平均值(Chen Haoshou et al., 1983)位于该直线的左侧延长端; 盘龙矿床的样品落在该直线上方; 泗顶矿床的样品沿该直线分布, 其中一个样品明显亏损

放射性成因铅, 成分接近北山矿床; 杨柳塘矿床的样品也平行此直线分布。按照 Doe et al. (1979) 的铅来源判断, 样品主要落在造山带曲线的上方, 分布于上地壳演化曲线附近。在 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解中, 放射性成因铅的分布规律与 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解大体相同, 杨柳塘高于凡口, 盘龙略低于凡口。凡口、杨柳塘、英德、盘龙、泗顶等矿床呈线性分布, 泗顶与北山也呈线性分布, 但两条直线斜率不同, 泗顶处在交汇处。这种不一致性显示中低温矿床与低温矿床的铅源区具有明显不同的 U/Th

比值。

虽然不同矿床铅同位素组成差异明显,但在 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解中各矿床间样品的相关性显示出华南泥盆系不同铅锌矿床之间铅来源及铅演化存在密切的联系。对于铅同位素图解中缓倾角线性分布样品存在多种解释,多数情况下与两阶段演化或两种来源铅的混合有关(Faure, 1983)。对于北美 Missouri 东南部地区的 MVT 铅锌矿来说,这种缓倾斜线性分布的高 μ 值、高度富含放射性成因铅解释为浅层地壳岩石铅来源(Doe, 1970; Anderson et al., 1982; Goldhaber et al., 1995),铅主要来自于基底岩石或以基底岩石为来源的岩石(陆源沉积岩)(Leach et al., 2005)。Kesler et al. (1994)对 Appalachia 地区 MVT 矿床的研究,指出这类线性分布反映铅大部分来源于含矿沉积岩,一部分来自基底,少量来自于辉绿岩。Zhu Xinyou et al. (2014)对新疆塔西南铅锌矿带铅同位素的研究显示,矿石中放射性铅含量与容矿地层年代相对应,容矿地层越新,放射性成因铅越高。国内外很多 MVT 矿区也具有这种铅同位素组成规律(Kesler et al., 1994),它反映出铅主要的和直接的来源应该是容矿地层。

在 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解中,回归直线斜率远高于两阶段铅演化的斜率,可以解释为较古老的铅与年轻铅的混合,但二者的 μ 值明显不同,不具有同源演化关系,古老铅具有更低的 μ 值。我们认为,这种古老铅并不具有稳定均一的铅同位素组成,并非直接来自于矿区基底前泥盆纪的变质砂岩。由于目前没有华南地区前震旦纪变质岩的铅同位素资料,因此利用 Luo Xianlin(1990)的 36 件湘西地区金矿(沃溪、漠滨、黄金坑等)硫化物铅同位素值的平均值代表前震旦纪变质岩的铅组成(成矿流体淋滤的普遍铅),在铅同位素图解中该点落在回归直线的左侧延长线上(图 5), μ 值明显低于华南泥盆系铅锌矿。回归直线的右端元代表年轻铅,其单阶段模式年龄与泥盆纪大体一致,显示其来源于泥盆纪时的普通铅,也就是泥盆系海相沉积物。鉴于 MVT 矿床的成矿机理,盆地卤水沿泥盆系碎屑岩迁移,同时,矿区范围内并不发育前震旦纪变质岩,因此, MVT 铅锌矿不会直接来自古老变质岩。回归直线的左下端元代表的应是富含前震旦纪变质岩的碎屑岩,即泥盆系底部的砂岩,其陆源碎屑沉积物的最初来源为古陆剥蚀区;右端元代表的是泥盆纪海相沉积物。沉积岩(砂岩及碳酸盐岩)中陆源物质

与海相沉积物的含量比例决定了矿石铅的组成。

华南地区在中、晚泥盆世自 SW 向 NE 发生海侵作用,形成大范围的浅海台地,西侧为武陵古陆,东侧为武夷古陆(Zeng Yunfu et al., 1993)(图 6)。图 6 清晰显示,北山矿床位于武陵古陆的边部,泗顶稍远,凡口、杨柳塘、英德、盘龙等矿床位于泥盆系沉积盆地的中部,距离古陆最远(图 6 为中泥盆世早期岩相古地理图,至中泥盆世中晚期,海侵范围扩大,凡口一后江桥一带变成为灰岩相)。广西盘龙矿区在图 6 中位于盆地中部,相比凡口矿床,更靠近云开古陆(Zhou Huailing et al., 1990),放射性成因铅明显高于北山、泗顶,但低于凡口、杨柳塘等。

随着远离古陆,沉积盆地中央来自古陆的普通铅比例逐渐降低,相比之下,盆地边部陆源碎屑更多,保存了更多古老铅组成。成矿作用发生于中生代(Zhu Xinyou et al., 2013),成矿物质主要来源于含矿泥盆系建造,矿石铅同位素组成受泥盆系沉积物原始组成的制约,靠近古陆,陆源物质更多,放射性成因铅含量低;远离古陆,沉积物更多地代表沉积期普通铅的组成特征,放射性成因铅含量高。

4.4 硫、铅同位素的关系

一般来说,对于具有明显不同组成的两个来源的混合,其在 Pb-S 同位素图解中往往会表现出明显的线性关系,如湖南黄沙坪铅锌矿床中岩浆来源与地层来源的混合(Zhu Xinyou et al., 2012)。在 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ - $\delta^{34}\text{S}$ 图解中(图 7),无论是单个矿床或是整个华南泥盆系铅锌矿,样品分散,没有明显的分布规律性。如果仅仅考虑凡口矿区,除少量相对低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的样品外,总体上, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值与 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间存在弱的负相关,硫同位素分馏机制相对单一,基本上都为热力学分馏作用。这种现象也见于其他地区的 MVT 矿床,如新疆塔木一卡兰古矿带(Zhu Xinyou et al., 2014)。

