

# 湖南省留书塘铅锌矿床S、Pb同位素特征及意义

程顺波<sup>1,2</sup>, 吴志华<sup>3</sup>, 刘重芃<sup>1,2</sup>, 刘阿睢<sup>1</sup>, 马丽艳<sup>1,2</sup>, 卢友月<sup>1,2</sup>

CHENG Shunbo<sup>1,2</sup>, WU Zhihua<sup>3</sup>, LIU Zhongpeng<sup>1,2</sup>, LIU Asui<sup>1</sup>, MA Liyan<sup>1,2</sup>, LU Youyue<sup>1,2</sup>

1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北 武汉 430205;

2. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心, 湖北 武汉 430205;

3. 湖南省地质矿产勘查开发局四一七地质队, 湖南 衡阳 421001

1. *Wuhan Center of Geological Survey, CGS, Wuhan 430205, Hubei, China;*

2. *Research Center of Granitic Diagenesis and Mineralization, CGS, Wuhan 430205, Hubei, China;*

3. *No. 417 Geological Party, Hunan Bureau of Geology and Mineral Resources Development, Hengyang 421001, Hu'nan, China*

**摘要:**对湖南省留书塘铅锌矿床不同阶段矿石硫化物进行的S、Pb同位素研究表明,17件矿石样品硫化物的S同位素组成变化范围较宽( $\delta^{34}\text{S}=-12.8\text{‰}\sim 4.6\text{‰}$ ),具有地层有机硫(约 $-13\text{‰}$ )与岩浆硫(约 $5\text{‰}$ )混合特征。从早阶段到晚阶段,硫化物呈现出 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐升高、极差逐渐增大的演化趋势。最晚形成的重晶石矿石硫由地层硫酸盐提供。13件硫化物样品的Pb同位素组成比较稳定, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 值变化范围分别为18.627~18.942、15.670~15.804和38.366~38.912,平均值分别为18.747、15.705和38.614。与区内新元古界—寒武系基底、邻区湘南与铅锌矿相关的岩浆岩钾长石Pb同位素进行的对比表明,矿石铅主要来源于矿区深部岩浆岩,少部分可能来自于基底寒武纪地层。结合宏观地质特征分析,留书塘矿床可能是与岩浆岩有关的热液充填交代矿床,其成矿物质具有多来源特征。

**关键词:**铅锌矿床;成矿阶段;S同位素;Pb同位素;留书塘;湖南

中图分类号:P597+.2;P618.4 文献标志码:A 文章编号:1671-2552(2017)05-0846-11

**Cheng S B, Wu Z H, Liu C P, Liu A S, Ma L Y, Lu Y Y. Sulfur and lead isotope geochemistry of the Liushutang lead-zinc deposit in Hu'nan Province and its significance. *Geological Bulletin of China*, 2017, 36(5):846-856**

**Abstract:** The discovery of the Liushutang lead-zinc deposit is one of the major breakthroughs of prospecting in the Nanling metallogenic belt in recent years. The lead-zinc lodes are strictly controlled by the shattered fracture zones along the western margin of Hengyang basin. Field observation shows that the related mineralization can be divided into three stages of quartz-pyrite, quartz-sphalerite-galena and barite. In this paper, systematic research on S, Pb isotopes based on different stages of ores were conducted to explain the origin of ore-forming materials and ore genesis. The result shows that sulfur isotopes of 17 sulfide samples vary in a wide range ( $\delta^{34}\text{S}$  value being  $-12.8\text{‰}\sim 4.6\text{‰}$ ) with a dynamic evolution of gradual increasing of  $\delta^{34}\text{S}$  values from early to late. This can be probably explained by a mixing process of organic sulfur ( $\sim -13\text{‰}$ ) and magmatic sulfur ( $\sim 5\text{‰}$ ). Sulfur of latest barite ore ( $\delta^{34}\text{S}$  is  $14.7\text{‰}\sim 24.4\text{‰}$ ) might have been provided by the strata sulfate.  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios of 13 sulfide ore samples vary in the range of 18.627~18.942, 15.670~15.804 and 38.366~38.912, with the average value being 18.747, 15.705 and 38.614, respectively. These values are very similar to values of Pb isotopes of magmatic feldspar in southern Hu'nan and also have weak linear rela-

收稿日期:2016-04-03;修订日期:2016-08-12

资助项目:中国地质调查局项目《南岭成矿带中西段地质矿产调查》(编号:121201009000150002)和《右江成矿区桂西地质矿产调查》(编号:121201009000150012)

作者简介:程顺波(1983-),男,硕士,助理研究员,从事花岗岩地球化学、矿床学研究。E-mail:chsb2007@qq.com

通讯作者:刘阿睢(1984-),男,工程师,从事地质矿产调查评价工作。E-mail:183498641@qq.com

tion with Pb isotopes of regional Cambrian strata, suggesting that ore materials might have mainly originated from magmatic pluton in the depth, and subordinately from the Cambrian strata. Based on the above results and geological evidence, the authors put forward a model of magma-related hydrothermal mineralization with multiple sources of ore-forming materials, which may be suitable for explaining the ore genesis of the Liushutang deposit.

**Key words:** lead-zinc deposit; mineral paragenesis; S isotope; Pb isotope; Liushutang; Hu'nan Province

湘东南地区是南岭成矿带内极富特色的铜、铅、锌多金属矿床集中分布区,产出的大中型矿床包括黄沙坪、宝山、水口山、康家湾、铜山岭、野鸡尾等,成因类型以矽卡岩型为主。前人对该区成矿花岗岩、成岩成矿年代、矿床同位素、矿床成因等<sup>[1-9]</sup>进行了深入研究。相比而言,石英脉型矿床因规模小而缺乏关注,相关研究也较少见。

