

# 湖南花垣铅锌矿床成矿物质来源与成矿机制 ——来自S、Pb、Sr同位素的证据

李 堃<sup>1,2</sup>, 段其发<sup>2</sup>, 赵少瑞<sup>1</sup>, 汤朝阳<sup>2</sup>

LI Kun<sup>1,2</sup>, DUAN Qifa<sup>2</sup>, ZHAO Shaorui<sup>1</sup>, TANG Zhaoyang<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205

1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China;

2. Wuhan Center of Geological Survey, CGS, Wuhan 430205, Hubei, China

**摘要:**湖南花垣铅锌矿床位于扬子地台东南缘,是湘西—黔东地区最典型的超大型铅锌矿床,已探明铅锌储量超过 $500 \times 10^4$ t,其预测资源量逾 $1800 \times 10^4$ t。报道了该矿床主要矿石硫化物的S、Pb同位素研究成果,结合前人的Sr同位素数据,分析了矿床的成矿物质来源,并探讨了成矿机制。硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较小,为24.5‰~34.7‰,平均值为30.2‰,硫来源于各时代碳酸盐地层中硫酸盐热化学还原作用(TSR),有机质在还原反应过程中发挥了重要作用;硫化物的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值分别为18.139~18.678、15.691~15.832、38.300~39.255,变化范围较小,具有上地壳来源的特点,赋矿地层下部具有高Pb-Zn含量的地层为成矿提供了大量的金属物质;闪锌矿的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变化范围为0.70915~0.70996,高于赋矿地层清虚洞组灰岩的Sr同位素比值(0.70885~0.70909),表明成矿流体可能流经围岩及基底地层,从而引起Sr同位素比值因混染作用而升高;矿石矿物的沉淀机制为2种流体的混合,即含金属物质的成矿溶液与富含有机质、硫酸盐的热水溶液在合适的部位汇合,并发生反应。

**关键词:**S同位素;Pb同位素;Sr同位素;成矿物质来源;花垣铅锌矿床;湖南

**中图分类号:**P597+.2;P618.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-2552(2017)05-0811-12

**Li K, Duan Q F, Zhao S R, Tang Z Y. Material sources and ore-forming mechanism of the Huayuan Pb-Zn ore deposit in Hu'nan Province: Evidence from S, Pb, Sr isotopes of sulfides. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(5):811-822**

**Abstract:** With proven reserves of more than 5Mt and predicted resources of 18Mt, the Huayuan Pb-Zn ore deposit located on the southeastern margin of the Yangtze Craton is one of the most famous giant Pb-Zn deposits in the Hu'nan-Guizhou metallogenic belt. This paper reports S, Pb, Sr isotopic compositions of ore minerals with the purpose of understanding the sources of ore metals and the genesis of the deposit. The ore sulfides have a narrow range of  $\delta^{34}\text{S}$  values (from 24.5‰ to 34.7‰ with an average value of 30.2‰), suggesting that the sulfur was derived from the carbonate sulfate by thermochemical reduction during which the organic matters played an important role. The  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios of sulfides range from 18.139 to 18.678, from 15.691 to 15.832, and from 38.300 to 39.255, respectively. The relatively homogeneous Pb isotopic ratios are similar to the data of the upper crust, indicating that the underlying strata with high Pb-Zn content probably provided a lot of metal materials for ore mineralization. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values (from 0.70915 to 0.70996) of sphalerite are higher than the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (from 0.70885 to 0.70909) of the host rock of the Lower Cambrian Qingxudong Formation, implying that the ore-forming fluids probably migrated through the basement rocks and induced the increase of Sr isotopes through water-rock reactions. Precipitation of ore minerals was attributed to the mix-

收稿日期:2016-08-12;修订日期:2017-02-24

资助项目:中国地质调查局项目《湘西—鄂西地区铅锌多金属矿勘查选区研究》(编号:1212010632005)和《上扬子铅锌矿床与岩相古地理关系研究》(编号:1212011121100)

作者简介:李堃(1983-),男,在读博士生,高级工程师,从事矿床学与成矿预测研究。E-mail: likungeo@foxmail.com

ture of two types of fluids in appropriate structures, i.e., fluid enriched with metal materials and fluid with organic matter and sulfate.

**Key words:** sulfur isotope; lead isotope; strontium isotope; sources of ore metals; Huayuan Pb-Zn ore deposit; Hu'nan Province

湖南花垣铅锌矿床位于扬子地台东南缘,是湘西—黔东南地区最典型的铅锌矿床<sup>[1-2]</sup>。近几年来,花垣铅锌矿床找矿工作进展巨大,在花垣断裂以北的杨家寨和花垣李梅矿区东部的大脑坡等地先后发现了隐伏铅锌矿体。目前,整个花垣铅锌矿区内已探明铅锌储量超过 $500 \times 10^4 \text{t}$ ,预测资源量逾 $1800 \times 10^4 \text{t}$ <sup>[3]</sup>,达到超大型规模。尽管几十年来前人对该矿床进行了多方面的研究,但是在成矿物质来源的问题上分歧较大,主要有以下几种观点:①成矿金属物质以幔源为主,具有壳幔混合的特点<sup>[4]</sup>;②成矿物质来源于赋矿地层下寒武统清虚洞组,在早期形成矿源层,晚期通过改造形成矿床<sup>[4-8]</sup>;③成矿物质主要来源于下伏地层及基底<sup>[9-10]</sup>,主要为震旦系—下寒武统牛蹄塘组;④成矿物质具有多来源的特点<sup>[11-13]</sup>,与典型的MVT铅锌矿床类似,即各时代地层不同程度地提供了成矿物质。造成存在不同观点的原因,一方面是大部分研究仅局限于单个矿区,未对全区多个铅锌矿床进行系统研究,另一方面是部分文献的S、Pb同位素数据为早期分析的结果,样品的代表性和测量精度有限。

大量研究表明,在成矿物质和成矿流体运移与沉淀过程中,S、Pb同位素组成不易发生变化,能有效示踪成矿体系中金属元素的来源<sup>[14-18]</sup>。Sr同位素组成在海相碳酸盐岩研究中应用广泛,在研究碳酸盐岩沉积地层中各种矿物和流体之间的相互作用,以及沉积—层控矿床形成机制等方面具有十分重要的意义。本次以花垣铅锌矿床李梅、土地坪、大石沟矿区为研究对象,通过测定闪锌矿、方铅矿等硫化物的S、Pb同位素组成,结合前人的Sr同位素分析结果,对该矿床硫、铅锌金属物质的来源和矿床成矿机制进行探讨。

## 1 区域及矿床地质背景

### 1.1 区域地质背景

花垣铅锌矿区位于扬子地块东南缘与雪峰(江南)造山带的过渡区(图1)。在武陵运动褶皱成陆过程中,形成保靖—铜仁和永顺—慈利2条深断裂,并联合构成向北西凸出的湘西北弧形构造带<sup>[19]</sup>。加里东末期的造山运动使扬子地块边缘斜坡带褶皱隆起,形成江南古陆,导致湘西北地区隆起,

遭受长期风化剥蚀<sup>[20]</sup>,使中志留统一中泥盆统广泛缺失。海西—印支运动表现较微弱,强烈的燕山运动波及本区,使盖层普遍发生NE—NEE向褶皱变形<sup>[8]</sup>。

