

文章编号: 1000-4734(2017)06-0593-07

# 贵州纳雍枝铅锌矿床还原 S 的形成机制: NanoSIMS 原位 S 同位素约束

杨兴玉<sup>1</sup>, 周家喜<sup>2,3\*</sup>, 安琦<sup>1</sup>, 任厚州<sup>1</sup>, 徐磊<sup>1</sup>, 卢贤达<sup>1</sup>, 吴才进<sup>1</sup>

(1. 贵州省地质矿产勘查开发局 一〇四地质大队, 贵州 都匀 558000; 2. 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650504;  
3. 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, 贵州 贵阳 550081)

**摘要:** 位于黔西北地区的纳雍枝铅锌矿床, 是目前报道的贵州省境内规模最大的铅锌矿床, 已探明铅锌储量超过 130 万吨。纳雍枝铅锌矿床赋存于下寒武统清虚洞组 and 上震旦统灯影组碳酸盐岩中, 受岩性和构造的双重控制, 断层和背斜是主要控矿构造, 铅锌成矿地质特征与 MVT 铅锌矿床较为相似。纳米离子探针 (NanoSIMS) 获得的纳雍枝铅锌矿床中黄铁矿和闪锌矿原位  $\delta^{34}\text{S}$  分析数据表明, 黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化范围在  $-16.6\text{‰} \sim +27.0\text{‰}$  之间, 闪锌矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值范围为  $+11.8\text{‰} \sim +33.0\text{‰}$ , 这与传统全矿物法获得的黄铁矿 ( $\delta^{34}\text{S} = +4.7\text{‰} \sim +18.1\text{‰}$ ) 和闪锌矿 ( $\delta^{34}\text{S} = +11.3\text{‰} \sim +25.22\text{‰}$ ) 的 S 同位素组成明显差异。根据矿物组合和晶体形态特征等, 本文认为早期胶状、集合体状或交代残余黄铁矿 ( $\delta^{34}\text{S} = -16.6\text{‰} \sim -14.9\text{‰}$ ) 的还原 S 是由细菌引起的海相硫酸盐还原 (BSR) 产物, 而晚期它形粒状黄铁矿和闪锌矿 ( $\delta^{34}\text{S} = +11.8\text{‰} \sim +33.0\text{‰}$ ) 的还原 S 是海相硫酸盐热化学还原作用 (TSR) 的产物。因此, 纳雍枝铅锌矿床还原 S 的形成经历了 BSR 和 TSR 过程。综合以往地质地球化学研究资料, 本文认为五指山地区铅锌矿床的空间分布受原地蒸发膏岩层的控制, BSR 发生在成矿前, 而 TSR 则是热流体加入后诱发的, 矿床形成是构造-岩性-流体耦合作用的结果。

**关键词:** NanoSIMS; 原位 S 同位素; 还原 S 的形成机制; 硫酸盐还原; 纳雍枝铅锌矿床; 黔西北地区

**中图分类号:** P618

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.38.233

**作者简介:** 杨兴玉, 男, 1963 年生, 地质高级工程师, 主要从事矿产勘查与成矿规律研究工作. E-mail: 771822731@qq.com

## Formation Mechanism of Reduced S in the Nayongzhi Pb-Zn Deposit, Guizhou Province, China: Constraint from the NanoSIMS *in-situ* S Isotopes

YANG Xing-yu<sup>1</sup>, ZHOU Jia-xi<sup>2,3\*</sup>, An Qi<sup>1</sup>, REN Hou-zhou<sup>1</sup>, XU Lei<sup>1</sup>, LU Mao-da<sup>1</sup>, WU Cai-jin<sup>1</sup>

(1. No. 104 Geological Team, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Duyun 558000, China; 2. School of Resource Environment and Earth Science, Yunnan University, Kunming 650504, China; 3. Stake Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

