

# 四川乌斯河铅锌矿床成矿物质来源及矿床成因： 来自原位 S-Pb 同位素证据\*

韦晨<sup>1,2</sup> 叶霖<sup>1\*\*</sup> 李珍立<sup>1,2</sup> 胡宇思<sup>1,2</sup> 黄智龙<sup>1</sup> 刘玉平<sup>1</sup> 王皓宇<sup>1,2</sup>

WEI Chen<sup>1,2</sup>, YE Lin<sup>1\*\*</sup>, LI ZhenLi<sup>1,2</sup>, HU YuSi<sup>1,2</sup>, HUANG ZhiLong<sup>1</sup>, LIU YuPing<sup>1</sup> and WANG HaoYu<sup>1,2</sup>

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 550081

2. 中国科学院大学 北京 100049

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy Sciences, Guiyang 550081, China

2. University of Chinese Academy Sciences, Beijing 100049, China

2020-06-16 收稿, 2020-09-07 改回.

**Wei C, Ye L, Li ZL, Hu YS, Huang ZL, Liu YP and Wang HY. 2020. Metal sources and ore genesis of the Wusihe Pb-Zn deposit in Sichuan, China: New evidence from in-situ S and Pb isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 36(12): 3783–3796, doi: 10.18654/1000-0569/2020.12.13**

**Abstract** The Wusihe Pb-Zn deposit, located at the southeastern margin of Yangtze Block, is one of the typical large-scale Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) metallogenic province with an estimated Pb + Zn reserve > 3.70Mt at an average grade of ~15.7%. Sulfide orebodies were hosted in the dolostone of Sinian Dengying Formation, occurring as stratiform, stratoid and lenses with weak wall rock alteration. Sulfide ores are mainly massive, banded, breccias, veins and disseminated ores. The mineral assemblage of the Wusihe deposit is relatively simple, including sphalerite, galena, hydrothermal dolomite and calcite with minor pyrite, bitumen and quartz. The ore genesis of Wusihe remains controversial due to the lack of geological and geochemical studies, and related views about its mineralization include hydrothermal sedimentation, later hydrothermal superimposition on an exhalative sedimentation and MVT. In this study, in-situ S and Pb isotopes of sulfides (sphalerite, pyrite and galena) from Wusihe at different stages were investigated, aiming to: (1) constrain the sources of metals and the formation mechanism of reduced S; (2) to trace its ore-forming process; and further (3) to provide new evidence for understanding the ore genesis. In-situ S isotopic compositions in the Wusihe deposit show different S sources during ore-forming process. Sulfides at early ore-stage had significant depletion of <sup>34</sup>S and the  $\delta^{34}\text{S}$  values (ranging from +1.3‰ to +14.2‰), which may suggest that the H<sub>2</sub>S was derived from a paleo-petroleum system in host rock; while the  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfides at late ore-stage vary from +11.0‰ to +23.3‰, i. e., it is enriched in heavy S isotopes, indicating that it has undergone a marine sulfate thermochemical reduction of evaporate in ore-hosted strata. The LA-MC-ICPMS in-situ Pb isotopic ratios of sulfides (sphalerite and galena) show that the ore-forming metals of the Wusihe deposit are mainly derived from basement rocks with a small contribution from host rock via water-rock interaction. Geology and in-situ S and Pb isotope data, together with early published studies, suggest that the Wusihe deposit belongs to an MVT Pb-Zn deposit, and the metal-bearing fluid mixing with reduced S-enriched fluid is the key factor for metal sulfide precipitation.

**Key words** Sichuan-Yunnan-Guizhou metallogenic province; LA-MC-ICPMS in-situ S-Pb isotopes; Sources of ore-forming metals; Pb-Zn mineralization; Ore genesis; Ore-forming process

**摘要** 乌斯河铅锌矿床位于扬子板块西南缘,是川滇黔铅锌矿集区代表性大型铅锌矿床之一,估算资源量超过370万吨, Pb + Zn 平均品位 ~15.7%。该矿床铅锌矿体主要呈层状、似层状、透镜状产于震旦系灯影组的白云岩地层中,其围岩蚀变较弱,以白云石化和方解石化为主。矿石类型主要包括块状、条带状、角砾状、脉状和浸染状等,其中矿物组成相对简单,以闪锌

\* 本文受国家自然科学基金项目(41673056、U1812402)、贵州省科学技术基金重点项目(黔科合基础[2017]1421)和国家重点研发计划项目(2017YFC0602502)联合资助。

第一作者简介:韦晨,男,1992年生,博士生,矿床地球化学专业, E-mail: Geoweichen@hotmail.com

\*\* 通讯作者:叶霖,男,1970年生,研究员,从事矿床地球化学研究, E-mail: yelin@vip.gyig.ac.cn

矿、方铅矿、白云石和方解石为主,含少量沥青和黄铁矿。该矿床地质地球化学研究程度相对较低,其成矿物质来源不清,致使该矿床存在热水沉积成因、喷流沉积-后期热液叠加改造以及 MVT 型等多种成因争议,难以建立统一成矿模式。本文对乌斯河铅锌矿床不同成矿阶段的硫化物(包括黄铁矿、闪锌矿和方铅矿),开展原位硫和铅同位素地球化学研究,以查明该矿床的成矿物质来源、还原硫的形成机制和示踪成矿过程,为认识该类矿床铅锌成矿作用提供新地球化学依据。原位 S 同位素分析结果显示,乌斯河铅锌矿床硫化物的还原硫存在不同硫来源,成矿早阶段硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值较低,介于  $+1.3\text{‰} \sim +14.2\text{‰}$  之间,暗示可能有来自于赋矿地层圈闭古油气系统中的  $\text{H}_2\text{S}$ ; 主成矿阶段硫化物相对富集重硫同位素,  $\delta^{34}\text{S}$  值在  $+11.0\text{‰} \sim +23.3\text{‰}$  之间,表明其为赋矿地层的蒸发岩的热化学还原作用的产物。此外,硫化物的 LA-MC-ICPMS 原位 Pb 同位素组成分析显示,该矿床成矿金属元素主要来源于变质基底地层,水岩反应可能使赋矿地层贡献少量的成矿物质。综合矿区地质特征和已有的地球化学研究成果,本文认为乌斯河铅锌矿床属于 MVT 铅锌矿床,富 Pb、Zn 等成矿元素的流体与富  $\text{H}_2\text{S}$  的流体混合是该矿床金属硫化物沉淀的主要机制。

关键词 川滇黔矿集区; LA-MC-ICPMS 原位 S-Pb 同位素; 成矿物质来源; 铅锌成矿作用; 矿床成因; 成矿过程

中图法分类号 P611; P618.42; P618.43

扬子板块西南缘的四川、云南和贵州接壤地区铅锌矿床(点)成群成带分布,目前已发现不同规模的铅锌矿床超过 400 余处(柳贺昌和林文达,1999),被称为川滇黔铅锌矿集区(图 1; 王奖臻等 2002; 黄智龙等 2004; 张长青 2005; Ye *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2015) 累计探明的铅锌矿资源量超过 2000 万吨,约占全国总量的 27%,是我国重要的 Pb、Zn、Ag 及多种分散元素的生产基地之一(黄智龙等 2011; Zhang *et al.* 2015)。这些矿床明显受构造控制,主要赋存于震旦

系-下二叠统碳酸盐岩地层中,其中震旦-寒武系地层为该区域最为重要的铅锌矿赋矿层位,产出多个大型铅锌矿床如四川大梁子、天宝山、赤普、云南金沙厂、茂租等。四川乌斯河铅锌矿床是在川滇黔接壤地区近年新发现的大型铅锌矿床之一,但与赋存于同一层位的其他铅锌矿床相比,该矿床的研究程度相对较低,其成矿物质来源不清,仅少数学者根据野外地质特征以及少量的地球化学数据提出不同的矿床成因类型,包括:(1) 热水沉积成因(林方成,2005; Zhu *et al.*,

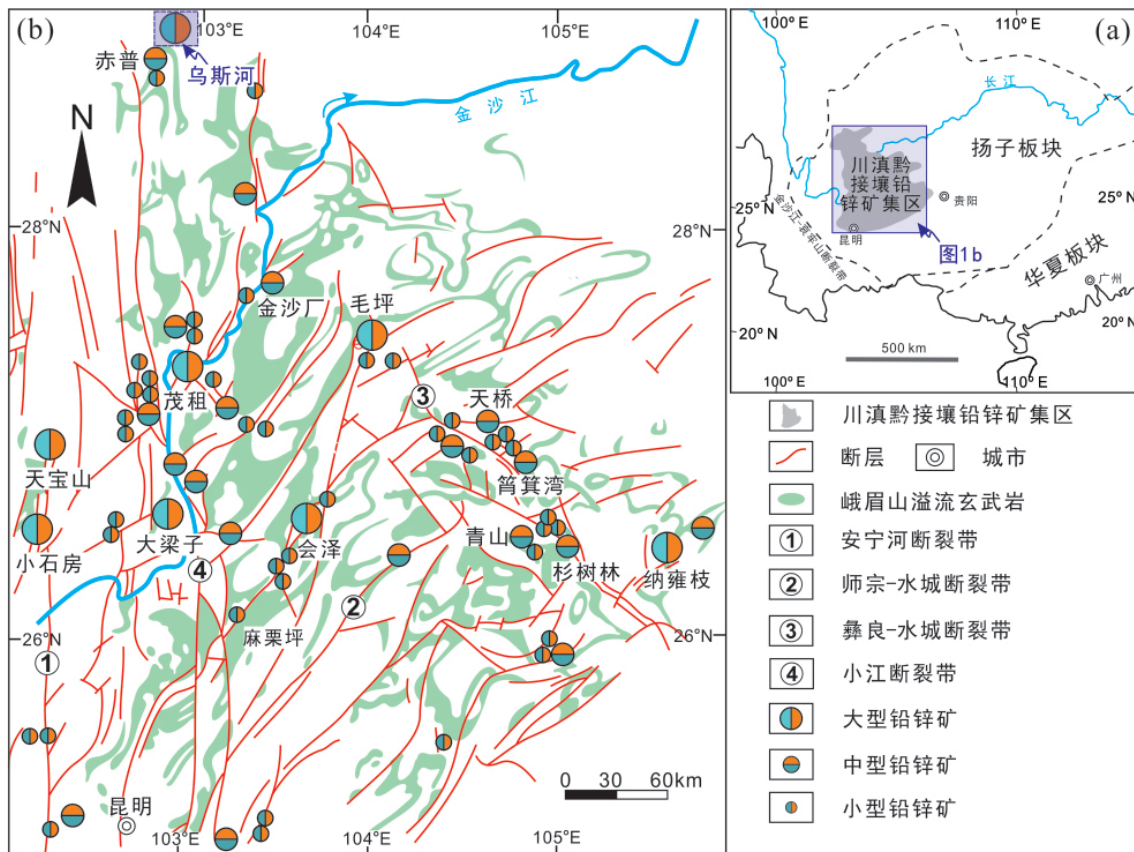


图 1 川滇黔接壤地区大地构造位置(a 据 Ye *et al.* 2011 修改)和铅锌矿床分布图(b 据柳贺昌和林文达,1999 修改)