导致整体分布无规律性的主要原因是,不同 $\delta^{34}\text{S}$ 值的硫化物沉淀时的硫同位素分馏机制不同,高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的样品主要为热力学分馏,而低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的样品与生物分馏关系更加密切,二者的分馏机制不同。另外,这种无规律性也反映出物质来源的复杂性,铅、硫的来源并非简单的二元流体,并不存在区域性的简单大规模流体混合过程,或者说流体混合仅仅局限于矿区范围内。凡口矿区 Pb-S 同位素的弱相关性又从另一方面说明,对于单一矿床而言,存在两种来源流体的混合过程。铅主要来自于氧化性流体;硫主要来自于还原性流体,呈低价态硫 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$

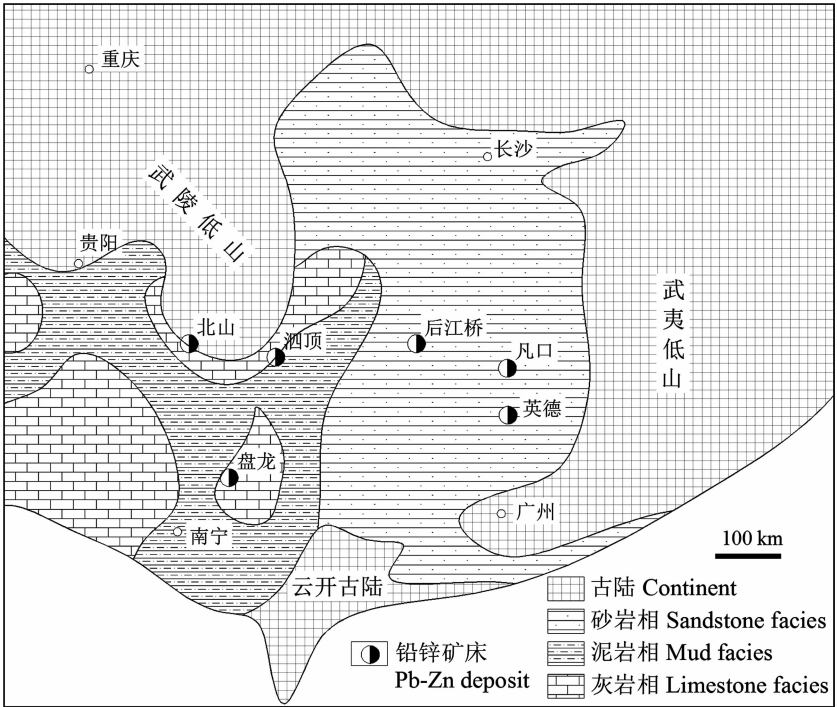


图 6 华南地区中泥盆世早期岩相古地理简图(据 Zeng Yunfu et al. , 1993 简化)

Fig. 6 The geography sketch of South China middle Devonian period (modified from Zeng Yunfu et al. ,1993)

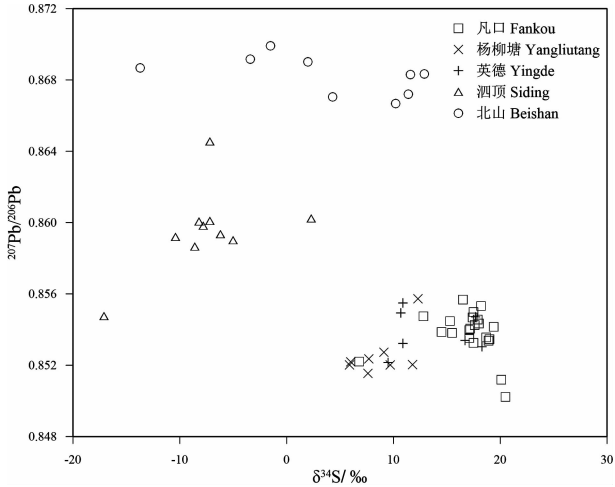


图 7 华南地区泥盆系铅锌矿床硫化物
 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ 图解

Fig. 7 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $\delta^{34}\text{S}$ plot of sulfide minerals in
Pb-Zn deposits in Devonian System of South China

存在,也有一部分来自于氧化性流体,在流体中以 ΣSO_4^{2-} 存在。

4.5 MVT 的成矿机制

由于 MVT 矿床成矿温度较低,在低温热液条件下铅锌硫化物具有极低的溶度积(K_{sp}),大量 Pb、Zn 金属物质不可能与低价态硫一同迁移。因此认为金属物质主要来自于氧化性的卤水,硫主要来自于还原性的卤水(Crocetti et al. , 1989; Leach et al.

2005)。氧化性卤水与区域盆地活动有关,还原性流体与烃源岩的活化有关。Sangster(1990)认为,硫最初来自于海水硫酸盐还原,直接来源则是蒸发盐的还原,或是有机质中的硫以及气藏中的 H_2S 。

华南泥盆系铅锌矿床的地质地球化学特征相似,成矿作用具有统一性和一致性,虽然不同矿床成矿物质的具体来源不同,但大类构成基本相似。近年来对华南地区以及环青藏高原铅锌矿带的研究,揭示出 MVT 矿床的成矿作用与红层盆地的发育密切相关,凡口铅锌矿床的成矿年代为晚白垩世(100~90Ma),与华南地区大范围的红层盆地发育相对应(Zhu Xinyou et al. ,2013)。中国南方 MVT 铅锌矿的分布范围与白垩纪红层盆地的分布也相吻合(图 1a)。也就是说,氧化性的卤水可能主要来自于干旱红层盆地浓缩的卤水,即盆地卤水。铅、锌金属元素主要来自于氧化性流体。铅的直接来源为泥盆系沉积岩,包括其中来自古陆剥蚀的陆源物质以及泥盆系海水沉积物。