区内有一条贯穿全区的湘黔断裂带,其布格重力异常等值线沿NE—NEE向及其两侧平行分布,组成一条宽大的弧形重力梯度带<sup>[1]</sup>。该断裂带宽40~60km,延长近300km,由一系列NE—NEE向的弧形大断裂组成<sup>[21-22]</sup>,其对下古生界的地层、构造、岩相和矿床有重要的控制作用。区内主要出露南华系—奥陶系,其中寒武系出露最广,除板溪群发生轻微变质作用外,其余地层均未受到变质作用的影响。区内岩浆活动不发育,仅见湖南古丈板溪群中零星出露的辉绿岩,以及贵州镇远寒武系金伯利岩和钾镁煌斑岩。

### 1.2 矿床地质特征

花垣铅锌矿位于花垣—张家界断裂和麻栗场断裂(保靖—铜仁—玉屏大断裂的东北部)的交会部位,整个矿床呈NE向展布,由NE—SW依次为大脑坡、李梅、耐子堡、杨家寨、白岩、土地坪、渔塘、狮子山、大石沟等矿区(图1)。铅锌矿主要赋存于下寒武统清虚洞组,其岩性及岩相可分为5段<sup>[11,13,23]</sup>(图2),自下而上依次为:①条带灰岩段( $\epsilon_1 q^1$ ),岩性为深灰色中薄层状泥质条带灰岩;②泥晶灰岩段( $\epsilon_1 q^2$ ),岩性为灰色—灰绿色中厚层状砂屑泥晶灰岩;③藻灰岩段( $\epsilon_1 q^3$ ),岩性为灰白色厚层状藻灰岩、藻屑砂屑灰岩,为铅锌矿主要赋矿层位;④鲕粒灰岩段( $\epsilon_1 q^4$ ),岩性为灰白色厚层状亮晶鲕粒灰岩,为铅锌矿次要赋矿层位;⑤白云岩段( $\epsilon_1 q^5$ ),岩性为灰白色厚层纹层状白云岩。

矿体形态以层状、似层状和透镜状为主,次为脉状、网脉状。矿体规模大小差异较大,层状、似层状矿体与围岩产状基本一致。规模较大的矿体多产于藻灰岩的底部,次为上部,部分矿体可切层延伸至鲕粒灰岩的下部。小规模矿体往往产在薄层白云质灰岩和鲕粒灰岩之间的崩塌角砾岩中或两者的结合部位<sup>[24]</sup>。透镜状矿体的产出部位和分布特点与上述层状、似层状矿体基本一致,但矿体规模小,变化较大,沿走向延伸一般仅为数十米到数百米,沿倾向延伸十余米到数百米。单一矿体沿走

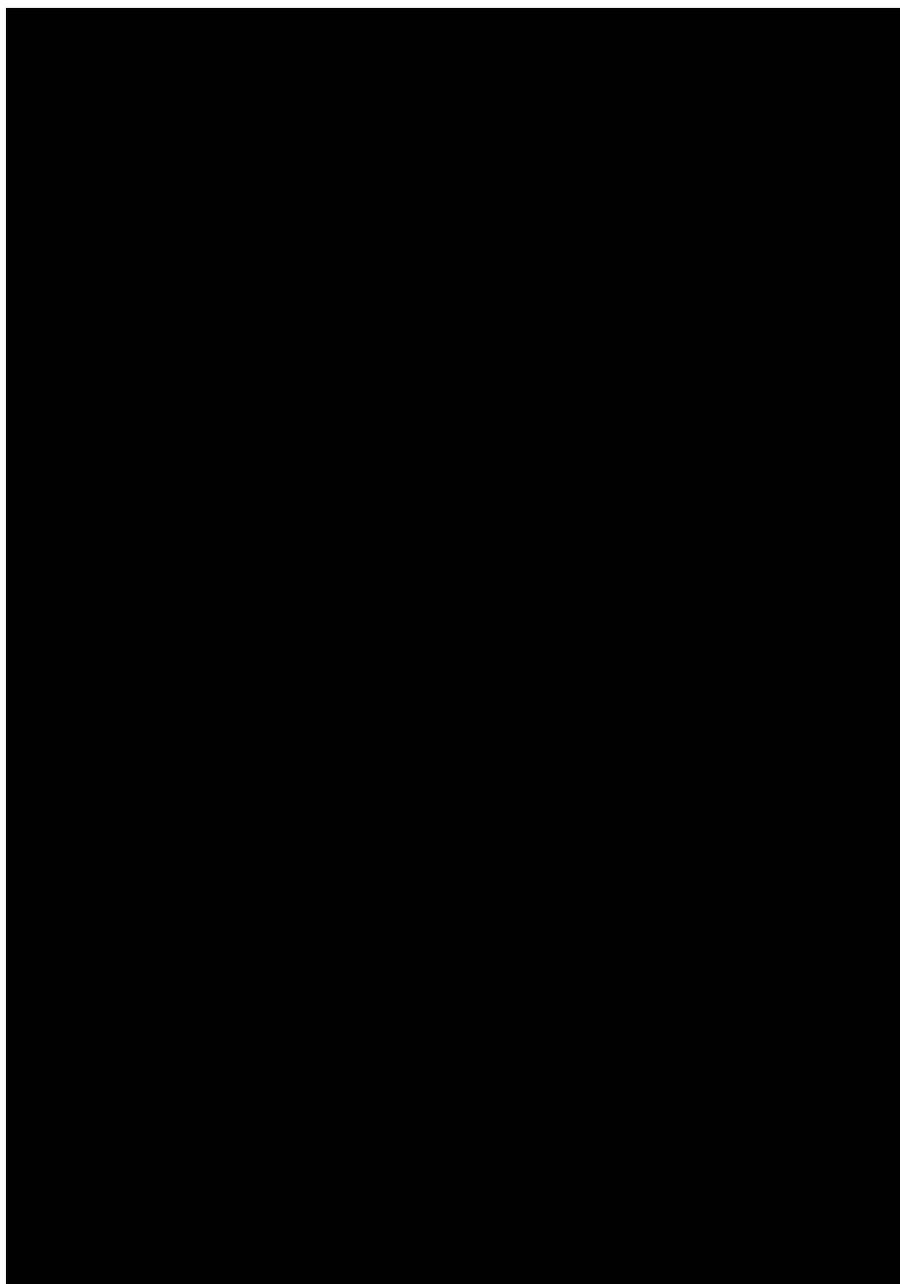


图1 花垣铅锌矿区地质简图(据参考文献①修改)

Fig. 1 Sketch geological map of the Huayuan Pb-Zn ore district

Ptbn—板溪群;Z—震旦系; $\epsilon_{2-3}$ —中上寒武统; $\epsilon_{1q}$ —下寒武统清虚洞组; $\epsilon_{1s}$ —下寒武统石牌组; $\epsilon_{1n}$ —下寒武统牛蹄塘组;O—奥陶系;F1—张家界—花垣断裂;F2—水田—松桃断裂;F3—麻栗场断裂

向和倾向延伸稳定,沿走向延伸可达800~3000m,沿倾向延伸可达100~350m,矿体平均厚度1~3.5m,最厚可达6m<sup>[24]</sup>,此类矿体规模较大,含矿性好。矿石组分较简单,以Zn为主,次为Pb、Hg,伴生Cd、Ag,其中Cd与Zn关系密切。据李梅矿区勘探结果,矿石平均品位分别为Zn 3.48%, Pb

0.22%, Zn/(Pb+Zn) 0.94<sup>[22]</sup>。

矿石类型按氧化程度可分为原生矿石和氧化矿石。原生矿石是主要的矿石类型,金属矿物主要有闪锌矿和方铅矿(图版I),次为黄铁矿、菱锌矿和白铁矿,非金属矿物主要有方解石、萤石、沥青、白云石等。氧化型矿石仅在部分露头出露,多数不

