

黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源： S、Pb 同位素和 REE 制约

周家喜^{1,2)}, 黄智龙¹⁾, 周国富¹⁾, 金中国³⁾, 李晓彪^{1,2)}, 丁伟^{1,2)}, 谷静^{1,2)}

1) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002;

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100049; 3) 贵州省有色地质勘查局地质勘查院, 贵阳, 550005

内容提要:赫章县天桥铅锌矿床位于扬子准地台西南缘的黔西北铅锌成矿区中部, 是本区已发现的 96 处中、小型矿(床)点的典型代表。天桥铅锌矿床由三个矿体群组成, 其金属资源量(Pb+Zn)超过 0.2 Mt。本文报道了该矿床矿石硫化物的硫和铅同位素组成及其稀土元素组成特征。矿石硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值主要集中在 8.4‰~14.4‰之间, 总体具有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{ga}}$ 特征, 表明成矿流体中硫已达到平衡。该矿床成矿流体中 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值与不同时代地层中海相硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值(15‰)相近, 表明成矿流体中硫来源于不同时代地层, 为不同时代地层海相硫酸盐热化学还原(TSR)的产物。铅同位素组成相当均一, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 值为 38.875~39.057(平均 38.945), $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 值为 15.708~15.763(平均 15.728), $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 值范围为 18.481~18.544(平均 18.516), 与碳酸盐地层相近, 在 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})-n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 和 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})-n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 图, 落入碳酸盐地层范围内, 表明铅来源于与矿物铅同位素组成相近的各时代碳酸盐地层。硫化物样品具有低 $\Sigma\text{REE}(<3\times 10^{-6})$ 和负的 Eu 异常(0.13~0.88)特征。在稀土元素球粒陨石标准化配分模式图上, 全部样品具有相似特征, 且与地层中的黄铁矿(下石炭统大塘组 C_1d)、地层白云岩及蚀变围岩相比, 具有一致的稀土配分模式和 Eu 负异常特征, 表明成矿流体来源围岩及下伏碳酸盐地层。综合 S、Pb 同位素和 REE 地球化学特征认为该矿床成矿物质和成矿流体具有多来源特征, 各时代地层均不同程度地为成矿提供物质和流体。

关键词: S、Pb 同位素; REE; 成矿物质和成矿流体来源; 天桥铅锌矿床; 黔西北铅锌成矿区

赫章县天桥铅锌矿床位于黔西北铅锌成矿区中部, 以其规模相对较大、品位较高、伴生有用元素多, 为本区中型铅锌矿床的典型代表(本区尚未发现大型铅锌矿床), 同时该矿床面临资源危机, 而受到广泛关注, 虽然许多学者对该矿床进行了多方面的研究, 但有关成矿物质和成矿流体来源众说纷纭: ①认为矿质来源于赋矿层位本身(陈士杰, 1986); ②认为矿质主要来自下伏地层及基底(郑传仑, 1992); ③认为矿质多来源, 即部分来自赋矿层位, 部分来自下伏地层, 而火山喷发与岩浆侵位不仅提供了热源, 也提供了部分成矿物质(柳贺昌和林文达, 1999; 黄智龙等, 2004); ④认为本区铅锌矿与峨眉山玄武岩无成因联系, 只是空间分布上的巧合(顾尚义, 2006)。造成各种观点出现的主要原因是地质、地球化学等特征解释不同造成的。

大量研究表明 S、Pb 同位素能有效示踪成矿体系中金属元素的来源(Ohmoto, 1972; Rey and

Sawkins, 1974; Ohmoto et al., 1990; Zheng and Hoefs, 1993; Seal, 2006; Basuki et al., 2008; 黄智龙等, 2004); 铅锌矿床热液矿物 REE 地球化学示踪成矿流体来源与演化方面得到了广泛应用(Lottermoser, 1992; Subías et al., 1995; Whitney et al., 1998; Hecht et al., 1999; Ghaderi et al., 1999; Brugger et al., 2000; Monecke et al., 2000; Li et al., 2007)。由于单一数据可能会导致片面的结论, 本文报道了天桥铅锌矿床的 S、Pb 同位素和 REE 地球化学研究结果, 以期更加全面地认识天桥铅锌矿床成矿物质和成矿流体来源。

1 区域及矿床地质背景

1.1 区域地质背景

黔西北铅锌成矿区位于扬子准地台西南缘, 康滇地轴东侧, 是川—滇—黔铅锌矿集区的重要组成部分(图 1)。扬子准地台基底具“三层式”结构: 下

注: 本文为国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(编号 2007CB411402)和国家自然科学基金资助项目(编号 40573036)成果。

收稿日期: 2009-11-18; 改回日期: 2010-01-20; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 周家喜, 男, 1982 年生。博士研究生, 从事矿物学、岩石学、矿床学 and 同位素地球化学研究。Email: jarcy@163.com。通讯作者: 黄智龙, 研究员。Email: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn。

层为太古宇—古元古界的中深变质杂岩;中层为中元古界的变质细碎屑岩夹变质火山沉积岩;上层由新元古界浅变质碎屑岩和碳酸盐岩组成。区域内沉积盖层出露有震旦系—侏罗系,其中,奥陶系、中、上志留统、下泥盆统缺失,下第三系(古近系)、第四系零星分布。以石炭系和二叠系、三叠系出露全、分布广和沉积厚度大为特征。早二叠世晚期和晚二叠世早期的峨眉山玄武岩遍及全区。沉积岩岩性以碳酸盐岩为主,页岩、砂岩次之。其中石炭系碳酸盐岩是铅锌矿的重要赋矿层位(金中国,2008)。本区构造应变异常复杂,发育 NW 向、NNE 向构造,并以逆冲断层及紧密褶皱为特征,这些构造的形成、发生、发展受康滇古陆东缘的小江深大断裂、江南古陆西缘的垭都—紫云深大断裂控制(郑传伦,1992)。从构造展布看,本区构造大体可以划分为四组(金中国,2008):

①垭都—紫云深大断裂构造带:位于江南古陆西缘,地台隆起与沉降区的边缘处,是一条深切基底的断层,由一系列高角度逆冲断层组成,走向 NW310°,倾角 70°~85°,NW 向进入云南,SE 向直抵开远—平塘深大断裂,在贵州省境内长达 350 km。该断裂始于晚奥陶世末都匀运动,具多期活动

特点。沿断裂两侧沉积作用差异十分明显,对志留纪、泥盆纪、石炭纪地层的沉积,岩相古地理格局有明显的控制作用,表现为对沉积厚度和沉积韵律的控制。断裂东侧隆起的江南古陆在泥盆纪—石炭纪是向西供应物源蚀源区,断裂西侧是与之平行的深拗陷带,称之为威水(威宁—六盘水)断陷。在垭都、筲箕湾、草子坪一带,其最大断距大于 1500m,是典型的同生断裂。

②威水断陷构造带:威水断陷东界以垭都—紫云断裂带为界,西侧以水城深大断裂带为界。两条断裂带大致平行,相距约 30 km。水城断裂形成时期晚于垭都—蟒洞断裂,其规模、断距、控制地层厚度和沉积相等方面相比垭都—蟒洞断裂较小。该断裂在早石炭世开始活动,在海西期对断陷盆地内的石炭纪沉积相和沉积厚度有明显的控制作用。威水断陷形成始于早泥盆世,从中泥盆世至石炭纪末期为强烈沉陷期,在早二叠世晚期至晚二叠纪早期,随着裂陷作用的加剧,地壳不断拉伸变薄,地幔岩浆上涌,在盆地边缘与整个裂谷出现大规模的玄武岩喷发和侵入岩侵位。进入早—中三叠世,断陷盆地进入封闭,消亡阶段,沉积了巨厚的碎屑岩,为一套浊积岩(吕洪波等,2003)。