硫主要来自于还原性流体,部分来自于氧化性流体。硫同位素的分馏机制在中低温热液矿床中以热力学分馏为主,在低温矿床中以生物分馏机制为主。

硫、铅同位素的研究显示 MVT 铅锌矿的成矿作用与两类不同性质的流体混合有关,一类是富含大量金属成矿物质的流体,具有氧化性,主要来自

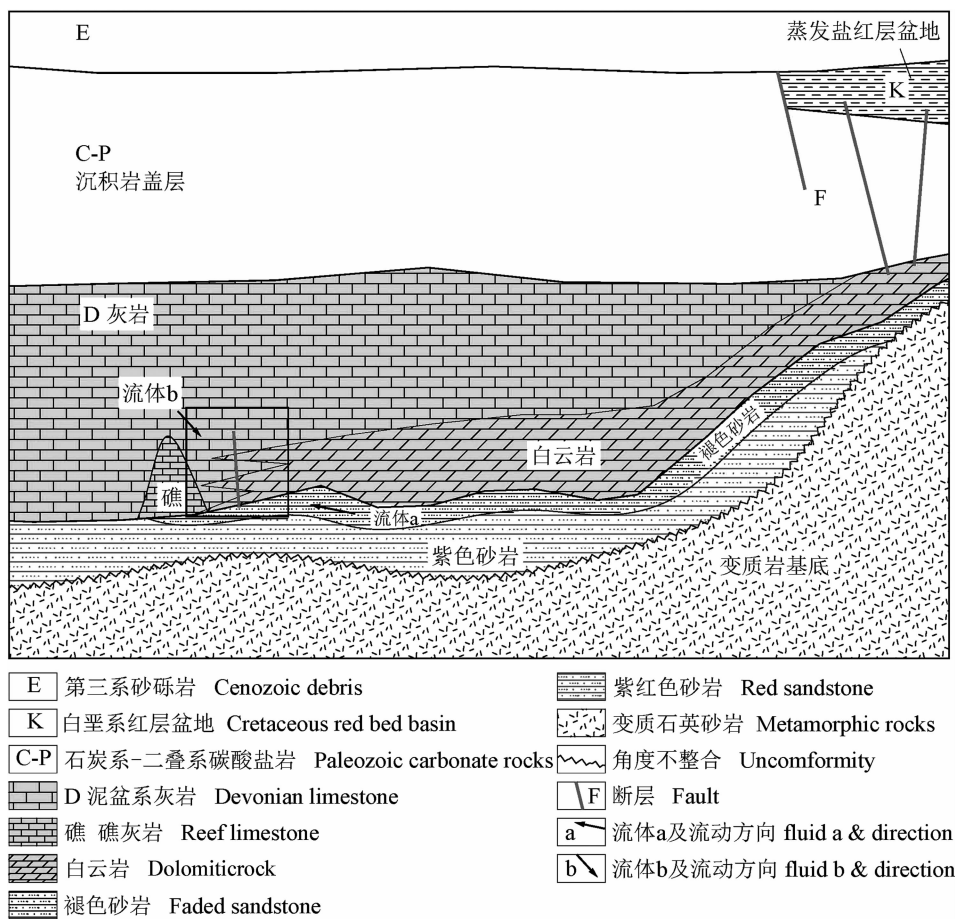


图 8 华南地区泥盆系铅锌矿床区域成矿模型

Fig. 8 Regional metallogenic model for Pb-Zn deposits in Devonian system in South China

于红层蒸发盐盆地,经盆地边缘断裂下渗,沿渗透性好的砂岩即泥盆系底部桂头组(跳马涧组)紫色砂岩迁移。这类盆地卤水的迁移往往具有区域性,影响范围大(Zhu Xinyou et al., 2010)。另一类是富含低价态硫的还原性流体,分布于容矿碎屑岩-碳酸盐岩建造,或附近的烃源岩(生烃层)。硫的最初来源可能与膏盐建造的还原有关。

区域盆地卤水活动的表现是区域白云石化和褪色蚀变,在硅钙面上方形成厚层白云岩,下方的紫色砂岩发生区域性褪色(Zhu Xinyou et al., 2010)。MVT 铅锌矿化往往产出于区域白云石化的前锋地带(Harper, 2007)。对华南地区中泥盆世棋子桥期白云岩的研究也得出相似的结果(Zhen Shimin, 2013)。

据此,参考国内外近年来的研究成果,初步建立起华南地区 MVT 矿床的区域成矿模型,如图 8,具体成矿机制概括如下:晚白垩世,来自蒸发盐层盆地的卤水(氧化性流体)经红盆地边缘断裂下渗,沿硅钙面与不整合面间的砂岩运移,在砂岩顶部和碳

酸盐岩底部形成广泛的褪色蚀变和白云石化,同时不断淋滤砂岩、碳酸盐岩中的铅、锌等成矿物质,经过长距离迁移,在白云石化的前锋地带,与来自碳酸盐岩、礁灰岩等的富含硫的还原性流体的相遇,导致铅锌硫化物的大量沉淀成矿。有关华南地区与盆地卤水作用有关矿床的成矿模型,作者将另文详细讨论之。

5 结论

MVT 铅锌矿床的矿石硫有多种来源,主要来自于还原性卤水,少部分来自氧化性卤水中 ΣSO_4^{2-} 的还原。二者的混合导致一些矿床中出现 $\delta^{34}\text{S}$ 的垂向分带。另外有少量硫来自于矿区含矿地层。不同矿床在成矿作用过程中硫同位素的分馏机制不同,在以凡口为代表的中低温热液矿床中,矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 值高且相对集中,主要通过热力学分馏,生物分馏作用很微弱。在以泗顶、北山为代表的低温热液矿床中,矿石 $\delta^{34}\text{S}$ 值低且分散,以生物分馏作用机制为主,部分中粗粒铅锌矿石以热力学分馏为主。