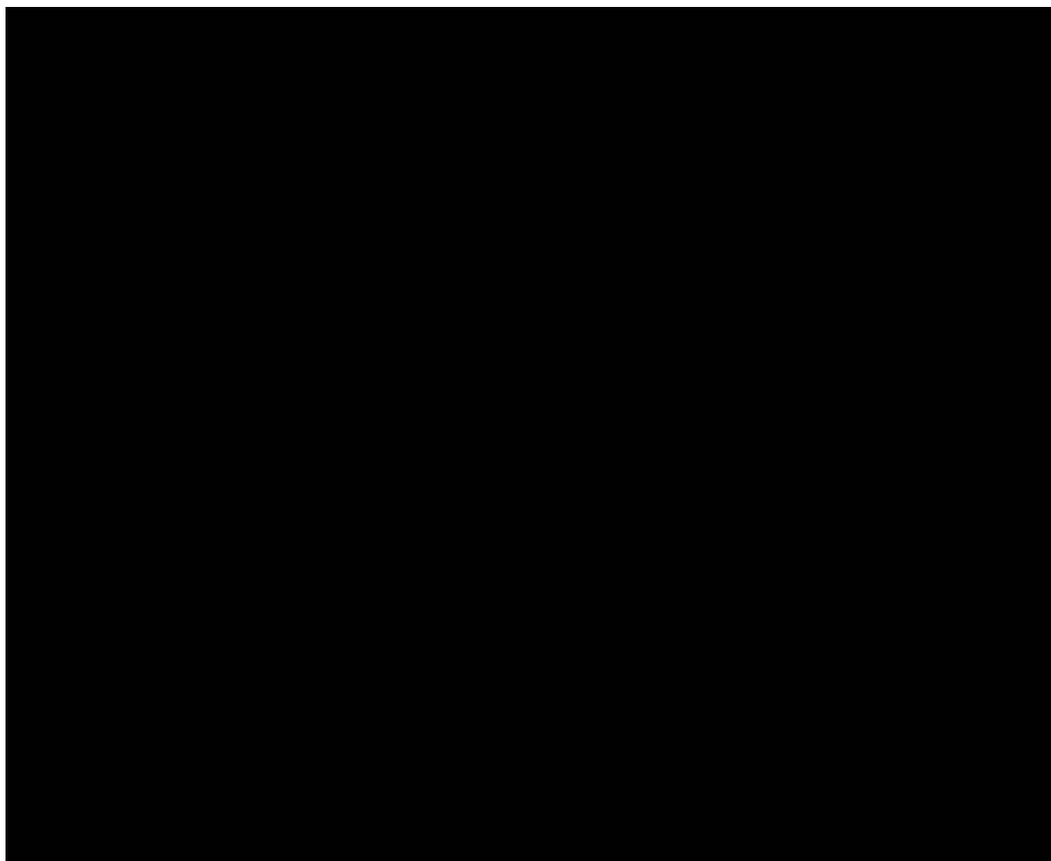


图2 花垣地区下寒武统地层柱状图(据参考文献[13]修改)

Fig. 2 Stratigraphic column of lower Cambrian in Huayuan area

具有经济意义。矿石结构以自形-他形晶粒结构为主,此外还有充填或填隙结构、交代结构。闪锌矿以细中粒为主,主要呈脉状或斑点状,方铅矿结晶粗大,常镶嵌于闪锌矿或方解石中,而黄铁矿主要呈细粒及微细浸染状分布于闪锌矿与围岩接触面附近。矿石构造有浸染状、细粒斑点状、环带状、斑块状及网脉状。围岩蚀变以方解石化、白云石化、硅化为主,次为重晶石化、黄铁矿化、萤石化、沥青化及退色化。

## 2 样品采集及分析方法

样品主要采自花垣铅锌矿床的李梅、土地坪和大石沟矿区,本次研究共采集闪锌矿样品47件,方铅矿样品13件。首先将样品粉碎到40~80目,在双目镜下挑选纯净的闪锌矿和方铅矿单矿物,并将挑选的单矿物样品用玛瑙钵研磨至200目,然后送往核工业北京地质研究院分析测试研究中心进行S、Pb同位素测定。

S同位素测试仪器为MAT-251型稳定同位素质谱仪,测量结果以CDT为标准物质报道,记为 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ ,分析精度优于0.2‰,硫化物参考标准为GBW-04414、GBW-04415硫化银标准。Pb同位素测试采用ISOPROBE-T分析,该仪器对1 $\mu\text{g}$ 的铅测定, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值的精度为0.05%, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 值的测量精度优于0.005%。

## 3 S-Pb同位素特征

### 3.1 S同位素

花垣铅锌矿李梅、大石沟、土地坪、狮子山矿区的矿石矿物的S同位素组成见表1,其中包含了部分前人测试结果,以便对比分析。从表1可以看出,花垣铅锌矿矿石矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较小,为24.5‰~34.7‰,平均值为30.2‰,以富含重硫为主。其中,方铅矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为24.5‰~30.6‰,平均值为26.8‰,闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为27.0‰~34.1‰,平均值为31.2‰,黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为32.8‰~34.7‰,

图版 I Plate I

a.网状状矿石;b.胶状矿石;c.沿方解石脉两侧分布的闪锌矿;d.细粒斑点状闪锌矿;e.方铅矿镶嵌于方解石中;f.结晶良好的沥青与闪锌矿共生;g.方铅矿切断黄铁矿与闪锌矿脉(反射光);h.方解石交代闪锌矿形成交代残余结构(反射光);i.沥青呈碎裂结构与闪锌矿共生(反射光)。Sp—闪锌矿;Py—黄铁矿;Gn—方铅矿;Cc—方解石;Bit—沥青

平均值为 33.5‰。虽然不同矿石矿物的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围部分重叠,但总体显示  $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$  的特征。

### 3.2 Pb 同位素

花垣铅锌矿李梅、大石沟矿区的 Pb 同位素组成及相关参数见表 2。 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值在 18.139~18.678 之间,平均值为 18.260; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值在 15.691~15.832 之间,平均值为 15.745; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值在 38.300~39.255 之间,平均值为 38.575。上述矿石 Pb 同位素组成较均一,变化范围较小,显示正常铅的组成特征。

利用 GeoKit 软件<sup>[27]</sup>计算获得了花垣铅锌矿矿石硫化物 Pb 同位素的相关参数(表 2),其中  $\mu$  值较大,变化范围为 9.68~9.94,平均值为 9.77,  $\omega$  值变化范围为 38.33~41.23,平均值为 39.32, Th/U 值

范围为 3.83~4.03,平均值为 3.90,具有富钍铅的特征。

## 4 讨 论

### 4.1 成矿物质来源

#### 4.1.1 S 同位素示踪

花垣铅锌矿床原生矿石组成相对简单,矿石矿物主要为闪锌矿和方铅矿,其次为黄铁矿,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值  $\delta^{34}\text{S}_{\text{S}}$ <sup>[28]</sup>,因此,利用矿石中硫化物的 S 同位素组成来示踪成矿流体中硫的来源是可行的<sup>[29-31]</sup>。从图 3 可以看出,花垣铅锌矿床硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围较小,为 24.5‰~34.7‰,平均值为 30.2‰,以富含重硫为主,虽然不同矿石矿物的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围有部分重叠,但总体显示  $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$  的特