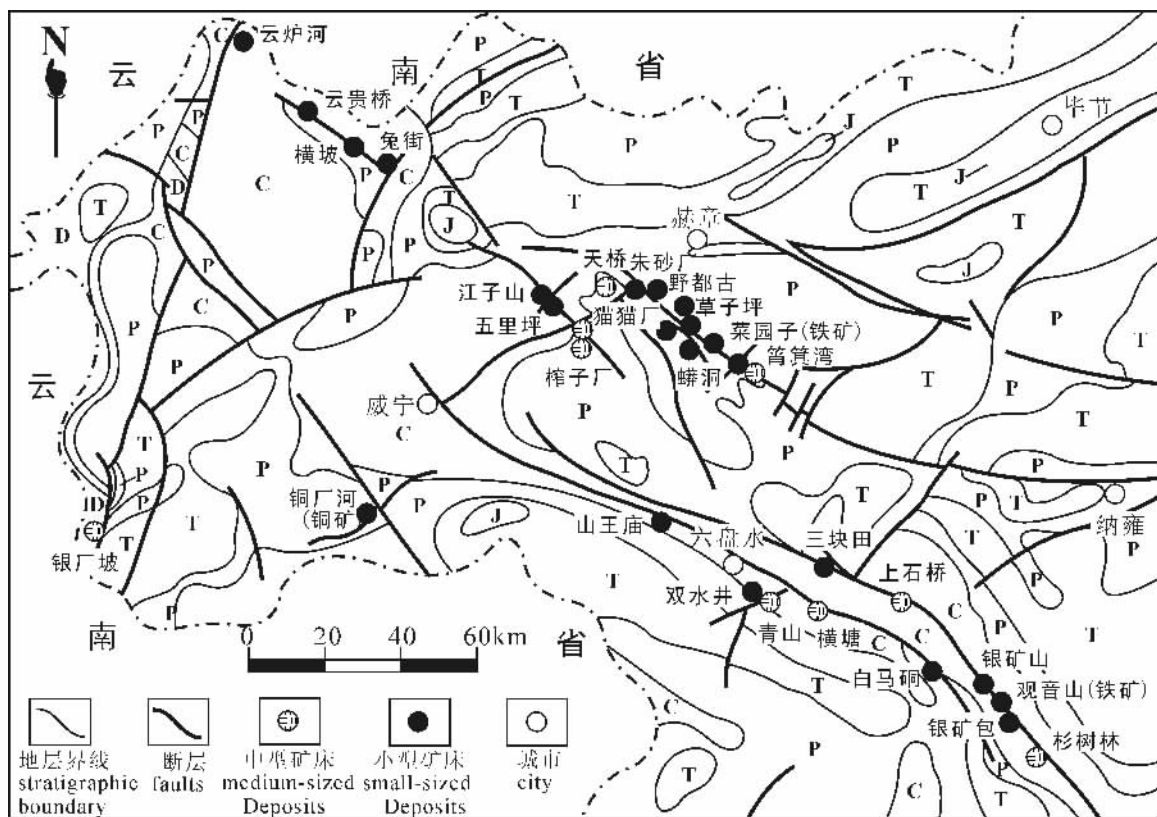


图 1 黔西北铅锌成矿区区域地质略图(据金中国, 2008 修改)

Fig. 1 The geological sketch map of the northwest of Guizhou province (After Jin Zhonghuo, 2008).

③威宁—水城紧密褶皱构造带:威水(威宁—水城)褶皱构造带由 NW 向的威水背斜、偏坡寨向斜、杉树林背斜和与之相伴的水城断层等组成。褶皱带长约 120 km,宽 15~20 km,在平面上,三个紧密褶皱大致呈左行排列。褶皱紧密而不对称,NE 翼地层倾向 NE,倾角 30°~54°,SW 翼地层陡立,甚至倒转现象普遍,倾角 60°~90°。褶皱带显示出强烈的挤压变形特征,表现在其翼部可见大量的层间劈理、层面擦痕、压溶缝合线和构造透镜体发育。褶皱带的纵断层均为高角度逆(冲)断层,断层面倾向 SW 或 NE,倾角 70°~80°。褶皱带内与其配套相对晚期的横断层、斜断层亦较发育。

④银厂坡—云炉河断裂构造带:该构造带位于昭通—曲靖隐伏深断裂带东侧,是会泽矿山厂、麒麟厂构造带的 NE 延伸地段,也是黔西北地区重要的 NE 向成矿带,走向 NE15°~30°,倾向东,倾角 45°~60°,逆冲断层发育。NE 端在云炉河交于紫云—垭都断裂带上,SW 端延伸进入云南会泽的麒麟厂、矿山厂,控制着矿山厂、麒麟厂大型矿床和银厂坡、黑土河、云炉河等矿床(点)。

成矿区受扬子板块与印度板块碰撞以及板内攀西裂谷作用的影响,岩浆活动具有活动强烈(喷出岩、侵入岩均有广泛出露)、跨越时间长(自太古代至新生代)、形成的岩浆系列复杂(钙碱性和碱性系列均有)、岩石类型繁多(超基性岩、基性岩、中性岩、酸性岩等均有)的特点。区域喷出岩最早见于太古宙,如区域结晶基底康定群就以康定杂岩为主体。会理群、昆阳群及时代相近的地层(如川西天宝山组、苏雄组和开建组)则除分布大量元古宙(晋宁—澄江期)酸性、中酸性火山岩和火山碎屑岩外,还广泛出露规模不等的基性—超基性和中酸性岩体(柳贺昌和林文达,1999)。而古生代至新生代岩浆活动,可以划分为以下三个阶段(张云湘等,1988):①裂前阶段(加里东晚期—海西早期),主要为超基性小岩体群层状堆晶杂岩和环状碱性杂岩的深成作用;②裂谷阶段(海西晚期—印支期),以强烈的双峰式火山活动为特征,伴有火山穹隆体及各种岩墙群;③裂后阶段(燕山期—喜马拉雅期),为重熔型花岗岩基的侵位及金云火山岩的爆发活动期。其中,最大规模的岩浆活动为海西晚期峨眉山玄武岩,为地幔柱活动的产物。区域内的侵入岩,出露较少,岩石组合较为单一(主要为辉绿岩),规模也较小(主要呈岩墙产出),在天桥铅锌矿区偶见出露(图 2)。

1.2 矿床地质概述

天桥铅锌矿位于川—滇—黔铅锌成矿域中东部,黔西北铅锌成矿区的中部,距赫章县城约 60 km,黔西北 NW 向威水断陷内猫猫厂—砂石浪对冲构造体系中(图 2),其主要工业矿体赋存于 NW 向天桥背斜的 NW 鼻状倾伏端下石炭统大塘组(C_1d)上部(白云质灰岩)和摆佐组(C_1b)中一下部白云岩中,受 F_{37} 断层控制。矿区出露地层由新至老主要有二叠系下统栖霞—茅口组(P_1q-m)和梁山组(P_1l),石炭系上统马平组(C_2m)和黄龙组(C_2h)、下统摆左组(C_1b)和大塘组(C_1d),泥盆系上统融县组(D_3r)和中统独山组(D_2d)。除下二叠统梁山组(P_1l)不是碳酸盐岩外,其余各时代地层均为碳酸盐岩,其中 C_2h 、 C_1b 、 C_1d 和 D_3r 的灰质白云岩、白云岩是主要的含矿围岩。

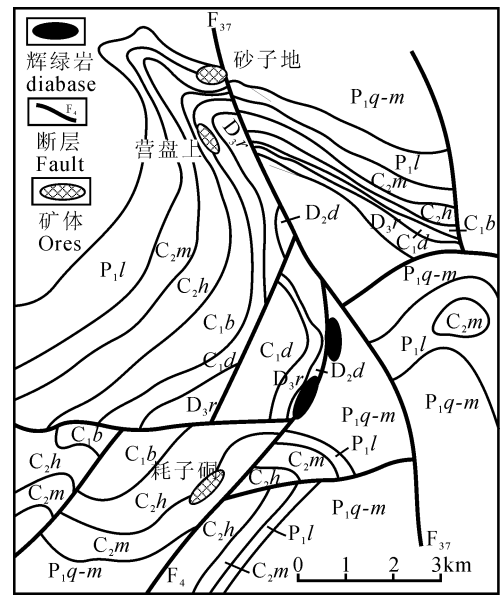


图 2 黔西北赫章天桥铅锌矿地质略图
(据金中国, 2008 修改)

Fig. 2 The geological map of the Tianqiao Pb—Zn ore deposit, Hezhang, northwestern Guizhou (After Jin Zhongguo, 2008).