成矿作用过程中硫同位素分馏远未达到平衡状态。

不同矿床的矿石铅同位素组成呈现线性分布特征,反映出不同来源铅的混合。古老铅来自遭剥蚀的古陆,年轻铅代表泥盆系沉积物的普通铅。二者的比例与岩石中陆源物质(Pb)的比例有关。靠近古陆的北山、泗顶贫放射性成因铅,远离古陆位于盆地中部的凡口、盘龙富放射性成因铅。成矿时的铅直接来自于氧化性卤水,间接来自于卤水流经的泥盆系含矿层(尤其是底部碎屑岩),更间接地来自古陆剥蚀区以及海相沉积物。

成矿作用与两类流体的混合有关,氧化性卤水来自蒸发盐红层盆地,沿泥盆系底部紫色砂岩区域性迁移,其中富含金属,并含有少量呈 ΣSO_4^{2-} 的硫;还原性流体中富含 $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 的硫。二者混合导致硫化物的迅速沉淀成矿。流体的混合作用局限于矿区范围内,并不存在区域性的简单大规模流体混合过程。

致谢:项目工作中得到广东凡口、广西泗顶、北山、盘龙等矿山同行颜克俊、杨汉壮、刘武生等的大力支持和帮助,得到中国地质调查局发展研究中心叶天竺先生的指导和帮助,在此表示衷心感谢。

注 释

① 广东省地质局区域地质调查大队. 1982. 区域地质调查报告(再修编版)(1/200000,G49-30 韶关幅),1~687.

② 祝新友,王艳丽,陈细音等. 2012. 全国危机矿山典型矿床研究报告(广东凡口铅锌矿床成矿规律总结研究).

③ 蔡锦辉,韦昌山,罗俊华等. 2012. 全国危机矿山典型矿床研究报告(广西泗顶铅锌矿床成矿规律总结研究).

④ 中华人民共和国地质矿产部. 1997. 中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T0184.14-1997, 同位素地质样品分析方法(硫化物中硫同位素组成的测定).

⑤ 国家质量技术监督局. 1999. 中华人民共和国国家标准 GB/T17672-1999,岩石中铅、铋、铊同位素测定方法.

References

Anderson G M. 1975. Precipitation of Mississippi valley-type ores. *Economic Geology*, 70: 937~942.

Anderson G M, Macqueen R W. 1982. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. *Geoscience Canada*, 9(2): 79~90.

Anderson G M. 2008. The mixing hypothesis and the origin of Mississippi valley-type ore deposits. *Economic Geology*, 103: 1683~1690.

Barrett T J, Anderson G M. 1982. The solubility of sphalerite and galena in NaCl brines. *Economic Geology*, 77: 1923~1933.

Bouabdellah M, Sangster D F, Leach D L, Brown A C, Johnson C A, and Emsbo P. 2012. Genesis of the Touissit-Bou Beker Mississippi valley-type district (Morocco-Algeria) and its

relationship to the Africa-Europe collision. *Economic Geology*, 107:117~146.

Chen Haoshou, Han Youke. 1983. Geochemical studies on the lead and sulfur isotopes from the Baiyunpu lead-zinc ore deposit. *Bull. Yichang Inst. Geol. Mineral Resources Chinese Acad. Geol. Sci.*, (7): 101~113(in Chinese with English abstract).

Chen Haoshou, Lv Hong, Shi Huanqi, Wang Xiangcheng. 1987. Stable isotope geochemistry of the Beishan stratabound Zincblende-pyrite ore deposit, Guangxi. *Acta Geologica Sinica*, (1): 46~57(in Chinese with English abstract).

Chen Qiangchun. 1998. Gypsum resources and its development and utilization way in Hunan. *Hunan geology*, 17 (4): 253~256 (in Chinese with English abstract).

Chen Xueming, Deng Jun and Zhai Yusheng. 1998. The physical and chemical environment of the Fankou lead-zinc deposit formed by submarine hot-springs. *Ore deposit geology*, 17 (3): 240~246(in Chinese with English abstract).

Corbella M, Ayora C, and Cardellach E. 2004. Hydrothermal mixing, carbonate dissolution and sulfide precipitation in Mississippi valley-type deposits. *Mineralium Deposita*, 39:344~357.

Crocetti C A, and Holland H D. 1989. Sulfur-lead isotope systematics and the composition of fluid inclusions in galena from the Viburnum Trend, Missouri. *Economic Geology*, 84: 2196~2216.

Deng Jun, Chen Xueming, Yang Liqiang, Wang Jianping and Lan Jingzhi. 2000. Study on the erupting center of mineralizing fluids in the Fankou superlarge Pb-Zn ore deposit in northern Guangdong province. *Acta Petrologica Sinica*, 16(4):528~530 (in Chinese with English abstract).

Doe B R. 1970. Lead isotopes. New York:Springer-Verlag.

Doe B R and Zartman R E. 1979. Plumbotectonics: The Phanerozoic. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: John Wiley, 22~70

Fan Qishun, Ma Haizhou, Tan Hongbing, Li Tingwei. 2009. Geochemistry characteristics of sulfur isotope in oilfield brine of the western Qaidam basin. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 29(2): 137~142(in Chinese with English abstract).

Faure G. 1983. Principles of isotope geology. Beijing: Science Press, 1~351(in Chinese).

Goldhaber M B, Church S E, Doe B R, Aleinikoff J N, Brannon J C, Podosek F A, Mosier E L, Taylor C D, and Gent C A. 1995. Lead and sulfur isotope investigation of Paleozoic sedimentary rocks from the southern midcontinent of the United States; implications for paleohydrology and ore genesis of the Southeast Missouri lead belts. *Economic Geology*, 90: 1875~1910.

