

doi: 10.12029/gc20180310

王云峰, 杨红梅, 刘重芃, 蔡应雄, 谭娟娟, 邱啸飞, 张利国. 2017. 湘西唐家寨铅锌矿床锶、硫同位素及其对成矿物质来源的指示意义[J]. 中国地质, 45(3): 564–572.

Wang Yunfeng, Yang Hongmei, Liu Chongpeng, Cai Yingxiong, Tan Juanjuan, Qiu Xiaofei, Zhang Ligu. 2017. Strontium and sulfur isotopic characteristics of the Tangjiazhai Pb–Zn deposit in western Hunan Province, China: Denotative significance for ore-forming materials Source[J]. Geology in China, 45(3): 564–572(in Chinese with English abstract).

湘西唐家寨铅锌矿床锶、硫同位素 及其对成矿物质来源的指示意义

王云峰^{1,2} 杨红梅¹ 刘重芃¹ 蔡应雄¹ 谭娟娟¹ 邱啸飞¹ 张利国¹ 朱随州³

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心同位素地球化学实验室, 湖北武汉 430205;

2. University of Tuebingen, Tuebingen, 72074, Germany; 3. 中国冶金地质总局山东正元地质勘察院, 山东 济南 250101)

摘要:唐家寨铅锌矿床位于湘西龙山—洛塔铅锌矿区的中部。对闪锌矿开展了锶同位素测试分析, 通过成矿年龄(372Ma)的校正, 得到初始($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)的范围为 0.70904~0.71143, 平均值为 0.70998($n=10$), 大于矿床形成时的海水 Sr 同位素, 远小于富含有机质的下寒武统石牌组页岩层的 Sr 同位素, 推测成矿流体中的 Sr, 可能是由具有较低 Sr 同位素组成的成矿期的海水混染了具有高 Sr 同位素的寒武统石牌组页岩层所致。9 件闪锌矿和方铅矿样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值介于 14.78‰~17.21‰, 平均值为 15.84‰, 比同期(早奥陶世)海相硫酸盐硫同位素组成的平均值(29.5‰)低 13.66‰, 符合该矿床成矿温度(100~200℃)条件下硫同位素的分馏效应(10‰~20‰), 表明硫化物中还原硫可能主要来源于赋矿地层中海相硫酸盐的热化学还原作用(TSR)。

关键词:湘西; 唐家寨铅锌矿床; 锶同位素; 硫同位素; 成矿物质来源

中图分类号: P618.42–43; P597 文献标志码: A 文章编号: 1000–3657(2018)03–0564–09

Strontium and sulfur isotopic characteristics of the Tangjiazhai Pb–Zn deposit in western Hunan Province, China: Denotative significance for ore-forming materials Source

WANG Yunfeng^{1,2}, YANG Hongmei¹, LIU Chongpeng¹, CAI Yingxiong¹, TAN Juanjuan¹,
QIU Xiaofei¹, ZHANG Ligu¹, ZHU Suizhou³

(1. Isotope Geochemistry Lab, Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, Hubei, China;

2. University of Tuebingen, Tuebingen, 72074, Germany; 3. Geological Exploration Institute of Shandong Zhengyuan, China Metallurgical Geology Bureau, Jinan 250101, Shandong China)

Abstract: The Tangjiazhai Pb–Zn deposit is located in the middle of the Longshan–Luota mining field in western Hunan Province, China, and is an important lead and zinc reserve base for Hunan Province. Sr isotope compositions measured for sphalerite were age-

收稿日期: 2016–06–12; 改回日期: 2017–08–20

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20160029 和 12120114005701)联合资助。

作者简介: 王云峰, 男, 1990 年生, 博士生, 地球化学专业; E-mail: wyf370826@126.com。

通讯作者: 杨红梅, 女, 1976 年生, 博士, 教授级高级工程师, 从事同位素地球化学研究工作; E-mail: ycyanghmei@163.com。

corrected by 372 Ma. As a result, the ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), values range from 0.70904 to 0.71143 with an average value of 0.70998($n=10$) which is higher than that of the seawater in the mineralized age (372 Ma), and lower than that of Lower Cambrian Shipai Formation shale enriched in organic matter. Speculation can be made is that Sr in ore-forming fluids is sourced from seawater (372 Ma) with relatively lower Sr contaminated high Sr Lower Cambrian Shipai Formation shale. Sphalerite and galena are measured for sulfur isotope composition. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDB}}$ values of them have a range from 14.78‰ to 7.21‰ with a mean of 15.84‰ ($n=9$) which is lower 13.66‰ than that of the Early Ordovician seawater sulfate. This variation conforms to sulfur isotope fractionation of 10‰–20‰ when the mineralized temperature is from 100 °C to 200 °C. These evidences indicate that the reduced sulfur in the sulfides probably derive from the Thermochemical Sulfate Reduction (TSR) of seawater sulfate within the ore-bearing strata.

Key words: western Hunan Province; Tangjiazhai Pb–Zn deposit; strontium isotope; sulfur isotope; source of ore-forming materials

About the first author: WANG Yunfeng, male, born in 1990, doctor candidate, geochemistry; E-mail: wyf370826@126.com.

About the corresponding author: YANG Hongmei, female, born in 1976, Ph.D, professor, mainly engages in isotopic geochemistry; E-mail: ycyanghmei@163.com.

Fund support: Supported by China Geological Survey Program (No. DD20160029 and 12120114005701).