P_1q-m —下二叠统栖霞—茅口组; P_1l —下二叠统梁山组; C_2m —上石炭统马平组; C_2h —上石炭统黄龙组; C_1b —下石炭统摆佐组; C_1d —下石炭统大塘组; D_3r —上泥盆统融县组; D_2d —中泥盆统独山组

P_1q-m —Lower Permian Qixia—Maokou Formation (Fm.); P_1l —Lower Permian Liangshan Fm.; C_2m —Upper Carboniferous Mapping Fm.; C_2h —Upper Carboniferous Huanglong Fm.; C_1b —Lower Carboniferous Baizuo Fm.; C_1d —Lower Carboniferous Datang Fm.; D_3r —Upper Devonian Rongxian Fm.; D_2d —Middle Devonian Dushan Fm.

天桥铅锌矿床主要矿体呈似层状、板状、透镜状产于 F₃₇ 层间剥离带中,矿体与围岩界线清楚,产状与地层产状基本一致(图 2)。已圈定大小矿体 32 个,分南北两矿段。在南矿段的营盘上,矿带长 400 m,宽 300 m,有大小矿体 15 个,赋矿围岩为上泥盆统融县组(D₃r)、下石炭统大塘组(C₁d);产在 C₁b 灰岩夹泥灰岩中的Ⅱ号矿体最大,长 200 m,宽 100 m,厚 1.3~1.8 m,平均品位 Pb 1.23%,Zn 5.69%。砂子地矿段位于其北侧,矿带长 800 m,宽 500 m,有 17 个矿体呈雁行状、囊状产出,赋矿围岩为 C₁d 白云岩和 C₂h 灰岩,其中Ⅲ6、Ⅲ7 矿体最大。Ⅲ6 矿体长 250 m,宽 120 m,厚 1.4~19.0 m,平均品位 Pb 5.51%,Zn 15.00%;Ⅲ7 矿体长 320 m,宽大于 220 m,厚 1.7~5.15 m,最厚 28.6 m,平均品位 Pb 3.60%,Zn 6.52%,Ⅱ+Ⅲ矿体储量大于 20 万吨。

根据显微观察和电子探针研究,该矿床矿石的主要结构构造有自形结构、半自形—它形粒状结构、溶蚀结构、交代港湾状结构、共结边结构、交代弧岛结构、交代细脉状结构,氧化矿石常见粒状、胶结结构;块状、浸染状、角砾状构造,氧化矿石常见土状、皮壳状、葡萄状构造。矿体中金属硫化矿由方铅矿、闪锌矿、黄铁矿,少量黄铜矿和白铁矿组成;氧化矿以白铅矿、铅钒、菱铁矿、菱锌矿、异极矿、水锌矿为主。脉石矿物主要为方解石,石英含量甚微。围岩蚀变较强,主要有白云石化、黄铁矿化、铁锰碳酸盐岩、褐铁矿化、方解石化及硅化。

根据矿石结构构造、各矿脉相互穿插关系和矿物共生组合,将天桥铅锌矿床成矿成矿过程划分为成岩期、成矿期和表生期,其中成矿期可进一步划分为三个成矿阶段,即黄铁矿—黑色闪锌矿和方解石阶段,黄铁矿—棕色(棕黄色、黄棕色和黄红色)闪锌矿—方铅矿—方解石阶段和黄铁矿—浅(黄)色闪锌矿—方铅矿—方解石阶段。

2 样品及分析方法

样品采自天桥铅锌矿床主要矿体的不同位置。将样品粉碎到 40~80 目,在双目镜下挑选纯净的黄铁矿、不同颜色闪锌矿、方铅矿和方解石单矿物,并将挑纯的单矿物样品用玛瑙研钵研至 200 目。硫同位素组成在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室采用连续流动质谱完成,误差范围为±0.2‰(2σ)。铅同位素组成及硫化物稀土元素在核工业北京地质研究院完成,铅同位素比值采

用 ISOPROBE-T 分析,该仪器对 1μg 的铅 ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb,其相对误差<0.005%(2σ);稀土元素采用 ICP-MS 方法,测试在 Finnigan MAT 公司 Element 型高分辨等离子质谱仪上进行,该仪器对微量元素检测下限为 $n \times 10^{-13} \sim n \times 10^{-12}$,分析数据的相对误差小于 5%,具体分析方法见 Qi 等(2000)。

3 结果与讨论

3.1 硫同位素组成及制约

表 1 给出了本次及前人发表的天桥铅锌矿床硫

表 1 黔西北赫章天桥铅锌矿床 S 同位素组成(‰)
Table 1 Sulfur isotope compositions of the Tianqiao Pb—Zn ore deposits, Hezhang, northwestern Guizhou

样品号	对象	位置	δ ³⁴ SV-CDT(‰)	2σ error	备注
TQ-19	Py	全部	14.44	0.05	本文
TQ-18	Py		13.69	0.04	
TQ-60	Py		13.18	0.03	
TQ-24	Py		12.87	0.04	
TQ-23	Py		12.81	0.02	
TQ-13	LC Sp		11.66	0.06	
TQ-18	MC Sp		13.05	0.02	
TQ-60	MC Sp		12.42	0.03	
TQ-10	BC Sp		13.69	0.12	
TQ-3	BC Sp		14.00	0.05	
TQ-16	MC Sp		13.65	0.04	
TQ-24	BC Sp		12.32	0.03	
TQ-54	MC Sp		12.19	0.02	
TQ-25	LC Sp		12.09	0.11	
TQ-24	MC Sp		11.93	0.02	
TQ-24	LC Sp		10.87	0.03	
TQ-3	Gl		9.83	0.02	
TQ-13	Gl		9.26	0.03	
TQ-24	Gl		8.86	0.05	
TQ-65	Gl		8.66	0.04	
TQ-25	Gl		8.51	0.04	
TQ-54	Gl		8.4	0.03	
TQ-52	Gl		8.35	0.03	
HTQ-T1S1	Sp	2 号 矿体	11.54	0.06	①
HTQ-T1S2	Gl		11.05	0.07	
HTQ-T2S1	Gl		12.55	0.05	
HTQ-T2S2	Sp		14.23	0.04	
HTQ-T3S1	Sp		12.38	0.04	
HTQ-T3S2	Gl		10.74	0.03	
HTQ-T5S	Gl		10.95	0.05	
HTQ-T6S1	Sp		11.58	0.03	
HTQ-T6S2	Gl		11.42	0.02	
BHTQ-T4S1	Sp		11.51	0.02	
HTQ-T4S2	Gl		11.88	0.06	
HTQ-T7S	Py		13.44	0.04	

注: Py—黄铁矿; LC Sp—浅色闪锌矿; MC Sp—棕色闪锌矿; BC Sp—深色闪锌矿; Gl—方铅矿;① 据顾尚义, 2007。

同位素数据。由表 1 可见:

(1) 硫化物富集重硫,其硫同位素组成变化范围较窄。本次实测原生矿石硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值范围为 8.4‰~14.4‰之间,平均为 11.7‰,几乎全部数据集中在 8‰~14‰。其黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 12.8‰~14.4‰,平均值为 13.4‰,闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值为 10.9‰~14.0‰,平均值为 12.5‰,方铅矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 8.4‰~9.8‰,平均值为 8.8‰。虽然不同矿石矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围有部分重叠,但总体有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$ 的特征,同一手标本上这种规律更明显(如样品 TQ24、TQ19、TQ60、HTQ-T1 等),图 3 中也清晰显示出该特征,表明该矿床成矿流体中硫已达到平衡。

(2) 相同矿体矿石矿物硫同位素组成相近,黄铁矿、闪锌矿和方铅矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值极差分别为 1.6‰,3.1‰和 1.5‰。相同矿体不同颜色闪锌矿硫同位素组成不存在明显差异,黑色闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值 12.3‰~14.0‰,平均 13.34‰,极差 1.7‰,棕色闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值 11.9‰~13.7‰,平均 12.7‰,极差 1.7‰,浅色闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值 10.9‰~12.1‰,平均 11.5‰,极差 1.2‰,但总体