Guo Ling and Guo Feng. 2008. Comprehensive evaluation on middle and upper Devonian source rocks in Lianyuan depression in Hunan province. *Journal of Oil and Gas Technology*. 130(6): 181~185(in Chinese with English abstract).

- Han Ying, Wang Jingbin, Zhu Xinyou, Li Juan, Wang, Li shunting. 2013. The characteristics and its geological significance of the fluid inclusion in the Fankou lead-zinc deposit, Guangdong. *Bulletin of mineralogy, petrology and geochemistry*, 32 (1): 81 ~ 86 (in Chinese with English abstract).
- Han Ying, Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Wang Yanli, Shun Ting Li, Cheng Xiyin, Yang Yi, Fu Mi. 2014. Geochemical characteristics of the lead and sulfur isotope and geological significance in the Fankou lead-zinc deposit, Guangdong. *Mineral exploration*, 5 (2): 267~274(in Chinese with English abstract).
- Hao Hongda, Song Yucai, Li Liansong, Jia Zongyong, Wang Yuankui, Liu Qun. 2015. Characteristics of breccias and C-O-Sr-S isotope geochemistry of the Duocaima Pb-Zn Deposit in Tuotuohe, Qinghai province; Implications for the ore-forming process. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 89 (5): 1568 ~ 1587.
- Harper D D and Borrok D M. 2007. Dolomite fronts and associated zinc-lead mineralization, USA. *Economic Geology*, 102: 1345 ~ 1352.
- Haynes F M, and Kesler S E. 1987. Chemical evolution of brines during Mississippi valley-type mineralization: Evidence from East Tennessee and Pine Point. *Economic Geology*, 82: 53 ~ 71.
- Huang Dongru, Lan Ting and Wu Ziyi. 2011. Geological characteristics of Luotang gypsum deposit in Jiangxi province. *Resources Survey and Environment*, 32 (2): 137 ~ 142 (in Chinese with English abstract).
- HuangZongke. 2004. Geological map of the people's Republic of China (1/2500, 000) and manual. Beijing: Geological Publishing House, 1~246.
- Jones H D, and Kesler S E. 1992. Fluid inclusion gas chemistry in East Tennessee Mississippi Valley-type districts; evidence for immiscibility and implications for depositional mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 137~154.
- Kesler S E, Cumming G L, Krstic D, and Appold M S. 1994. Lead isotope geochemistry of Mississippi valley-type deposits of the southern Appalachians. *Economic Geology*, 307~321.
- Kuhlemann J, Vennemann T, Herlec U, Zeeh S, and Bechstdt T. 2001. Variations of sulfur isotopes, trace element compositions, and cathodoluminescence of Mississippi valley-type Pb-Zn ores from the Drau range, eastern Alps (Slovenia-Austria): implications for ore deposition on a regional versus microscale. *Economic Geology*, 96: 1931~1941.
- Lai Yingjian. 1988. Origin of the Fankou Lead-zinc deposit. *Geological review*, 34 (3): 222~230 (in Chinese with English abstract).
- Leach D L, Sangster D F, Kelley K D, Large R R, Garven G, Allen C R, Gutzmer J, and Walters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: a global perspective. *Society of Economic Geologists, Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume*, 1905 - 2005, 561~607.
- Li Xiangnen. 2002. Deposit genesis and geological characteristics of Houjiangqiao Pb-Zn deposit in Hunan. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 17 (1): 41~46 (in Chinese with English abstract).
- Liu Feng, Cai Jingong, Lv Bingquan, Xu Jingli. 2011. Formation and influencing factors of carbonate source rock of the Lower Permian Chihhsia Formation in Chaohe region, Anhui Province. *Sci China Earth Sci*, 41(6): 873~886(in Chinese with English abstract).
- Liu Jiaduo. 1982. The studies on the origin of stratabound lead-zinc and siderite ore deposit, Houjiangqiao, Dao County, Hunan. *Journal of Chengdu Institute of geology*, 10 (4): 33 ~ 44 (in Chinese with English abstract).
- Liu Shuwen, Li Ronxi, Chi Guoxiang, Zeng Rong, Liu Lingfang, Shi Shun. 2015. Geochemical characteristics and sources of ore-forming fluids of the Mayuan Pb-Zn Deposit, Nanzheng, Shaanxi, China. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 89 (3): 783~793.
- Lu Huanzhang. 1984. On the genesis of Fankou lead-zinc deposit in Guangdong province. *Geochemica*, 23 (4): 357 ~ 365 (in Chinese with English abstract).
- Luo Jinhai, Che Zichen, Zhou Xinyuan, Li Yong, Li Jianli, Zhang Jingyi. 2007. Spatio-temporal distribution and its oil-gas significances of Permian reef limestones on the northwestern margin of the Tarim Basin. *Geological Review*, 53 (5): 600 ~ 607 (in Chinese with English abstract).
- Luo Xianlin. 1990. On the source of ore-forming substances of Precambrian gold deposits in Hunan province. *Journal of Guilin College of geology*, 10 (1): 13 ~ 26 (in Chinese with English abstract).
- Marie J S and Kesler S E. 2000. Iron-Rich and Iron-Poor Mississippi Valley-Type Mineralization, Metaline District, Washington. *Economic Geology*, 95: 1091~1106.
- Ohmoto H, and Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon, in Barnes, H. L., ed., *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, New York, Wiley Interscience, 461~508.
- Qiu Zhen, Wang Qingchen, Jia Wanglu, Wei Hengye, Peng Ping'an. 2012. Geochemical characteristics of bitumen in the Upper Permian reef limestone in Liugao (Chongzuo) area, Guangxi province. *Oil and Gas Geology*, 33 (6): 836~844 (in Chinese with English abstract).
- Sangster D F. 1990. Mississippi valley-type and SEDEX lead-zinc deposits: A comparative examination. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, 99: 21~42.
- Shen Ping. 1984. Argon and sulfur isotope studies in the studies on petroleum and natural gas. *Mineral and rock geochemical communication*, 3 (3): 99~100 (in Chinese).
- Wang Liming. 2006. Metallogeny of Fankou superlarge lead-zinc orefield, Guangdong province. *Central South University, Ph. D. Thesis*, 1~116 (in Chinese with English abstract).
- Wang Ruihu. 2012. Study on the metallogenesis in the geological