表1 花垣铅锌矿床S同位素组成

Table 1 Sulfur isotopic compositions of the Huayuan Pb-Zn ore deposit

序号	采样位置	样品编号	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	来源	序号	采样位置	样品编号	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	来源
1		LM-51	闪锌矿	31.0	本文	46		DSG-10B	闪锌矿	31.7	本文
2		LM-52	闪锌矿	28.9	本文	47		DSG-12A	闪锌矿	31.5	本文
3		LM-53	闪锌矿	30.7	本文	48		DSG-12B	方铅矿	26.5	本文
4		LM-54	闪锌矿	30.7	本文	49		DSG20	闪锌矿	32.0	本文
5		LM-55	闪锌矿	30.9	本文	50		DSG30	方铅矿	25.9	本文
6		LM-56	闪锌矿	31.1	本文	51		DSG31A	闪锌矿	30.6	本文
7		LM-57	闪锌矿	27.0	本文	52	大	DSG31B	闪锌矿	29.3	本文
8		LM-59	闪锌矿	28.4	本文	53	石	DSG31C	闪锌矿	31.3	本文
9		LM-61	闪锌矿	29.2	本文	54	沟	DSG32A	闪锌矿	32.0	本文
10		LM4-5	闪锌矿	27.9	本文	55		DSG32B	闪锌矿	32.1	本文
11		LM4-7	方铅矿	30.6	本文	56		DSG32C	闪锌矿	31.5	本文
12		LM4-8	闪锌矿	27.8	本文	57		DSG33B	方铅矿	27.3	本文
13		LM4-10A	闪锌矿	32.3	本文	58		DSG33C	闪锌矿	28.6	本文
14	李	LM4-10B	闪锌矿	32.4	本文	59		DSG33D	闪锌矿	30.5	本文
15		LM4-10C	闪锌矿	32.3	本文	60		DSG34A	闪锌矿	30.0	本文
16	梅	LM4-11	闪锌矿	31.3	本文	61		DSG34B	闪锌矿	31.3	本文
17		LM8-06A	闪锌矿	28.9	本文	62		TD01A	方铅矿	25.2	本文
18		LM8-06B	闪锌矿	31.5	本文	63		TD01B	闪锌矿	29.3	本文
19		LM-02	闪锌矿	30.3	[25]	64		TD01C	闪锌矿	31.4	本文
20		LM-03	闪锌矿	32.4	[25]	65	土	TD02A	闪锌矿	31.4	本文
21		LM-05	闪锌矿	31.9	[25]	66		TD02B	闪锌矿	32.2	本文
22		LM-10	闪锌矿	31.5	[25]	67	地	TD08	方铅矿	29.6	本文
23		LM-13	闪锌矿	28.8	[25]	68	坪	TD12	方铅矿	25.9	本文
24		LM-14	闪锌矿	29.3	[25]	69		TD15	闪锌矿	32.0	本文
25		LM-15	闪锌矿	30.9	[25]	70		TD20A	闪锌矿	32.0	本文
26		LM-yB1	闪锌矿	33.1	[25]	71		TD20B	闪锌矿	31.2	本文
27		LM-yB1	黄铁矿	34.7	[25]	72		SZS-01	方铅矿	26.8	[25]
28		LM-yB8	闪锌矿	32.9	[25]	73		SZS-02	闪锌矿	31.3	[25]
29		LM-yB11	闪锌矿	32.2	[25]	74		SZS-05	闪锌矿	31.7	[25]
30		DSG-51	闪锌矿	30.7	本文	75		SZS-08	闪锌矿	31.8	[25]
31		DSG-52	闪锌矿	31.1	本文	76		SZS-10	闪锌矿	34.1	[25]
32		DSG-53	方铅矿	27.7	本文	77		SZS-15-2	黄铁矿	32.8	[25]
33		DSG-54	方铅矿	27.5	本文	78		SZS-15-2	方铅矿	26.3	[25]
34		DSG-55	闪锌矿	31.2	本文	79	狮	SZS-15-3	黄铁矿	33.0	[25]
35		DSG-58	闪锌矿	29.9	本文	80		SZS-16	闪锌矿	33.5	[25]
36	大	DSG-60	闪锌矿	30.8	本文	81	子	SZS-16	方铅矿	26.5	[25]
37		DSG-61-1	闪锌矿	31.1	本文	82		SZS-25	方铅矿	27.2	[25]
38		DSG-61-2	方铅矿	27.1	本文	83	山	SZS-26	闪锌矿	33.4	[25]
39	沟	DSG-62	闪锌矿	33.0	本文	84		SZS-26	方铅矿	27.6	[25]
40		DSG-63-1	闪锌矿	33.1	本文	85		SZS-27	闪锌矿	31.8	[25]
41		DSG-63-2	方铅矿	26.7	本文	86		SZS-27	方铅矿	27.2	[25]
42		DSG-64	方铅矿	24.5	本文	87		SZS-B1	闪锌矿	33.3	[26]
43		DSG-65	方铅矿	24.8	本文	88		SZS-B1	方铅矿	24.9	[26]
44		DSG-66	闪锌矿	32.7	本文	89		SZS-B4	闪锌矿	33.5	[26]
45		DSG-10A	闪锌矿	31.5	本文	90		SZS-B5	方铅矿	27.4	[26]

征,表明该矿床成矿流体中硫已达到平衡。

在硫化物矿床中,硫的来源大致可以分为3类<sup>[32]</sup>:①地幔硫,接近于陨石中的硫,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近0,且变化范围小;②地壳硫,在沉积、变质和岩浆作用过程中,地壳物质的S同位素发生了很大变化,导致各类地壳岩石的S同位素组成变化很大,海水或海相硫酸盐的硫以富 $^{34}\text{S}$ 为特征,生物成因硫则以贫 $^{34}\text{S}$ 、富 $^{32}\text{S}$ 为特征;③混合硫,地幔来源的岩浆在上升侵位过程中混染了地壳物质,各种硫源的同位素相混合。花垣铅锌矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围为24.5‰~34.7‰,平均值为30.2‰,而在全球范围内,寒武纪海水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为30‰左右<sup>[33]</sup>,说明该矿床成矿流体中的硫主要来源于同期的海水硫酸盐,这与世界上大多数MVT铅锌矿床中硫的来源一致。

海水硫酸盐转化为还原硫主要有3种还原机制:①有机质中硫的热降解;②生物作用还原机制(BSR);③热化学还原机制(TSR)。有机质中硫的热降解一般发生在100~150℃<sup>[31]</sup>,花垣铅锌矿床普遍有沥青发现,主要呈粒状、鳞片状与矿石矿物共生,或产于方解石晶洞中,但本区目前尚未有由碳酸盐中有机质热降解产生还原硫的报道,很难估计有机质热降解作用的贡献大小,不过有研究表明,有机质在热化学还原过程中发挥了重要作用<sup>[34-36]</sup>。BSR作用发生在相对低温(小于120℃,一般为50~70℃)的条件下,不可能产生大量的还原硫,并且形成的还原硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值范围较大<sup>[37-39]</sup>。TSR作用通常发生在相对高温(大于140℃)的条件下<sup>[40]</sup>,能产生大量的还原硫,且还原硫中的S同位素组成与其来源硫酸盐的S同位素之间出现较小的偏差,一般介于0~15‰之间<sup>[28]</sup>,

表 2 花垣铅锌矿床 Pb 同位素组成及相关参数  
Table 2 Lead isotopic compositions of the Huayuan Pb-Zn ore deposit