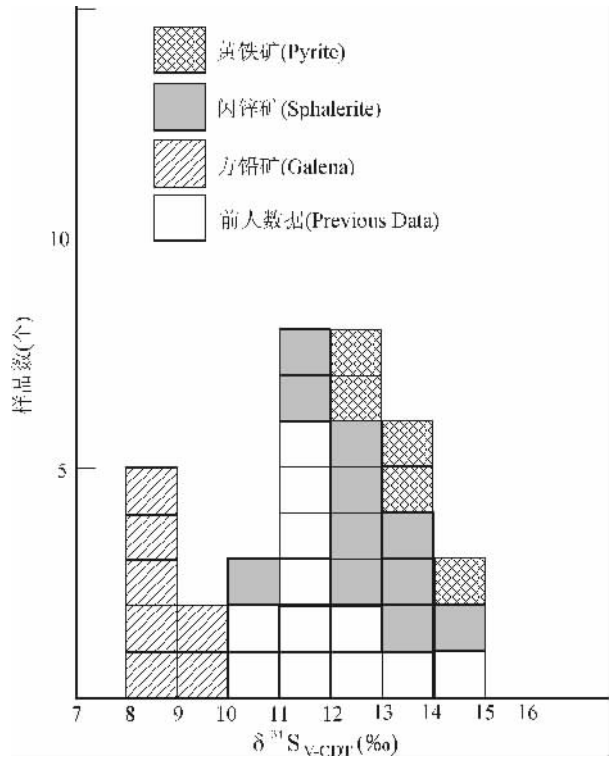


图 3 黔西北赫章天桥铅锌矿床硫同位素直方图
Fig. 3. The sulfur isotope histogram of the Tianqiao Pb—Zn ore deposit, Hezhang, northwestern Guizhou

呈现 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黑色闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{棕色闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{浅色闪锌矿}}$ 特征,在同一手标本这种规律更明显(如样品 TQ-24),同样表明矿床成矿流体中硫已达到平衡。

天桥铅锌矿床原生矿石的组成相对简单,矿石矿物最主要为方铅矿、闪锌矿和黄铁矿,未发现硫酸盐矿物,硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值基本能代表成矿流体的总硫同位素组成(Ohmoto, 1972),即 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}$,特别是黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值能代表成矿流体的总硫组成,因此利用矿石中硫化物(黄铁矿)的 S 同位素组成来示踪成矿流体中 S 的来源是可行的(Dejonghe et al., 1989; Dixon and Davidson, 1996; Seal, 2006; Basuki et al., 2008; 黄智龙等, 2004)。

上已述及,矿石矿物方铅矿、闪锌矿和黄铁矿均相对富集重硫,其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值主要集中在 10‰~14‰之间,其中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值为 12.8‰~14.4‰,平均值为 13.4‰,因而,成矿流体中 $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 值约为 14‰,明显不同于 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值在 0‰附近的幔源硫。区域上包括震旦纪灯影组,寒武系龙王庙组,石炭系大塘组、摆佐组 and 黄龙组等地层中均有石膏、重晶石等硫酸盐矿物出现,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 15‰左右(柳贺昌和林文达,1999),与天桥铅锌矿床 S 同位素组成相近,因而该区成矿流体中的硫可能主要来自多个时代地层,为海相硫酸盐的还原产物。这与世界范围内众多硫化物富集重硫的铅锌矿床 S 主要来自海相硫酸盐的还原是一致的(Dejonghe et al., 1989; Anderson et al., 1989, 1998; Ghazban et al., 1990; Hu et al., 1995; Dixon and Davidson, 1996; Basuki et al., 2008)。

至于海相硫酸盐的还原机制,目前主要存在三种观点,即有机质热降解作用、热化学还原作用(TSR)和细菌还原作用(BSR)。有机质热降解作用通常发生在 100~150℃(Basuki et al., 2008),但目前为止,本区尚未有由碳酸盐岩中有机质热降解作用产生 S 的报道,因此很难估计有机质热降解作用贡献大小,但有研究表明有机质在热化学还原过程发挥了重要作用(Ottaway et al., 1994; Cheilletz and Giuliani, 1996; Li W B et al., 2007)。TSR 发生在相对高温条件(大于 175℃)、能产生大量还原态硫、形成还原态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对稳定(Ohmoto, 1990),BSR 发生在相对低温条件(小于 120℃)、不可能产生大量还原态硫、形成还原态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有较大的变化范围(Machel, 1989; Jorgenson et al., 1992; Dixon and Davidson, 1996; Basuki et

al., 2008)。天桥铅锌矿床硫同位素组成相对稳定,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中在 $10\text{‰} \sim 14\text{‰}$ 之间;矿床规模达中型,需要大量还原态硫;笔者测得天桥铅锌矿床方解石流体包裹体的均一温度主要分布在 $150^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ 之间(未发表数据),矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$,表明矿石沉淀时成矿流体中硫已达到平衡,可利用矿物对 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值来计算成矿温度,利用同一手标本上黄铁矿和闪锌矿、闪锌矿和方铅矿及黄铁矿和方铅矿矿物对的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 的差值计算的成矿温度为 $170 \sim 300^\circ\text{C}$ (计算公式为 $\Delta^{34}\text{S} = \delta^{34}\text{S}_a - \delta^{34}\text{S}_b = A \times 10^6 / T^2$, 式中 A 取值参见 Czamanske and Rye, 1974)。成矿温度超过了细菌可以存活温度范围(Jorgenson *et al.*, 1992)。这些特征均表明,天桥铅锌矿床成矿流体中的 S 可能为各时代碳酸盐地层的硫酸盐(海相硫酸盐)TSR 的产物,在还原过程中下伏页岩、碎屑岩和泥质岩地层中的有机质发挥了一定作用。

3.2 Pb 同位素组成及制约

表 2 给出了本次及前人发表的不同时代地层的 Pb 同位素数据,由表 2 可以看出采自不同矿体的 11 件硫化物样品的铅同位素组成相当均一, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 值范围为 $38.875 \sim 39.057$ (平均 38.945), $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 值范围为 $15.708 \sim 15.763$ (平均 15.728), $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 值范围为 $18.481 \sim 18.544$ (平均 18.516)。与区域上其它矿床具有相似的铅同位素组成(黄智龙等, 2004; 金中国, 2008)。

相比之下,区域不同时代碳酸盐地层(二叠纪栖霞—茅口组、石炭纪摆佐组、泥盆纪宰格组和震旦纪灯影组)及区域基底岩石(昆阳群和会理群)均具有较宽的 Pb 同位素组成变化范围,尤其是昆阳群,其 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$: $17.781 \sim 20.993$, 极差 3.212, $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$: $15.582 \sim 15.985$, 极差 0.403, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$: $37.178 \sim 20.483$, 极差 3.305, 天桥铅锌矿床的 $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 、 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 和 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 均在上述地层和基底岩石相应比值变化范围之内,与前人对相邻的会泽及本区铅锌矿床 Pb 同位素研究结果一致(管士平和李忠雄, 1999; 黄智龙等, 2004; 金中国, 2008)。

在 Pb 同位素的卡农图上(图 4),矿床 11 件矿石矿物(方铅矿、闪锌矿、黄铁矿)均为正常铅,且全部投于 Th 铅区域,集中于靠近 U 铅的范围内。图中同时可见,矿床 Pb 同位素组成位于矿区和区域

不同时代碳酸盐地层和基底岩石的 Pb 同位素组成范围之内。

在 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb}) - n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 和 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb}) - n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 图上(图 5),全部样品均投入下地壳铅平均演化线与岛弧铅平均演化线之间的克拉通化地壳区域范围内,该范围位于矿区和区域不同时代碳酸盐地层和基底岩石的 Pb 同位素组成范围之内。

上已述及矿床 Pb 同位素组成相对稳定、且不同矿体 Pb 同位素组成不具明显差别。对此主要有两种解释:其一,成矿物质来源于 Pb 同位素组成相对稳定、且与矿床 Pb 同位素组成相似的单一地质体;其二,成矿物质来源于 Pb 同位素组成相对不稳定的地质体,富含成矿元素的成矿流体在成矿之前存在多来源混合且混合较完全。从表 2 中可见,与矿床 Pb 同位素组成相比,区域不同时代碳酸盐地层和区域基底岩石以及峨眉山玄武岩的 Pb 同位素