- surface of Pb-Zn-Sn polymetallic deposits and their prospecting prognosis in the middle Guangxi depression. China University of Geosciences, Ph. D. Thesis, 1 ~ 150 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yumin, Zhu Jiaao and Yu Qionghua. 1988. Geology of lead-zinc ore deposit, Hunan. Beijing: Geological Publishing House, 260~274(in Chinese).
- Xie Shiye, Chen Dajing, Xin Houqin, Liu Chuanning. 2004. Mineralization potentiality and prospecting direction for lead-zinc deposit of sedimentation-exhalation in Beishan region, Huanjiangxian, Guangxi.. Mineral resources and geology, 3 (18): 217~219(in Chinese with English abstract).
- Xue Jing, Dia Tageng and Fu Songwu. 2012. Metallogenic geochemistry characteristics of Panlong lead-zinc deposit in Wuxuan County, Guangxi Province. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 22 (2): 533~545(in Chinese with English abstract).
- Yao Cuixia, Zhang Shugen and Wang Chao. 2013. Geochemistry of Fankou-type MVT lead-zinc sulphide deposit in northern margin of Quren basin, Guangdong Province, China. The Chinese Journal of nonferrous metals, 23 (12) 3518~3528(in Chinese with English abstract).
- Zeng Fang, Mao Zhichao and Lu Bilin. 2010. Characteristics of carbonate source rocks of the Devonian strata in Guizhong depression, Guangxi, China. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 17 (3): 51~53(in Chinese with English abstract).
- Zeng Yunfu, Shen Deqi, Zhang Jinquan, Chi Sanchuan, Ge Zhaohua, Liu Wenjun, Xu Xinhuang. 1987. Devonian stratabound deposit in Nanling region. Beijing: Geological Publishing House, 1~213(in Chinese with English abstract).
- Zeng Yunfu, Zhang Jinquan and Liu Wenjun, 1993. Devonian lithogacies, Paleogeography and Mineralization in South China. Beijing: Geological Publishing House, 1~130(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shugen, Ding Cungen, Li Minggao, Liu Shenbo. 2009. A genetic mineralogical study of sphalerite in the Fankou Pb-Zn ore district. ACTA Petrologica et Mineralogica, 28 (4): 364~374(in Chinese with English abstract).
- Zhen Shimin. 2013. Research on Metallization of Devonian Mississippi Valley-type Lead-zinc Deposits of Nanling Region, China. China University of Geosciences, Ph. D. Thesis, 1~115(in Chinese with English abstract).
- Zhen Shimin, Zhu Xinyou, Li Yongsheng, Du Zezhong, Gong Xiaodong, Gong Fanying, Qi Fanyu. 2013. A tentative discussion on Mississippi Valley-type deposits. Mineral Deposits, 32 (2): 367 ~ 379 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Bing and Gao Renxiang. 2006. Characteristics of carbon and sulfur isotopes in crude oil and oil-source correlation in the Tarim basin. Petroleum geology & Experiment, 28 (3): 281~285(in Chinese with English abstract).
- Zheng Qingnian. 1996. Fankou Lead-zinc deposit in Guangdong province. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1 ~ 143 (in Chinese with English abstract).
- Zhong Kanghui, Liao Wen, Song Mengying, Zhang Yongqiang. 2013. Discussion on sulfur isotope of Huize Pb-Zn deposit in Yunnan, China. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Tecnology Edition), 40 (2): 130~139(in Chinese with English abstract).
- Zhou Huailing, Zhang Zhenxian and Yuan Shaoping. 1990. The Devonian sedimentary characteristics and the control conditions of the stratabound deposits in western Dayaoshan Mountain, Guangxi. Guangxi geology, 3 (4): 1~13 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, DaiJinxing. 2006a. Stable sulfur isotopic composition of hydrogen and its genesis in Sichuan basin. Geochemica, 35 (4): 333~345 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Guangyou, Zhang Shuichang, Liang Yingbo, Dai Venus. 2006b. Genesis and prediction of high H₂S in natural gas. Chinese Journal of Geology, 41 (1): 152~157(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xinyou, Wang Dongbo and Wang Shulai. 1998. Geology and sulfur isotope geochemistry of the Tamu-Kalangu lead-zinc deposits, Akto County, Xinjiang. Mineral Deposits, 17 (3): 204~214(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xinyou, Wang Dongbo, Wei Zhiguo, Qiu Xiaoping, Wang Ruiting. 2006. Geological characteristics of the Daijiazhuang lead-zinc deposit in west Qinling, Gansu province and their exploration significance. ACTA Geoscientia Sinica, 27 (6): 505~602(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Liu Zengren, Fang Tonghui. 2010. Geologic characteristics and the genesis of the Wulagen lead-zinc deposit, Xinjiang, China. ACTA Geologica Sinica, 84 (5): 694~702(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Wang Yanli, Cheng Xiyin, Fu Qibin. 2012. Sulfur and lead isotope constraints on ore formation of the Huangshaping W-Mo-Bi-Pb-Zn polymetallic ore deposit, Hunan Province, South China. Acta Petrologica Sinica, 28 (12): 3809~3822(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xinyou, Wang Jingbin, Shen Bo, Liu and Wang Yanli, Hanying, Zhen Shimin, Ning Ning Guo. 2013. Metallogenic age of Mississippi valley type Pb-Zn deposit in Fankou, Guangdong; evidence from shrimp U-Pb zircon dating of diabase. ACTA Geologica Sinica, 87 (2): 167~177(in Chinese with English abstract).
- Zhu Xinyou and Wang Jingbin. 2014. Study on metallogenic system of Pb-Zn, Cu and U deposits associated with basin brines in the Southwestern Tarim basin, Xinjiang. Mineral exploration, 5 (2): 136~148(in Chinese with English abstract).
- Liu Shuwen, Li Ronxi, Chi Guoxiang, Zeng Rong, Liu Lingfang, Shi Shun. 2015. Geochemical Characteristics and Sources of Ore-forming Fluids of the Mayuan Pb-Zn Deposit, Nanzheng, Shaanxi, China. Acta Geologica Sinica (English Edition), 89

(3):783~793.