Fig. 1 Tectonic setting of the Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn metallogenic province (a, modified after Ye *et al.* 2011) and Pb-Zn deposits distribution and regional structures in this area (b, modified after Liu and Lin, 1999)

2018); (2) 喷流沉积-后期热液叠加富集改造成因(郑绪忠, 2012); (3) MVT 型铅锌矿(Xiong *et al.*, 2018; Luo *et al.*, 2020)。事实上, 各种观点仍然缺少地球化学依据的支持, 致使该矿床铅锌成矿作用的认识依然存在争议。对乌斯河大型铅锌矿开展深入的研究及比较矿床学分析, 不仅有助于认识其成矿物质来源, 建立碳酸盐岩为赋矿围岩的铅锌成矿模型, 也将对该地区及外围地质勘探的深入具有重要的理论指导意义。

硫和铅同位素是示踪硫化物矿床成矿流体和物质来源的重要手段之一, 已被广泛应用于各类硫化物矿床的成因和形成过程研究(李文博等, 2006; Zhou *et al.*, 2013, 2015; Bao *et al.*, 2016; 金中国等, 2016; Li *et al.*, 2020)。长期以来, 硫、铅等稳定同位素分析多采用整体化学溶样法后利用质谱对样品整体分析测定, 其获得结果虽精度较高, 但很难将不同期次或不同环带的硫化物完全区分开, 获得的分析结果为整个颗粒不同部分的混合值, 不能真正代表成矿物质或成矿流体系统中真实的同位素组成, 从而掩盖了成矿过程中的一些重要信息(Chen *et al.*, 2014; Yuan *et al.*, 2015; Bao *et al.*, 2017)。为此, 本文借助激光剥蚀多接收器等离子体质谱(LA-MC-ICPMS), 对采自乌斯河铅锌矿床不同成矿阶段的硫化物(黄铁矿、闪锌矿和方铅矿), 开展原位硫和铅同位素地球化学研究, 旨在获取精确同位素数据, 从而查明该矿床的成矿物质来源、还原硫的形成机制以及示踪成矿过程, 为深入认识该类矿床铅锌成矿作用提供地质地球化学依据。

## 1 矿区及矿床地质特征

### 1.1 区域地质

川滇黔铅锌矿集区位于扬子地台西南缘(图 1a), 北侧与秦岭褶皱带、松潘-甘孜缝合带相接, 西南侧紧邻三江造山带, 东南临近华南褶皱带和右江盆地(柳贺昌和林文达, 1999)。研究区具有基底和盖层双层结构特征(柳贺昌和林文达, 1999), 其中基底由古太古代-古元古代的中-深变质杂岩、中元古代的变质细碎屑岩夹变质火山沉积岩以及新元古代浅变质碎屑岩和碳酸盐岩组成。沉积盖层地层出露较为齐全, 除白垩系、第三系缺失外, 自震旦系至第四系地层均有分布(Yan *et al.*, 2003), 其中石炭系、二叠系和三叠系地层出露齐全、分布广且沉积厚度大。

区内构造极为复杂, 主体构造呈 NS 向、NW 向和 NEE-NNE 向展布, 主要包括 NS 向安宁河断裂带、小江断裂带, NW 向昭通-曲靖隐伏断裂带和垭都-紫云断裂带及 NE 师宗-水城断裂(图 1b; 柳贺昌和林文达, 1999; 张志斌, 2006)。这些深大断裂带不仅控制着区内岩相分布, 特别是赋矿的碳酸盐岩地层, 同时控制了铅锌矿床(点)的展布(黄智龙等, 2004; Zhang *et al.*, 2015)。迄今为止, 区内已发现铅锌矿床(点)400 余处, 这些矿床绝大多数分布于上三叠统-震旦系碳酸盐岩中, 主要产于下二叠统阳新组-震旦系灯影组白云岩

中, 矿体明显受控于断裂构造, 具有成矿温度较高(170 ~ 270°C)、中-低盐度(4.2% ~ 13.5% NaCl<sub>eqv</sub>)、成矿明显晚于围岩形成时代等特征(黄智龙等, 2004; 张长青, 2005, 2008; Hu and Zhou, 2012; Zhang *et al.*, 2015)。

### 1.2 矿区地质

近年来, 在康滇地轴北段的四川汉源县乌斯河一带, 发现多个(似)层状铅锌矿床(点), 其中包括牛心山、宝水溪、白塔、中溪坪、养善坪、核桃坪和乌斯河等铅锌矿床(点), 这些铅锌矿床(点)均稳定产于上震旦统-下寒武统的灯影组顶部麦地坪段含磷硅质白云岩中, 平面上构成了长度大于 50km 的铅锌矿化带(林方成, 2005; 郑绪忠, 2012)。乌斯河铅锌矿床位于川滇黔铅锌矿集区北部(图 1b), 是该地区最具代表性大型铅锌矿床之一(林方成, 2005), 据四川省地质矿产局 207 地质队在 2003 年的矿区普查估算结果, 该矿床的铅锌资源量为 370 万吨, Pb + Zn 平均品位 ~ 15.7% (四川省地质矿产局 207 地质队, 2003<sup>①</sup>)。

矿区出露的地层主要包括中元古界峨边群变质岩、南华系苏雄组陆相火山岩和碎屑岩、震旦统灯影组白云岩、寒武系碳酸盐岩和碎屑岩、奥陶系-二叠系碳酸盐岩和碎屑岩以及第四系沉积物(图 2)。其中以上震旦统灯影组和寒武系地层沉积厚度最大(最大可达上千米)是该地区主要的铅锌矿化层位。自下而上震旦系灯影组可划分为三个岩性段: (1) 第一段( $Z_3dn^1$ ), 以局部含燧石微晶白云岩为主, 厚约 100 ~ 200m; (2) 第二段( $Z_3dn^2$ ), 主要岩性为硅质条带白云岩其底部发育一层厚约 10 ~ 30m 的紫色砂页岩; (3) 第三段( $Z_3dn^3$ ), 即麦地坪段, 岩性主要为含小壳动物化石及少量胶磷矿的硅质白云岩, 厚约 30 ~ 70m, 其中, 麦地坪段顶部的角砾状白云岩以及黑色硅质岩为该矿床主要的赋矿围岩。

区内构造极不发育, 主要控矿构造为王帽山逆断层和万里村向斜。其中, 王帽山逆断层位于矿区西北部, 属近 NE 走向, 倾向 NW, 倾角 65° ~ 70°, 断层破碎带宽约 15 ~ 30m。该断层上下盘分别为震旦系灯影组和寒武-奥陶系地层。万里村向斜, 轴向近 NS, 核部依次出露奥陶系、志留系和二叠系地层, 两翼分为寒武系及震旦系地层, 表现出中间新两边老的向斜构造特征, 其东翼岩层倾角为 5° ~ 16°, 而西翼岩层倾角为 4° ~ 22°, 该向斜属于轴部宽缓而两翼不对称的向斜, 南端倾伏于乌斯河一带, 倾伏角 ~ 10°, 北端止于王帽山断层。此外, 在矿区东部还发育一些小型断层, 这些次级断层仅在矿山坑道中发育, 其规模小且断距小, 仅对局部铅锌矿体造成破坏。

矿区铅锌矿体的空间展布受万里村向斜控制, 矿体产状与地层产状基本一致, 主要呈层状、似层状或透镜状顺层产出(图 3a, b)。矿体横向延伸规模较大, 且连续性较好, 长度

① 据四川省地质矿产局 207 地质队, 2003. 四川省汉源县乌斯河铅锌矿床普查报告

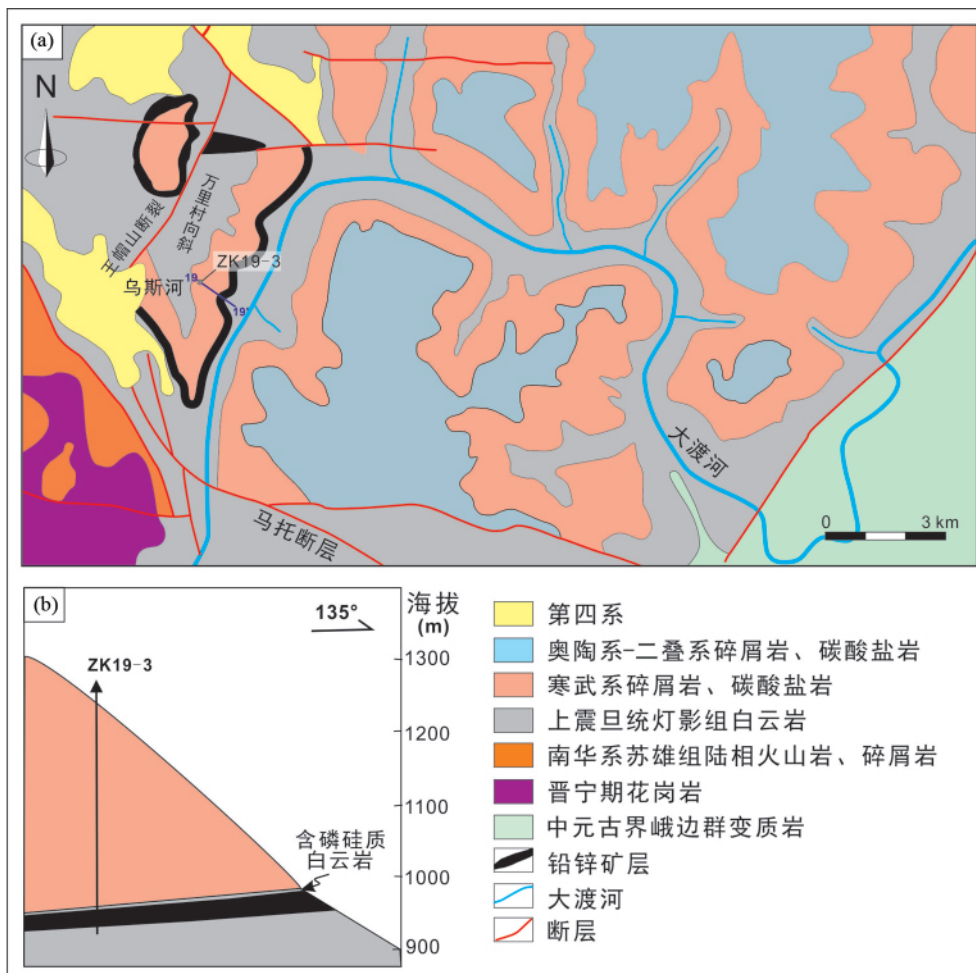


图2 四川乌斯河矿区地质图(a)及19-19'剖面图(b) (据林方成, 2005)