留书塘矿床位于湖南省祁东县城南东 30km 处,是南岭地区少有的规模达到大型的石英脉型铅锌矿床。该矿床最早由湖南地质矿产开发局 417 队(简称 417 队)于 1999 年发现<sup>[10]</sup>。目前对留书塘铅锌矿床的研究比较薄弱,仅有少数文献<sup>[10-13]</sup>对矿床的地质特征进行过报道。吴志华等<sup>[13]</sup>根据矿区深部存在隐伏岩体、矿石高 Ag/Pb 值及与水口山、康家湾相似的矿化蚀变特征,将留书塘铅锌矿床归入岩浆热液充填交代型矿床。但是,关于该矿床的成矿物质来源,尚未开展系统工作。众所周知,S、Pb 同位素组成是研究矿床成矿物质来源的重要手段<sup>[14-17]</sup>,能提供矿石硫和金属来源、成矿系统封闭性、矿床成因等信息。本文在对留书塘矿床成矿阶段进行划分的基础上,对不同阶段硫化物进行了 S、Pb 同位素组成分析,进而探讨矿床成矿物质来源和成因,以期为区内类似矿床的勘查提供帮助。

## 1 区域地质概况

衡阳盆地位于南岭成矿带中部北缘,地跨衡阳市祁东、祁阳、常宁、耒阳和衡东五县,是在加里东褶皱基底上发育的白垩纪—新近纪陆相盆地<sup>[18]</sup>,面积约 5200km<sup>2</sup>。盆地边界受北东向株洲—双牌、醴陵—宁远深大断裂和北西向邵阳—郴州、常德—安仁基底断裂的联合控制<sup>①</sup>(图 1)。盆地内出露白垩系—新近系陆相碎屑岩,其中白垩系产有砂岩型铜矿床,古近系和新近系含丰富的岩盐、钙芒硝、石膏等盐类矿床<sup>[20]</sup>。盆地边部和外围广泛分布泥盆系—三叠系,岩性以浅海相碳酸盐岩为主,夹滨海相碎屑岩。新元古界—志留系分布在盆地外缘的隆起区,为一套厚度巨大的浅海相类复理石碎屑岩建造。区内大规模的花

岗岩岩基通常产在盆地外缘,多与钨锡矿化相关。小型的岩株、岩脉一般发育在盆地边部,与铅锌矿成矿关系比较密切,代表性岩体有水口山、灯盏坪、瓦瑶塘、金鸡岭等(图 1)。区内发育北北东向、近南北向及北西向 3 组断裂,其中北北东向断裂最发育,常作为铅锌矿的容矿构造。

## 2 矿床地质

留书塘矿床位于衡阳盆地西部边缘。以中部的断裂带为界,矿区东侧为白垩系神皇山组(K<sub>1s</sub>)陆相碎屑岩,西侧为泥盆系跳马涧组(D<sub>2l</sub>)、棋梓桥组(D<sub>2q</sub>)、锡矿山组(D<sub>3x</sub>)、石炭系孟公坳组(C<sub>1m</sub>)滨海相碎屑岩和浅海相碳酸盐岩。矿区中部的断裂带为北东向的株洲—双牌深大断裂的次级构造,由南向北呈北北东—近南北—北北西向的弧形展布,自东向西由 F<sub>15</sub>、F<sub>1</sub>、F<sub>6</sub>、F<sub>12</sub>、F<sub>4</sub>、F<sub>3</sub>、F<sub>14</sub>、F<sub>2</sub>、F<sub>5</sub>等一系列断裂破碎带组成(图 2)<sup>②</sup>。这些破碎带地表宽 14~130m 不等,倾向东,倾角 20°~64°,切割的地层为跳马涧组、棋梓桥组、锡矿山组和神皇山组。带内岩石包括构造角砾岩、硅化碎裂岩、石英脉、重晶石脉等。矿区未见岩浆岩出露,但在矿区深部多个钻孔中发现了花岗岩脉。矿区以南 2km 铁丝岭处,施工的钻孔内可见细粒斑状花岗岩。矿区以西 9km 的沈丫塘和鹅岭也有花岗岩闪长岩出露,面积 0.06~0.1km<sup>2</sup>。

区内铅锌矿化严格受白垩系和泥盆系不整合面附近的断裂破碎带控制。到目前为止,已在 F<sub>1</sub> 破碎带中圈定铅锌矿体 4 个(图 3),F<sub>15</sub> 破碎带中圈定铅锌矿体 2 个。F<sub>3</sub>、F<sub>4</sub>、F<sub>6</sub> 中也不同程度地发育铅锌矿化,但不成规模。F<sub>1</sub> 破碎带中的 4 个矿体均为隐伏矿体,从上到下分别为 I<sub>1</sub>、I<sub>4</sub>、I<sub>2</sub> 和 I<sub>3</sub>。它们分布于矿区 08~39 线之间,走向和倾向上均较连续。最大的 I<sub>2</sub> 矿体长 2300m,控制斜深 900m,平均厚度 4.44m,Pb+Zn 品位 4.8%<sup>②</sup>。F<sub>15</sub> 破碎带中的 2 个铅锌矿体(VIII<sub>1</sub>、VIII<sub>2</sub>)是新发现的隐伏矿体,分布于 15~23 线之间,平均厚度分别为 2.8m 和 1.02m。铅锌矿体的形态比较简单,呈脉状或透镜状,产状与破碎带近于一致。在近地表部位,各破碎带不同程度地发育重

图1 衡阳盆地及周边地区地质矿产简图(据参考文献[19]修改)

Fig. 1 Geological map of Hengyang basin and adjacent areas showing distribution of mineral resources

1—不整合地质界线;2—整合地质界线;3—断裂;4—基底断裂或深大断裂;5—花岗质侵入体;6—铅锌矿;7—铜矿;8—铜铅锌矿。Pt<sub>3</sub>—新元古界;Z-S—震旦系-志留系;D-T<sub>2</sub>—泥盆系-中三叠统;K-N—白垩系-新近系。a—株洲-双牌深大断裂带;b—邵阳-郴州基底断裂带;c—醴陵-宁远深大断裂;d—常德-安仁基底断裂带

晶石矿体。单个重晶石矿体呈脉状或透镜状产出,长40~700m,厚0.67~12.93m,控制最大斜深150m,产状与破碎带近于一致。在剖面上矿化呈明显分带,地表以重晶石矿化为主,局部见次生铜矿化、铅锌矿化,向深部逐渐过渡为铅锌矿化<sup>[19]</sup>。