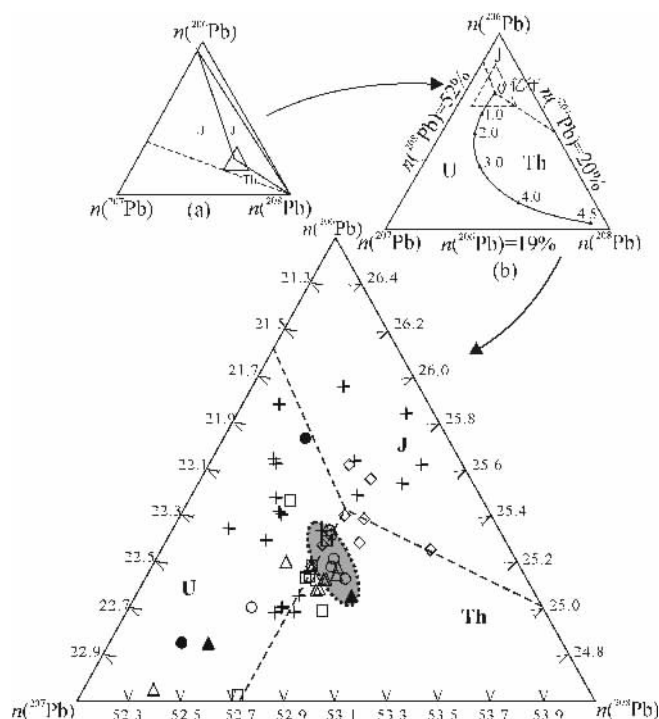


图 4 黔西北赫章天桥铅锌矿床 Pb 同位素卡农图

(底图据黄智龙等, 2004)

Fig. 4 The Canon Pb isotope histogram of the Tianqiao Pb—Zn ore deposits, Hezhang, northwestern Guizhou (After Huang Zhilong *et al.*, 2008)

阴影区—样品投影区; ●—栖霞—茅口组; ○—摆佐组; ▲—宰格组; △—灯影组; □—会理群; +—昆阳群; ◇—峨眉山玄武岩
Shadow area—samples projection area; ●—Xiqia—Maokou Fm.; ○—Baizuo Fm.; ▲—Zaige Fm.; △—Dengying Fm.; □—Huili Group; +—Kunyang Group; ◇—Emeishan Basalt

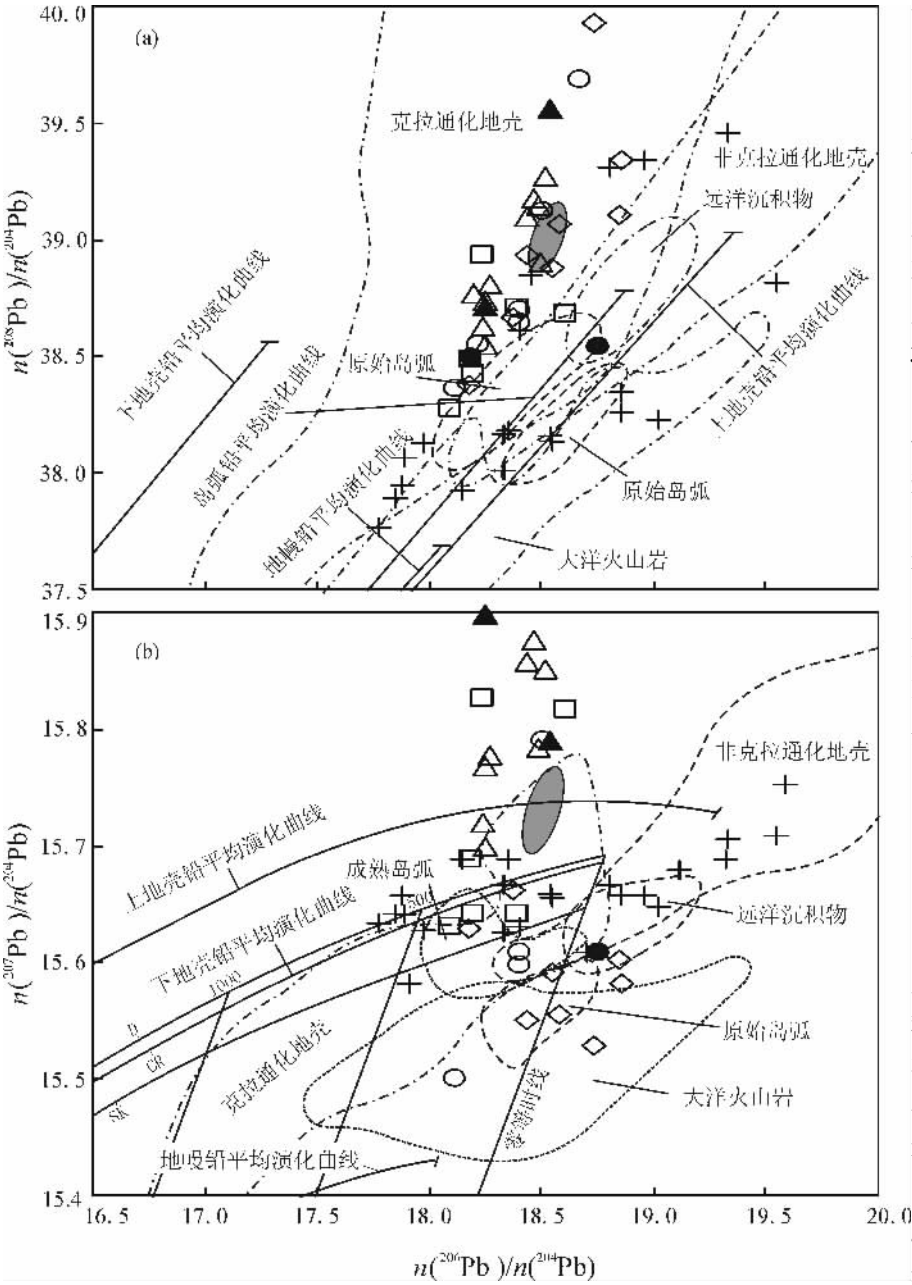


图 5 黔西北赫章天桥铅锌矿床 $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})-n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 和 $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})-n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ 图解(底图据黄智龙等, 2004)

Fig. 5 The lead isotope histogram of the Tianqiao Pb—Zn ore deposits, Hezhang, northwestern Guizhou (After Huang Zhilong et al., 2008).

阴影区—样品投影区; ●—栖霞—茅口组; ○—摆佐组; ▲—宰格组; △—灯影组;
□—会理群; +—昆阳群; ◇—峨眉山玄武岩

Shadow area—Samples Projection area; ●—Qixia—Maokou Fm.; ○—Baizuo Fm.; ▲—Zaige Fm.; △—Dengying Fm.; □—Huili Group; +—Kunyang Group; ◇—Emeishan Basalt

组成均相对较宽,即本区不存在 Pb 同位素组成相对稳定、且与矿床 Pb 同位素组成相似的地质体(地层或岩浆岩),可排除第一种解释。前人从地质、构造、同位素、微量及稀土元素等多方面研究结果也表

明包括天桥铅锌矿床在内的黔西北乃至川—滇—黔铅锌成矿区 Pb 同位素具有多来源特征(郑传仑, 1992; 管士平和李忠雄, 1999; 柳贺昌和林文达, 1999; 黄智龙等, 2004; 金中国, 2008),因而,第二种解释较为合理,即天桥铅锌矿床 Pb 同位素属多个时代地层来源的混合。

3.3 REE 地球化学及制约

表 3 给出了天桥铅锌矿床硫化物 REE 元素含量及相关参数,由表 3 可见:

①天桥铅锌矿床硫化物具有很低的总稀土含量, ΣREE (不含 Y,下同) $< 3 \times 10^{-6}$, 负的 Eu 异常 (0.13~0.88, 除 TQ16 MC Sp 外)。2 个黄铁矿 ΣREE 分别为 1.53×10^{-6} 和 1.54×10^{-6} ; 13 个闪锌矿 ΣREE 的范围为 $0.11 \times 10^{-6} \sim 2.27 \times 10^{-6}$; 7 个方铅矿 ΣREE 含量非常低为 $0.092 \times 10^{-6} \sim 0.62 \times 10^{-6}$, 且一些稀土元素含量低而未能测出(表 3)。可见黄铁矿稀土元素含量最高,其次为闪锌矿,方铅矿稀土含量最低,在同一手标本(TQ19、TQ60 等)中有相同结果,这可能与 Fe、Zn 和 Pb 元素地球化学性质(Li et al., 2007)或成矿过程中 REE 浓度变化有关。不同硫化物的稀土元素球粒陨石标准化配分模式相似(图 6a),表明成矿过程成矿流体中 REE 的来源没有发生明显变化。