Fig. 2 Geological map (a) and 19-19' section (b) of the Wusihe Pb-Zn deposit, Sichuan Province (modified after Lin 2005)

数米至数百米不等,地表露头连续可达6000m以上(林方成, 2005; 郑绪忠 2012)。前人依据铅锌矿化程度和矿物岩石组合,将麦地坪段矿化带分为上下两个矿化带:(1)上矿化带厚度变化不大,以层状的矿体稳定产出(平均厚度~13m),赋矿岩性主要为中厚层状的深灰色白云岩及泥炭质白云岩,该矿化带内铅锌矿体为乌斯河矿床的主要工业矿体,矿体形态较规则,局部可见脉状矿体沿穿层裂隙充填;(2)下矿化带厚度变化较大,平均厚度为15m,是矿区次要赋矿层位,岩性为中厚层状的白云岩及硅质白云岩,其铅锌矿化较弱,表现为局部发育的透镜状矿体,围岩蚀变强烈,主要发育硅化和碳酸盐化。矿区内铅锌矿体多为单层,厚度变化为0.2~3m(平均1m),矿石品位分别为Pb 0.025%~14.12%(平均3.15%)和Zn 0.59%~37.49%(平均12.50%)。在层间破碎带或者构造裂隙的交汇部位,矿体变厚,且品位明显变高。乌斯河铅锌矿床围岩蚀变较弱,仅在个别构造发育地段出现较小规模的围岩蚀变,并且主要发育弱硅化、白云石化、黄铁矿化、沥青化或萤石化等(林方成 2005; 郑绪忠 2012)。

矿床中矿石矿物组合较为简单,主要金属矿物为闪锌矿

和方铅矿,次为黄铁矿,偶见硫锑铅矿(图3、图4)。闪锌矿颜色较浅,以浅棕色为主,偶见红棕色(图3d,h),脉石矿物主要为石英、白云石、沥青和方解石等(图3、图4)。矿石构造主要为块状(图3c,d)、条带状(图3e)、角砾状(图3f)、脉状(图3g)和浸染状(图3h)。主要结构包括自形、半自形粒状(图4a,d,f,i),其次为交代残余结构(图4b)和交代溶蚀结构(图4c,g)和碎裂结构(图4h)。

在镜下可见到自形的黄铁矿颗粒(Py1)空隙被稍晚形成的闪锌矿(Sp1)和白云石充填(图4a);被主阶段黄铁矿(Py2)包裹(图4c),表明自形的黄铁矿为最早期形成的硫化物。闪锌矿为该矿床最为主要的硫化物,其形成可分为两个阶段:早阶段生成的闪锌矿(Sp1)交代方铅矿(Gn1)(图4b)或充填在Py1的边缘(图4a,e);主阶段形成的闪锌矿(Sp2)充填在沥青的空隙(图4f)或被最晚形成的方铅矿(Gn2)交代(图4g)。此外,镜下可观察到大量的胶状闪锌矿产出(郑绪忠 2012)。早期形成的方铅矿(Gn1)被闪锌矿交代呈残余小颗粒状分布在Sp1中;晚生成的方铅矿交代早期形成的硫化物(图4c)或被沥青包括(图4e)。此外,石英为最早生



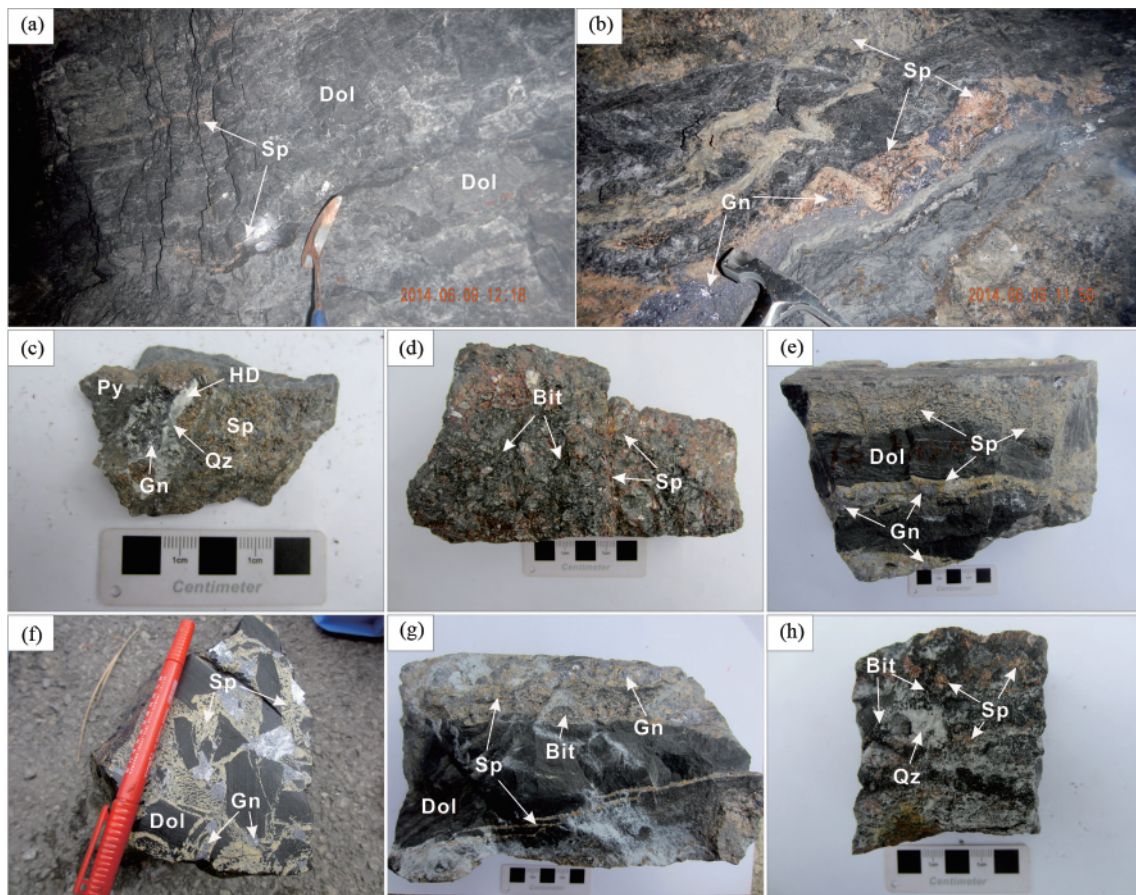


图3 乌斯河铅锌矿床矿体产出特征及矿物组合

(a) 白云岩中层状铅锌矿细脉; (b) 层状铅锌矿体; (c) 块状铅锌矿石; (d) 硫化物与沥青紧密共生; (e) 条带状矿石; (f) 白云岩角砾被硫化物胶结; (g) 脉状铅锌矿石; (h) 浸染状铅锌矿石。矿物缩写: Sp-闪锌矿; Gn-方铅矿; Py-黄铁矿; Bit-沥青; HD-热液白云石; Cal-方解石; Q-石英; Dol-白云岩

Fig. 3 Photos of orebodies and mineral assemblage in the Wusihe Pb-Zn deposit

成的脉石矿物,多孔状 Sp1 分布在其两侧,后又被方解石脉溶蚀交代(图 4d),表明方解石脉最晚形成。

根据矿物在野外和镜下鉴定特征,初步拟定该矿床热液期可分为三个成矿阶段:早阶段、主阶段和晚阶段。具体的矿物生成顺序见图 5。

## 2 分析方法

### 2.1 S 同位素

硫化物原位 S 同位素测试在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。其中激光剥蚀系统为 193nm 准分子激光剥蚀系统 (RESOLUTION M-50, ASI),多接收等离子体质谱为 ASI 公司的 Nu Plasma 1700 MC-ICP-MS。S 同位素分析采用单点剥蚀方式,剥蚀斑径为 25 μm,激光频率为 3Hz,能量密度为 3.6J/cm<sup>2</sup>。测试过程中对不同硫化物一般选择相同基体作为标准样品,其中方铅矿标样采用 CBI-3,黄铁矿标样 Py-4、闪锌矿标样 NBS123、最后相对于内标的

$\delta^{34}S_{V-standard}$  值全部转化为 CDT 值 ( $\delta^{34}S_{V-CDT}$ ),测试精度优于  $\pm 0.2\text{‰}$ 。详细分析过程参照 Chen *et al.* (2014) 和 Bao *et al.* (2017)。

沥青的 S 同位素测试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完成,采用英国 GV 公司生产的 GC-IsoPrime 连续流气体同位素质谱仪。根据沥青中 S 的含量 (>1%) 称取相应的样品量(使测量样品中 S 含量达到 50 μg)并在 CF-IsoPrime JB144 连续流气体同位素质谱仪上测得硫同位素组成。本方法用国标 GBW04414、GBW04415 和 IAEA-S3 做内标,以 CDT 为标准,分析精度为 0.2‰。

### 2.2 原位 Pb 同位素

硫化物原位 Pb 同位素分析在西北大学大陆动力学国家重点实验室完成。实验流程:将样品磨制成厚约 80 μm 的探针片,原位铅同位素分析采用 LA-MC-ICPMS 和膜去溶装置联机进行。其中激光剥蚀系统为 193nm RESOLUTION M-50,多接收等离子体质谱为 Nu Plasma II 型 MC-ICP-MS (Nu Ins,