矿石类型可分为铅锌矿石和重晶石矿石。铅锌矿石的矿石矿物主要为方铅矿、闪锌矿,其次为黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、辉银矿等,脉石矿物主要为石英和重晶石。矿石结构为半自形粒状、他形粒状、共结边、交代、固溶体分离和筛孔结构。矿石构造以浸染状、条带状和块状构造为主,其次为角砾状、脉状、对称条带状和晶洞构造。重晶石矿石的

矿石矿物以重晶石为主,局部含早期形成的方铅矿、闪锌矿,脉石矿物为石英和方解石。矿石组构为半自形-他形粒状结构、块状构造、脉状构造等。

### 3 成矿阶段划分

按照矿物共生组合、矿物粒度及不同类型矿石之间的穿插关系,将矿床原生矿体成矿阶段分为石英-黄铁矿、石英-闪锌矿-方铅矿和重晶石3个阶段(表1)。

(1)石英-黄铁矿阶段:以黑色-灰色微细粒石英为特征,石英粒度集中在0.01~0.5mm之间,从早到晚,石英粒度逐渐增加,颜色变浅。该阶段有较多黄

图2 湖南省留书塘铅锌矿床矿区地质略图(据参考文献②修改)  
 Fig. 2 Simplified geological map of the Liushutang lead-zinc deposit  
 1—整合/不整合地质界线;2—断裂破碎带及编号;3—重晶石矿体;4—勘探线及见矿铅锌钻孔;5—见矿重晶石/未见矿钻孔。Q—第四系;K<sub>1s</sub>—白垩系神皇山组;C<sub>1m</sub>—石炭系孟公坳组;D<sub>1x</sub>—泥盆系锡矿山组;D<sub>2q</sub>—棋梓桥组;D<sub>2t</sub>—跳马涧组

铁矿生成,晚期出现少量黄铜矿。石英脉两侧常发育硅质反应边。由于形成时间早,岩石多被破碎成角砾状,被后期脉体包裹(图4-a)或穿插(图4-b)。

(2)石英-闪锌矿-方铅矿阶段:以白色细粒石英为特征,石英粒度主要在0.2~3mm之间。该阶段为硫化物的主要成矿阶段,代表性矿石矿物为闪锌矿、方铅矿,含少量黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿及微量磁黄铁矿和辉银矿。在多个中段坑道中可见早期矿石条带被稍晚的石英(±铅锌矿物)条带穿插(图4-c)。该阶段晚期硫化物已基本耗尽,只有石英持续沉淀结晶,形成的石英脉中发育很多直径为2mm~1cm的石英晶洞。该阶段的矿石中常含有石英-黄铁矿阶段的矿石角砾,但被更晚期的重晶石脉体(图4-d)穿切。

(3)重晶石阶段:以白色重晶石为特征,重晶石粒度主要在2~20mm之间,常交代、穿插早期形成的铅锌矿石使后者贫化(图4-d),在铅锌矿体上部重晶石富集形成工业矿体。该阶段重晶石含量大于95%,方解石含量小于5%。

## 4 S、Pb同位素

### 4.1 测试方法

本次分析的硫化物和重晶石样品均采自留书塘铅锌矿床坑道,单矿物挑选由廊坊峰之源矿物分选技术服务公司完成,单矿物粒度为40~60目,纯度在99%以上。

图3 留书塘铅锌矿15线剖面简图(据参考文献②修改,地层代号注释同图2)

Fig. 3 Simplified geological section along No. 15 exploration line of the Liushutang lead-zinc deposit  
 1—碳酸盐岩;2—碎屑岩;3—断裂破碎带;4—铅锌矿体;5—重晶石矿体;6—钻孔编号及深度。

表1 留书塘铅锌矿床主要原生矿物生成顺序

Table 1 The mineral paragenesis in the Liushutang Pb-Zn deposit

成岩成矿期	热液期		
成矿阶段	石英-黄铁矿阶段	石英-闪锌矿-方铅矿阶段	重晶石阶段
石英	—————		
黄铁矿	—————	—————	
黄铜矿	-----	—————	
磁黄铁矿		-----	
闪锌矿		—————	
方铅矿		—————	
斑铜矿		—————	
辉银矿		-----	
重晶石			—————
方解石			———

注:线条粗、细分别代表形成矿物的多、少;线条的长、短代表延续时间的长、短

矿床硫化物、重晶石的S同位素测定由核工业北京地质研究院完成。硫化物单矿物样品和氧化亚铜按一定比例(视不同的矿物反应完全与否而定)研磨至200目左右并混合均匀。对于重晶石样品,首先利用碳酸钠-氧化锌半熔法提取硫酸钡,然后将硫酸钡、五氧化二钒和石英砂按1:3.5:3.5的重量比混合均匀。混合后的样品均在真空达 $2.0 \times 10^{-2}$  Pa状态下加热,进行氧化反应,反应温度为 $980^{\circ}\text{C}$ ,生成二氧化硫气体。真空条件下,用冷冻法收集二氧化硫气体,并用Delta V Plus气体同位素质谱分析S同位素组成,结果以相对V-CDT值给出,记为 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 。分析过程采用S同位素国家标准物质GBW-04414和GBW-04415进行质量监控,分析精度优于0.2‰。

矿床硫化物、重晶石的Pb同位素测定由核工业北京地质研究院完成。准确称取0.1~0.2g粉末样品于低压密闭溶样罐(PFA)中,用混合酸(HF+HNO<sub>3</sub>+HClO<sub>4</sub>)溶解24h。待样品完全溶解后,蒸干,加入6mol/L的盐酸转为氯化物蒸干。用1mL 0.5mol/L HBr溶解,离心分离,清液加入阴离子交换柱(250 μl AG1 x 8100~200目),用0.5mol/L HBr淋洗杂质,用1mL 6mol/L HCl解析铅于聚四氟乙烯的烧杯中,蒸干备用。同位素分析采用ISO-PROBE-T热电离子质谱计,用磷酸硅胶将样品点在铱带上,用静态接受方式测量Pb同位素比值。采用