②在同手标本不同矿物及不同颜色闪锌矿中其稀土元素球粒陨石标准化配分模式相近,表明矿物沉淀过程成矿流体的 REE 来源及组成没有发生明显变化(图 6b、c)。

③硫化物 LREE/HREE 值变化较大,其比值变化范围为 0.52~12.45(除方铅矿外)。大部分硫化物样品有较高的 LREE/HREE 值(1.12~12.45),

但 $(\text{La}/\text{Sm})_{\text{N}}$ 和 $(\text{Gd}/\text{Yb})_{\text{N}}$ 值较低(分别为 0.28~2.20 和 0.25~3.92,除 1 个闪锌矿外),表明轻稀土和重稀土分馏不明显,而轻、重稀土之间存在一定分馏。

稀土元素(REE)是示踪成矿物质和成矿流体来源的有效方法之一(Barrett et al., 1990; Bau, 1991; Mills and Elderfield, 1995)。REE 在一定地球地球化学过程中具有相似的地球化学特征和地球化学行为(Wang et al., 1989)。而根据配位化学理论(Dai, 1987), REE^{3+} 和 Ce^{4+} 、 Eu^{2+} 具有不同的性质(Chen and Fu, 1991; Chen and Zhao, 1997; Ma and Liu, 1999),因而在一些地球化学过程中出现 Eu^{2+} 与 REE^{3+} 分离,导致或正或负的 Eu 异常。通常水—岩反应过程中相对还原条件通常有正 Eu 异常、低 ΣREE 含量和高 LREE/HREE 值,而相对氧化条件则相反(Chen and Fu, 1991; Ma and Liu, 1999)。这称为 REE 地球化学演化的氧化—还原模式(Chen and Fu, 1991)。

一般来讲,REE 不以类质同像形式进入硫化物晶格,因此,硫化物 REE 特征取决于矿物沉淀时成矿热液中 REE 的组成和沉淀时的温度、压力、pH 值和 Eh 值等物理化学条件影响(李厚民等, 2003)。根据稀土元素球粒陨石标准化配分模式,天桥铅锌矿床不同矿物 REE 配分模式相似(图 6a),及不同颜色闪锌矿 REE 配分模式相近(图 6b),表

明矿物沉淀时热液中 REE 的组成及成矿物理化学条件没有发生明显的变化,可以用稀土元素来探讨成矿流体来源。

天桥铅锌矿床矿床矿物组合简单,主要为金属硫化物,表明成矿流体中存在大量的高活动性的 S^{2-} ,这无容置疑地表示成矿流体的还原环境。而其硫化物具有低的 $\Sigma\text{REE}(<3\times10^{-6})$,相对较高的 LREE/HREE 比(1.12~12.45)及负的 Eu 异常(0.13~0.88)。根据 REE 氧化—还原模式,天桥铅锌矿床硫化物是在还原的环境或流体系统下形成,其 Eu 应该为正异常而不应该亏损,对此有两种解释:①成矿流体及其来源本身亏损 Eu;②硫化物共生的脉石矿物具有正的 Eu 异常。前已述及,方解石为该矿床最主要的脉石矿物,其它脉石矿物含量甚微,从图 6d 可见与硫化物共生的脉石方解石也具有明显的 Eu 亏损,大量的脉石方解石的 REE 分析结果也呈现负 Eu 异常特征(未发表数据),显然可以排除第二种可能,因此,笔者认为该矿床成矿流体及其来源本身是亏损 Eu 的。

前人研究认为天桥铅锌矿床成矿流体及物质来源于赋矿层位本身(陈士杰,1986);也有研究者认为成矿流体及物质多来源,即部分来自赋矿层位,部分来自下伏地层(郑传仑,1992),甚至岩浆活动也为成矿提供物质和热动力(柳贺昌和林文达,1999;黄智龙等,2004;金中国,2008)。在图 6d 中给出了天

表 2 黔西北赫章天桥铅锌矿床及各时代地层 Pb 同位素组成
Table 2 Lead isotope compositions of some minerals and different aged strata in the Tianqiao
Pb—Zn ore deposit, Hezhang, northwestern Guizhou

样品号	对象	$\frac{n(^{208}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})}$	Std err (2σ)	$\frac{n(^{207}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})}$	Std err (2σ)	$\frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})}$	Std err (2σ)	样品号	对象	$\frac{n(^{208}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})}$	Std err (2σ)	$\frac{n(^{207}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})}$	Std err (2σ)	$\frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{204}\text{Pb})}$	Std err (2σ)
TQ-19	Py	38.983	0.004	15.731	0.002	18.526	0.002	TQ-25	LC Sp	38.888	0.013	15.713	0.005	18.49	0.007
TQ-60	Py	38.901	0.002	15.713	0.001	18.506	0.001	TQ-54	MC Sp	38.888	0.002	15.714	0.001	18.504	0.001
TQ-24	Ga	38.962	0.003	15.735	0.001	18.521	0.001	TQ-24	LC Sp	38.93	0.002	15.724	0.001	18.517	0.001
TQ-25	Ga	39.057	0.003	15.763	0.001	18.544	0.001	TQ-24	MC Sp	38.929	0.002	15.725	0.001	18.527	0.001
TQ-52	Ga	39.04	0.003	15.76	0.001	18.537	0.001	TQ-24	BC Sp	38.875	0.005	15.708	0.002	18.481	0.003
TQ-54	Ga	38.942	0.002	15.726	0.001	18.521	0.001								

统计对象	样数	$n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$			$n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$			$n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$		
		范围	极差	均值	范围	极差	均值	范围	极差	均值
栖霞—茅口组	2	18.189~18.759	0.570	18.474	15.609~16.522	0.913	16.066	38.493~38.542	0.049	38.518
摆佐组	6	18.120~18.673	0.553	18.388	15.500~16.091	0.591	15.758	38.360~39.685	1.325	38.844
宰格组	3	18.245~18.842	0.597	18.542	15.681~16.457	0.776	16.012	38.715~39.562	0.847	38.998
灯影组	10	18.198~18.517	0.319	18.360	15.699~15.987	0.288	15.818	38.547~39.271	0.724	38.909
昆阳群	27	17.781~20.993	3.212	18.789	15.582~15.985	0.403	15.686	37.178~40.483	3.305	38.427
会理群	6	18.094~18.615	0.521	18.287	15.630~15.827	0.197	15.708	38.274~38.932	0.658	38.585
峨眉山玄武岩	8	18.175~18.855	0.680	18.568	15.528~15.662	0.134	15.587	38.380~39.928	1.548	39.038