序号	位置	样号	矿物	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\mu$	$\omega$	Th/U	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$
1		LM-51	闪锌矿	18.199	15.746	38.452	9.78	39.17	3.88	87.20	29.24	47.80
2		LM-52	闪锌矿	18.153	15.699	38.305	9.69	38.34	3.83	82.66	26.04	42.83
3		LM-53	闪锌矿	18.213	15.721	38.424	9.73	38.72	3.85	84.84	27.38	45.32
4	李	LM-54	闪锌矿	18.178	15.719	38.380	9.73	38.72	3.85	84.61	27.38	45.12
5		LM-55	闪锌矿	18.191	15.716	38.391	9.72	38.66	3.85	84.33	27.11	44.85
6	梅	LM-56	闪锌矿	18.180	15.710	38.357	9.71	38.52	3.84	83.75	26.73	43.97
7		LM-57	闪锌矿	18.214	15.741	38.489	9.77	39.19	3.88	86.74	28.82	48.08
8		LM-59	闪锌矿	18.170	15.713	38.354	9.72	38.59	3.84	84.02	26.98	44.35
9		LM-61	闪锌矿	18.174	15.717	38.372	9.72	38.69	3.85	84.41	27.26	44.92
10		DSG-51	闪锌矿	18.173	15.725	38.365	9.74	38.74	3.85	85.17	27.84	45.17
11		DSG-53	方铅矿	18.157	15.729	38.403	9.75	39.04	3.88	85.53	28.19	46.92
12		DSG-54	方铅矿	18.139	15.691	38.300	9.68	38.33	3.83	81.87	25.52	42.72
13		DSG-55	闪锌矿	18.200	15.776	38.556	9.84	39.91	3.93	90.06	31.41	52.14
14	大石沟	DSG-58	闪锌矿	18.183	15.728	38.380	9.75	38.77	3.85	85.47	28.01	45.42
15		DSG-60	闪锌矿	18.158	15.725	38.383	9.74	38.91	3.87	85.15	27.90	46.14
16		DSG-61-1	闪锌矿	18.573	15.800	39.238	9.84	40.83	4.02	93.03	31.69	60.19
17		DSG-61-2	方铅矿	18.221	15.764	38.499	9.81	39.42	3.89	88.95	30.45	49.32
18		DSG-62	闪锌矿	18.511	15.751	39.071	9.75	40.01	3.97	88.22	28.41	55.03
19		DSG-63-1	闪锌矿	18.678	15.785	39.255	9.80	40.13	3.96	91.84	30.27	56.54
20		DSG-63-2	方铅矿	18.253	15.784	38.658	9.85	40.11	3.94	90.90	31.76	53.67
21		DSG-64	方铅矿	18.224	15.742	38.537	9.77	39.35	3.90	86.86	28.85	49.13
22		DSG-65	方铅矿	18.292	15.832	38.822	9.94	41.07	4.00	95.50	35.06	59.36
23		DSG-66	闪锌矿	18.540	15.821	39.237	9.89	41.23	4.03	94.95	33.30	62.31

当还原反应进行十分完全时,还原硫和硫酸盐之间的分馏可以忽略不计。前人<sup>[10-11,26,41]</sup>测得花垣铅锌矿床流体包裹体温度主要集中在 80~240℃之间,大部分大于 120℃,这与 TSR 作用发生的温度类似。花垣铅锌矿床硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值范围为 24.5‰~34.7‰,平均值为 30.2‰,与同期海水硫酸盐中的  $\delta^{34}\text{S}$  之间的差值小于 5‰,说明 TSR 作用进行的较完全。

MVT 矿床中的高盐度卤水与膏盐层的形成及存在密切相关,这种卤水可能是由于海水蒸发浓缩形成或由大气降水溶解蒸发岩中的膏盐层形成的<sup>[42]</sup>。大量现代沉积物中石膏的 S 同位素组成测定结果表明,沉积地层中膏盐层的 S 同位素组成与同期海水硫酸盐的 S 同位素组成一致<sup>[43]</sup>。在湘西—黔东地区,赋矿层位之上的中上寒武统发育厚达千米的含膏盐层的台地相蒸发白云岩,可能为矿床提供了丰富的硫。综合分析该矿床的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围、成矿流体温度及 TSR 作用发生的条件,认

为花垣铅锌矿床的硫来源于各时代碳酸盐地层中硫酸盐的 TSR 作用,尤其是中上寒武统白云岩中的膏盐层,且有机质在 TSR 过程中发挥了重要作用。

#### 4.1.2 Pb 同位素示踪

岩石和矿物中的 Pb 同位素组成及其变化能够反映各自的地质演化历史,利用 Pb 同位素作为示踪剂,根据有关岩石、矿物的 Pb 同位素组成和它们之间的关系可判断岩石或成矿物质的来源<sup>[17-18]</sup>。因此,硫化物矿石 Pb 同位素组成能够代表金属物质源区的初始 Pb 同位素组成特征。从表 2 可以看出,花垣铅锌矿床的 Pb 同位素比值变化范围区间很小,表明铅的来源组成均一,这种均匀性说明该矿床的铅来自较稳定的铅源。

在使用 Zartman 等<sup>[44]</sup>的铅构造模式图解法示踪成矿物质来源时,投影点落在造山带增长曲线上方的矿石铅包含上地壳的成分;落在造山带增长曲线下方的矿石铅则源于地幔或下地壳;落在造山带增

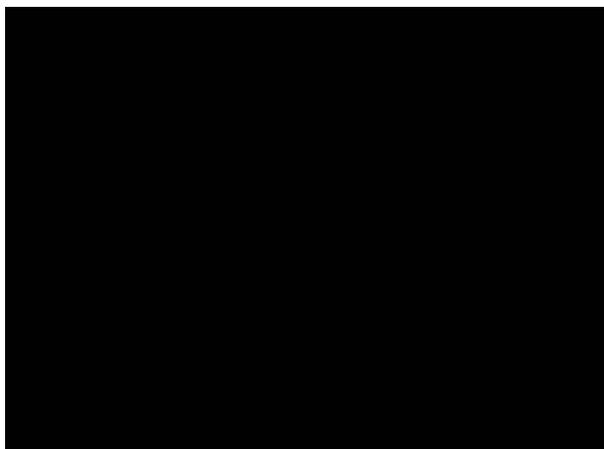


图3 花垣铅锌矿床硫化物S同位素直方图  
Fig. 3 Sulfur isotope histogram for sulfides  
of the Huayuan Pb-Zn ore deposit

长曲线附近,则表明混合来源<sup>[16]</sup>。从花垣铅锌矿床矿石铅构造模式图解(图4)可以看出,该矿床所有矿石铅都落在上地壳演化线之上,大致呈一条直线,表明该矿床各金属硫化物的金属成矿物质主要来源于上地壳。

为消除时间对Pb同位素示踪结果的影响,朱炳泉等<sup>[45]</sup>将3种同位素表示成与同时代地幔的相对偏差 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ ,根据不同类型岩石铅的资料和已知成因类型矿石铅资料,提出了不同成因类型矿石铅的 $\Delta\beta - \Delta\gamma$ 变化范围和成因分类图解。通过

计算得到花垣铅锌矿床矿石铅的 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ (表3),并投影到矿石铅 $\Delta\beta - \Delta\gamma$ 成因分类图解(图5)上,可以看出该矿床矿石Pb同位素参数投点基本都落在上地壳范围内,表明矿石铅的主要来源为上地壳。图3和图4均表明,花垣铅锌矿床矿石铅主要来源于上地壳,并不支持前人认为的该矿床以地幔铅为主,壳幔混合的观点<sup>[50]</sup>。