美国国家标准物质NBS981监测仪器状态,并使用NBS981的测定比值对样品进行同位素分馏校正。NBS 981测试结果为 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=2.164940 \pm 15$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.914338 \pm 7$ ,  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}=0.0591107 \pm 2$ ,全流程本底Pb<100pg。

岩石Pb同位素测定在武汉地质调查中心同位素地球化学研究室完成。称取50mg岩石样品于Teflon(聚四氟乙烯)低压密封溶样罐中,加入6mol/L HF和6mol/L HNO<sub>3</sub>各4ml,将溶样罐置于电热板上于 $190^{\circ}\text{C}$ (24h×7d)分解样品,待样品全溶后蒸干,加入6mol/L HCl 2~3次并蒸干,最后加入适量1:1 HBr和HCl的混合酸。将已转化成混合酸介质的样液进行离心分层,取上层清液,通过AG-1×8(200~400目)阴离子树脂交换柱。样品上柱交换前,先用高纯水和6mol/L HCl交替清洗交换柱2~3次。样品上柱后,用5~10ml 0.3mol/L HBr淋洗杂质2次,再用5ml 0.5mol/L HCl淋洗一次,最后用10ml 6mol/L的HCl解析铅。将硅胶溶液、硼砂溶液、样品铅、3%磷酸依次点在铱带上,在TIMS(FinniganMAT-261)上测定Pb同位素组成,采用美国国家标准物质NBS981监测仪器状态,并使用NBS981的测定比值对样品进行同位素分馏校正,全流程空白小于2ng。NBS981的 $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测定平均值为 $0.91448 \pm 0.00003$ ,与其推荐值( $0.91464 \pm 0.00033$ )在误差范围内一致。样品Pb同位素比值的内部精度优于0.1%,重复样的测定结果亦在误差范围内一致。

#### 4.2 S同位素

本次系统测定了留书塘铅锌矿床矿石中闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、黄铜矿和重晶石的S同位素组成。采样位置、对应成矿期次及测试结果见表2,S同位素组成见图5。从图5可以看出,矿石硫化物的S同位素范围较宽, $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 $-12.8\text{‰} \sim 4.6\text{‰}$ ,多数集中于 $-11\text{‰} \sim -7\text{‰}$ 之间(图5-a)。石英+黄铁矿阶段5个样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值最低,变化于 $-12.8\text{‰} \sim -9.3\text{‰}$ 之间,极差较小(3.5‰)(图5-b)。石英+闪锌矿+方铅矿阶段12个样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较宽,为 $-10.8\text{‰} \sim 4.6\text{‰}$ ,不满足 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$ 的分布规律<sup>[21]</sup>,说明该阶段S同位素没有达到同位素平衡。早先形成的细粒矿石样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-10.8\text{‰} \sim -3.8\text{‰}$ ,极差7‰;稍后形成的粗粒矿石样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值稍高,为 $-7.5\text{‰} \sim 4.6\text{‰}$ ,极差较大

图 4 留书塘矿床不同成矿阶段矿石的穿插关系

Fig. 4 Penetrating relationship of ores of different stages in the Liushutang deposit  
 a—石英+闪锌矿+方铅矿阶段矿石(2)中包含石英+黄铁矿阶段角砾(1)和蚀变围岩角砾(4);  
 b—重晶石阶段细脉(3)穿切灰色石英+黄铁矿阶段贫矿石(1);c—石英+闪锌矿+方铅矿  
 阶段早期矿石条带(2-1)被稍晚的石英(±铅锌矿物)条带(2-2)穿插,两者  
 界线呈波浪状;d—重晶石阶段大脉(3)穿切块状铅锌矿石(2)

(12.1‰)(图 5-b)。重晶石样品的  $\delta^{34}\text{S}$  值多为高正值,介于 14.7‰~24.4‰之间。

#### 4.3 Pb 同位素

泥盆系棋梓桥组和白垩系神皇山组作为断裂破碎带的载体,主要提供容矿场所,提供金属物质的可能性较小。基于此,Pb 同位素的对比主要集中于矿石、矿区成矿岩体和基底地层。

表 3 列出了 12 件矿石的单矿物样品和邻区关帝庙地区 7 件奥陶系、3 件寒武系碎屑岩全岩样品的 Pb 同位素组成。12 件矿石矿物样品的 Pb 同位素组成比较均匀, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 18.627~18.942, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 15.670~15.804,平均值为 15.705;

$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 38.366~38.912,平均值为 38.614。邻区地层全岩样品 Pb 同位素组成变化范围相对略大,其中奥陶系样品的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 18.651~19.156,平均值为 18.884; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 15.690~15.781,平均值为 15.714; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 39.392~40.639,平均值为 39.840。寒武系样品的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 18.898~21.106,平均值为 18.784; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 15.659~15.895,平均值为 15.750; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值为 38.478~38.959,平均值为 38.738。成矿岩体样品采集非常困难,其 Pb 同位素组成暂用湘南地区与铅锌矿相关的花岗岩钾长石样品 Pb 同位素(表 3)<sup>[21]</sup>代替。

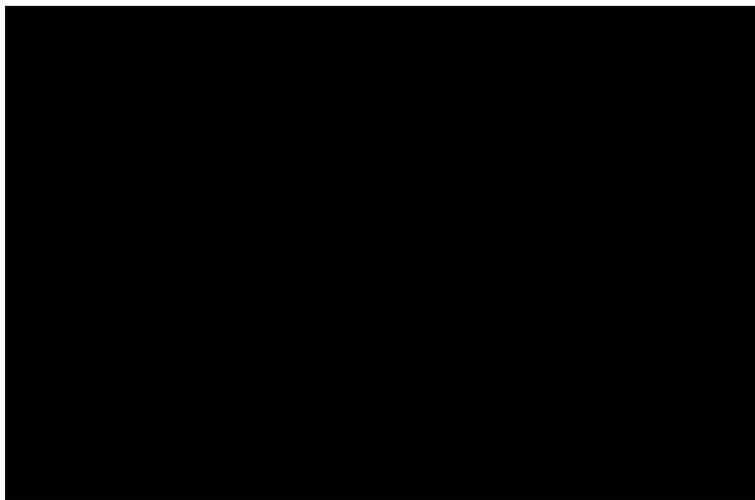


图5 留书塘矿床硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值直方图(a)及其与成矿阶段关系(b)