注:Py—黄铁矿; LC Sp—浅色闪锌矿; MC Sp—棕色闪锌矿; BC Sp—深色闪锌矿; Gl—方铅矿。地层资料引自黄智龙等,2004。

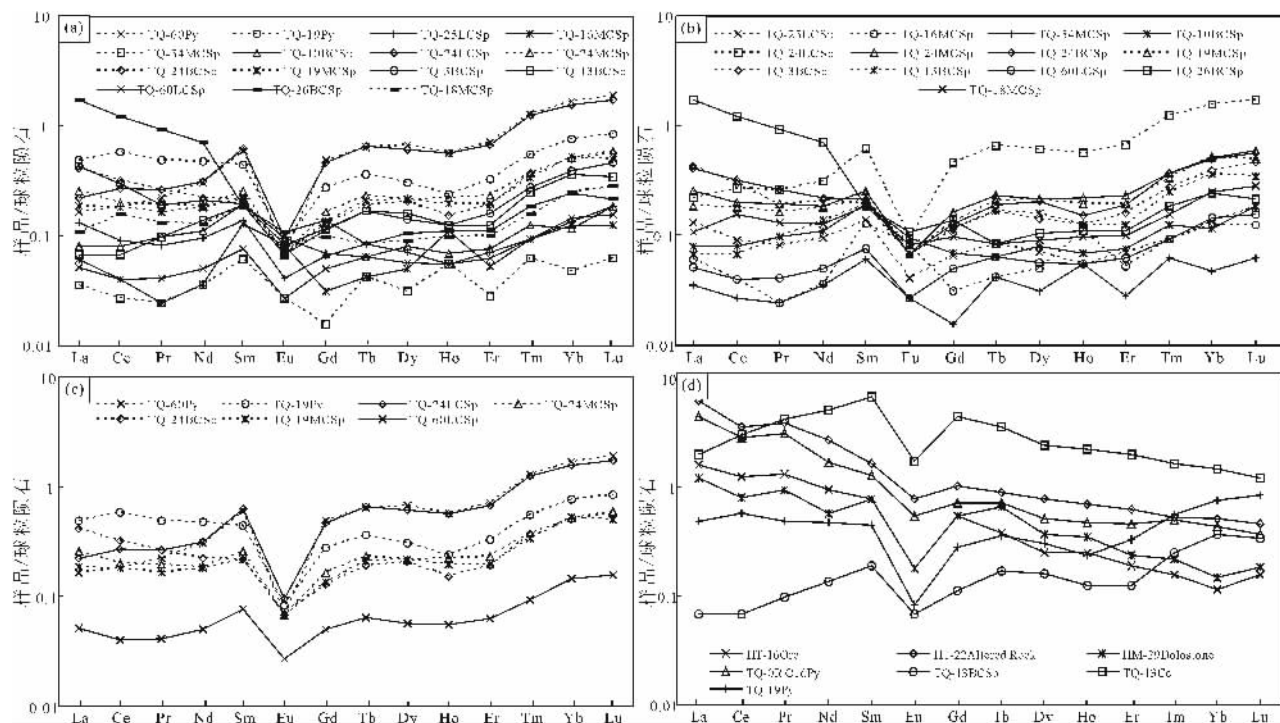


图 6 黔西北赫章天桥铅锌矿床稀土元素球粒陨石标准化配分模式图(据 Boynton, 1984)

Fig. 6 The chondrite-normalized REE patterns of the Tianqiao Pb—Zn ore deposit, Hezhang, northwestern Guizhou

(after Boynton, 1984)

(a)—不同矿物 REE 配分模式; (b)—不同颜色闪锌矿 REE 配分模式; (c)—同标本(TQ24、TQ19、TQ60)REE 配分模式;

(d)—矿物、矿石、蚀变围岩、白云岩及地层(C_{1d})黄铁矿(据毛德明, 2001)REE 配分模式

(a)— chondrite-normalized REE patterns of different minerals; (b)— chondrite-normalized REE patterns of different colors sphalerite; (c)— chondrite-normalized REE patterns of the same samples; (d)— chondrite-normalized REE patterns of mineral, ore, altered rock, dolomite and pyrite from stratum C_{1d} (after Mao, 2001)

桥铅锌矿床矿石全岩、矿石矿物(黄铁矿、闪锌矿)、脉石矿物(方解石)、蚀变围岩、地层(白云岩)及地层中黄铁矿的稀土配分模式,可见地层中的黄铁矿、地层及近矿蚀变围岩均具有明显的负 Eu 异常,并与矿石矿物具有一致的稀土配分模式,这些特征都表明天桥铅锌矿床成矿流体来源于赋矿地层及其下伏地层。结合上述分析,天桥铅锌矿床成矿物质和成矿流体是多源的。

4 结论

硫、铅同位素及稀土元素综合研究表明天桥铅锌矿床成矿物质和成矿流体具有多来源特征,可以得出以下结论:

(1)原生矿石硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值在 8.4‰~14.4‰之间,平均为 11.7‰,多数集中在 8‰~14‰。虽然不同矿石矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围有部分重叠,但总体呈 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$,表明矿石矿物硫同位素组成均一旦硫同位素达到平衡,还原硫主要来源于不同时代地层中海相硫酸盐的还

原,为热化学还原(TSR)的产物,在还原过程中下伏页岩、碎屑岩和泥质岩地层中的有机质发挥了一定作用。

(2)铅同位素研究结果表明,天桥铅锌矿床矿石硫化物铅同位素组成与不同时代围岩碳酸盐岩相近,即成矿金属具有多源特征,主要来源于铅同位素组成相近的碳酸盐地层。

(3)硫化物稀土元素研究结果表明,天桥铅锌矿床硫化物具有很低的总稀土含量, ΣREE (不含 Y) $< 3 \times 10^{-6}$,具有较高的 LREE/HREE 值(1.12~12.45),但(La/Sm)_N和(Gd/Yb)_N值较低(分别为 0.28~2.20 和 0.25~3.92),表明轻稀土和重稀土分馏不明显。硫化物稀土配分模式与脉石矿物(方解石)、蚀变围岩、地层(白云岩)及地层中黄铁矿的稀土配分模式相似,表明天桥铅锌矿床成矿流体来源于赋矿地层及其下伏地层。