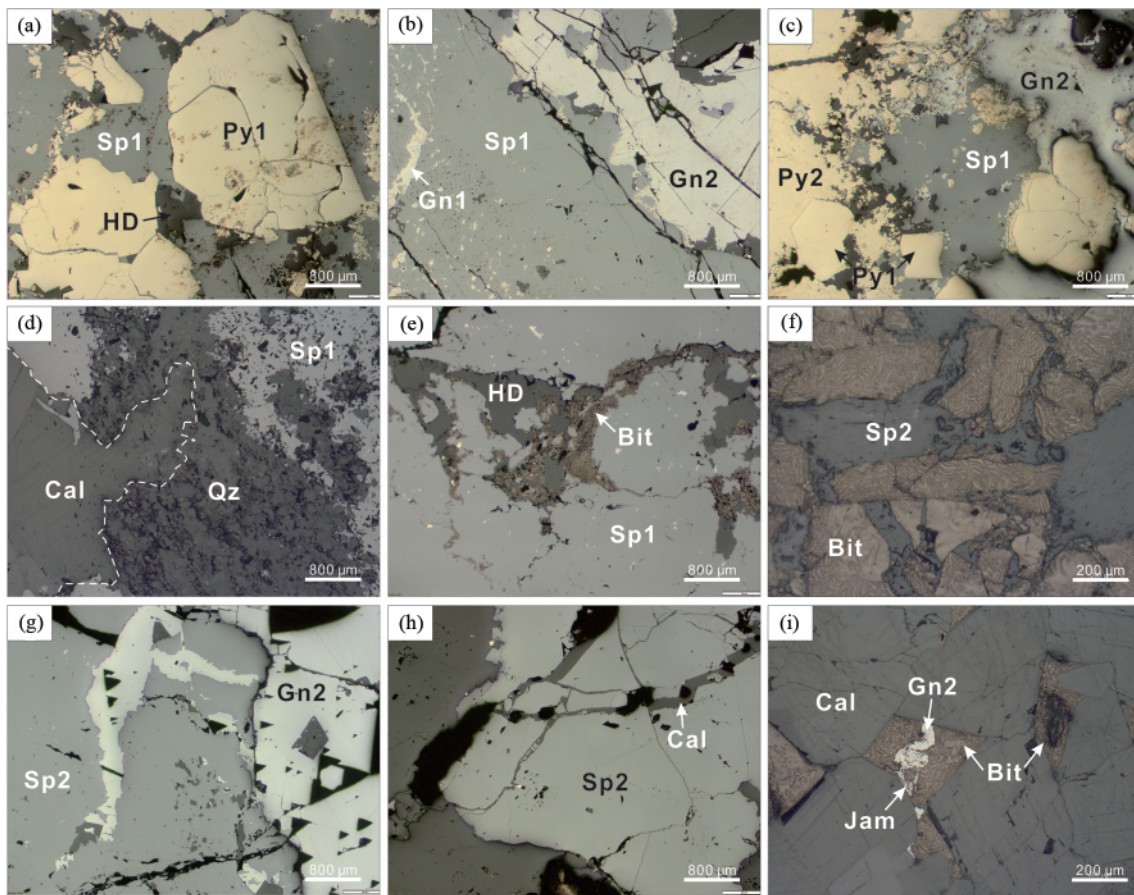


图4 乌斯河铅锌矿床硫化物矿石显微结构特征

(a) 晚生成闪锌矿(Sp1)充填的在自形黄铁矿(Py1)的孔隙中;(b) 细粒的方铅矿(Gn1)分布在稍晚生成的闪锌矿(Sp1)中;后被更晚生成方铅矿(Gn2)交代;(c) 早生成自形黄铁矿(Py1)和闪锌矿(Sp1)被晚生成黄铁矿(Py2)和方铅矿(Gn2)交代;(d) 晚期方解石脉交代早期石英脉;(e) 沥青分布在Sp1边缘;(f) 沥青的空隙被晚生成Sp2充填;(g) 主阶段生成的闪锌矿(Sp2)被晚生成方铅矿(Gn2)交代;(h) 方解石脉切穿晚生成闪锌矿(Sp2)晶体,形成碎裂结构;(i) 主阶段生成方铅矿(Gn2)和硫锑铅矿分布在自形的方解石孔隙中,后被沥青充填. 矿物缩写: Jam-硫锑铅矿

Fig. 4 The micro-texture features of sulfide ores in the Wusihe Pb-Zn deposit

UK)膜去溶系统是Cetac公司的Aridus II型Desolvation Nebulizer System(Aridus II,Cetac,USA)。剥蚀时间约50s,剥蚀方铅矿的激光频率为3Hz,剥蚀斑束为9~100 $\mu\text{m}$ 不等。仪器分析所得数据经质量监控标样NIST SRM 981归一化校正后获得最终Pb同位素比值。国际标准物质NIST SRM 610作为外标,其外部精度优于 $\pm 0.01\%$ 。详细分析过程参见Chen *et al.* (2014)和Yuan *et al.* (2015)。

### 3 分析结果

#### 3.1 硫同位素

本次测试了8件硫化物和9件沥青样品,共计45个硫同位素数据(表1),可以看出不同矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较宽(图6a),介于+1.3‰~+24.3‰,均值+14.6‰( $n=45$ );其中9件沥青样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于+14.8‰~+24.3‰,

均值+20.0‰;8件硫化物中36个原位测点的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于+1.3‰~+23.3‰,均值+13.3‰;比前人通过溶液法获得S同位素数据范围更宽(+1.8‰~+15.5‰;林方成,2005;李同柱,2007;Xiong *et al.*, 2018;Luo *et al.*, 2020)。同时,不同成矿阶段的硫化物硫同位素明显不同(图6b)。成矿早阶段的Py1、Sp1和Gn1的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为+1.3‰~+9.8‰(均值+4.7‰; $n=4$ )、+8.5‰~+14.2‰(均值+12.2‰; $n=8$ )和+7.8‰~+10.9‰(均值9.8‰; $n=3$ );而主成矿阶段的硫化物硫同位素组成明显更高,Py2、Sp2和Gn2的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为+15.4‰~+23.3‰(均值20.6‰; $n=5$ )、+13.0‰~+19.3‰(均值+15.4‰; $n=10$ )和+11.6‰~+14.3‰(均值+12.5‰; $n=6$ )。

#### 3.2 Pb同位素

本次共测试9件硫化物样品(闪锌矿和方铅矿)19个测



表 1 乌斯河铅锌矿床硫化物 LA-MC-ICPMS 原位 S 同位素组成

Table 1 The LA-MC-ICPMS in situ S isotopic compositions of sulfides from the Wushihe Pb-Zn deposit

样品号	矿石类型	矿物	打点位置	期次	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
WSH16-12	块状	黄铁矿	边部	II	+9.8
		闪锌矿	中部	I	+13.5
		闪锌矿	核部	I	+10.9
		黄铁矿		I	+3.0
WSH16-21	浸染状	闪锌矿		I	+14.2
		方铅矿		I	+10.9
		沥青			+14.8
		闪锌矿	边部	I	+13.8
WSH16-2	块状	闪锌矿	核部	II	+15.8
		方铅矿		II	+12.5
		方铅矿		II	+11.8
		黄铁矿		II	+21.1
WSH16-34	浸染状	闪锌矿		II	+15.4
		闪锌矿		I	+8.5
		沥青			+18.1
		黄铁矿		II	+22.2
WSH16-51	条带状	闪锌矿		II	+14.7
		闪锌矿		II	+14.8
		闪锌矿		II	+14.4
		方铅矿		II	+14.3
WSH16-52	块状	黄铁矿		II	+21.2
		闪锌矿		II	+14.6
		方铅矿		II	+13.0
		黄铁矿		I	+1.3
WSHX14-40	条带状	黄铁矿		I	+4.6
		闪锌矿		II	+15.9
		闪锌矿		I	+13.8
		闪锌矿		II	+16.5
WSHX14-4	块状	方铅矿		I	+7.8
		黄铁矿		II	+23.3
		闪锌矿	核部	I	+10.4
		闪锌矿	内带	I	+12.4
		闪锌矿	外带	II	+19.3
		方铅矿	边部	II	+13.0
			I	+10.6	
			II	+11.6	
			II	+12.1	

注: I 成矿早阶段; II 主成矿阶段; 表 2 同

点的原位铅同位素组成(表 2、图 7)。全部硫化物测点的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.079 \sim 18.140$ , 均值 18.108;  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.639 \sim 15.689$ , 均值 15.662;  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.201 \sim 38.343$ , 均值 38.262; 所有测点的变化范围明显比前人获得 Pb 同位素组成更为集中(Xiong *et al.* 2018; Luo *et al.* 2020)。但不同成矿阶段的 Pb 同位素组成存在明显差异, 主成矿阶段的硫化物的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值(均值分别为 18.114、15.664 和 38.267) 略高于成矿早阶段硫化物样品

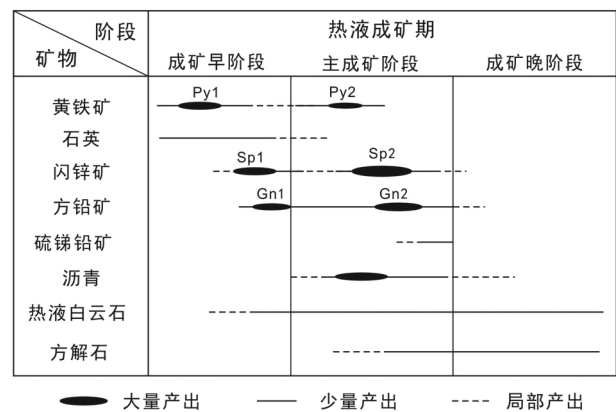


图 5 乌斯河铅锌矿床矿物生成顺序

Fig. 5 Mineral paragenesis of the Wushihe Pb-Zn deposit, Sichuan Province

的  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  和  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  值(均值分别为 18.099、15.658 和 38.254) 暗示前者更加富集放射性成因 Pb。

## 4 讨论

### 4.1 硫源及硫酸盐还原机制

矿物学研究表明, 乌斯河铅锌矿金属矿物组合简单且仅为硫化物, 以闪锌矿为主, 含少量方铅矿、其次为黄铁矿, 未见硫酸盐类矿物(图 3、图 4), 表明硫化物沉淀时成矿流体的氧逸度相对较低, 同时闪锌矿中发育大量富烃类的包裹体, 进一步说明成矿热液流体中硫主要以  $\text{H}_2\text{S}$  形成存在。在这种情况下, 金属硫化物的硫同位素组成( $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}$ ) 可以近似代表成矿流体中的总硫同位素组成( $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{s}}$ ) 即  $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}} \approx \delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{s}}$  (Ohmoto, 1972; Ohmoto and Goldhaber, 1997; Seal II, 2006)。因此, 本次测试的硫化物的硫同位素平均值 (+13.3‰) 近似代表成矿流体中  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{s}}$  的值。该矿床硫同位素值明显高于幔源岩浆硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值 (-3‰ ~ +3‰; Chaussidon *et al.*, 1989) 和变质基底的岩石中硫同位素组成 (~5‰ Zhang *et al.*, 2019) 故排除了岩浆和基底岩石提供大量硫的可能性。值得注意的是, 本区铅锌矿的赋矿地层及其上覆寒武系地层为一套蒸发相白云岩, 含有石膏、重晶石等硫酸盐矿物。前人获得其  $\delta^{34}\text{S}$  值在 28.0‰ ~ 34.8‰ 之间(白俊豪等 2013), 与震旦-寒武纪海水硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值相近 (28‰ ~ 34‰; Claypool *et al.*, 1980)。因此, 乌斯河铅锌矿床成矿流体中还原硫可能主要来源于赋矿地层的蒸发岩, 这与邻区的赋存于石炭系碳酸盐岩中会泽、毛坪和富乐铅锌矿床基本一致(黄智龙等 2004; 李文博等 2006; Li *et al.* 2020)