Hao Hongda, Song Yucai, Li Liansong, Jia Zongyong, Wang Yuankui, Liu Qun. 2015. Characteristics of Breccias and C-O-Sr-S Isotope Geochemistry of the Duocaima Pb-Zn Deposit in Tuotuohe, Qinghai Province: Implications for the Ore-forming Process. *Acta Geologica Sinica(English Edition)*, 89 (5):1568~1587.

参 考 文 献

陈好寿,韩友科. 1983. 湘中白云铺铅锌矿床的铅、硫同位素地球化学研究. 中国地质科学院宜昌地质矿产研究所文集, (7):101~113.

陈好寿,吕红,王焕琪,王香成. 1987. 广西北山层控闪锌矿—黄铁矿矿床的稳定同位素地球化学研究. 地质学报, (1):46~57.

陈强春. 1998. 湖南省石膏资源及其开发利用途径. 湖南地质, 17 (4):253~256.

陈学明,邓军,翟裕生. 1998. 凡口铅锌矿床海底热泉喷溢成矿的物理化学环境. 矿床地质, 17(3):240~246.

邓军,陈学明,杨立强,王建平,兰井志. 2000. 粤北凡口超大型铅锌矿床矿化流体喷溢中心的确定. 岩石学报, 16(4):528~530.

樊启顺,马海州,谭红兵,李廷伟. 2009. 柴达木盆地西部油田卤水的硫同位素地球化学特征. 矿物岩石地球化学通报, 28(2):137~142.

福尔 G. 1991. 同位素地质学原理. 北京:科学出版社, 1~351.

郭岭,郭峰. 2008. 湖南涟源凹陷中、上泥盆统烃源岩综合评价. 石油天然气学报, 30(6):181~185.

韩英,王京彬,祝新友,王莉娟,王艳丽,李顺庭. 2013. 广东凡口铅锌矿床流体包裹体特征及地质意义. 矿物岩石地球化学通报, 32(1):81~86.

韩英,祝新友,王京彬,王艳丽,李顺庭,程细音,杨毅,付迷. 2014. 广东凡口铅锌矿床硫、铅同位素组成特征及其地质意义. 矿产勘查, 5(2):267~274.

黄冬如,兰庭,伍子晔. 2011. 江西罗塘石膏矿床地质特征. 资源调查与环境, 32(2):137~142.

黄崇轲. 2004. 中华人民共和国地质图(1/250 万)和说明书. 北京:地质出版社, 1~246.

赖应钱. 1988. 凡口铅—锌矿床的成因. 地质论评, 34(3):222~230.

李祥能. 2002. 湖南后江桥铅锌矿地质特征及矿床成因. 地质找矿论丛, 17(1):41~46.

刘峰,蔡进功,吕炳全,徐金鲤. 2011. 巢湖地区栖霞组碳酸盐烃源岩的形成及影响因素. 中国科学:地球科学, 41: 873~886.

刘家铎. 1982. 湖南道县后江桥层控铅锌菱铁矿床成因的研究. 成都地质学院学报, 10(4):33~44.

卢焕章. 1984. 广东凡口铅锌矿的成因研究. 地球化学, 23(4): 357~365.

罗金海,车自成,周新源,李勇,李建立,张敬艺. 2007. 塔里木盆地西北缘二叠系礁灰岩的时空分布特征及其油气地质意义. 地质论评, 53(5):600~607.

罗献林. 1990. 论湖南前寒武系金矿床的成矿物质来源. 桂林冶金地质学院学报, 10(1):13~26.

邱振,王清晨,贾望鲁,韦恒叶,彭平安. 2012. 广西崇左柳桥地区上

二叠统礁灰岩中的地球化学特征. 石油与天然气地质, 33(6): 836~844.

沈平. 1984. 石油天然气的氩硫同位素研究. 矿物岩石地球化学通讯, 3(3):99~100.

汪礼明. 2006. 广东凡口超大型铅锌矿田成矿学研究. 中南大学, 博士学位论文, 1~116.

王瑞湖. 2012. 桂中凹陷周缘铅锌锡多金属矿床的界面成矿与找矿预测研究. 中国地质大学, 博士学位论文, 1~150.

王育民,朱家鳌,余琼华. 1988. 湖南铅锌矿地质. 北京:地质出版社. 260~274.

谢世业,陈大经,辛厚勤,刘川宁. 2004 广西环江县北山地区喷流沉积铅锌矿资源潜力及找矿方向. 矿产与地质, 3(18):217~219.

薛静,戴塔根,付松武. 2012. 广西武宣县盘龙铅锌矿矿床成矿地球化学特征. 中国有色金属学报, 22(2):533~545.

姚翠霞,张术根,王超. 2013. 粤北曲仁盆地北缘凡口式 MVT 铅锌矿床的地球化学特征. 中国有色金属学报, 23(12): 3518~3528.

曾芳,毛治超,卢碧林. 2010. 桂中坳陷泥盆系碳酸盐岩烃源岩特征. 油气地质与采收率, 17(3): 51~53.