1 引言

湘西铅锌矿区位于中国湘西—鄂西铅锌多金属成矿带的南西段,区内铅锌矿床(点)星罗棋布,主矿区的铅锌资源量和远景资源量分别达约1000万t和2000万t。其自北向南可依次划分为龙山—洛塔、保靖、花垣和凤凰四个铅锌矿区。龙山—洛塔矿区包括唐家寨、下光荣和卡西湖3个主要铅锌矿床,其中,唐家寨铅锌矿床分为头车湖、草果、唐家寨、打溪等铅锌矿段,是湖南省重要的铅锌矿产资源后备基地。

前人对湘西铅锌矿区成矿物质来源(Schneider et al., 2002; 杨绍祥等, 2007a; 匡文龙等, 2008; 蔡应雄等, 2014; 李堃等, 2014; Wang et al., 2016;)、成矿时代(杜国民等, 2012; 段其发等, 2014; 周云等, 2015)等做过大量研究工作,认为该区成矿物质来源主要与围岩有关,矿床的形成时代受控于晚加里东期和海西期的构造事件,但研究对象主要集中在花垣矿区的各矿床,如狮子山、李梅、渔塘铅锌矿床等。受自然地理及交通条件因素的限制,研究者因不能采集到龙山—洛塔区内新鲜且有代表性矿石和岩石样品,因此对龙山—洛塔区内矿床的成矿物质来源等的研究尚浅。截止目前,仅有对龙山—洛塔区内江家娅铅锌矿年代学的研究。这在一定程度上制约了对湘西铅锌矿区成矿物质来源的认识。

本文在前人工作的基础上,对龙山—洛塔区内唐家寨铅锌矿床不同矿段(头车湖和草果)开展硫

化物矿物的锶、硫同位素地球化学测试及分析,进而探讨成矿流体和矿石矿物中硫的来源,为更深入的矿床成因研究提供线索,以期为后期的指导勘查找矿提供理论依据。

2 地质背景

湘西铅锌矿区位于扬子地块东南缘与江南陆内造山带(吴根耀, 2002)的过渡带上。区内地壳构造运动经历了武陵期、雪峰—加里东期、海西期、印支—燕山期等构造阶段,褶皱和断裂构造发育,构造线方向由北北东向逐渐偏转为北东向,构成了湘西弧形构造带之西北端(梁新权等, 2002)。区域内发育长期活动的深大断裂带,由NE向的花垣—张家界断裂和NNE向的凤凰—吉首—张家界断裂及一系列的次级断裂组成,构成一条朝南西方向撒开的帚状弧形断裂构造带,横贯全区(图1)(杨绍祥等, 2007b)。

龙山—洛塔矿区位于红岩溪背斜轴部,背斜轴向NE 30°,延伸长度大于10 km,幅宽2~3 km。背斜核部出露寒武系中、上统娄山关组,两翼主要为奥陶系和志留系。SE翼倾向20°~40°,NW翼倾向40°~65°,为一轴面倾向NW的斜歪背斜。矿区断裂构造较发育,以NNE走向为主,断裂破碎带主要由密集剪节理带及硅化灰岩组成,局部可见断层透镜体,多具张扭性正断层性质;另有较多的规模较小的NE向和NW向断裂分布。龙山—洛塔矿区出露地层由老至新有:寒武系中上统娄山关群,奥陶系下统南津关组、分乡组、红花园组、大湾组、牯牛潭组,中统宝塔组、临湘组,上统五峰组,志留系下统

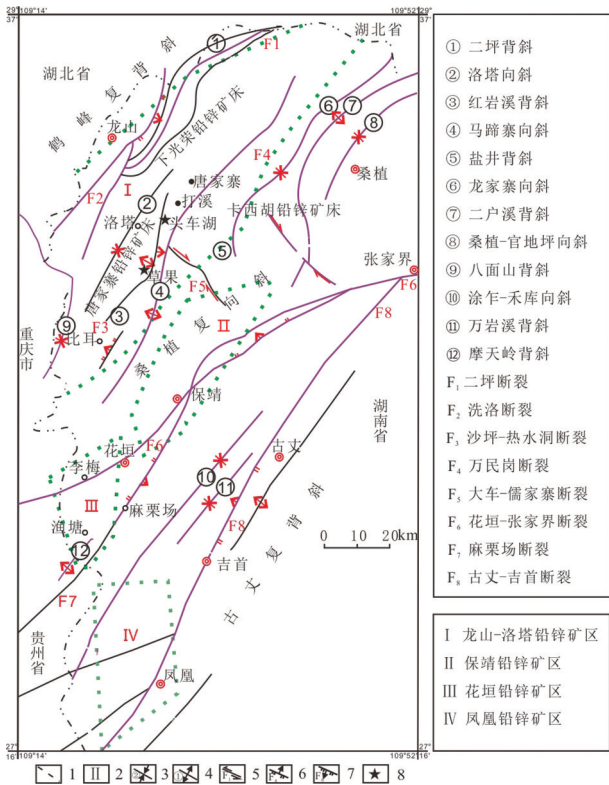


图1 湘西地区铅锌矿区区域构造简图
(据杨绍祥等, 2007b修改)

1—省界; 2—矿田界线; 3—向斜及其编号; 4—背斜及其编号;
5—平移断层及其编号; 6—逆断层及其编号; 7—正断层及其编号;
8—采样位置

Fig.1 Tectonic sketch map of the Pb-Zn ore fields in western Hunan Province, China (modified after Yang et al., 2007b)
1-Provincial boundaries; 2-Boundaries of ore fields; 3-Syncline and its serial number; 4-Anticline and its serial number; 5-Strike-slip fault and its serial number; 6-Normal fault and its serial number; 7-Reverse fault and its serial number; 8-Sampling locations

龙马溪组及第四纪地层。

区域内岩浆活动不明显,只在凤凰—吉首—张家界断裂带的龙鼻咀处发现有一面积约4 km²且呈北东向展布的雪峰期浅成辉绿岩体出露,该岩体呈岩床或岩盆等形态整合产于板溪群地层中,与龙山—洛塔矿区内的铅锌矿床无明显的成因联系(湖南省地质矿产局, 1988)。

3 矿床地质特征

唐家寨铅锌矿床位于龙山—洛塔矿区的中部,处于马蹄寨向斜、红岩溪背斜与洛塔向斜的过渡部位,矿体主要赋存于红岩溪背斜的轴部及近轴两翼

的“虚脱”、层间破碎带、滑动面或节理带等,长约72 km,宽5~10 km,面积约490 km²,含矿层呈长条带状沿 NNE-NE 方向展布,矿化带受地层与构造的控制而向 NE 30°方向延伸。