此外, 大量研究表明, 硫酸盐 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 还原产生还原硫 ( $\text{S}^{2-}$ ) 主要通过两种途径: 细菌硫酸盐岩还原 (BSR) 和热化学硫酸盐还原 (TSR), 但两种硫酸盐还原机制的触发的温度以及产生的硫同位素分馏明显不同(Seal II 2006; Basuki *et al.*,

表2 乌斯河铅锌矿床硫化物 LA-MC-ICPMS 原位 Pb 同位素组成

Table 2 The LA-MC-ICPMS in situ Pb isotopic ratios of sulfides from the Wusihe Pb-Zn deposit

样品号	矿物	期次	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\delta$
WSH-2	闪锌矿	II	18.103	0.004	15.663	0.004	38.258	0.008
	方铅矿	II	18.105	0.001	15.658	0.001	38.238	0.004
WSH-3	方铅矿	II	18.140	0.002	15.659	0.002	38.243	0.006
WSHX-4	闪锌矿	I	18.094	0.004	15.672	0.004	38.250	0.009
	方铅矿	II	18.131	0.004	15.680	0.005	38.343	0.007
WSH-12	闪锌矿	I	18.106	0.007	15.655	0.007	38.261	0.004
		II	18.132	0.006	15.677	0.005	38.299	0.007
WSHX-17	闪锌矿	I	18.079	0.007	15.656	0.009	38.236	0.007
		II	18.131	0.005	15.689	0.005	38.313	0.008
WSH-21	闪锌矿	I	18.122	0.002	15.665	0.002	38.302	0.006
	方铅矿	I	18.104	0.003	15.666	0.003	38.277	0.008
WSHX-40	闪锌矿	I	18.099	0.004	15.654	0.004	38.284	0.005
	方铅矿	II	18.125	0.003	15.639	0.003	38.302	0.007
WSH-51	闪锌矿	I	18.092	0.001	15.660	0.001	38.222	0.004
	方铅矿	II	18.097	0.006	15.639	0.006	38.201	0.008
WSH-52	闪锌矿	II	18.109	0.002	15.660	0.002	38.240	0.006
	方铅矿	II	18.100	0.004	15.660	0.004	38.238	0.009
	方铅矿	II	18.092	0.002	15.661	0.003	38.229	0.007
		II	18.091	0.003	15.660	0.003	38.234	0.008

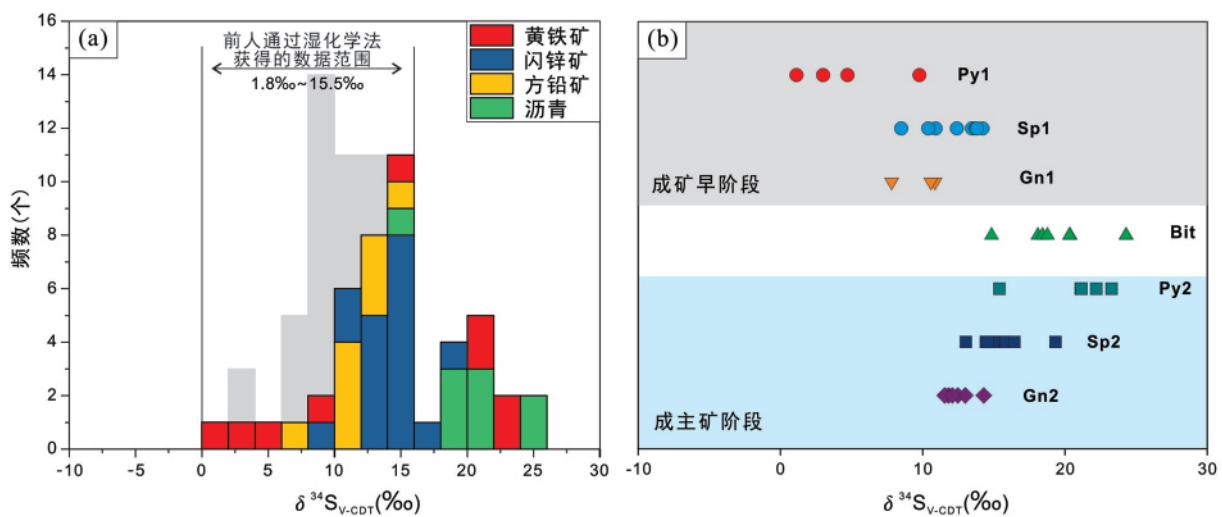


图6 乌斯河铅锌矿床不同矿物硫同位素直方图 (a) 和不同阶段硫化物硫同位素组成散点图 (b)

湿化学法获得硫同位素数据引自林方成 (2005), 李同柱 (2007), Xiong *et al.* (2018) 和 Luo *et al.* (2020). Py1-早阶段黄铁矿; Sp1-早阶段闪锌矿; Gn1-早阶段方铅矿; Bit-沥青; Py2-主阶段黄铁矿; Sp2-主阶段闪锌矿; Gn2-主阶段方铅矿

Fig. 6 Histogram of S isotope compositions of S-bearing minerals (a) and diagram of S-bearing minerals at different stages from the Wusihe Pb-Zn deposit (b)

2008)。通常来讲,BSR 发生温度较低(适宜温度 30~40℃;最高 <110℃)形成的  $\text{S}^{2-}$  的硫同位素值多数为负值,且变化范围较宽,可达 55‰(Jørgensen *et al.*, 1992; Seal II, 2006)。TSR 则发生的温度相对较高(>120℃),形成的  $\text{S}^{2-}$  的硫同位素值相对稳定,与硫酸盐的分馏 <15‰(Ohmoto, 1972; Jørgensen *et al.*, 1992)。乌斯河铅锌矿成矿温度介于 120~260℃(熊索菲等, 2016),明显高于细菌存活温度,且乌斯

河铅锌矿硫化物的明显富集重的硫同位素,多数  $\delta^{34}\text{S}$  值 >10‰,同时矿区发育大量的沥青,其  $\delta^{34}\text{S}$  值 14.8‰~24.3‰,这些均表明 TSR 作用在乌斯河铅锌矿成矿流体的还原硫生成过程起到至关重要的作用。但本次研究发现乌斯河铅锌矿除了富集重的硫同位素(图 6)外,成矿早阶段的硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值明显较低(<10‰;图 6),比震旦系海水硫酸盐低 14‰~32‰,不难发现单一 TSR 作用无法解释这一现象,



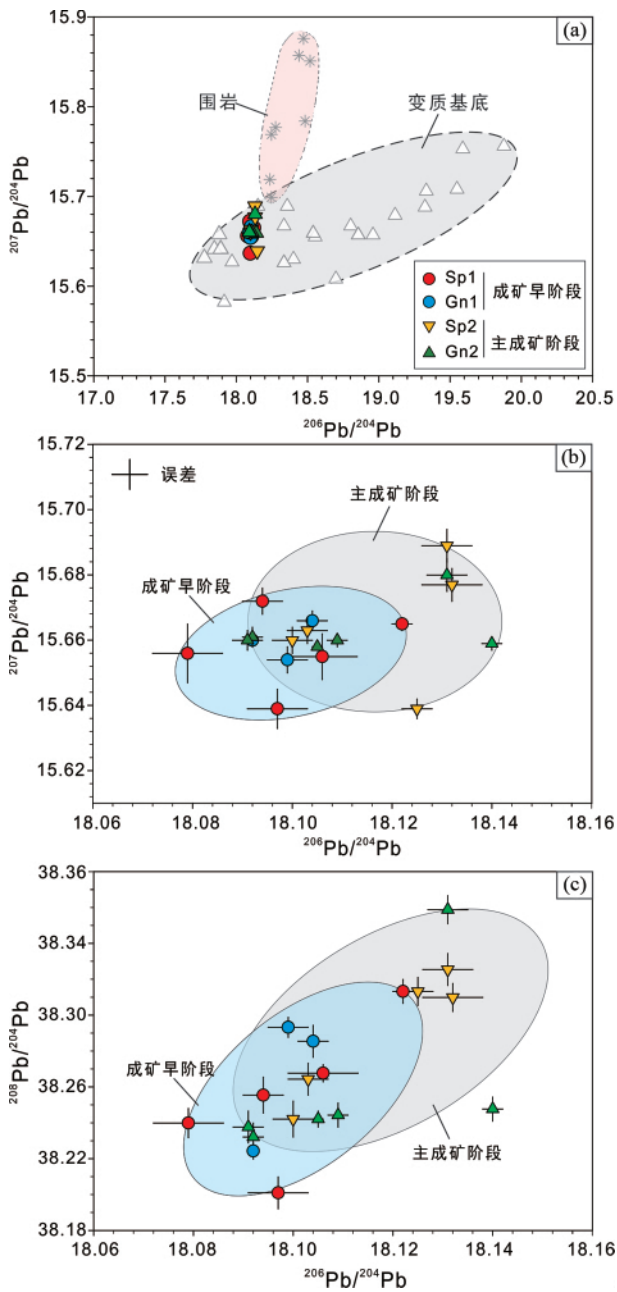


图7 乌斯河铅锌矿床及围岩硫化物原位铅同位素组成图解

(a) 乌斯河铅锌矿床硫化物与经年龄校正的赋矿围岩和基底地层的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 对比图解(数据来源于林方成, 1995; 常向阳, 1997; 白俊豪, 2013); 不同成矿阶段硫化物的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (b)和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (c)

Fig. 7 The comparison plots of in situ S isotopic ratios of sulfides at different stages from the Wusihe Pb-Zn deposit