**Abstract:** Located in the northwestern part of Guizhou Province, the Nayongzhi Pb-Zn deposit is the largest Pb-Zn deposit reported in Guizhou Province, with over 1.3 Mt of proved Pb + Zn metal reserves. It occurs in carbonate rocks of Lower Cambrian Qingxudong Formation and Upper Sinian Dengying Formation, and within ore-controlling structures of reverse fault and anticline. It is controlled by both lithology and structure. Its metallogenic characteristics are relatively similar to those of the typical MVT Pb-Zn deposit. The NanoSIMS *in situ* analytical results of  $\delta^{34}\text{S}$  values of pyrite and sphalerite grains in the Nayongzhi Pb-Zn deposit show that the  $\delta^{34}\text{S}$  values of pyrite and sphalerite grains range from  $-16.6\text{‰}$  to  $+27.0\text{‰}$ , and from  $+11.8\text{‰}$  to  $+33.0\text{‰}$ , respectively, which are significantly different from the ranges of  $\delta^{34}\text{S}$  values of

**收稿日期:** 2018-07-21

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (41430315); 贵州省地矿局科研项目 (2017[4]; 2016[40]; 2016[09]); 贵州省地矿局科研专项 (黔地矿纪要 2015[14]); 中国地质调查局地质调查项目 (DD20160019-18); 云南大学引进人才科研启动项目 (YJRC4201804); 云南大学国家自然科学基金优秀青年培育项目 (2018YDJQ009)

\* 通讯作者, E-mail: zhoujiaxi212@qq.com

pyrite separates ( $\delta^{34}\text{S} = +4.7\text{‰}$  to  $+18.1\text{‰}$ ) and sphalerite separates ( $\delta^{34}\text{S} = +11.3\text{‰}$  to  $+25.22\text{‰}$ ) obtained by the conventional bulk-mineral method. Based on mineral assemblage and crystal morphology characteristics of ores, this paper has considered that the reduced S of early colloidal, aggregate-like or replacement remnant pyrites ( $\delta^{34}\text{S} = -16.6\text{‰}$  to  $-14.9\text{‰}$ ) could be formed by bacterial sulfate reduction (BSR), whereas the reduced S of late xenomorphic granular pyrite and sphalerite ( $\delta^{34}\text{S} = +11.8\text{‰}$  to  $+33.0\text{‰}$ ) could be the product of thermochemical reduction (TSR) of marine sulfate. Combined with previous geological and geochemical data, this paper has proposed that the spatial distribution of Pb-Zn deposits in the Wuzhishan area is controlled by local gypsum-bearing evaporated sulfate layers, the BSR occurred before Pb-Zn mineralization and the TSR could be triggered by the input of hydrothermal fluids, and the formation of Pb-Zn deposits could be resulted from the structure-lithology-fluid coupling.

**Keywords:** NanoSIMS; in situ S isotope analysis; formation mechanism of reduced S; reduction of sulfate; the Nayongzhi Pb-Zn deposit; NW Guizhou

川滇黔铅锌矿集区位于扬子陆块西南缘,是我国重要的铅锌锗生产基地之一,也是华南大面积低温成矿域的主要组成部分之一<sup>[1-4]</sup>。黔西北铅锌成矿区是川滇黔铅锌矿集区的重要组成部分之一,位于该成矿区东南部的纳雍枝铅锌矿床,是贵州境内首个成矿规模达到大型的碳酸盐岩型铅锌矿床,其探明铅锌储量超过 130 万吨<sup>[5-7]</sup>。因此,对纳雍枝铅锌矿床开展深入系统的研究,对于认识该成矿区铅锌成矿作用和指导找矿勘查具有重要的理论和示范意义。

虽然纳雍枝铅锌矿床的矿物组成简单(主要为硫化物+碳酸盐矿物),但是矿物间共生、包裹、穿插等现象普遍,很难挑选 100%纯净的单矿物,这导致传统全矿物法获得的元素及同位素组成很可能是混合值,从而掩盖了一些重要的成矿信息。近年来,纳米离子探针(NanoSIMS)已广泛应用于硫化物微区原位 S 同位素组成研究中<sup>[4,8-10]</sup>。本文利用 NanoSIMS 对纳雍枝铅锌矿床中主要硫化物(黄铁矿和闪锌矿)进行微区原位 S 同位素组成分析,探讨该矿床硫化物中还原 S 的形成机制,以期完善对该矿床成因机理的认识。