Fig. 5  $\delta^{34}\text{S}$  histogram(a) and  $\delta^{34}\text{S}$  evolution diagram of sulfide samples(b) from the Liushutang deposit  
Cp—黄铜矿; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿; Ga—方铅矿; Br—重晶石

在  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  和  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  图解中, 矿石铅样品成团分布在上地壳曲线上或附近, 并与花岗岩钾长石铅有较大重叠(图6)。奥陶系和寒武系样品投影点大致呈线性分布, 与上地壳曲线小角度相交, 个别样品位于演化线右侧。为了方便对比, 图6中还标出了新元古界<sup>[23-24]</sup>基底 Pb 同位素样品投影点。

## 5 矿床成因

### 5.1 硫的来源

S 是铅锌矿床中最重要的成矿元素之一, 矿石中 S 同位素组成能提供矿石硫来源及成因、S 同位素分异程度、成矿系统封闭性等信息<sup>[16]</sup>。在留书塘矿床中, 矿石硫化物具有较宽的变化范围, 且不满足 Ohmoto<sup>[21]</sup>提出的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$  的分布规律, 表明在矿床形成过程中矿石 S 同位素并未达到分馏平衡。从石英+黄铁矿阶段到石英+闪锌矿+方铅矿阶段, 硫化物 S 同位素组成呈现  $\delta^{34}\text{S}$  值逐渐升高、极差逐渐增大的演化趋势, 揭示矿石沉淀时处于开放系统中, 且 S 同位素存在两源混合过程, 即具有低负  $\delta^{34}\text{S}$  值的轻硫被低正  $\delta^{34}\text{S}$  值的重硫逐渐稀

释的过程。

轻硫源区的  $\delta^{34}\text{S}$  值可以用石英+黄铁矿阶段黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  极负值(-12.8‰)代表, 特征的负值显示其为生物成因的可能性较大。在地层系统中, 生物成因硫的载体一般为有机质或与有机质共生的黄铁矿<sup>[26]</sup>。因此, 轻硫源区是富含有机质并卷入成矿系统的地层, 可能是矿体附近的棋梓桥组和锡矿

表2 留书塘矿床代表性矿石矿物 S 同位素组成  
Table 2 S isotopic compositions of typical sulfides from the Liushutang deposit

样品号	采样位置	成矿阶段	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}/\text{‰}$	样品号	采样位置	成矿阶段	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}/\text{‰}$
12D128-1	四中段	2-2	闪锌矿	-7.5	12D130-5	六中段	3	重晶石	14.7
12D128-2	四中段	2-1	闪锌矿	-8.1	12D131-1	十三中段	2-1	方铅矿	-7.6
	四中段		黄铁矿	-10.8	12D131-2	十三中段	2-1	闪锌矿	-5.4
12D128-3	四中段	2-2	闪锌矿	-4.5	12D131-3	十三中段	2-2	闪锌矿	4.1
12D128-4	四中段	2-1	闪锌矿	-5.0				方铅矿	-2.5
12D128-5	四中段	2-1	闪锌矿	-10.0	12D131-4	十三中段	2-1	闪锌矿	-7.1
12D129-1	五中段	3	重晶石	19.4				方铅矿	-10.2
12D129-4	五中段	2-2	闪锌矿	4.6	12D131-5	十三中段	1	黄铜矿	-9.3
12D130-2	六中段	1	黄铁矿	-12.8	12D131-6	十三中段	1	黄铁矿	-10.7
12D130-3	六中段	1	黄铁矿	-12.0	12D131-7	十三中段	1	黄铜矿	-9.9
12D130-4	六中段	2-1	闪锌矿	-3.8	12D131-8	十三中段	3	重晶石	24.4

注: 1 代表石英-黄铁矿阶段; 2-1 代表石英-闪锌矿-方铅矿阶段稍早形成的细粒铅锌矿石; 2-2 代表同阶段稍晚形成的粗粒矿石; 3 代表重晶石阶段

表 3 留书塘矿床代表性矿石矿物 Pb 同位素组成

Table 3 Pb isotopic compositions of typical sulfides from the Liushutang deposit

样品号	成矿阶段/地层/岩体	测试矿物/岩性	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$2\sigma$	资料来源
12D128-2	2-1	闪锌矿	18.627	0.003	15.685	0.003	38.655	0.007	
12D128-3	2-2	闪锌矿	18.719	0.002	15.677	0.002	38.519	0.004	
12D128-5	2-1	闪锌矿	18.727	0.002	15.720	0.001	38.706	0.004	
12D129-1	3	重晶石	18.629	0.002	15.681	0.002	38.630	0.005	
12D129-4	2-2	闪锌矿	18.825	0.002	15.670	0.001	38.414	0.004	
12D130-2	1	黄铁矿	18.709	0.002	15.703	0.001	38.650	0.004	
12D130-3	1	黄铁矿	18.628	0.002	15.682	0.001	38.646	0.004	本文
12D130-5	3	重晶石	18.743	0.022	15.743	0.016	38.747	0.046	
12D131-3	2-2	方铅矿	18.705	0.002	15.693	0.002	38.564	0.005	
12D131-4	2-1	方铅矿	18.893	0.001	15.680	0.002	38.366	0.002	
12D131-5	1	黄铜矿	18.942	0.002	15.711	0.002	38.484	0.006	
12D131-6	1	黄铁矿	18.858	0.002	15.804	0.002	38.912	0.005	
12D131-8	3	重晶石	18.708	0.002	15.716	0.002	38.683	0.005	
14D04	奥陶系	板岩	19.031	0.004	15.708	0.004	40.639	0.008	本文
14D05		粉砂岩	18.911	0.002	15.781	0.002	39.670	0.006	
14D08	寒武系	粉砂岩	18.898	0.003	15.659	0.003	38.478	0.007	本文
14D09		板岩	21.106	0.003	15.895	0.002	38.959	0.005	
14D10		粉砂岩	19.347	0.004	15.697	0.004	38.778	0.010	
14D11	奥陶系	粉砂质板岩	18.651	0.003	15.695	0.001	39.487	0.005	本文
14D12		板岩	18.721	0.003	15.695	0.003	39.609	0.006	
14D13		板岩	19.156	0.003	15.724	0.002	40.026	0.005	
14D15		板岩	18.811	0.003	15.702	0.002	39.392	0.005	
14D16		板岩	18.907	0.004	15.690	0.003	40.059	0.008	
309-12	黄沙坪	钾长石	18.519		15.589		38.454		[17]
273-53		钾长石	18.622		15.600		38.572		
273-23		钾长石	18.657		15.675		38.438		
273-19		钾长石	19.305		15.905		38.807		
D137-1	铜山岭	钾长石	18.704		15.721		38.943		[17]
D139-1		钾长石	18.805		15.726		38.987		
水 83-7	水口山	钾长石	18.400		15.630		38.484		[17]
水 83-12		钾长石	18.534		15.682		38.583		