以上分析表明,金属成矿物质主要来自于上地壳,但是各地层提供金属成矿物质的贡献大小需要进一步探讨。杨绍祥等<sup>[1]</sup>对湘西北地区不同地层的铅锌含量分析表明(图6),赋矿地层下寒武统清虚洞组、中统敖溪组上段和下奥陶统南津关组中成矿元素的含量普遍较低,如Zn为 $10 \times 10^{-6} \sim 20 \times 10^{-6}$ ,Pb为 $1.6 \times 10^{-6} \sim 20.1 \times 10^{-6}$ ,而赋矿地层以下的下寒武统石牌组、牛蹄塘组及下伏地层中Pb、Zn含量却较高。下寒武统牛蹄塘组岩性为黑色薄层状含炭质页岩,在湘西—黔东地区广泛分布且较稳定,因富含Ni、Mo、V、Cu、Zn、U、Cd等元素,又被称为多元素富集层<sup>[51-52]</sup>。刘劲松等<sup>[53]</sup>对黔东嗅脑铅锌矿区地层的Pb、Zn元素含量进行了统计,该铅锌矿床位于花垣铅锌矿的西南方向,是湘西北铅锌矿带向黔东延伸的部分。统计结果表明:该区碎屑岩中的Pb、Zn含量高于碳酸盐岩地层,尤其是青白口系马底驿组和五强溪组、南华系大塘坡组上部的碎屑岩和下寒武统石牌组碎屑岩,而本身赋矿地层清虚洞组碳酸盐岩的Pb、Zn

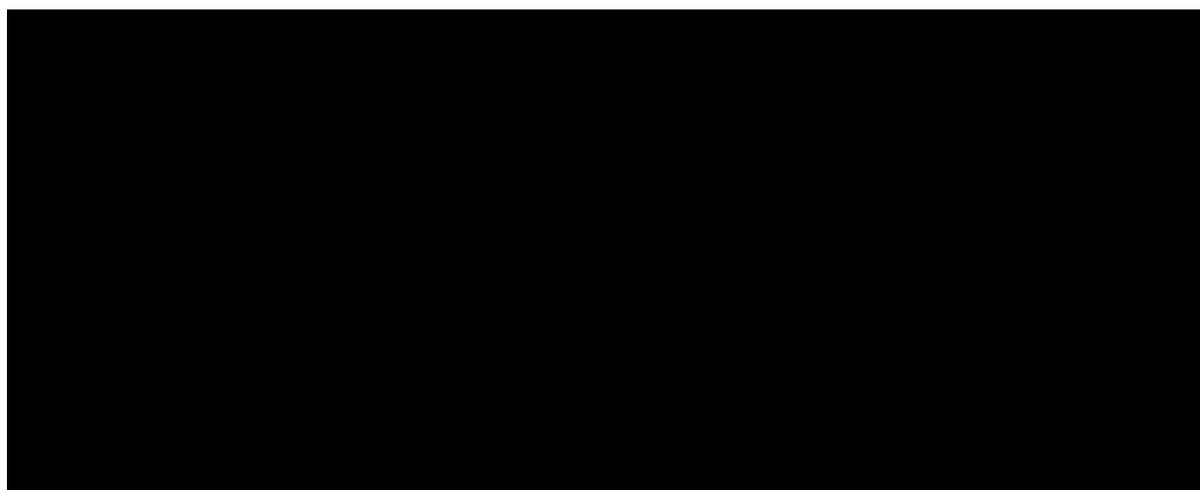


图4 花垣铅锌矿床硫化物 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$   
构造环境演化图解(底图据参考文献[44])

Fig. 4  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  diagrams  
for sulfides of the Huayuan Pb-Zn ore deposit

表 3 花垣铅锌矿床闪锌矿与寒武系地层  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  同位素组成  
Table 3 Sr isotopic compositions of Huayuan Pb-Zn ore deposits and the Cambrian strata

样品编号	样品描述	采样位置	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	来源
SZ-5	闪锌矿	花垣狮子山	0.70987	[46]
SZ-6	闪锌矿	花垣狮子山	0.70933	[46]
SZ-7	闪锌矿	花垣狮子山	0.70915	[46]
SZ-8	闪锌矿	花垣狮子山	0.70954	[46]
SZ-9	闪锌矿	花垣狮子山	0.70970	[46]
SZ-12	闪锌矿	花垣狮子山	0.70942	[46]
SZ-13	闪锌矿	花垣狮子山	0.70955	[46]
SZ-5-1	闪锌矿	花垣狮子山	0.70996	[46]
97c87	下寒武统牛蹄塘组黑色页岩	湖南凤凰	0.71823	[47]
97c5	下寒武统石牌组页岩	花垣麻栗场	0.82733	[47]
97c65	下寒武统清虚洞组灰岩	花垣半坡	0.70909	[47]
97c51	下寒武统清虚洞组含矿灰岩	花垣	0.70885	[47]
97c57	下寒武统清虚洞组白云岩	花垣	0.71076	[47]
97c11	下寒武统清虚洞组白云岩	花垣麻栗场	0.71845	[47]
	中上寒武统白云岩	重庆秀山	0.70918	[48]
	下寒武统灰岩	重庆秀山	0.70884	[48]
	寒武系海相碳酸盐		0.70900	[49]

含量较低。以上分析表明,赋矿地层清虚洞组灰岩为成矿提供了很好的容矿空间,但可能不是金属成矿物质的“矿源层”,而位于赋矿地层下部铅



图 5 花垣铅锌矿床硫化物 Pb 同位素  $\Delta\beta - \Delta\gamma$  成因分类图解(底图据参考文献[45])

Fig. 5  $\Delta\beta - \Delta\gamma$  genetic classification diagram of lead isotopic distribution for sulfides of the Huayuan

Pb-Zn ore deposit

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

锌含量高的地层提供了大量的金属成矿物质。

#### 4.1.3 Sr 同位素示踪

全球范围内海洋 Sr 同位素组成基本均一<sup>[54]</sup>,地质历史中海水的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值是时间的函数,即海水中 Sr 同位素  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值随时间变化<sup>[55]</sup>,寒武纪海水和海相碳酸盐岩的  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值约为 0.7090<sup>[49]</sup>。因此, Sr 同位素组成在海相碳酸盐岩研究中应用广泛,它不仅是地质事件、海相地层等对比研究的重要手段,同时在研究碳酸盐岩沉积地层中各种矿物和流体之间的相互作用、沉积-层控矿床形成机制等方面都具有十分重要的意义<sup>[56]</sup>。

黄思静等<sup>[48]</sup>对重庆秀山地区寒武系 Sr 同位素进行了研究,获得该地区下寒武统灰岩  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值为 0.70884,中—上寒武统白云岩  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  值为

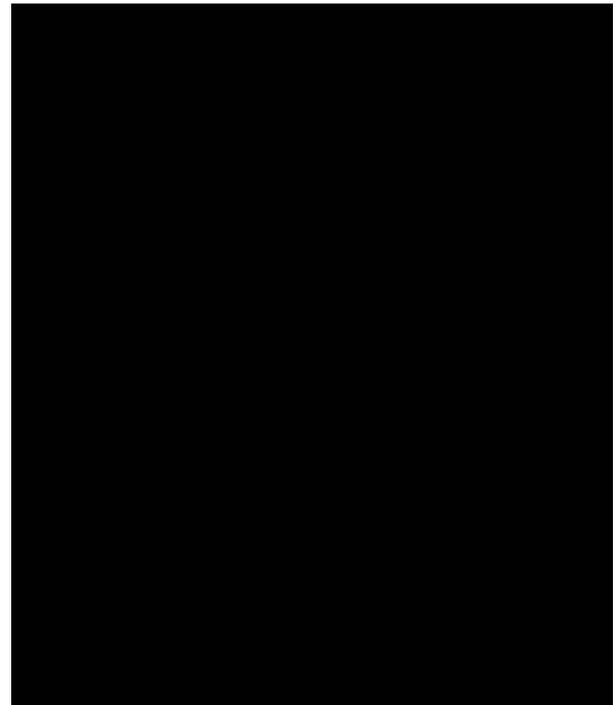


图 6 湘西北地区地层 Pb、Zn 含量分布(据参考文献[1]修改)