## 1 区域和矿床地质特征

### 1.1 区域地质概况

黔西北地区出露的地层主要为震旦系、寒武系、泥盆系、石炭系、二叠系和三叠系,侏罗系和白垩系零星分布<sup>[1,4,11-12]</sup>,其中上震旦统至下二叠统碳酸盐岩是该区铅锌矿床主要赋矿层位。本区的主体构造格架为 NW 和 NNE-NE 向,如 NW 向垭都-紫云断裂-褶皱带和 NE 向五指山断裂-褶皱带等<sup>[4,6]</sup>,它们是重要的铅锌矿床控矿构造体系之一。研究区除峨眉山玄武岩及其同源辉绿(长)岩分布外,暂未发现其它岩浆岩<sup>[4,6,13]</sup>。有关黔西北地区更详细的区域地质背景,以往文献进行了大量的描述<sup>[1,4-7,11-14]</sup>,在此不赘述。

五指山地区出露的地层主要有上震旦统灯影组、下寒武统金顶山组和清虚洞组、中寒武统陡坡寺组、上寒武统娄山关组、下石炭统祥摆组和旧司组、下二叠统梁山组和上三叠统大冶组(图 1)。这些地层以碳酸盐岩为主,砂岩、泥页岩和黏土岩次之,其中下寒武统清虚洞组和上震旦统灯影组碳酸盐岩是本区铅锌矿床的赋矿围岩<sup>[5-6,15]</sup>。区内构造主要发育 NE 向褶皱以及 NE、SN、NEE 和 NW 向断层(图 1),如五指山背斜、那润正断层( $F_1$ )和杜家桥逆断层( $F_2$ ),对区内铅锌成矿具有明显的控制作用<sup>[5-6,15-16]</sup>。

### 1.2 矿床地质特征

以往工作对纳雍枝铅锌矿床地质特征进行了详细描述<sup>[5-6,15-16]</sup>,本文仅就该矿床主要地质特征进行归纳。矿区出露的地层为上震旦统灯影组、下寒武统金顶山组和清虚洞组,其中清虚洞组按岩性可分为 3 段:第 1 和第 2 段是纳雍枝矿床的赋矿层位,岩性为不纯白云岩。目前,纳雍枝铅锌矿区已揭露 20 余个(似)层状矿体和 1 个陡倾斜脉状矿体,累计探明铅锌储量达到 135 万吨<sup>[5-7]</sup>。(似)层状矿体按照

产状和空间关系可以合并为 3 个矿体群, 其中 II 号矿体群规模最大, 主矿体走向 NE, 最大延伸 2725 m, 倾向 SE, 倾斜控制宽度 250~775 m, 厚度 1.0~29.6 m (平均为 7.12 m), Zn 平均品位为 4.03%, Pb 平均品位为 0.45%, 所圈定铅锌储量超 50 万吨。

纳雍枝铅锌矿床主要由原生硫化物矿石组成, 矿石矿物以闪锌矿为主, 黄铁矿和方铅矿次之, 脉石矿物主要为碳酸盐矿物(方解石/白云石), 含少量石英, 重晶石偶见。矿石构造包括块状、细脉胶结角砾状、脉状-网脉状和浸染状等构造(图 2A-B, D)等, 胶状、集合体状、固溶体、粒状和碎裂等结构发育, 局部可见交代残余结构(图 2C, E-I)。根据矿石组构特征、矿物共生关系等, 可将纳雍枝铅锌矿床的成矿期划分为 3 个主要阶段, 即黄铁矿-白云石/石英阶段、闪锌矿-(方铅矿-黄铁矿)-碳酸盐-石英阶段和碳酸盐-石英-(重晶石)阶段。矿区围岩蚀变现象普遍存在, 但蚀变类型简单, 主要见碳酸盐化(白云石化、方解石化)和黄铁矿化, 局部见硅化和重晶石化<sup>[5-6,15-16]</sup>。