注:成矿阶段 1、2-1、2-2、3 含义同表 2

山组下段,也可以是矿区深部隐伏岩体之上的前泥盆纪地层。相比轻硫,重硫样品数量较少,又受到混合作用的影响,其源区的  $\delta^{34}\text{S}$  值难以确定,本文大致用石英+闪锌矿+方铅矿阶段硫化物的最高  $\delta^{34}\text{S}$  值(4.6‰)来代表。一种解释是  $\delta^{34}\text{S}$  值为 5‰ 左右的硫化物硫可能是由地层中硫酸盐热化学还原而来的<sup>[14]</sup>。但是地层中的硫酸盐呈浸染状分布,其供给速率远小于无机还原速率,反应生成的  $\text{S}^{2-}$  离子  $\delta^{34}\text{S}$  值将向硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值靠拢<sup>[14,26]</sup>。所以这

种观点难以解释硫化物中重硫的成因。另一种解释是硫化物硫由岩浆热液直接提供。已有资料显示<sup>[27-29]</sup>,邻区宝山、香花岭等矿床的岩体中黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值分别为 2.9‰~4.0‰ 和 6.1‰~6.7‰,野鸡尾矿床的云英岩体中黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值为 3.4‰~6.9‰,均与本文重硫源区的  $\delta^{34}\text{S}$  值一致,说明这一解释可以接受。

3 个重晶石样品的  $\delta^{34}\text{S}$  值范围为 14.7‰~24.4‰,反映出重晶石矿石硫来源于地层硫酸盐。

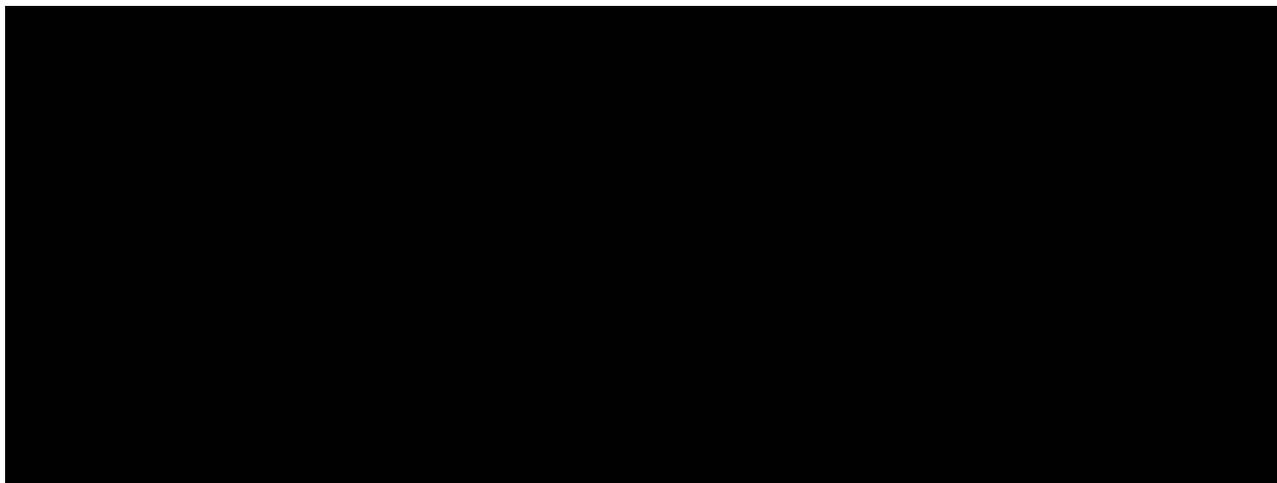


图6 留书塘矿床矿石矿物 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (a)和 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (b)图解(底图据参考文献[25])

Fig. 6  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (a) and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (b) diagrams for sulfides from the Liushutang deposit

A—地幔铅演化曲线;B—造山带铅演化曲线;C—上地壳铅演化曲线;D—下地壳铅演化曲线。1—矿石铅;

2—奥陶系;3—寒武系;4—新元古界基底<sup>[23-24]</sup>;5—湘南地区与铅锌矿相关的花岗岩钾长石<sup>[22]</sup>

对比全球地层中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值,矿区深部震旦纪—志留纪碎屑岩地层(此时期全球蒸发岩 $\delta^{34}\text{S}$ 值为15‰~35‰<sup>[30]</sup>)、泥盆纪碳酸盐岩地层(该时期全球碳酸盐中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值为11‰~25‰<sup>[31]</sup>),以及白垩系神皇山组(该时期全球膏岩矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为13‰~22‰<sup>[32]</sup>)都可能为重晶石矿体提供硫源。鉴于泥盆系和白垩纪红层均卷入到矿区成矿系统,它们提供硫酸盐的可能性更大。

## 5.2 铅的来源

在铅锌矿床中,Pb同位素是指示矿床金属物质来源的重要手段<sup>[15,17,33-34]</sup>。留书塘铅锌矿床的矿石矿物样品点在Zartman的铅构造模式图(图6)上,全部位于区域上地壳演化曲线附近,显示矿床中的成矿金属来源于上地壳。