Fig. 6 Distribution of Pb and Zn values of strata in northwestern Hunan Province

- K—白垩系;S—志留系;O<sub>3</sub>—上奥陶统;O<sub>2</sub>—中奥陶统;O<sub>1</sub>—下奥陶统;ε<sub>3b</sub>—上寒武统比条组;ε<sub>3c</sub>—上寒武统车夫组;ε<sub>3h</sub>—中寒武统花桥组上段;ε<sub>3h</sub><sup>1</sup>—中寒武统花桥组下段;ε<sub>3a</sub><sup>1</sup>—中寒武统敖溪组上段;ε<sub>3a</sub><sup>2</sup>—中寒武统敖溪组中段;ε<sub>3a</sub><sup>1</sup>—中寒武统敖溪组下段;ε<sub>3q</sub><sup>2</sup>—下寒武统清虚洞组上段;ε<sub>3q</sub><sup>1</sup>—下寒武统清虚洞组下段;ε<sub>3s</sub>—下寒武统石牌组;ε<sub>1n</sub>—下寒武统牛蹄塘组;Z<sub>2</sub>dn—震旦系上统灯影组;Z<sub>2</sub>d—震旦系上统陡山沱组;Z<sub>1n</sub>—震旦系下统南沱组;Z<sub>1d</sub>—震旦系下统大塘坡组;Z<sub>1g</sub>—震旦系下统古城组;Pt<sub>3bn</sub>—新元古界板溪群

0.70918。Jens等<sup>[47]</sup>对花垣地区下寒武统的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值进行了测定,清虚洞组含矿灰岩的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值较低,而清虚洞组上部的白云岩及石牌组、牛蹄塘组的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值较高。段其发等<sup>[46]</sup>采用全溶方法和流体包裹体林滤法对花垣铅锌矿床狮子山矿区的闪锌矿及其残渣进行了Rb-Sr等时线法定年,获得矿物相+残渣相的年龄为 $410\pm 12\text{Ma}$ ,闪锌矿的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值范围为0.70915~0.70996,平均值为0.70964。表3是前人获得的花垣铅锌矿床闪锌矿及该地区寒武系的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值,该结果表明:①闪锌矿的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值较高,表明成矿流体中的Sr应为壳源<sup>[57]</sup>,而不是幔源(通常为0.702~0.706),这与前述Pb同位素结果一致;②闪锌矿的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值高于赋矿地层清虚洞组灰岩和海相碳酸盐,而与位于矿层上部的清虚洞组白云岩和中一上寒武统白云岩,以及位于矿层下部的石牌组和牛蹄塘组页岩的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值接近,说明闪锌矿沉淀结晶时有来自地层围岩物质的加入,这与前述S同位素的分析结果一致;③成矿流体在运移过程中萃取了各地层和蒸发岩的高Sr同位素比值的Sr,导致花垣铅锌矿床闪锌矿的Sr同位素比值因混染作用而升高。

#### 4.2 成矿机制

Pb、Zn等贱金属硫化物的溶度积很低<sup>[58]</sup>,因此不大可能以金属硫化物的形式进行大规模、长距离的搬运,即硫与金属成矿元素是不同源的。据MVT铅锌矿床成矿模型的特征<sup>[59]</sup>,Pb、Zn等贱金属需要高浓度的卤化物为配体,形成络合物迁移,在适宜的空间与含硫物质相遇,并发生反应而沉淀成矿。在花垣矿区内,硫化物充填裂隙及角砾状矿石均说明成矿溶液具有后期充填的特征,成矿暗示着2种流体的混合,即富含金属物质的成矿溶液与富含有机质、硫酸盐的热热水溶液汇合并发生反应导致该矿床的形成。

近年来大量研究结果表明,华南加里东运动导致了扬子地台东南缘黔中隆起的形成和演化<sup>[60-61]</sup>,同时也导致了湘西—黔东一带许多脆—韧性剪切带的产生,对该区的构造演化与成矿作用有重要的影响。加里东运动后的伸展断陷作用引起了盆地流体大规模运移,并在运移过程中有大气降水和变质水(建造水)的加入。一种流体在运移过程中萃取地层(主要为下寒武统、震旦系和板溪群)中的金属物质,形成富含 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等金属络

合物的含矿溶液;另一种流体富含有机质、硫酸盐,并由于两者的TSR作用形成了大量的 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{CO}_2$ 。2种流体在合适的构造部位汇合时, $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 与 $\text{H}_2\text{S}$ 结合生成闪锌矿和方铅矿, $\text{Ca}^{2+}$ 与 $\text{CO}_2$ 结合生成热液方解石。由于赋矿地层下部和上部的泥质灰岩、页岩和泥晶白云岩孔隙度较小,形成了良好的地球化学障,而含矿层为孔隙度较大的藻灰岩和鲕粒灰岩,为矿石沉淀及保存提供了良好的条件。

## 5 结 论

(1)湖南花垣铅锌矿床主要矿石硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较小,以富含重硫为主。硫来源于各时代碳酸盐地层中硫酸盐热化学还原作用(TSR),有机质在还原反应过程中发挥了重要作用。

(2)不同矿石硫化物Pb同位素组成较均一,变化范围较小,显示正常铅的组成特征,矿石中的铅主要来源于上地壳,赋矿地层下部具有高铅锌含量的地层提供了大量的金属成矿物质。

(3)闪锌矿的<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr值高于赋矿地层清虚洞组灰岩,表明成矿流体可能流过了围岩及基底地层,从而引起Sr同位素比值受混染作用而升高。

(4)矿石的沉淀机制应为2种流体的混合,即含金属物质的含矿溶液与富含有机质、硫酸盐的热热水溶液汇合并发生反应。

**致谢:**湖南省地勘局405队杨邵祥教授级高级工程师、张劲松工程师,湖南花垣太丰矿业集团吴学超经理在野外工作中给予了很大帮助,在此一并表示衷心的感谢。

## 参考文献

- [1]杨绍祥,劳可通.湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志[J].地质通报,2007,26(7):899-908.
- [2]芮宗瑶,叶锦华,张立生,等.扬子克拉通周边及其隆起边缘的铅锌矿床[J].中国地质,2004,31(4):337-346.
- [3]李堃,刘凯,汤朝阳,等.湘西黔东地区Zn地球化学块体特征及锌资源潜力估算[J].中国地质,2013,40(4):1270-1277.
- [4]李宗发.湘西黔东地区铅锌矿成因初步探讨[J].贵州地质,1991,29(4):363-371.
- [5]包正相.湘西黔东汞铅锌矿床的成矿作用与形成机理[J].桂林冶金地质学院学报,1987,7(3):159-170.
- [6]夏新阶,舒见闻.李梅锌矿床地质特征及其成因[J].大地构造与成矿学,1995,19(3):197-204.
- [7]罗卫,尹展,孔令,等.花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因