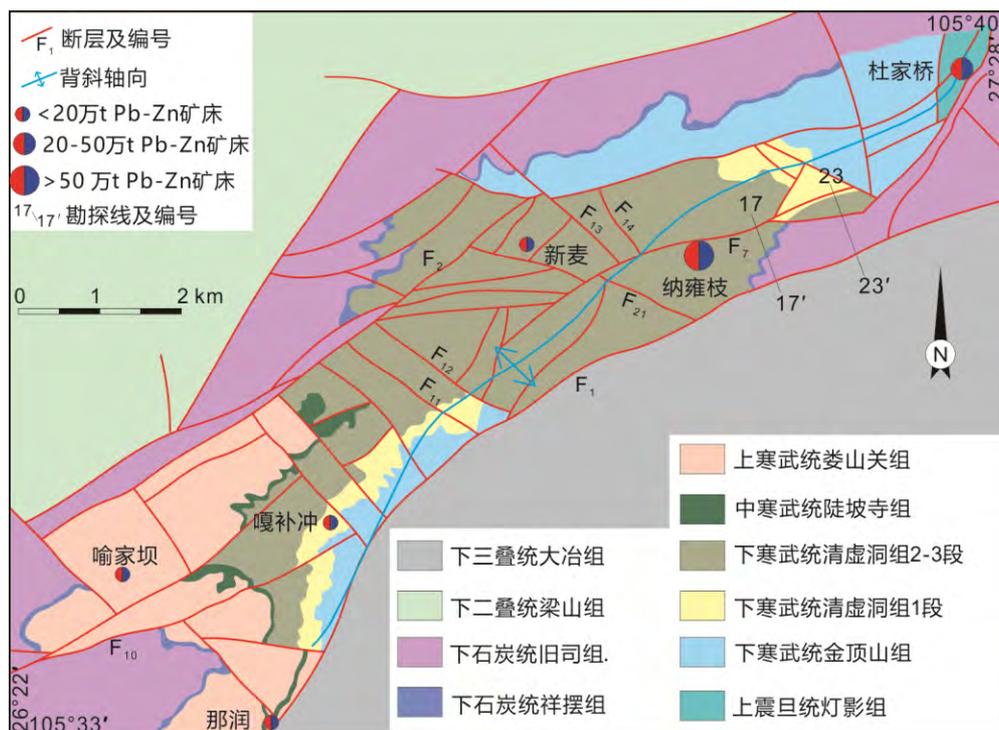


图 1 五指山地区地质略图(据文献[4, 6]修改)

Fig. 1. Geological sketch map for the Wuzhishan Pb-Zn metallogenic district.

## 2 样品来源及分析方法

样品采自纳雍枝铅锌矿床主矿体的探采坑道和钻孔, 包括黄铁矿-白云石/石英阶段和闪锌矿-(方铅矿-黄铁矿)-碳酸盐矿物-石英阶段的块状、脉状和浸染状矿石(图 2A-B, D)样品。这些矿石手标本中的黄铁矿可分为早、晚 2 期, 其中早期黄铁矿常具胶状、集合体状或交代残余结构, 晚期黄铁矿和闪锌矿共生, 多呈它形粒状产出(图 2C, E-I 和图 3)。

硫化物微区原位 S 同位素组成分析在中国科学院地质与地球物理研究所纳米离子探针实验室完成, 采用的仪器型号为 CAMECA NanoSIMS 50L。通过小至 50 nm 的 Cs<sup>+</sup>离子束扫描样品表面, 可同时获得多个同位素的高空间分布图像。根据空间分辨率需求的不同, 本仪器配备有多个的法拉第杯和/或电子倍增器(FC-EM)。本次实验采用标样-样品-标样交叉分析模式。为了减少矿物晶体不同部位元素组成变化对 S 同位素分馏的影响, 分析点尽量选择同位素分布均匀的区域(图 3)。采用的标样有国际标样 Balmat (黄铁矿和闪锌矿)和 CAR 123 (黄铁矿)以及内部标准 PY 1117 (黄铁矿)、CS 01 (黄铁矿)、JC 14 (闪锌矿)和 MY 09-12 (闪锌矿)。对未知样品的重复分析误差优于 0.2‰ (1σ)<sup>[8-10]</sup>。详细仪器参数和实验流程见相应文献[8-10]。