其可能存在两种解释:(1) 沉积成岩过程中地层圈闭一些BSR作用产生的 $\text{H}_2\text{S}$ ; (2) 成矿早阶段有外部硫加入。考虑到BSR作用生成的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围较宽,且多为负值(Ohmoto, 1972; Seal II, 2006)。因此,本文认为第二种解释更

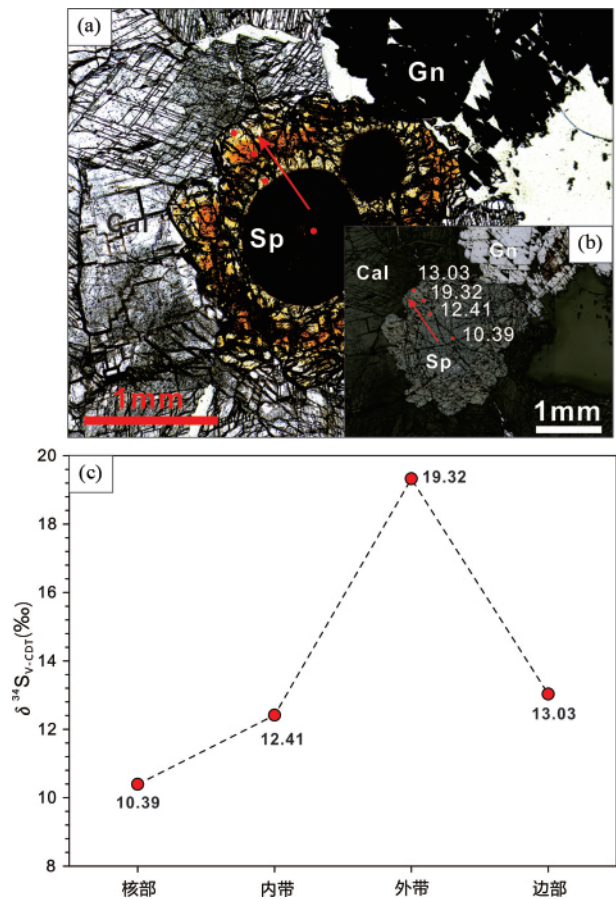


图8 单个闪锌矿晶体的透射光(a)和反射光(b)照片以及原位硫同位素组成变化趋势(c)

Fig. 8 The photographs of transmission light (a) and reflected light (b) in a single sphalerite crystal, and corresponding sulfur isotope changes from core to rim (c)

为合理。事实上,乌斯河矿床边缘发育了许多油气田,如四川盆地西南缘产于震旦系灯影组的威远大型气田,天然气中含0.8%~1.4%的 $\text{H}_2\text{S}$ ,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值多集中在11.5‰~14.4‰,同时四川盆地一些气田中沥青的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值在+5.80‰~+8.45‰之间(朱光有等, 2006)。此外,矿床成矿早阶段发育了大量胶状闪锌矿(图8; 郑绪忠, 2012)这种闪锌矿是由于充足的还原硫与携带金属的流体快速混合的产物,受限于还原硫生成的速率,BSR作用一般不会形成这类闪锌矿。因此,成矿早阶段的还原硫可能来源于古老油气藏圈闭的 $\text{H}_2\text{S}$ 。单个闪锌矿晶体形态和 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化特征也印证了这一点(图8),如其核部为胶状而边缘为粗晶状,同时边缘的 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显高于核部,呈现先增加后降低的趋势。值得注意的是,边部呈现降低的硫同位素可能为快速硫化物沉淀产生强烈的瑞利分馏所致,全面深入理解其的分馏机制还需进一步研究。

综上所述,还原硫主要来源于赋矿地层的蒸发岩,TSR作用在硫酸盐还原过程中起到举足轻重的作用,成矿早阶段

可能有油气系统中先存的  $H_2S$  加入。

#### 4.2 成矿物质来源

以往只对乌斯河铅锌矿床的方铅矿进行了 Pb 同位素地球化学研究,闪锌矿中 Pb 同位素研究尚未报道(Xiong *et al.* 2018; Luo *et al.* 2020)。本次分析了方铅矿和闪锌矿的 Pb 同位素组成,旨在示踪铅锌等成矿物质来源。目前对川滇黔接壤地区铅锌矿床成矿物质来源研究基本上达成共识,潜在的成矿物质源区主要包括变质基底、赋矿围岩以及峨眉山玄武岩(柳贺昌和林文达,1999;黄智龙等,2004;李文博等,2006;Zhou *et al.* 2013, 2015; Bao *et al.* 2016; Xu *et al.*, 2020)。由于硫化物中 U 和 Th 含量较低,其 Pb 同位素组成无需进行年龄校正即可代表成矿流体的 Pb 同位素组成(Carr *et al.*, 1995)。本次研究发现乌斯河铅锌矿不同硫化物(闪锌矿和方铅矿)的原位 Pb 同位素变化范围较窄,表明成矿金属的来源较为单一或混合多个 Pb 同位素组成相似的源区(图 7a)。考虑到上述三类岩石中普通 Pb 含量较高,在示踪成矿物质来源时,需要对其 Pb 同位素组成进行校正。近来,有学者报道乌斯河铅锌矿床 Rb-Sr 等时线年龄为  $411 \pm 10$  Ma (MSWD = 1.4; Xiong *et al.* 2018),其成矿年龄明显早于峨眉山玄武岩喷发( $\sim 260$  Ma; He *et al.* 2007),峨眉山玄武岩作为潜在的成矿物质源区基本可以排除。因此,本文采用 411 Ma 作为该矿床的成矿年龄对变质基底、赋矿围岩石进行 Pb 同位素校正。

将乌斯河铅锌矿床硫化物原位 Pb 同位素组成投入经成矿年龄校正的变质基底和赋矿围岩图解上(图 7a),不难发现乌斯河铅锌矿床的硫化物位于变质基底范围内,且更靠近赋矿围岩(图 7a)。因而,乌斯河铅锌矿成矿物质主要来源于变质基底,赋矿围岩可能贡献少量的成矿物质。值得注意的是,不同成矿阶段的硫化物的 Pb 同位素明显不同,主成矿阶段的硫化物更加富集放射性成因 Pb,与赋矿围岩的 Pb 同位素组成范围较为相似(图 7b,c),暗示主成矿阶段赋矿围岩贡献成矿物质的比例更高,但考虑到碳酸盐岩地层中 Pb、Zn 含量较低,分别  $< 6.1 \times 10^{-6}$  和  $< 3.1 \times 10^{-6}$  (李同柱, 2007),即使发生强烈水岩反应,围岩对成矿金属的贡献也相对有限,这就导致观察到 Pb 同位素线性混合趋势并不明显,Zn 同位素组成也证实这一点(Zhang *et al.* 2019)。可见,该矿床金属成矿物质主要来源于变质基底,水岩反应可能使赋矿围岩贡献少量的成矿物质。

#### 4.3 矿床成因

乌斯河铅锌矿硫化物矿体与地层整合产出,矿层延伸规模巨大,条带状、层纹状构造发育,致使部分学者将其归于热水喷流沉积成因(林方成,2005;郑绪忠,2012;Zhu *et al.*, 2018)。事实上矿区中层状、似层状和陡倾斜的脉状矿体均有发育,显示明显的后生成矿特征(郑绪忠,2012),因此,可以排除原生沉积成矿的可能性。

比较矿床学分析有助于我们进一步认识乌斯河铅锌矿床的类型。表 3 给出乌斯河铅锌矿与国内外典型的 MVT 铅锌矿的详细对比。就地质产出特征而言,本矿床中矿物组成相对简单,主要包括闪锌矿、方铅矿、白云石、沥青和方解石,含少量的黄铁矿和石英;矿石类型以浸染状、脉状、角砾状和块状为主;围岩蚀变较弱,主要包括方解石化、白云石化,偶见黄铁矿化;这些地质特征与典型的 MVT 型铅锌矿床(Leach and Sangster, 1993; Leach *et al.* 2001)基本一致。此外,流体包裹体分析结果表明,其成矿流体以中-低温( $130 \sim 260^\circ\text{C}$ )、中高盐度(5.4% ~ 21.8% NaCleqv)为特征(熊索菲等,2016),也与 MVT 型铅锌矿床成矿温度( $90 \sim 200^\circ\text{C}$ )和盐度(10% ~ 30% NaCleqv)接近(Leach *et al.* 2001, 2005)。近来,李珍立(2019)对乌斯河铅锌矿的闪锌矿开展了详细的 LA-ICPMS 研究,其结果表明闪锌矿中 In、Co 和 Mn 含量较低,明显不同于块状硫化物和岩浆热液矿床( $\text{In} > 50 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Mn} > 1000 \times 10^{-6}$ ; Cook *et al.*, 2009; Ye *et al.*, 2011; Wei *et al.* 2018a),也不同于远源砂卡岩型矿床( $\text{Co} > 200 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Mn} > 1000 \times 10^{-6}$ ; Ye *et al.* 2011),矿床中闪锌矿相对富集 Cd、Ge 和 Ga,这与典型的 MVT 型铅锌矿闪锌矿微量元素特征相似( $\text{Ge} > 45 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Cd} > 2700 \times 10^{-6}$ ; Ye *et al.* 2011; 叶霖等,2016; Wei *et al.* 2018b; 胡宇思等,2019)。此外,本次研究发现乌斯河铅锌矿床硫化物的还原硫主要来源于赋矿地层的蒸发岩,铅锌等成矿物质主要来源于变质基底。可见,上述地质地球化学特征均显示乌斯河铅锌矿床与典型 MVT 型矿床较为相似,故本文认为本矿床属于 MVT 型成因类型。

#### 4.4 成矿过程

综合各类地质地化资料,不难发现乌斯河铅锌矿床成矿金属主要来源于变质基底,而还原硫主要来自于赋矿地层的蒸发岩的热化学还原作用。此外,该矿床成矿流体温度较低,介于  $130 \sim 260^\circ\text{C}$  之间(熊索菲等,2016),已有的实验地球化学研究表明温度较低时,成矿流体很难同时携带大量的 Pb、Zn 金属离子和还原硫(Zhong *et al.* 2015)。因此,本文倾向于认为来自基底富 Pb、Zn 等成矿元素的流体与赋存于地层中富含还原硫的流体混合是乌斯河铅锌矿床金属硫化物沉淀的主要机制。该矿床的形成可能经历了如下过程:晚志留世( $\sim 410$  Ma)的华北板块与华南板块发生碰撞造山致使盆地卤水发生大规模迁移,淋滤和萃取基底岩石中 Pb、Zn 等成矿元素,形成富金属的成矿流体,沿区域性深大断裂向上迁移,在震旦系灯影组白云岩地层中成矿流体与少量先存的  $H_2S$  快速结合到达过饱和状态,沉淀出胶状闪锌矿,然后 TSR 作用启动,还原地层中蒸发岩形成大量的还原硫,与富 Pb、Zn 等成矿元素的流体混合引起大量的铅锌硫化物沉淀并释放出  $H^+$ 。生成的  $H^+$  与围岩发生水/岩相互反应,进行元素和同位素交换,同时溶解碳酸盐岩产生大量  $CO_2$  调节成矿流体中的物理化学条件(如 pH、Eh),碳酸盐矿物反复溶