铅锌矿体主要赋存于下奥陶统南津关组(图2),该组可分为4个岩性段:南津关组第一段(O_n¹):底部为亮晶含砾屑不等粒砂屑灰岩,局部见板状交错层理;下部为灰色厚层亮晶含砾屑不等粒砂屑云质灰岩夹粉—细晶白云岩,为本区重要的含矿层位;中上部为浅灰、灰色厚层含云质泥(粉)晶细—粗砂屑灰岩、含生物屑(藻团粒)泥晶灰岩夹多层叠层石灰岩,在此层的顶部或底部有时发生硅化及铅锌矿化。地层厚度82.74~150 m,与下伏地层呈整合接

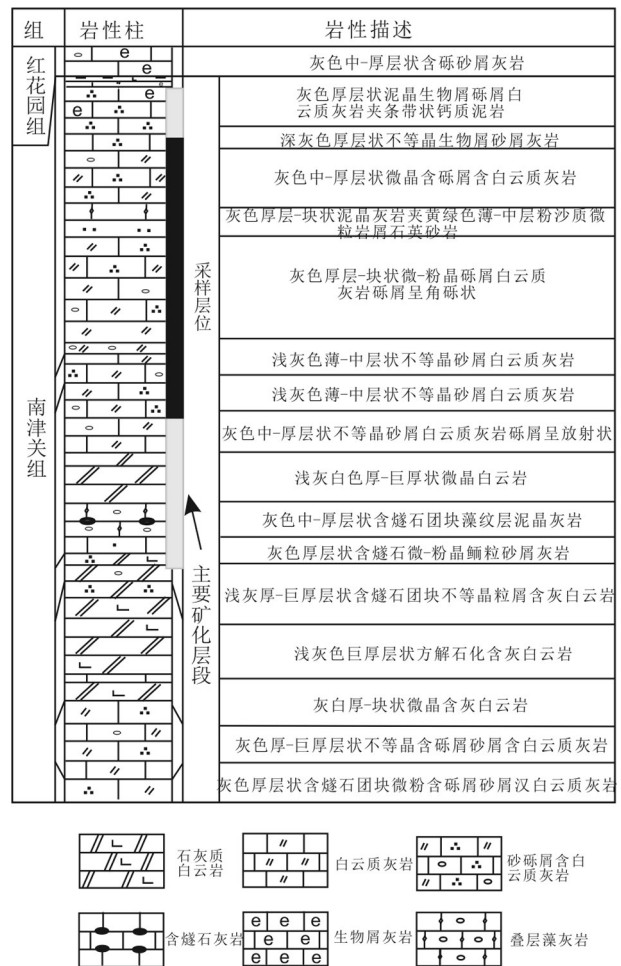


图2 唐家寨铅锌矿区地层主要含矿层

Fig.2 The main ore-bearing strata in Tangjiashai Pb-Zn district

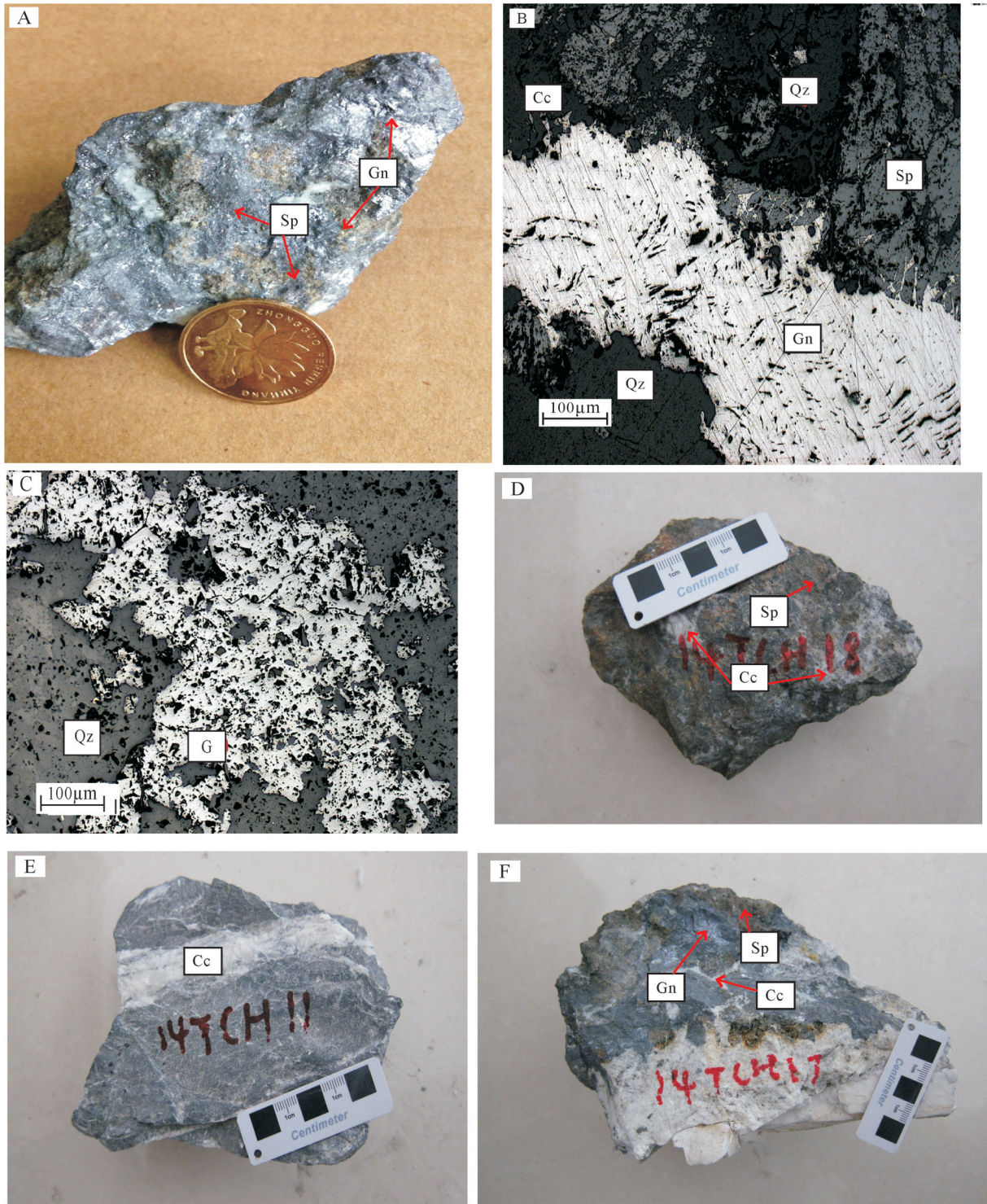


图3 唐家寨铅锌矿床铅锌矿石手标本及显微照片

A—块状共生的铅锌矿石; B—浸染状—块状共生的铅锌矿石; C—浸染状方铅矿矿石; D—块状闪锌矿石; E—方解石脉充填的灰岩;
F—方解石脉充填的铅锌矿石; Sp—闪锌矿; Gn—方铅矿; Qz—石英; Cc—方解石

Fig.3 Photograph and micrograph of the lead-zinc ore from the Tangjiazhai Pb-Zn deposit

A—massive paragenetic Pb-Zn ore; B—disseminated paragenetic Pb-Zn ore; C—disseminated galena ore; D—massive sphalerite; E—limestone filled with calcite veins; F—Pb-Zn ore filled with calcite veins. Sp—sphalerite; Gn—galena; Qz—quartz; Cc—calcite

触。南津关组第二段(O_n^2): 灰色中、厚层泥晶生物屑灰岩, 一般为泥、细晶结构, 局部重结晶为粗晶结构, 其中下部常发生硅化(形成交代硅质岩)和铅锌矿化。为本区主要的含矿层位。该段厚度变化大, 最薄处 6.29 m (打溪矿段), 最厚处 29.71 m。南津关组第三段(O_n^3): 浅灰、灰色薄—中厚层网纹状—条带状含泥云质、含生物屑(藻团粒)泥晶灰岩和亮晶中细粒砂屑灰岩, 具不规则网纹状构造。中部见硅质条带, 团块或薄板。由下至上泥质逐渐减少、云质逐渐增多。该地层厚度较为稳定, 为 37.14~42.43 m。南津关组第四段(O_n^4): 灰色厚层亮晶细—中粒砂屑灰岩、泥晶含云质藻灰岩、藻层纹石云质灰岩夹中厚层灰质云岩; 底部 20~30 m 发育大型交错层理。顶部见有硅化体及铅锌矿化, 为次要含矿层位。地层厚度 118.45~150.09 m。

矿石矿物组合比较简单, 主要有闪锌矿、方铅矿(图3A、B、C、D、F), 少量的黄铁矿等; 脉石矿物主要为石英、方解石和白云石等(图3B、C、E、F); 矿石结构主要有半自形—他形粒状结构(图3B、C)、交代结构等; 矿石构造主要有块状(图3A、D)和浸染状(图3B、C)等。

围岩蚀变以硅化为主, 方解石化和白云石化次之。硅化蚀变带呈层状和脉状展布, 长十几米至数千米不等。矿化主要分布于硅化带中, 硅化的强弱与矿化强度有关, 但以中—弱硅化蚀变与铅锌矿化最密切, 是重要的找矿标志(杨绍祥等, 2007b), 而当硅化强度达到将原岩交代为纯白色块状石英岩

时找矿效果较差。

4 样品处理与分析方法