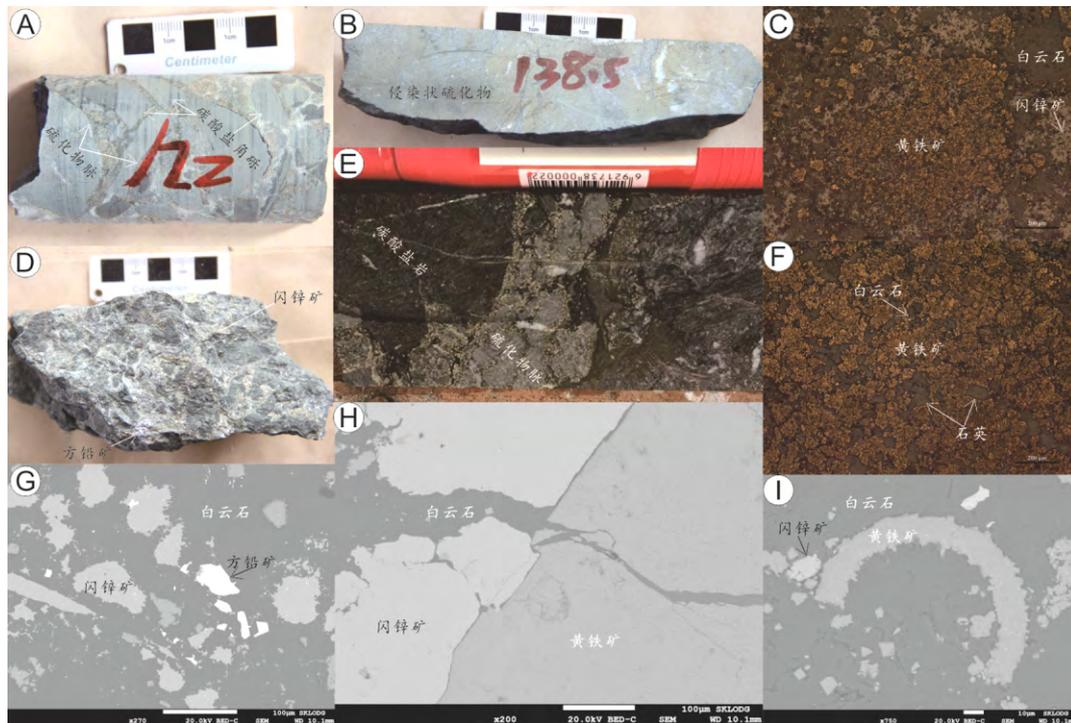


图 2 纳雍枝铅锌矿床典型矿石类型及镜下照片

Fig. 2. Photos for typical ores and minerals from the Nayongzhi Pb-Zn deposit.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结果

本次 NanoSIMS 硫化物（黄铁矿和闪锌矿）微区原位 S 同位素分析结果如表 1 和图 3 所示。黄铁矿原位  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $-16.6\text{‰} \sim +27.0\text{‰}$ ，其中早期胶状、集合体状或交代残余黄铁矿的原位  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $-16.6\text{‰} \sim -14.9\text{‰}$  之间，而晚期粒状黄铁矿的原位  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $+15.3\text{‰} \sim +27.0\text{‰}$ ，闪锌矿的原位  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $+11.8\text{‰} \sim +33.0\text{‰}$ 。前人根据传统全矿物法获得的黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值为  $+4.7\text{‰} \sim +18.1\text{‰}$  [16-17]，闪锌矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值介于  $+11.3\text{‰} \sim +25.22\text{‰}$  [6,10,16-17] 之间。可见，硫化物 NanoSIMS 微区原位  $\delta^{34}\text{S}$  值范围 ( $-16.6\text{‰} \sim +33.0\text{‰}$ ) 较传统全矿物法获得的硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值范围 ( $+4.7\text{‰} \sim +25.22\text{‰}$ ) 更宽。此外，本次工作显示早期黄铁矿较晚期黄铁矿明显亏损  $^{34}\text{S}$ ，暗示两期黄铁矿中还原 S 的来源和形成机制或分馏机制可能不同。因此，硫化物微区原位 S 同位素组成有望为深入理解还原 S 的来源及其形成、分馏等机制或过程提供新的约束。