但是,矿床的矿质来源不能简单地说是来自地球的某个圈层,需要把矿床矿质来源限定到矿区某个具体的岩体或层位,这样才具有实际意义<sup>[35]</sup>。在留书塘矿区,泥盆系棋梓桥组和白垩系神皇山组作为断裂破碎带的载体,主要提供容矿场所,提供金属物质的可能性较小,可以首先将它们排除。无论在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图(图6-a)中还是在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图(图6-b)中,新元古界基底投影点分散分布在下地壳演化线和造山带演化线之间,与成团分布在上地壳演化线附近的矿石铅区别明显,也可以将其排除。湘东南地区成矿花岗

岩钾长石样品点位于上地壳演化线和造山带演化线附近,且与矿石矿物样品点有较大的重叠,说明深部隐伏岩体可能是成矿金属最主要的提供者。邻区寒武系样品点与部分矿石样品点呈线性关系,1个低放射性样品点也位于上述重叠区域,指示少部分成矿金属可能来自寒武系。奥陶系样品点虽然在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图(图6-a)中与矿石矿物样品点重叠,但是在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图(图6-b)中不能与矿石矿物样品点构成线性关系,表明其提供成矿金属的可能性较小。

## 5.3 成因讨论

在南岭成矿带中,石英脉型铅锌矿体常与矽卡岩型或石英脉型钨锡多金属矿体及矽卡岩型铜铅锌矿体伴生产出,表明该类型的铅锌矿床与矿区花岗岩存在成因联系。因此,在中国铅锌矿床分类中,南岭地区石英脉型铅锌矿床多被归入与岩浆岩有关的斑岩、矽卡岩、热液交代型矿床<sup>[36]</sup>或花岗岩型铅锌矿床<sup>[37]</sup>。

吴志华等<sup>[13]</sup>根据矿区深部存在隐伏岩体、矿石高Ag/Pb值及与水口山、康家湾相似的矿化蚀变特征,将留书塘铅锌矿床归入岩浆热液充填交代矿床,但是缺乏成矿物质来源的证据。本次研究结果显示,矿床矿石硫中存在部分岩浆来源硫的加入,矿石Pb同位素组成也与湘东南成铅锌花岗岩钾长石的Pb同位素相重叠,表明矿区深部的隐伏花岗岩

岩体在铅锌矿床的形成过程中发挥了重要作用,不仅为矿床形成提供了热源,还提供了主要金属和部分还原态硫。因此,本文也倾向将留书塘矿床划入与岩浆岩有关的热液充填交代矿床。

除岩浆岩参入成矿的信息外,地层提供成矿物质的证据在本次工作中也有不少发现。如矿石硫化物硫主要来源于地层有机硫储库(-12.8‰),晚期重晶石矿石硫( $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $20\text{‰}\pm 5\text{‰}$ )来源于地层硫酸盐,再如部分矿石Pb同位素与寒武系Pb同位素组成呈线性关系等。这说明,矿床的成矿物质来源复杂,不仅是矿区岩浆岩,矿区地层也为该矿床形成提供了丰富的成矿物质。

## 6 结 论

(1)硫化物样品的S同位素范围较宽( $\delta^{34}\text{S}$ 值为-12.8‰~4.6‰),具有地层有机硫(约-13‰)与岩浆硫(约5‰)的两源混合特征。从早阶段向晚阶段,硫化物呈现出 $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐升高、极差逐渐增大的动态演化特征。晚期重晶石矿石硫由地层硫酸盐提供。矿石铅主要来源于矿区深部岩浆岩,少部分可能来自于基底寒武纪地层。

(2)宏观特征和S、Pb同位素证据表明,留书塘矿床是一个与岩浆岩有关的热液充填交代矿床,其成矿物质是多来源的。

**致谢:**中国地质调查局武汉地质调查中心李华芹研究员、中国地质大学(武汉)凌文黎教授对本文修改提出了许多宝贵意见,武汉地质调查中心蔡应雄工程师在成文过程中提供了较多帮助,在此表示诚挚的感谢。

## 参考文献

[1]金荣龙.湖南南部主要铅锌矿床硫铅同位素、矿物包裹体特点及在找矿评价中的应用[J].地质与勘探,1986,22(12):29-35.  
 [2]龙汉春.铜山岭多金属矿床的成因特点和矿质来源[J].大地构造与成矿学,1983,7(3):198-208.  
 [3]童潜明,伍仁和,彭季来.郴桂地区钨锡铅锌金银矿床成矿规律[M].北京:地质出版,1995,1-98.  
 [4]王岳军,范蔚茗,郭峰,等.湘东南中生代花岗闪长岩锆石U-Pb法定年及其成因指示[J].中国科学(D辑),2001,31(9):745-751.  
 [5]王岳军,范蔚茗,郭峰,等.湘南中生代花岗闪长质小岩体的岩石地球化学特征[J].岩石学报,2001,17(1):169-175.  
 [6]姚军明.湘南两类花岗岩及其成矿作用研究——以宝山和黄沙坪为例[D].南京大学博士学位论文,2006:1-103.