用于本次研究的样品, 采自唐家寨铅锌矿床头车湖和草果矿段主成矿阶段的新鲜开采面中。单矿物的挑选由河北廊坊地质实验研究所完成, 矿石样品破碎至 60 目后, 在双目镜下选择闪锌矿和方铅矿, 在显微镜下观察其纯度大于 90%, 用去离子水清洗挑纯的单矿物, 在低温下烘干备用。锶、硫同位素组成分析均在中国地质调查局武汉地质调查中心同位素地球化学实验室完成。

锶同位素分析: 称取 100~200 mg 闪锌矿样品至干净玛瑙研钵, 加适量超纯水研磨, 转移至烧杯中, 加稀 HCl 浸泡后, 转入离心管分离出酸提取相和残余固相。将酸提取相直接蒸干, 加入适量 $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ 稀释剂, 用 1 mol/L HCl 溶解后备做 Rb、Sr 分离。而对于残余固相, 用王水溶解后蒸干, 加入适量 $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ 稀释剂和 2.5 mol/L HCl 溶解并蒸干, 反复 2~3 次后, 用 1 mol/L HCl 溶解。溶解后的上层清液采用 AG-50w \times 8 阳离子树脂交换法来分离和提纯 Rb 和 Sr, 最后在 TRITON 仪器上进行同位素组成的测试。Rb 和 Sr 的全流程空白分别为约 1×10^{-10} 和约 5×10^{-10} 。整个分析过程采用标准物质 GBW04411、NBS607 和 NBS987 进行质量监控, 其中, GBW04411 的 Rb、Sr 含量($\times 10^{-6}$)和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值分别为 249.47 ± 1.04 、 158.92 ± 0.7 和 0.75993 ± 0.00015 , NBS607 的测试结果分别为 523.8 ± 0.8 、 65.50 ± 0.24 和

表 1 唐家寨矿床块状铅锌矿石中闪锌矿 Rb、Sr 同位素数据

Table 1 Data of Rb and Sr isotopes of the sphalerite from the massive Pb-Zn ores in Tangjiazhai Pb-Zn deposit

矿段	样品号	Rb/ 10^{-6}	Sr/ 10^{-6}	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
头车湖	TCH-01	1.234	0.01201	0.02805	0.71026	0.71011
	TCH-02	1.031	0.007665	0.02144	0.71154	0.71143
	TCH-03	1.061	0.02309	0.06275	0.71011	0.70978
	TCH-04	1.161	0.01757	0.04365	0.71018	0.70995
	TCH-05	1.972	0.02577	0.03768	0.71034	0.71014
草果	CG-01	0.01598	0.4800	0.09598	0.70955	0.70904
	CG-02	0.04335	0.9448	0.1323	0.71111	0.71041
	CG-03	0.1314	1.242	0.3051	0.71106	0.70944
	CG-04	0.05752	1.828	0.09076	0.71018	0.70970
	CG-05	0.1693	1.518	0.3216	0.71147	0.70977