表 3 乌斯河铅锌矿床与国内外典型 MVT 铅锌矿床地质、地球化学特征对比

Table 3 Comparison of geological and geochemical characteristics between MVT Pb-Zn deposits worldwide and the Wusihe deposit

铅锌矿	MVT 铅锌矿	乌斯河铅锌矿
构造背景	一般位于造山带内侧的前陆盆地边缘,少数在前陆逆冲带中,极少在陆内伸展环境	扬子克拉通西南缘,为古老克拉通边缘
与岩浆活动的关系	时间和空间上一般与岩浆岩没有直接联系	与峨眉山地幔柱无关
成矿特征	热液交代,后生成矿	开放充填状,后生特征明显
赋矿围岩	以白云岩为主,少数矿床产于灰岩地层	容矿围岩主要为白云岩
矿物组合	闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、白铁矿、白云石、方解石和石英,沥青、重晶石和萤石在少数矿床中出现	硫化物主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、含少量硫锑铅矿等;脉石矿物主要为方解石、白云石、沥青和石英
矿体形态	一般为层状,似层状;局部可能呈现裂隙或断层充填,与赋矿围岩不整合接触,喀斯特形态和角砾岩体等	层状、似层状、透镜状、少数充填充填于断层
矿体规模	单个矿床规模较小,储量在百万吨左右,但常成群分布,Pb+Zn 品位一般为 3%~10%	矿体延伸超过数公里;单个矿体规模较小,Pb+Zn 品位~10.2%
结构构造	条带状、浸染状、胶状和树枝状、交代构造、溶蚀崩塌角砾岩构造、断层角砾和沉积角砾、伪角砾构造、斑马构造、韵律构造、洞穴堆积构造等	浸染状、块状、网脉状、角砾状构造;纹层状;条带状
控矿构造	溶蚀崩塌角砾岩、断层和裂隙、相变过渡位置、白云石化生物礁相、膨胀断层带及相关的构造角砾岩、基底高地的尖灭带	不整合面、断层、破碎带等,其中断层和岩性界面最为明显
热液蚀变	热液碳酸盐化、沥青化、硅化,在极少数矿床中还出现云母化、长石化和粘土化	碳酸岩化、黄铁矿化、硅化、有机质化
成矿流体	低温、中高盐度的热卤水,温度集中在 90~200℃,盐度范围在 10%~30% NaCleqv	中低温、中高盐度的热卤水,温度集中在 130~260℃,盐度范围在 5.4%~21.8% NaCleqv
硫同位素组成	$\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 -25‰~30‰,主要来源于地层硫酸盐的热化学作用,少数矿床有细菌参与	$\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 -5‰~23.3‰,主要来源于地层硫酸盐的热化学作用
成矿物质来源	金属来源于基底、下伏地层和围岩,部分矿床的铅同位素呈现明显的分带性	金属主要来源于变质基底(昆阳群、会理群),围岩贡献少量成矿物质
闪锌矿微量元素	富 Cd、Ge、Ga,贫 Fe、Mn、In、Sn	富 Ga、Cd、Ge,贫 Fe、Mn、In
成矿时代	元古宙到白垩纪,主要为泥盆纪到晚二叠世,其次为白垩纪至第三纪	411±10Ma
资料来源	Leach and Sangster,1993; Leach <i>et al.</i> ,2005; Cook <i>et al.</i> ,2009 和 Ye <i>et al.</i> ,2011	林方成,2005; 郑绪忠,2012; 李珍立,2019; Xiong <i>et al.</i> ,2018 和本文

解-再结晶过程维持成矿流体系统稳定(Warren,2000),促进铅锌等硫化物的持续沉淀。这一过程也很好的解释了围岩可能贡献了少量的成矿物质。

### 5 结论

通过乌斯河铅锌矿床地质特征及硫化物原位 S 和 Pb 同位素对比研究,本文获得以下认识:

(1) 乌斯河铅锌矿床的还原硫主要来源于赋矿地层中的蒸发岩,TSR 作用在硫酸盐还原过程中起到举足轻重的作

用,成矿早阶段可能有油气系统中先存的 H<sub>2</sub>S 加入;

(2) 乌斯河铅锌矿床的成矿物质主要来源于变质基底,水岩反应致使围岩贡献少量的成矿物质;

(3) 该矿床属于 MVT 型铅锌矿床,其铅锌成矿作用可能与加里东晚期碰撞造山运动引发的大规模流体运移有关。流体混合作用是乌斯河矿床铅锌等成矿物质主要富集沉淀机制。

致谢 实验工作得到得到西北大学大陆动力学国家重点实验室包志安和陈开运工程师等的帮助; 成文过程与中国科



学院地球化学研究所罗泰义研究员、刘仕玉、吴涛和向震中等进行了有益的讨论; 审稿专家和本刊编辑提出了诸多富有建设性的修改意见和建议; 在此对他们表示衷心的感谢!

## References

- Bai JH. 2013. Geochemistry and genesis of the Jinshachang lead-zinc deposit in northeastern Yunnan Province, China. Ph. D. Dissertation. Guiyang: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1 - 125 (in Chinese with English summary)
- Bai JH, Huang ZL, Zhu D, Yan ZF, Luo TY and Zhou JX. 2013. Characteristics of sulfur isotope geochemistry of Jinshachang Pb-Zn deposit in Yunnan Province, China. *Acta Mineralogica Sinica*, 33 (2): 256 - 264 (in English with Chinese abstract)
- Bao ZA, Yuan W, Yuan HL, Liu X, Chen KY and Zong CL. 2016. Non-matrix-matched determination of lead isotope ratios in ancient bronze artifacts by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 402: 12 - 19
- Bao ZA, Chen L, Zong CL, Yuan HL, Chen KY and Dai MN. 2017. Development of pressed sulfide powder tablets for in situ sulfur and lead isotope measurement using LA-MC-ICP-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*, 421: 255 - 262
- Basuki NI, Taylor BE and Spooner ETC. 2008. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru. *Economic Geology*, 103(4): 783 - 799
- Carr GR, Dean JA, Suppel DW and Heithersay PS. 1995. Precise lead isotope fingerprinting of hydrothermal activity associated with Ordovician to Carboniferous metallogenic events in the Lachlan fold belt of New South Wales. *Economic Geology*, 90(6): 1467 - 1505
- Chaussidon M, Albarède F and Sheppard SMF. 1989. Sulfur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(2): 144 - 156
- Chang XY. 1997. Isotope geochemistry study of Dongchuan copper deposit in middle Yunnan Province, SW China: (1) Stratigraphic chronology and application of geochemical exploration by lead isotopes. *Geochimica*, 26(2): 32 - 38 (in Chinese with English abstract)
- Chen KY, Yuan HL, Bao ZA, Zong CL and Dai MN. 2014. Precise and accurate in situ determination of lead isotope ratios in NIST, USGS, MPI-DING and CGSG glass reference materials using femtosecond laser ablation MC-ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(1): 5 - 21
- Claypool GE, Holser WT, Kaplan IR, Sakai H and Zak I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, 28: 199 - 260.
- Cook NJ, Ciobanu CL, Pring A, Skinner W, Shimizu M, Danyushevsky L, Saini-Eidukat B and Melcher F. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761 - 4791
- He B, Xu YG, Huang XL, Luo ZY, Shi YR, Yang QJ and Yu SY. 2007. Age and duration of the Emeishan flood volcanism, SW China: Geochemistry and SHRIMP zircon U-Pb dating of silicic ignimbrites, post-volcanic Xuanwei Formation and clay tuff at the Chaotian section. *Earth and Planetary Science Letters*, 255(3-4): 306 - 323
- Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579 - 588
- Hu YS, Ye L, Huang ZL, Li ZL, Wei C and Danyushevsky L. 2019. Distribution and existing forms of trace elements from Maliping Pb-Zn deposit in northeastern Yunnan, China: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 35(11): 3477 - 3495 (in Chinese with English abstract)
- Huang ZL, Chen J, Han RS, Li WB, Liu CQ, Zhang ZL, Ma DY, Gao DR and Yang HL. 2004. Geochemistry and Ore Genesis of the Huize Giant Pb-Zn Deposit in Yunnan Province, China: Discussion on the Relationship between the Emeishan Flood Basalts and Pb-Zn Mineralization. Beijing: Geological Publishing House, 1 - 214 (in Chinese)
- Huang ZL, Hu RZ, Su WC, Wen HJ, Liu S and Fu YZ. 2011. A study on the large-scale low-temperature metallogenic domain in southwestern China: Significance, history and new progress. *Acta Mineralogica Sinica*, 31(3): 309 - 314 (in Chinese with English abstract)
- Jin ZG, Zhou JX, Huang ZL, Luo K, Gao JG, Peng S, Wang B and Chen XL. 2016. Ore genesis of the Nayongzhi deposit, Puding City, Guizhou Province, China: Evidences from S and in situ Pb isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11), 3441 - 3455 (in Chinese with English abstract)
- Jørgensen BB, Isaksen MF and Jannasch HW. 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep-sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 258(5089): 1756 - 1757
- Leach DL and Sangster DF. 1993. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits. In: Kirkham RV, Sinclair WD, Thorpe RI and Duke JM (eds.). *Mineral Deposit Modeling*. Geological Association of Canada Special Paper, 40: 289 - 314
- Leach DL, Bradley D, Lewchuk MT, Symons DT, De Marsily G and Brannon J. 2001. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research. *Mineralium Deposita*, 36(8): 711 - 740
- Leach DL, Sangster DF, Kelley KD, Large RR, Garven G, Allen CR, Gutzmer J and Walters S. 2005. Sediment hosted lead-zinc deposits: A global perspective. In: Hedenquist JW, Thompson JFH, Goldfarb RJ and Richards JP (eds.). *Economic Geology 100<sup>th</sup> Anniversary Volume*. Littleton: Society of Economic Geologists, 561 - 607
- Li TZ. 2007. The genesis and metallogenic model of lead-zinc deposits in the middle part of Dadu River Valley. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1 - 77 (in Chinese with English summary)
- Li WB, Huang ZL and Zhang G. 2006. Sources of the ore metals of the Huize ore field in Yunnan Province: Constraints from Pb, S, C, H, O and Sr isotope geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2567 - 2580 (in Chinese with English abstract)
- Li ZL. 2019. The geochemistry of the lead-zinc deposits hosted in Dengying Formation in the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province, Southwest China. Ph. D. Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 1 - 164 (in Chinese with English summary)
- Li ZL, Ye L, Hu YS, Huang ZL, Wei C and Wu T. 2020. Origin of the Fule Pb-Zn deposit, Yunnan Province, SW China: Insight from in situ S isotope analysis by NanoSIMS. *Geological Magazine*, 157(3): 393 - 404
- Lin FC. 1995. Lead isotopic compositions and genesis of the lead-zinc deposits on the eastern margin of the Kang-Dian Axis. *Tethyan Geology*, 19: 131 - 139 (in Chinese with English abstract)
- Lin FC. 2005. Geological and geochemical characteristics and genesis of super-large-scale Sedex-type stratiform lead-zinc deposits in the Dadu River valley on the western margin of the Yangtze Craton. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 540 - 556 (in Chinese with English abstract)
- Liu HC and Lin WD. 1999. Regularity Research of Ag, Zn, Pb Ore Deposits in North-East Yunnan Province. Kunming: Yunnan University Press, 1 - 468 (in Chinese)
- Luo K, Zhou JX, Huang ZL, Caulfield J, Zhao XJ, Feng YX and Ouyang HG. 2020. New insights into the evolution of Mississippi Valley-type hydrothermal system: A case study of the Wusihe Pb-Zn deposit, South China, using quartz in-situ trace elements and sulfides in situ S-Pb isotopes. *American Mineralogist*, 105(1): 35 - 51
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in

- hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551–578
- Ohmoto H and Goldhaber MB. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: John Wiley and Sons, 517–611
- Seal II RR. 2006. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 61(1): 633–677
- Wang JQ, Li CY, Li ZQ, Li BH and Liu WZ. 2002. The comparison of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in Southwest China and in mid-continent of United States. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 21(2): 127–132 (in Chinese with English abstract)
- Warren J. 2000. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52(1–3): 1–81
- Wei C, Ye L, Huang ZL, Gao W, Hu YS, Li ZL and Zhang JW. 2018a. Ore genesis and geodynamic setting of Laochang Ag-Pb-Zn-Cu deposit, southern Sanjiang Tethys metallogenic belt, China: Constraints from whole rock geochemistry, trace elements in sphalerite, zircon U-Pb dating and Pb isotopes. *Minerals*, 8(11): 516
- Wei C, Huang ZL, Yan ZF, Hu YS and Ye L. 2018b. Trace element contents in sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb deposit, northwestern Guizhou, China: Insights into incorporation mechanisms, metallogenic temperature and ore genesis. *Minerals*, 8(11): 490
- Xiong SF, Yao SZ, Gong YJ, Tan MT, Zeng GP and Wang W. 2016. Ore-forming fluid and thermochemical sulfate reduction in the Wusihe lead-zinc deposit, Sichuan Province, China. *Earth Science*, 41(1): 105–120 (in Chinese with English abstract)
- Xiong SF, Gong YJ, Jiang SY, Zhang XJ, Li Q and Zeng GP. 2018. Ore genesis of the Wusihe carbonate-hosted Zn-Pb deposit in the Dadu River Valley district, Yangtze Block, SW China: Evidence from ore geology, S-Pb isotopes, and sphalerite Rb-Sr dating. *Mineralium Deposita*, 53(7): 967–979
- Xu C, Zhong H, Hu RZ, Wen HJ, Zhu WG, Bai ZJ, Fan HF, Li FF and Zhou T. 2020. Sources and ore-forming fluid pathways of carbonate-hosted Pb-Zn deposits in Southwest China: Implications of Pb-Zn-S-Cd isotopic compositions. *Mineralium Deposita*, 55(3): 491–513
- Yan DP, Zhou MF, Song HL and Fu ZR. 2003. Structural style and tectonic significance of the Jianglang dome in the eastern margin of the Tibetan Plateau, China. *Journal of Structural Geology*, 25(5): 765–779
- Ye L, Cook NJ, Ciobanu CL, Liu YP, Zhang Q, Liu TG, Gao W, Yang YL and Danyushevskiy L. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geology Reviews*, 39(4): 188–217
- Ye L, Li ZL, Hu YS, Huang ZL, Zhou JX, Fan HF and Danyushevskiy L. 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377–3393 (in Chinese with English abstract)
- Yuan HL, Yin C, Liu X, Chen KY, Bao ZA, Zong CL, Dai MN, Lai SC, Wang R and Jiang SY. 2015. High precision in-situ Pb isotopic analysis of sulfide minerals by femtosecond laser ablation multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Science China (Earth Sciences)*, 58(10): 1713–1721
- Zhang CQ. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in the triangle area of Sichuan-Yunnan-Guizhou provinces. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences, 1–101 (in Chinese with English summary)
- Zhang CQ. 2008. The genetic model of Mississippi Valley-type deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou provinces, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 1–177 (in Chinese with English summary)
- Zhang CQ, Wu Y, Hou L and Mao JW. 2015. Geodynamic setting of mineralization of Mississippi Valley-type deposits in world-class Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb triangle, Southwest China: Implications from age-dating studies in the past decade and the Sm-Nd age of Jinshachang deposit. *Journal of Asian Earth Sciences*, 103: 103–114
- Zhang HJ, Fan HF, Xiao CY, Wen HJ, Ye L, Huang ZL, Zhou JX and Guo QJ. 2019. The mixing of multi-source fluids in the Wusihe Zn-Pb ore deposit in Sichuan Province, southwestern China. *Acta Geochimica*, 38(5): 642–653
- Zhang ZB, Li CY, Tu GC, Xia B and Wei ZQ. 2006. Geotectonic evolution background and ore-forming process of Pb-Zn deposits in Chuan-Dian-Qian area of Southwest China. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(3): 343–354 (in Chinese with English abstract)
- Zheng XZ. 2012. Geological feature and genesis of Wusihe Pb-Zn deposit, Sichuan. Master Degree Thesis. Xi'an: Chang'an University, 1–75 (in Chinese with English summary)
- Zhong RC, Brugger J, Chen YJ and Li WB. 2015. Contrasting regimes of Cu, Zn and Pb transport in ore-forming hydrothermal fluids. *Chemical Geology*, 395: 154–164
- Zhou JX, Huang ZL, Zhou MF, Li XB and Jin ZG. 2013. Constraints of C-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China. *Ore Geology Reviews*, 53: 77–92
- Zhou JX, Bai JH, Huang ZL, Zhu D, Yan ZF and Lv ZC. 2015. Geology, isotope geochemistry and geochronology of the Jinshachang carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 98: 272–284
- Zhu CW, Liao SL, Wang W, Zhang YX, Yang T, Fan HF and Wen HJ. 2018. Variations in Zn and S isotope chemistry of sedimentary sphalerite, Wusihe Zn-Pb deposit, Sichuan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 95: 639–648
- Zhu GY, Zhang SC, Liang YB and Dai JX. 2006. Stable sulfur isotopic composition of hydrogen sulfide and its genesis in Sichuan Basin. *Geochimica*, 35(4): 432–442 (in Chinese with English abstract)

#### 附中文参考文献

- 白俊豪. 2013. 滇东北金沙厂铅锌矿床地球化学及成因. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 1–125
- 白俊豪, 黄智龙, 朱丹, 严再飞, 罗泰义, 周家喜. 2013. 云南金沙厂铅锌矿床硫同位素地球化学特征. *矿物学报*, 33(2): 256–264
- 常向阳. 1997. 东川铜矿同位素地球化学研究: 地层年代与铅同位素化探应用. *地球化学*, 26(2): 32–38
- 胡宇思, 叶霖, 黄智龙, 李珍立, 韦晨, Leonid D. 2019. 滇东北麻栗坪铅锌矿床微量元素分布与赋存状态: LA-ICPMS 研究. *岩石学报*, 35(11): 3477–3495
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 李文博, 刘丛强, 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, 1–214
- 黄智龙, 胡瑞忠, 苏文超, 温汉捷, 刘燊, 符亚洲. 2011. 西南大面积低温成矿域: 研究意义、历史及新进展. *矿物学报*, 31(3): 309–314
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 罗开, 高建国, 彭松, 王兵, 陈兴龙. 2016. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据. *岩石学报*, 32(11): 3441–3455
- 李同柱. 2007. 大渡河谷中段铅锌矿床成因与成矿模式研究. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–77
- 李文博, 黄智龙, 张冠. 2006. 云南会泽铅锌矿田成矿物质来源: Pb、S、C、H、O、Sr 同位素制约. *岩石学报*, 22(10): 2567–2580
- 李珍立. 2019. 川滇黔矿集区灯影组中代表性铅锌矿床地球化学.

- 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 1-164
- 林方成. 1995. 康滇地轴东缘铅锌矿床铅同位素组成特征及其成因意义. 特提斯地质, 19: 131-139
- 林方成. 2005. 扬子地台西缘大渡河谷超大型层状铅锌矿床地质地球化学特征及成因. 地质学报, 79(4): 540-556
- 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, 1-440
- 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 李葆华, 刘文周. 2002. 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. 矿物岩石地球化学通报, 21(2): 127-132
- 熊索菲, 姚书振, 宫勇军, 谭满堂, 曾国平, 王伟. 2016. 四川乌斯河铅锌矿床成矿流体特征及 TSR 作用初探. 地球科学, 41(1): 105-120
- 叶霖, 李珍立, 胡宇思, 黄智龙, 周家喜, 樊海峰, Danyushevskiy L. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成: LA-ICPMS 研究. 岩石学报, 32(11): 3377-3393
- 张长青. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1-101
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT) 铅锌矿床成矿模型. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院, 1-177
- 张志斌, 李朝阳, 涂光炽, 夏斌, 韦振权. 2006. 川、滇、黔接壤地区铅锌矿床产出的大地构造演化背景及成矿作用. 大地构造与成矿学, 30(3): 343-354
- 郑绪忠. 2012. 四川乌斯河铅锌矿床地质特征及矿床成因. 硕士学位论文. 西安: 长安大学, 1-75
- 朱光有, 张水昌, 梁英波, 戴金星. 2006. 四川盆地 H<sub>2</sub>S 的硫同位素组成及其成因探讨. 地球化学, 35(4): 432-442