曾允孚,沈德麒,张锦泉,池三川,葛朝华,刘文均,徐新煌. 1987. 南岭泥盆系层控矿床. 北京:地质出版社, 1~213.

曾允孚,张锦泉,刘文均. 1993. 中国南方泥盆纪岩相古地理与成矿作用. 北京:地质出版社, 1~130.

张术根,丁存根,李明高,刘慎波. 2009. 凡口铅锌矿区闪锌矿的成因矿物学特征研究. 岩石矿物学杂志, 28(4):364~374.

甄世民. 2013a. 南岭地区泥盆系密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床成矿特征研究. 中国地质大学, 博士学位论文, 1~115.

甄世民,祝新友,李永胜,杜泽忠,巩小栋,公凡影,齐钊宇. 2013b. 关于密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床的一些探讨. 矿床地质, 32(2): 367~379.

郑冰,高仁祥. 2006. 塔里木盆地原油碳硫同位素特征及油源对比. 石油实验地质, 28(3):281~285.

郑庆年. 1996. 广东凡口铅锌矿. 北京:冶金工业出版社, 1~143.

钟康惠,廖文,宋梦莹,张勇强. 2013. 云南会泽铅锌矿床硫同位素问题探讨. 成都理工大学学报(自然科学版), 40(2):130~139.

周怀玲,张振贤,袁少平. 1990. 广西大瑶山西侧泥盆纪沉积特征与层控矿床控矿条件. 广西地质, 3(4):1~13.

朱光有,张水昌,梁英波,戴金星. 2006a. 四川盆地 H₂S 的硫同位素组成及其成因探讨. 地球化学, 35(4):333~345.

朱光有,张水昌,梁英波,戴金星. 2006b. 天然气中高含 H₂S 的成因及其预测. 地质科学, 41(1):152~157.

祝新友,汪东波,王书来. 1998. 新疆阿克陶县塔木—卡兰古铅锌矿带矿床地质及硫同位素特征. 矿床地质, 17(3):204~214.

祝新友,汪东波,卫治国,邱小平,王瑞廷. 2006. 甘肃代家庄铅锌矿的地质特征与找矿意义. 地球学报, 27(6):505~602.

祝新友,王京彬,刘增仁,方同辉. 2010. 新疆乌拉根铅锌矿床地质特征与成因. 地质学报, 84(5):694~702.

祝新友,王京彬,王艳丽,程细音,傅其斌. 2012. 湖南黄沙坪 W-Mo-Bi-Pb-Zn 多金属矿床硫铅同位素地球化学研究. 岩石学报, 28 (12):3809~3822.

祝新友,王京彬,刘慎波,王艳丽,韩英,甄世民,郭宁宁. 2013. 广东凡口 MVT 铅锌矿床成矿年代——来自辉绿岩锆石 SHRIMP

定年证据. 地质学报, 87(2):167~177.

属矿床成矿系统. 矿产勘查, 5(2):136~148.

祝新友,王京彬. 2014. 新疆塔西南地区与盆地卤水作用有关的金

The Sulfur-Lead Isotope Geochemistry of MVT Pb-Zn
Deposits in Devonian System in South China

ZHU Xinyou¹⁾, ZHEN Shimin²⁾, CHENG Xiyin¹⁾, YUAN Guiqiang³⁾,
YANG Hanzhuang³⁾, HAN Yin¹⁾, WANG Yanli⁴⁾

- 1) Beijing Institute of Geology and Mineral Resources, Beijing, 100012;
- 2) Development Research Center of China Geological Survey, Beijing, 100024;
- 3) Guangdong Fankou Lead-zinc Mining Co. Ltd, Shaoguan, Guangdong, 512325;
- 4) China Non-ferrous Metals Resource Geological Survey, Beijing, 100012

Abstract

The Mississippi-valley type (MVT) Pb-Zn deposits, south China, occur in the Devonian platform sandstone-carbonate rocks, are associated with the basin brine in Cretaceous. Two types were recognized, one is middle-low temperature hydrothermal type such as Fankou, and the other is low temperature type such as Siding and Beishan deposits. The studies on geologic setting, fluid inclusion microthermometry, and $\delta^{34}\text{S}$ values indicate that sulfur mainly came from reduced fluid, minor reduced from ΣSO_4^{2-} in oxidized brine, and a few from wall rocks in the deposits. In the middle-low temperature type hydrothermal deposits, $\delta^{34}\text{S}$ ranges from 12‰ to 22‰, and thermochemical fractionation of sulfur isotope is the principal for metal precipitation, without obvious bacteria fractionation observed. In low temperature type deposits, $\delta^{34}\text{S}$ value of the ore is lower and in a wide range, bacteria fractionation is the principal, the thermochemical fractionation only in the forming of the coarse-grain ore. The ore lead isotope composition of the deposits shows a linear array, indicating the mixing sources for lead. The old lead came from the eroded Paleozoic continent, young lead represents the common lead mainly from the Devonian sediments. The proportion of two sources of leads is related to the content of the debris in the Devonian sedimentary rocks. The lead directly precipitated from the oxidized basin brines, ultimately from the Devonian sediments (especially clastic rocks at the Transgression) that fluid flows through, further more ultimately from the Paleozoic continent and marine sediments. It is suggested that the mineralization mechanism is given as follows: The mixing of the two types of fluid leads to the precipitation of sulfide rapidly. The oxidized brines rich in metal-rich basin, and contains a small amount of sulfur of ΣSO_4^{2-} , migrated along the red sandstone of Lower Devonian. The reduced fluid is rich in sulfur of $\Sigma\text{H}_2\text{S}$. Fluid mixing function is limited to within the scope of a deposits or ore field, but not the regional.

Key words: Mississippi valley type (MVT); Pb-Zn deposit; sulfur isotope; lead isotope; isotope fractionation; metallogenic mechanism; origin of the ore; south China