注: $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} - ^{87}\text{Sr}/^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1)$, $\lambda_{\text{Rb}} = 1.42 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$, $t = 372 \text{ Ma}$ 。

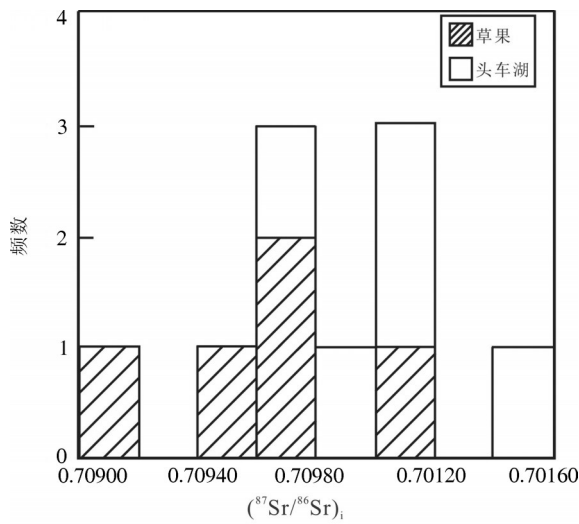


图4 唐家寨铅锌矿床闪锌矿初始锶同位素组成
Fig.4 Initial Sr isotope compositions of the sphalerite from the Tangjiazhai Pb-Zn deposit

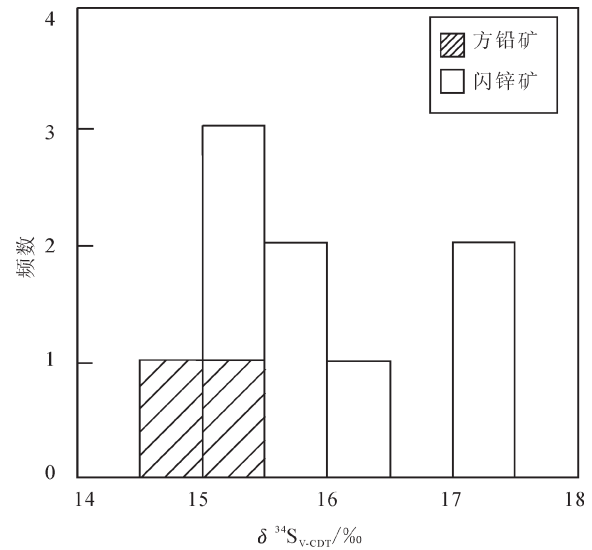


图5 唐家寨铅锌矿床硫化物硫同位素组成频数直方图
Fig.5 Histogram of S isotope compositions of the sulfides from the Tangjiazhai Pb-Zn deposit

表2 唐家寨矿床块状铅锌矿石中硫化物硫同位素组成
Table 2 S isotope compositions of the sulfides from the massive Pb-Zn ores in Tangjiazhai Pb-Zn deposit

矿段	样品号	测试对象	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$
头车湖	TCH-01	闪锌矿(红)	17.02
		闪锌矿(黄)	16.45
	TCH-05	方铅矿	15.08
	TCH-23	闪锌矿(红)	17.21
		闪锌矿(黄)	15.86
草果	CG-03	闪锌矿(红)	15.67
		闪锌矿(黄)	15.44
	CG-06	闪锌矿	15.01
		方铅矿	14.78

1.20040 ± 0.00015 , NBS987 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的平均值为 0.71023 ± 0.00009 , 与推荐值在误差范围内完全一致, 表明该测试数据的可靠性。

硫同位素分析: 将不同样品的硫化物矿物分别与氧化铜粉末混合, 于玛瑙研钵研磨至约 200 目后, 在真空条件下加热反应生成 SO_2 气体, 最后利用稳定同位素质谱仪 MAT-251 对收集的 SO_2 气体进行硫同位素组成的测定, 结果以相对标准 V-CDT 的值表示。整个分析过程采用标准 LTB-2 和 NBS127 进行质量监控, 分析误差范围为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

5 测试结果

5.1 锶同位素组成

本研究共测试了 10 件闪锌矿(头车湖和草果矿段分别 5 件)样品, 测试结果列于表 2。头车湖和草果矿段闪锌矿 Rb、Sr 含量差别明显, 范围分别为 $1.031 \times 10^{-6} \sim 1.972 \times 10^{-6}$ 、 $0.007665 \times 10^{-6} \sim 0.02309 \times 10^{-6}$ 和 $0.01598 \times 10^{-6} \sim 0.1693 \times 10^{-6}$ 、 $0.4800 \times 10^{-6} \sim 1.828 \times 10^{-6}$; $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 的变化范围也较大, 分别为 $0.02144 \sim 0.06275$ 和 $0.09076 \sim 0.3216$ 。然而, 头车湖和草果矿段的闪锌矿 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化都表现出相对均一稳定的趋势, 整体范围为 $0.70955 \sim 0.71154$, 极差较小为 0.00100 , 平均值为 0.71058 。

成矿作用后, 闪锌矿中的 Rb 仍然会继续衰变而使 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值增大。为了更准确地反映当时成矿流体中的信息, 本文对闪锌矿的锶同位素测定值进行初始化校正, 以扣除矿床形成后叠加的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, 得到 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 见表 1。 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ 的范围为 $0.70904 \sim 0.71143$, 极差较小为 0.00239 , 平均值为 0.70998 , 具有均一稳定的特点(图 4)。校正所用时间是前人对同矿区内赋存于相同层位的江家垭铅锌矿床的石英 Rb-Sr 等时线值 (372 Ma, 周云等, 2015)。

5.2 硫同位素组成

本研究共测试了 9 件硫化物(闪锌矿和方铅矿)