参 考 文 献 / References

陈士杰. 1986. 黔西滇东北铅锌矿成因探讨. 贵州地质, 3(3): 211

- ~222.
- 管士平, 李忠雄. 1999. 康滇地轴东缘铅锌矿床铅硫同位素地球化学研究. 地质地球化学, 27(4): 45~54.
- 顾尚义. 2006. 黔西北铅锌矿稀土元素组成特征——兼论黔西北地区铅锌矿成矿与峨眉山玄武岩的关系. 贵州地质, 23, 274~277.
- 顾尚义. 2007. 黔西北地区铅锌矿硫同位素特征研究. 贵州工业大学学报(自然科学版), 36(1): 8~11.
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社.
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘从强, 张振亮, 马德云, 高德荣, 杨海林. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京: 地质出版社.
- 李厚民, 沈远超, 毛景文, 刘铁兵, 朱和平. 2003. 石英、黄铁矿及其包裹体的稀土元素特征——以胶东焦家式金矿为例. 岩石学报, 19(2): 267~274.
- 吕洪波, 章雨旭, 夏邦栋, 方中, 周伟明, 彭阳, 吴智平, 李伟. 2003. 南盘江盆地中三叠统复理石中的同沉积挤压构造. 地质论评, 49(5): 449~456.
- 金中国. 2008. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测. 北京: 冶金工业出版社.
- 毛德明. 2001. 黔西北铅锌矿床 REE 特征及其意义. 贵州地质, 18(1): 12~17.
- 张云湘, 骆耀南, 杨崇喜. 1988. 攀西裂谷. 北京: 地质出版社.
- 郑传伦. 1992. 黔西北铅锌矿区控矿构造研究. 矿产地质, 6(3): 193~200.
- Anderson I K, Andrew C J, Ashton J H, Boyce A J, Caulfield J B D, Fallick A E, Russell M J. 1989. Preliminary sulfur isotope data of diagenetic and vein sulfides in the Lower Palaeozoic strata of Ireland and southern Scotland: Implications for Zn—Pb—Ba mineralization. Geol. Soc. London J., 146: 715~720.
- Anderson I K, Ashton J H, Boyce A J, Fallick A E, Russell M J. 1998. Ore depositional processes in the Navan Zn+Pb deposit, Ireland. Econ. Geol., 93:535~563.
- Barrett T J, Jarvis I, Jarvis K E. 1990. Rare earth element geochemistry of massive sulfides—sulfates and gossans on the Southern Explorer Ridge. Geology, 18: 583~586.
- Basuki N I, Taylor B E, Spooner E T C. 2008. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi valley type zinc—lead mineralization, Bongara area, northern Peru. Econ. Geol., 103, 183~799.
- Bau M. 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid—rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. Chem. Geol., 93(3~4): 219~230.
- Brugger J, Lahaye Y, Costa S, Lambert D, Bateman R. 2000. Inhomogeneous distribution of REE in scheelite and dynamics of Archaean hydrothermal systems (Mt. Charlotte and Drysdale gold deposits, Western Australia). Contrib. Mineral Petrol., 139: 251~264.
- Boynton W V. 1984. Cosmochemistry of the rare earth elements meteorite studies. In: Henderson P. ed. Rare Earth Element Geochemistry. Amsterdam: Elsevier, 63~114.
- Chen Y J, Fu S G. 1991. Variation of REE patterns in early Precambrian sediments: Theoretical study and evidence from the southern margin of the northern China craton. Chinese Sci. Bull., 36(13):1100~1104.
- Chen Y J, Zhao Y C. 1997. Geochemical characteristics and evolution of REE in the Early Precambrian sediments; Evidences from the southern margin of the North China craton. Episodes, 20:109~116.
- Cheilletz A and Giuliani G. 1996. The genesis of Colombian emeralds: A restatement. Mineral Deposita., 31: 359~364.
- Czarnansky G K, Rye R O. 1974. Experimentally determined sulfur isotope fractionations between sphalerite and galena in the temperature range 600°C to 275°C. Econ. Geol., 69: 17~25.
- Dejonghe J, Boulegue J, Demaffe D, Letolle R. 1989. Isotope geochemistry (S, C, O, Sr, Pb) of the Chaudfontaine mineralization (Belgium). Mineral Deposita., 24, 132~134.
- Dixon G. and Davidson G. J. 1996. Stable isotope evidence for thermochemical sulfate reduction in the Dugald River (Australia) strata-bound shale-hosted zinc—lead deposit. Chem. Geol., 129: 227~246.
- Ghazban F, Schwarcz H P, Ford D C. 1990. Carbon and sulfur isotope evidence for in situ reduction of sulfate in Nanisivik zinc—lead deposits, Northwest Territories, Baffin Island, Canada. Econ. Geol., 85: 360~375.
- Ghaderi M, Palin M J, Sylvester P J, Campbell I H. 1999. Rare earth element systematics in scheelites from hydrothermal gold deposits in the Kalgoorlie—Norseman region, Western Australia. Econ. Geol., 94: 423~438.
- Hecht L, Freiburger R, Gilg T A, Grundmann G, Kostitsyn Y A. 1999. Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Gpfersgrn (Fichtelgebirge, Germany). Chem. Geol., 155: 115~13.
- Hu M A, Disnar J R, Surean J F. 1995. Organic geochemical indicators of biological sulphate reduction in early diagenetic Zn—Pb mineralization: the Bois—Madame deposit (Gard, France). Appli. Geochem., 10:419~435.
- Jorgenson B B, Isaksen M F, Jannasch H W. 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep sea hydrothermal vent sediments. Sci., 258:1756~1757.
- Li H M, Shen Y C, Mao J W, Liu T B, Zhu H P. 2003. REE features of quartz and pyrite and their fluid inclusions: an example of Jiaojia-type gold deposits, northwestern Jiaodong Peninsula. Acta Petrologica Sinica., 19(2): 267~274.
- Li W B, Huang Z L, Qi L. 2007. REE geochemistry of sulfides from the Huize Zn—Pb ore field, Yunnan Province: Implication for the sources of ore-forming metals. Acta Geologica Sinica., 81(3):442~449.
- Lottermoser B G. 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. Ore Geol. Rev., 7: 25~41.
- Ma Y G, Liu C Q. 1999. Trace element geochemistry during weathering as exemplified by the weathered crust of granite, Longnan, Jiangxi. Chinese Sci. Bull., 44:2260~2263.
- Mills R A, Elderfield H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG Mound, 26°N Mid-Atlantic Ridge. Geochimica et Cosmochimica Acta., 59(17): 3511~3524.
- Machel H G. 1989. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. Carbonates Evaporites., 4: 137~151.
- Monecke T, Monecke J, M nch W, Kempe U. 2000. Mathematical analysis of rare earth element patterns of fluorites from the Ehrenfriedersdorf tin deposit, Germany: evidence for a hydrothermal mixing process of lanthanides from two different sources. Mineral Petrol., 70: 235~256.

- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67: 551~579.
- Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. 1990. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits. In: Herbert H K and Ho S E (Editors), *Stable isotopes and Fluid Processes in Mineralisation*. *Geol. Dep. Univ. Extens. Univ. Western Australia.*, 23:70~120.
- Ottaway T L, Wicks F J, Bryndzia L T, et al. 1994. Formation of the Muzo hydrothermal deposit in Colombia. *Nature*, 369:552~554.
- Qi L, Hu J, Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51:507~513.
- Rey R O, Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis; A review. *Econ. Geol.*, 69:826~842.
- Rye R O, Sawkins F J. 1974. Fluid Inclusion and Stable Isotope Studies on Casapalca Ag—Pb—Zn—Cu Deposit, Central-Andes, Peru. *Econ. Geol.*, 69(2): 181~205.
- Seal Robert R II. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *R. Mineral & Geochem.*, 61, 633~677.
- Subías I, Fernández-Nieto C. 1995. Hydrothermal events in the Valle de Tena (Spanish Western Pyrenees) as evidenced by fluid inclusions and trace-element distribution from fluorite deposits. *Chem. Geol.*, 124: 267~282.
- Whitney P R, Olmsted J F. 1998. Rare earth element metasomatism in hydrothermal systems: the Willsboro—Lewis wollastonite ores, New York, USA. *Geochim et Cosmochim. Acta.*, 62: 2965~2977.
- Zheng Y F, Hoefs J C. 1993. Effects of Mineral Precipitation on the Sulfur Isotope Composition of Hydrothermal Solutions. *Chem. Geol.*, 105(4): 259~269.

Sources of the Ore Metals of the Tianqiao Pb—Zn Deposit in Northwestern Guizhou Province: Constraints from S, Pb Isotope and REE Geochemistry

ZHOU Jiayi^{1, 2)}, HUANG Zhilong¹⁾, ZHOU Guofu¹⁾, JIN Zhongguo³⁾, LI Xiaobiao^{1, 2)},
DING Wei^{1, 2)}, GU Jing^{1, 2)}

1) *State key Laboratory of Ore Deposits Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang, 550002;*

2) *Graduate University of the Chinese Academy of Science, Beijing, 100049;*

3) *Academy of Geological Exploration, Guizhou Bureau of Nonferrous Geological Exploration, Guiyang, 550005*

Abstract: The Tianqiao Pb—Zn ore deposit, Hezhang County, is located in the southwest of the Yangtze craton, the center of the Northwestern Guizhou Pb—Zn metallogenic province, and is a representative of the Pb—Zn ore deposits in this area, where more than 96 ore (deposits) spots have been found. There are three mainly ore bodies in this deposit, whose Pb+Zn reserves are more than 0.2 Mt. This paper analyzes the sulfur and lead isotopic compositions and REE contents of these ore-bodies. The data show that the ore minerals in these ore-bodies are enriched in heavy sulfur, with $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values concentrated between 8.4‰ and 14.4‰, and they have the feature of $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{ga}}$, which indicate the sulfur isotope in ore-forming fluids has attained equilibrium. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values of the deposits are similar to that of the sulfates from carbonate strata of different ages in the ore-field (15‰), which suggests that the sulfur in the ore-forming fluids should be derived from the thermo-chemical sulfate reduction of sulfates from the sedimentary strata. The $n(^{206}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$, $n(^{207}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ and $n(^{208}\text{Pb})/n(^{204}\text{Pb})$ values of the minerals are range from 18.481 to 18.544 (average 18.516), from 15.708 to 15.763 (average 15.728) and from 38.875 to 39.057 (average 38.945), respectively, which mean the Pb isotope ratios are normal and similar to that of the host carbonate rocks of different ages strata, indicating that these rocks may provided metals together to the ore-forming metals. All samples have the low contents of ΣREE ($< 3 \times 10^{-6}$), and negative Eu anomaly (0.13~0.88). On the chondrite-normalized REE patterns, the characteristic of sulfides are accord with the patterns of ores, altered dolostone rock, strata and the pyrite from C_1d (the Datang Fm.), which indicate that the ore-forming fluids maybe come from polycomponenet system, the different chronostratigraphic units maybe make an important contribution together, this accord with the S and Pb isotopes' result, that is the ore-forming fluids and ore-forming metals are poly-sources.

Key words: sulfur and lead isotope; REE; the source of ore-forming fluids and ore-forming metals; the Tianqiao Pb—Zn ore deposit; Northwestern Guizhou Pb—Zn metallogenic province