[7]郭春丽,许以明,楼法生,等.钦杭带侏罗纪与铜和锡矿有关的两类花岗岩对比及动力学背景探讨[J].岩石矿物学杂志,2013,32(4):463-484.  
 [8]路睿.湖南省常宁市水口山铅锌矿床地质特征及成因机制探讨[D].南京大学硕士学位论文,2013:1-59.  
 [9]谢银财.湘南宝山铅锌多金属矿区花岗闪长斑岩成因及成矿物质来源研究[D].南京大学硕士学位论文,2013:1-59.  
 [10]周荣文,龙国中.祁东留书塘铅锌矿地质特征及资源远景预测[J].湖南地质,2001,20(2):111-113.  
 [11]蔡新华,陈民苏,张厚宏,等.留书塘铅锌矿床特征及资源量预测[J].地质与勘探,2005,41(5):5-9.  
 [12]谭海明.湖南留书塘多金属矿地质特征及找矿远景分析[J].矿业快报,2006,443(5):53-54.  
 [13]吴志华,魏绍六.留书塘铅锌矿床成矿特征与找矿方向.华南地质与矿产,2009,4:17-21.  
 [14]Seal R R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide Minerals( II) [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2006, 61:633-677.  
 [15]Mortensen J K, Hall B V, Bissig T. Age and paleotectonic setting of volcanogenic massive Sulfide deposits in the Guerrero Terrane of central Mexico: Constraints from U-Pb age and Pb isotope studies[J]. Economic Geology, 2008, 103:117-140.  
 [16]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]. Economic Geology, 2008,103:783-799.  
 [17]王东升,刘俊来,Tran M D,等.越南东北部佐田铅锌矿床硫化物S、Pb同位素特征及其地质意义[J].地球化学,2015,34(4):757-768.  
 [18]刘训,付德荣.湖南衡阳盆地沉积相及构造发展的若干问题[J].中国地质科学院院报,1986,13:13-36.  
 [19]李福顺.钦杭成矿带衡阳盆地找矿方向及前景分析[J].华南地质与矿产,2012,4:360-368.  
 [20]龙国中,王积廉.衡阳盆地盐类矿床地质特征与矿床成因[J].湖南地质,1994,13(1):22-24.  
 [21]Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Economic Geology, 1972, 67:551-578.  
 [22]伍光英.湘东南多金属矿集区燕山期花岗岩类及其大规模成矿作用[D].中国地质大学(北京)博士学位论文,2005:132-133.  
 [23]梁华英.龙山金锑矿床成矿物质来源研究[J].矿床地质,1989,8(4):39-48.  
 [24]刘海臣,朱炳泉.湘西板溪群及冷家溪群的时代研究[J].科学通报,1994,39(2):148-150.  
 [25]Zartman R E, Doe B R. Plumbotectonics the model[J]. Tectonophysics, 1981,75:135-162.  
 [26]Ohmoto H. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 1986,16:491-559.

[27]赵焕升. 湖南桂阳宝山硫化铅锌矿床地球化学特征及伴生金、银地球化学演化规律[D]. 中南工业大学博士学位论文, 1990:1-96.

[28]刘悟辉, 徐文忻, 戴塔根, 等. 湖南柿竹园钨锡多金属矿田野鸡尾矿床同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 2006, 22(10):2517-2524.

[29]周涛, 刘悟辉, 李蘅, 等. 湖南香花岭锡多金属矿床同位素地球化学研究[J]. 地球学报, 2008, 29(6):703-708.

[30]Strauss H. The isotopic composition of sedimentary sulfur through time[J]. Palaeogeogr. Palaeoclim. Paleocol., 1997, 132:97-118.

[31]Kampschulte A, Strauss H. The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates[J]. Chemical Geology, 2004, (3/4): 255-286.

[32]Paytan A, Kastner M, Campbell D, et al. Seawater sulfur isotope fluctuations in the cretaceous[J]. Science, 2004, 304:1663-1665.

[33]Panneerselvam K, Wacfarlane A W, Salters V J M. Provenance of ore metals in base and precious metal deposits of central Idaho as inferred from lead isotopes[J]. Economic Geology, 2006, 101: 1063-1077.

[34]祝新友, 王莉娟, 朱谷昌. 锡铁山SEDEX 铅锌矿床成矿物质来源研究——铅同位素地球化学证据[J]. 中国地质, 2010, 37(6): 1682-1689.

[35]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):31-238.

[36]戴自希, 盛继福, 白冶, 等. 世界铅锌资源的分布与潜力[M]. 北京:地震出版社, 2005:9.

[37]林孝先, 侯中健. 试论中国铅锌矿床类型划分[J]. 桂林理工大学学报, 2014, 34(1):8-14.

①湖南省地质调查院. 湖南衡阳盆地铅锌多金属矿评价成果报告. 2005.

②湖南地质矿产开发局417队. 湖南省祁东县留书塘矿区大岭矿段铅锌矿详查报告. 2014.



## 《地质通报》第36卷第6期要目预告

滇中区川街叶肢介 <i>Chuanjieestheria</i> 化石在冀北后城组中的发现及其地质意义	牛绍武等
海龙类化石在云南泸西晚三叠世的发现	冉昌等
滇西保山西邑地区香山组一段牙形石发现及其时代意义	杨志华等
四川美姑发现侏罗纪恐龙足迹化石	鄢圣武等
滇西大理地区存在泛非期构造-热事件记录	沙绍礼等
西藏萨嘎地区仲巴微地体韧性滑脱剪切带 <sup>40</sup> Ar- <sup>39</sup> Ar年龄及其地质意义	张斌等
西藏多龙矿集区萨玛隆冈长岩锆石U-Pb年龄和岩石化学特征及其对斑岩铜矿成矿背景的约束	陈华安等
羌塘中部独泉沟地区发现青藏高原首例富锰矿	罗安波等
北阿尔金地区古元古代岩体LA-ICP-MS 锆石U-Pb年龄及其地质意义	王斌等
东昆仑祁漫塔格虎头崖铅锌多金属矿成矿时代及其地质意义	
——黑云二长花岗岩地球化学和锆石U-Pb年龄	时超等
东昆仑南缘韧性剪切带变形特征及其形成时代的限定	冯李强等
祁漫塔格东段晚三叠世—早侏罗世花岗岩锆石U-Pb年龄及地质意义	赵洪菊等
塔里木盆地中部辉绿岩脉锆石U-Pb年龄及其地质意义	李行等
柴达木路乐河地区新生代沉积转型事件及对构造隆升的指示	李高杰等
准噶尔盆地西北缘三叠纪沉积体系与环境	何苗等
150ka以来河套古大湖沉积物粒度记录的湖泊水位变化	杨星辰等
铁含量对滑石脱水动力学的影响及其地质意义	张瑞鑫等
新疆磁海铁矿床Fe-O-S同位素和元素地球化学示踪	齐天骄等
云南东川大笑铅锌矿床矿物学特征与成矿温度	依阳霞等
四川盆地理论CO <sub>2</sub> 地质利用与封存潜力评估	刁玉杰等