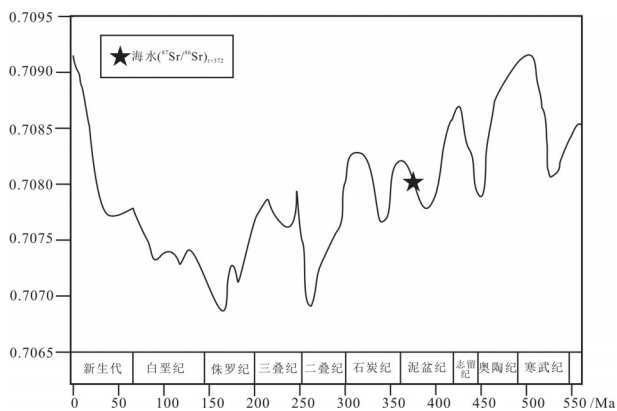


图6 地史时期海水锶同位素组成

Fig.6 Sr isotope compositions of seawater during different geological history

样品,测试结果列于表2。硫化物 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 的范围为14.8‰~17.2‰,极差为2.4‰,平均值为15.8‰。其中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}}$ 的范围为15.0‰~17.2‰,极差为2.2‰,平均值为16.0‰; $\delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$ 的范围为14.8‰~15.1‰,极差为0.3‰,平均值为14.9‰。总体而言,唐家寨铅锌矿床 $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}$ 具有变化范围小、极差小、相对均一的特点,表现出富 ^{34}S 的特征(图5)。

6 讨论

6.1 成矿流体的来源: Sr同位素制约

锶在海水中的残留时间($\approx 1\text{ Ma}$)大大长于海水的混合时间($\approx 0.001\text{ Ma}$),因而任一时代全球范围内海相锶元素在同位素组成上是均一的(McArthur et al., 1992, 2012; 陈奋宁等, 2016)。与唐家寨铅锌矿床同矿区且赋存于相同层位的江家垭铅锌矿床的石英Rb-Sr年龄为372 Ma(周云等, 2015),该年龄应当与唐家寨铅锌矿床成矿年龄基本一致;在372 Ma的地质历史时期,海水Sr同位素组成约为0.70810(图6),小于唐家寨铅锌矿床中闪锌矿的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ (0.70998)。另一方面,扬子地区下寒武统存在大量富含有机质的页岩地层,主要发育于下寒武统水井沱组—石牌组(文可东等, 2011),根据前人(Schneider et al., 2002)研究得到的湘西地区石牌组页岩层的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 值,本文对其Sr同位素进行372 Ma的校正,得到 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{t=372\text{Ma}}$ 为0.819452,远高于唐家寨铅锌矿床闪锌矿的 $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ (0.70998)。

因此,推测形成矿床的成矿流体中的Sr,可能

是由具有较低Sr同位素组成的成矿期(372 Ma)的海水混染具有高Sr同位素组成的富含有机质的下寒武统石牌组页岩层而致。

6.2 硫的来源

通常,硫酸盐还原为成矿流体中 S^{2-} 的过程,主要有硫酸盐热化学还原(TSR)和细菌硫酸盐还原(BSR)两种机制。BSR发生在相对较低的温度($< 60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$)条件下(Machel et al., 1995),一般不会产生大量的还原硫,且其形成的还原硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有较大的变化范围,多为偏离零值较远的负值(Dixon et al., 1996)。已有地质实例研究确定,TSR的起始温度可以低至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右(Machel et al., 1995; 蔡春芳等, 2005),该过程能产生大量还原硫,且 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对均一;另外,TSR作用产生的还原硫与被还原硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值会随温度的变化发生不同程度的同位素分馏:在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,分馏效应为 $10\text{‰}\sim 20\text{‰}$ (Machel, 2001; 蔡春芳等, 2005)。

成矿流体的总硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$)是探讨热液硫化物矿床硫源的关键(Ohmoto et al., 1990; 杜玉雕等, 2013; 王喜龙等, 2014; 刘学龙等, 2016)。唐家寨铅锌矿床中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值满足 $\delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}}$,表明硫同位素基本达到分馏平衡(郑永飞等, 2000)。由于该矿床中硫化物组合简单且没有硫酸盐,因此硫化物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 可近似代表成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ (Ohmoto et al., 1979; 王云峰等, 2016)。赋存于下奥陶统的唐家寨铅锌矿床中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}$ 的平均值(可近似代替成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$)为15.84‰,比早奥陶世海水硫酸盐硫同位素组成的平均值(29.5‰)低13.66‰(Claypool et al., 1980);此外,由于TSR作用在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时会发生 $10\text{‰}\sim 20\text{‰}$ 的硫同位素分馏,而唐家寨铅锌矿床流体包裹体的均一温度主要集中在 $100\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围(杨绍祥等, 2006, 2007a; 匡文龙等, 2015),以上证据表明硫化物中的还原硫可能主要来源于赋矿地层中同期(早奥陶世)海相硫酸盐的TSR作用。