表 1 纳雍枝铅锌矿床硫化物 NanoSIMS 微区原位 S 同位素组成

Table 1. The NanoSIMS *in-situ* analyzed S isotopic compositions of sulfides from the Nayongzhi Pb-Zn deposit

矿物	部位	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	来源
黄铁矿	中部	-16.4	本文
黄铁矿	中部	-16.0	
黄铁矿	边部	-15.8	
黄铁矿	边部	-14.9	
黄铁矿	边部	-16.6	
黄铁矿	中部	-15.8	
黄铁矿	边部	-15.9	
黄铁矿	边部	-15.4	
黄铁矿	全颗粒法	+4.7~+18.1	
闪锌矿	全颗粒法	+11.3~+25.22	[6, 10, 16-17]
矿物	部位	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	来源
黄铁矿		+27.0	[10]
黄铁矿		+26.1	
黄铁矿	中部向边缘	+24.5	
黄铁矿		+24.4	
黄铁矿		+15.3	
黄铁矿		+15.1	
闪锌矿			
闪锌矿		+11.8	
闪锌矿	边缘向中部	+12.0	
闪锌矿		+12.3	
闪锌矿		+32.5	
闪锌矿		+33.0	

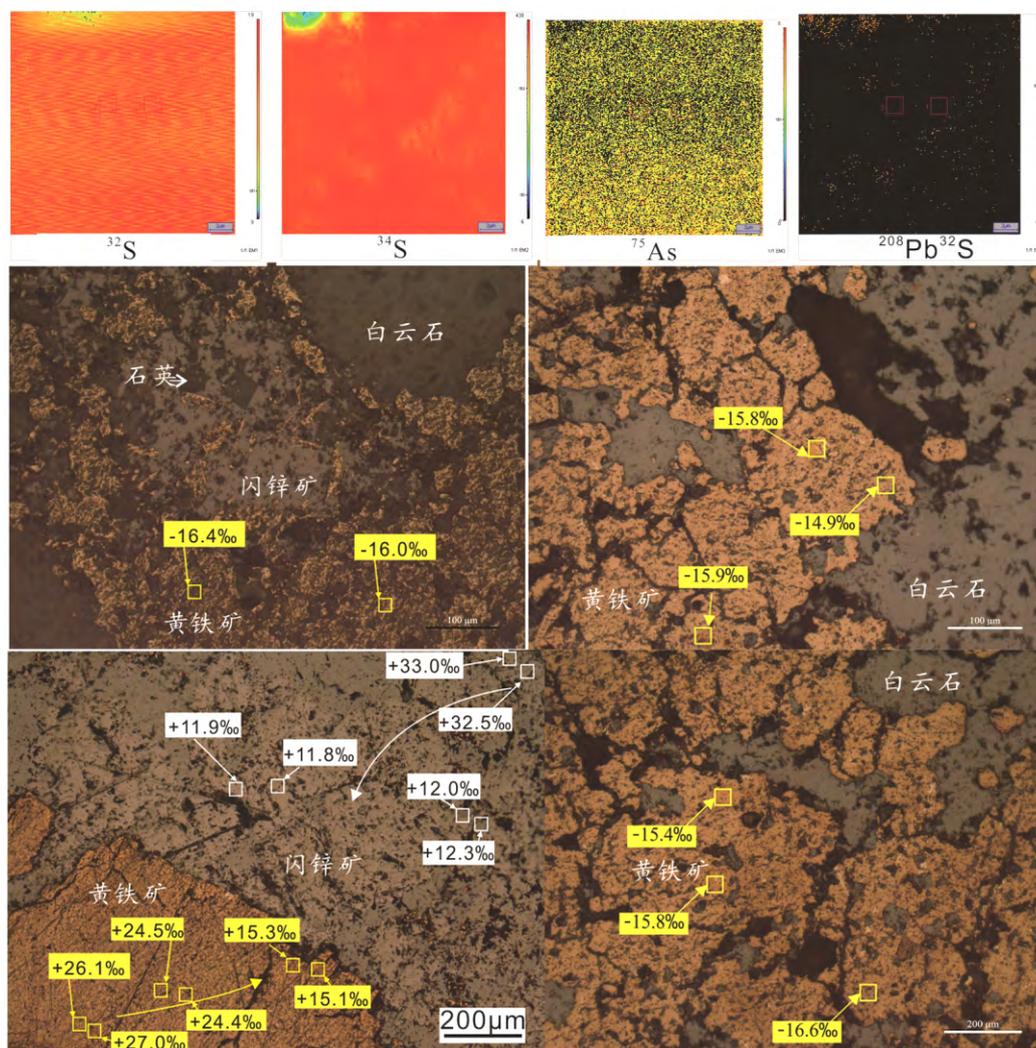


图 3 纳雍枝铅锌矿床 NanoSIMS 原位 S 同位素分析结果

Fig. 3. The NanoSIMS in situ analyzed S isotopic compositions of sulfides from the Nayongzhi Pb-Zn deposit.

## 3.2 讨论

### 3.2.1 还原 S 的来源、形成和分馏机制

除了早期黄铁矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值 ( $-16.6\text{‰}\sim-14.9\text{‰}$ ) 明显低于幔源 S 同位素组成 ( $0\pm 3\text{‰}$ ) 外, 无论是原位还是传统分析获得的硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值 ( $+4.7\text{‰}\sim+33.0\text{‰}$ ) 都与早寒武世地层同期海水硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值 ( $+24\text{‰}\sim+32\text{‰}$ ) 相似<sup>[18-19]</sup>。