- 探讨[J]. 地质调查与研究, 2009, 33(3): 194-202.
- [8]陈明辉, 胡祥昭, 鲍振襄, 等. 湖南渔塘铅锌矿集中区地质特征及成矿问题讨论[J]. 地质与勘探, 2011, 47(2): 251-260.
- [9]王华云. 黔东铅锌矿的成矿规律及成矿模式[J]. 贵州地质, 1996, 1(13): 7-23.
- [10]杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. 矿床地质, 2007, 26(3): 330-340.
- [11]刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. 矿床地质, 2000, 2(19): 173-181.
- [12]钟九思, 毛昌明. 湘西北密西西比河谷型铅锌矿床特征及成矿机制探讨[J]. 国土资源导刊, 2007, 4(6): 52-56.
- [13]李堃, 吴昌雄, 汤朝阳, 等. 湘西黔东地区铅锌矿床C、O同位素地球化学特征及其对成矿过程的指示[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1608-1619.
- [14]Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. *Econ. Geol.*, 1972, 67: 551-579.
- [15]Zheng Y F, Hoefs J C. Effects of Mineral Precipitation on the Sulfur Isotope Composition of Hydrothermal Solutions [J]. *Chem. Geol.*, 1993, 105(4): 259-269.
- [16]Stacey J S, Hedlund D C. Lead-isotopic compositions of diverse igneous rocks and ore deposits from southwestern New Mexico and their implications for early Proterozoic crustal evolution in the western United States[J]. *Geological Society of America Bulletin*, 1983, 94(1): 43-57.
- [17]张乾, 潘家永, 邵树勋. 中国某些金属矿床矿石铅来源的铅同位素诠释[J]. 地球化学, 2000, 29(3): 231-238.
- [18]吴开兴, 胡瑞宗, 毕献武, 等. 矿石铅同位素示踪成矿物质来源综述[J]. 地质地球化学, 2002, 30(3): 73-81.
- [19]张攀华. 论江南地轴北西缘在湖南的边界[J]. 湖南地质, 1984, 3(2): 57-64.
- [20]杜远生, 徐亚军. 华南加里东运动初探[J]. 地质科技情报, 2012, 31(5): 43-49.
- [21]刘文均. 湘黔断裂带的演化及其成矿作用特点[J]. 地质论评, 1985, 31(3): 224-231.
- [22]杨志坚. 横贯中国东南部的一条古断裂带[J]. 地质科学, 1987, (3): 221-230.
- [23]汤朝阳, 邓峰, 李堃, 等. 湘西—黔东地区寒武系清虚洞组地层特征与铅锌矿成矿关系[J]. 中国地质, 2012, 39(4): 1034-1041.
- [24]杨绍祥, 余沛然, 劳可通. 湘西北地区铅锌矿床成矿规律及找矿方向[J]. 国土资源导刊, 2006, 3(3): 92-98.
- [25]蔡应雄, 杨红梅, 段瑞春, 等. 湘西—黔东下寒武统铅锌矿床流体包裹体和硫铅碳同位素地球化学特征[J]. 现代地质, 2014, 28(1): 29-41.
- [26]段其发. 湘西—鄂西地区震旦系—寒武系层控铅锌矿成矿规律研究[D]. 中国地质大学(武汉)博士学位论文, 2014: 118-119.
- [27]路远发. GeoKit: 一个用VBA构建的地球化学工具软件包[J]. 地球化学, 2004, 33(5): 56-63.
- [28]Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon[C]//Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. 2<sup>nd</sup> Edition. New York: J. Wiley and Sons, Inc, 1979: 1-798.
- [29]Dejonghe J, Boulegue J, Demaffe D, et al. Isotope geochemistry (S, C, O, Sr, Pb) of the Chaud-fontaine mineralization (Belgium) [J]. *Mineral Deposita*, 1989, 24: 132-134.
- [30]Seal Robert II. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *R. Mineral & Geochem.*, 2006, 61: 633-677.
- [31]Basuki N I, Taylor B E, Spooner E T C. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi valley type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru[J]. *Econ. Geol.*, 2008, 103: 183-799.
- [32]张长青. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模型[D]. 中国地质科学院博士学位论文, 2008: 70-80.
- [33]Hoser W T, Kaplan I R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates[J]. *Chem. Geol.*, 1966, 1: 93-135.
- [34]Ottaway T L, Wicks F J, Bryndzia L T, et al. Formation of the Mucho hydrothermal deposit in Colombia[J]. *Nature*, 1994, 369: 552-554.
- [35]Cheilletz A, Giuliani G. The genesis of Colombian emeralds: A restatement[J]. *Mineral Deposita*, 1996, 31: 359-364.
- [36]刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床[J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(5): 456-464.
- [37]Machel H G. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits[J]. *Carbonates Evaporites*, 1989, 4: 137-151.
- [38]Jorgenson B B, Isaksen M F, Jannasch H W. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep sea hydrothermal vent sediments [J]. *Science*, 1992, 258: 1756-1757.
- [39]Dixon G, Davidson G J. Stable isotope evidence for thermochemical sulfate reduction in the Dugald River (Australia) strata-bound shale-hosted zinc-lead deposit[J]. *Chemical Geology*, 1996, 129: 227-246.
- [40]Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C[J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1995, 79(6): 854-863.
- [41]周云, 段其发, 唐菊兴, 等. 湘西地区铅锌矿的大范围低温流体成矿作用—流体包裹体研究[J]. 地质与勘探, 2014, 50(3): 515-532.
- [42]王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 等. 川、滇、黔交界地区密西西比河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(2): 127-132.
- [43]郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 1-236.
- [44]Zartman R E, Doe B R. Plumbotectonics—The model[J]. *Tectono-*

- physics, 1981, 75(1): 135-162.
- [45]朱炳泉. 地球科学中同位素体系理论与应用—兼论中国大陆壳幔演化[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 216-230.
- [46]段其发, 曹亮, 曾健康, 等. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义[J]. 地球科学, 2014, 39(8): 977-986.
- [47]Jens S, Maria B, Fabio L, et al. Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the lower Cambrian of Hunan, south China: A radiogenic (Pb, Sr) isotope study[J]. Economic Geology, 2002, 97: 1815-1827.
- [48]黄思静, 石和, 毛晓东, 等. 重庆秀山寒武系铍同位素演化曲线及全球对比[J]. 地质论评, 2002, 48(5): 509-516.
- [49]Denison R E, Koepnick R B, Burke W H, et al. Construction of the Cambrian and Ordovician seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  curve [J]. Chem. Geol., 1998, 152:325-340.
- [50]李宗发. 湘黔边境铅锌矿带硫铅同位素组成特征[J]. 贵州地质, 1992, 9(3): 246-254.
- [51]李胜荣, 高振敏. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪[J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(2): 169-174.
- [52]王康年. 湘黔下寒武统黑色岩系“多元素富集层”地质特征及成因探讨[J]. 贵州地质, 2009, 26(2): 106-111.
- [53]刘劲松, 邹先武, 汤朝阳, 等. 湘西黔东南地区铅锌矿床与古油藏关系初探[J]. 华南地质与矿床, 2012, 28(3): 220-225.
- [54]McArthur J M, Kennedy W J, Gale A S, et al. Strontium-isotope stratigraphy in the Late Cretaceous, intercontinental correlation of the Campanian/Maastrichtian boundary[J]. Terra Nova, 1992, 4: 385-393.
- [55]Burke W H, Denison R E, Hetherington E A, et al. Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time[J]. Geology, 1982, 10: 516-519.
- [56]黄思静. 上扬子地台区晚古生代海相碳酸盐岩的碳、铍同位素研究[J]. 地质学报, 1997, 71(1): 45-53.
- [57]陈衍景, Pirajno F, 赖勇, 等. 胶东矿集区大规模成矿时间和构造环境[J]. 岩石学报, 2004, 20(4): 907-922.
- [58]李延元. 金属硫化物的溶度积[J]. 化学通报, 1962, 5: 59-61.
- [59]张长青, 余金杰, 毛景文, 等. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 2009, 28(2): 195-210.
- [60]陈旭, 戎嘉余, 周志毅, 等. 上扬子区奥陶—志留纪的黔中隆起和宜昌上升[J]. 科学通报, 2001, 46(12): 1052-1056.
- [61]邓新, 杨坤光, 刘彦良, 等. 黔中隆起性质及其构造演化[J]. 地学前缘, 2010, 17(3): 79-89.
- ①湖南省地质调查院吉首矿产地质研究. 湖南龙山—保靖铅锌矿评价成果报告. 2009.