7 结论

(1)唐家寨铅锌矿床闪锌矿初始Sr同位素,是由具有较低Sr同位素组成的成矿时期的海水混染具有高Sr同位素组成的富含有机质的下寒武统石牌组页岩层而致。

(2)唐家寨铅锌矿床闪锌矿和方铅矿的硫同位素特征,表明了矿石矿物中的还原硫可能主要来源于赋矿地层中同期(早奥陶世)海相硫酸盐的TSR作用。

致谢:感谢项目组成员在采样和数据分析等过程中提供的帮助,感谢审稿专家和编辑老师提出的宝贵意见和建议。

References

- Bao Juemin, Zhang Anyuan. 1989. Preliminary study on the sedimentary facies of the Longshan Pb–Zn mineralized zone in northwestern Hunan and its mineralization[J]. *Journal of Guilin College of Geology*, 9(4): 309–410 (in Chinese with English abstract).
- Cai Chunfang, Li Hongtao. 2005. Thermochemical sulfate reduction in sedimentary basins: a review[J]. *Advances in Earth Science*, 20(10): 1100–1105(in Chinese with English abstract).
- Cai Yingxiong, Yang Hongmei, Duan Ruichun, Lu Shansong Zhang Ligu, Liu Chongpeng, Qiu Xiaofei. 2014. Fluid inclusions and S, Pb, C isotope geochemistry of Pb–Zn deposits hosted by Lower Cambrian in western Hunan–eastern Guizhou area[J]. *Geoscience*, 28(1): 29–41 (in Chinese with English abstract)
- Chen Fenning, Ji Wenhua, Zhang Haijun, Chen Shoujian, Gu Pingyang, Du Bingying. 2016. The discovery of conodonts fossils and the strontium isotope composition of Labuchari Formation in Tanggula Range and their stratigraphic significance [J]. *Geology in China*, 43(4): 1139–1148(in Chinese with English abstract).
- Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H, Zak I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 28: 199–260.
- Dixon G, Davidson G J. 1996. Stable isotope evidence for thermochemical sulfate reduction in the Dugald river (Australia) strata–bound shale–hosted zinc–lead deposit [J]. *Chemical Geology*, 129(3): 227–246.
- Du Guomin, Cai Hong, Mei Yuping. 2012. Application of Rb–Sr isochron dating method in sphalerite of sulfide deposit–A case study from Dagoudong Pb–Zn deposit in Xinhuang Western Hunan Province[J]. *Geology and Mineral Resources of South China*, 28(2): 175–180(in Chinese with English abstract).
- Du Yudiao, Liu Jiajun, Yu Xinqi, Zhou Xiang, Yang Heming, Yang Longbo. 2013. The sources of metallogenic materials and mineralization of the Xiaoyao W–polymetallic deposit in Anhui Province: Evidence from carbon, Sulfur and lead isotopes [J]. *Geology in China*, 40(2): 566–579 (in Chinese with English abstract).
- Duan Qifa, Cao Liang, Zeng Jiankang, Zhou Yun, Tang Chaoyang, Li Kun. 2014. Rb–Sr dating of sphalerites from Shizishan Pb–Zn deposit in Huayuan ore concentration area, western Hunan and its geological significance[J]. *Erath Science—Journal of China University of Geosciences*, 39(8): 977–986+999 (in Chinese with English abstract).
- Kuang Wenlong, Liu Xinhua, Chen Niansheng, Yu Peiran, Chen Xinyue. 2008. Main geochemical characteristics of lead–zinc deposits in Xiaguangrong ore district, northwestern Hunan[J]. *Chinese Journal of Geology*, 43(4): 685–694(in Chinese with English abstract).
- Kuang Wenlong, Xiang Shichao, Xiao Wenzhou, Chen Wei, Yang Shaoxiang, Yu Peiran, Chen Niansheng. 2015. Metallogenic geological characteristics and genesis of lead–zinc deposit in northwestern Hunan [J]. *Mineral Deposits*, 34(5): 1072–1082(in Chinese with English abstract).
- Li Kun, Wu Changxiong, Tang Chaoyang, Duan Qifa, Yu Yushuai. 2014. Carbon and oxygen isotopes of Pb–Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou Provinces and their implications for the ore–forming process [J]. *Geology in China*, 41(5): 1608–1619(in Chinese with English abstract).
- Liang Xinquan, Guo Dingliang. 2002. Deep tectonic activation and its shallow response in Hunan Province[J]. *Chinese Journal of Geology*, 37(3): 332–342(in Chinese with English abstract).
- Liu Jinsong, Zou Xianwu, Tang Chaoyang, Cui Sen, Xia Jie, Zhao Wuqiang. 2015. Geological characteristics of Pb–Zn deposit and prospecting directions in Songtao, Guizhou Province and Jiwei, Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 51(4): 634–645(in Chinese with English abstract).
- Liu Xuelong, Li Wenchang, Zhang Na, Yang Fucheng, Kang Jian, Zhang Biao. 2016. Characteristics of sulfur and lead Isotopes and tracing of mineral sources in the Tongchanggou porphyry Mo(Cu) deposit at the southern edge of Geza arc belt, Yunnan[J]. *Geology in China*, 43(1): 209–220(in China with English abstract).
- Machel H G, Krouse H R, Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Applied Geochemistry*, 10(4): 373–389.
- Machel H. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings—old and new insights [J]. *Sedimentary Geology*, 140(1): 143–175.
- McArthur J M, Burnett J, Hancock J M. 1992. Strontium isotopes at K/T boundary: discussion [J]. *Nature*, 355(6355): 28.
- McArthur J M, Howarth R J, Shields, G A. 2012. Strontium isotope stratigraphy [J]. *The Geological Time Scale*, 127–144.
- Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. 1990. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment–hosted basemetal deposits[C]//Herbert H R, Ho S E(eds.). *Stable Isotopes and fluid processes in Mineralization*, 23: 70–120.
- Ohmoto H, Rye R. 1979. Isotopes of sulfur and carbon[C]// *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 509–567.
- Schneider J, Boni M, Laponi F, Bechstädt, T. 2002. Carbonate–hosted zinc–lead deposits in the Lower Cambrian of Hunan, South China: a radiogenic (Pb, Sr) isotope study[J]. *Economic Geology*, 97: 1815–1827.
- Team 405 of bureau of geology and mineral resources of Hunan

- province. 1988. Metallogenic Regularity and its Prediction of Yutang Orefield in Huayuan County Hunan Province [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1–1100(in Chinese).
- Wang Xilong, Liu Jiajun, Zhai Degao, Wang Jianping, Zhang Qibin, Zhang Anli. 2014. A study of isotope geochemistry and sources of ore-forming materials of the Bianjiadayuan silver polymetallic deposit in Linxi, Inner Mongolia [J]. *Geology in China*, 41(4): 1288–1303(in Chinese with English abstract).
- Wang Yunfeng, Yang Hongmei. 2016. Sulfur isotope tracing of ore-forming hydrothermal fluid for metallic sulfide deposit [J]. *Advances in Earth Science*, 31(6): 595–602 (in Chinese with English abstract).
- Wang Yunfeng, Yang Hongmei, Qiu Xiaofei, Lu Shansong, Cai Yingxiong. 2016. Ore-forming materials sources of the Shizishan Pb–Zn deposit in western Hunan Province, China [J]. *Acta Geological Sinica (English Edition)*, 90(5): 1929–1930.
- Wen Kedong, Li Guozhen, Liu Haotian. 2011. Analysis on Shale Gas-forming condition of Lower Cambrian in middle Yangtze Block[J]. *Petroleum Technology of Jiangnan*, 21(3): 1–5(in Chinese).
- Wu Genyao. 2002. The Yanshanian orogeny and late Mesozoic activation in China continent[J]. *Chinese Journal of Geology*, 37(4): 453–461(in Chinese with English abstract).
- Yang Shaoxiang, Lao Ketong. 2007a. A tentative discussion on genesis of lead–zinc deposits in northwest Hunan[J]. *Mineral Deposits*, 26(3): 330–340(in Chinese with English abstract).
- Yang Shaoxiang, Lao Ketong. 2007b. Geological characteristics and ore indicators of lead–zinc deposits in northwestern Hunan, China [J]. *Geological Bulletin of China*, 26(7): 899–908(in Chinese with English abstract).
- Yang Shaoxiang, Yu Peiran, Lao Ketong. 2006. Pb–Zn deposits metallogenic regularity and prospecting direction in northwestern of Hunan, China [J]. *Land and Resources Herald*, 92–98(in Chinese).
- Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. 2000. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1–468.
- Zhou Yun, Duan Qifa, Chen Yuchuan, Tang Juxing, Cao Liang, Gan Jinmu. 2015. Rb–Sr dating and tracer study of quartz from the Jiangjiaya lead–zinc deposit in western Hunan [J]. *Geology in China*, 42(2): 597–606(in Chinese with English abstract).
- 拉卜查日组牙形石的发现、锶同位素组成及地层学意义[J]. *中国地质*, 43(4): 1139–1148.
- 杜国民, 蔡红, 梅玉萍. 2012. 硫化物矿床中闪锌矿 Rb–Sr 等时线定年方法研究[J]. *华南地质与矿产*, 28(2): 175–180.
- 杜玉雕, 刘家军, 余心起, 周翔, 杨赫鸣, 杨隆勃. 2013. 安徽逍遥坞多金属矿床成矿物质来源与找矿: 碳、硫、铅同位素证据[J]. *中国地质*, 40(2): 566–579.
- 段其发, 曹亮, 曾健康, 周云, 汤朝阳, 李堃. 2014. 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——中国地质大学学报*, 39(8): 977–986, 999.
- 湖南省地质矿产局. 1988. 湖南省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1–1100.
- 匡文龙, 刘新华, 陈年生, 余沛然, 陈新跃. 2008. 湘西北下光统矿床铅锌矿床主要地球化学特征[J]. *地质科学*, 43(4): 685–694.
- 匡文龙, 向世超, 肖文舟, 陈伟, 杨绍祥, 余沛然, 陈年生. 2015. 湘西北地区铅锌矿床成矿地质特征及矿床成因研究[J]. *矿床地质*, 34(5): 1072–1082.
- 李堃, 吴昌雄, 汤朝阳, 段其发, 于玉帅. 2014. 湘西黔东南地区铅锌矿床 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*, 41(5): 1608–1619.
- 梁新权, 郭定良. 2002. 湖南深部构造活化及其浅部响应[J]. *地质科学*, 37(3): 332–342.
- 刘劲松, 邹先武, 汤朝阳, 崔森, 夏杰, 赵武强. 2015. 贵州松桃—湖南吉卫地区铅锌矿地质特征及找矿方向[J]. *地质与勘探*, 51(4): 634–645.
- 刘学龙, 李文昌, 张娜, 杨富成, 康建, 张彪. 2016. 云南格咱岛弧带南缘铜厂沟斑岩型铜铅矿床硫铅同位素特征及成矿物质来源追踪[J]. *中国地质*, 43(1): 209–220.
- 王喜龙, 刘家军, 翟德高, 王建平, 张琪彬, 张安立. 2014. 内蒙古林西边家大院银多金属矿床同位素地球化学特征及成矿物质来源探讨[J]. *中国地质*, 41(4): 1288–1303.
- 王云峰, 杨红梅. 2016. 金属硫化物矿床的成矿热液硫同位素示踪[J]. *地球科学进展*, 31(6): 595–602.
- 文可东, 李国珍, 刘皓天. 2011. 中扬子区下寒武统页岩气形成条件分析[J]. *江汉石油科技*, 21(3): 1–5.
- 吴根耀. 2002. 燕山运动和中国大陆晚中生代的活化[J]. *地质科学*, 37(4): 453–461.
- 杨绍祥, 劳可通. 2007a. 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*, 26(3): 330–340.
- 杨绍祥, 劳可通. 2007b. 湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志[J]. *地质通报*, 26(7): 899–908.
- 杨绍祥, 余沛然, 劳可通. 2006. 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*, 3, 92–98.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1–468.
- 周云, 段其发, 陈毓川, 唐菊兴, 曹亮, 甘金木. 2015. 湘西龙山江家垅铅锌矿床石英 Rb–Sr 同位素测年与示踪研究[J]. *中国地质*, 42(2): 597–605.

附中文参考文献

- 鲍珏敏, 张安源. 1989. 湘西北龙山铅锌矿带沉积相及成矿作用[J]. *桂林冶金地质学院学报*, 9(4): 309–410.
- 蔡春芳, 李宏涛. 2005. 沉积盆地热化学硫酸盐还原作用评述[J]. *地球科学进展*, 20(10): 1100–1105.
- 蔡应雄, 杨红梅, 段瑞春, 卢山松, 张利国, 刘重芄, 邱啸飞. 2014. 湘西—黔东南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*, 28(1): 29–41.
- 陈奋宁, 计文化, 张海军, 陈守建, 辜平阳, 杜兵盈. 2016. 唐古拉地区