因此, 纳雍枝铅锌矿床的 S 最可能自赋矿地层中富含海相硫酸盐的蒸发膏岩层<sup>[6,10,13,16-17]</sup>。已有研究表明, 细菌还原作用 (BSR) 和热化学还原作用 (TSR) 是海相硫酸盐中  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原形成  $\text{S}^{2-}$  的 2 种主要过程<sup>[18-20]</sup>。这 2 个过程均是受温度控制的, BSR 通常发生在相对低温 (小于  $100\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的条件下<sup>[21-22]</sup>, 即需要满足还原细菌存活温度; 而 TSR 则需要达到较高温度才能启动 (大于  $100\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>[18-20]</sup>, 即需要达到化学反应所需的温度。此外, BSR 形成还原 S 需要较长时间, 故形成还原 S 的  $\delta^{34}\text{S}$  值范围较宽<sup>[18-20]</sup>, 而 TSR 能快速产生大量还原 S, 且其  $\delta^{34}\text{S}$  值相对集中。以往研究资料表明, 纳雍枝铅锌矿床的成矿温度相对较高 ( $113\sim 232\text{ }^\circ\text{C}$ ), 超过了硫酸盐还原细菌的存活温度<sup>[21-22]</sup>, 且其硫化物矿量超过 1000 万 t<sup>[6,10,13,16-17]</sup>, 暗示成矿过程需要大量的还原 S。因此, 本文认为该矿床成矿期 TSR 过程应起到了主导作用, 但是不能排除成矿前 BSR 的贡献。即在成矿早期, 沉淀黄铁矿消耗的是 BSR 过程形成的还原 S, 所以明显亏损  $^{34}\text{S}$ , 这是由于 BSR 过程中硫酸盐和硫化物间 S 同位素分馏可以达到  $+40\text{‰}$ , 即形成硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值范围可以低至  $-16\text{‰}$ , 这与本次分

析早期黄铁矿的 S 同位素组成结果相吻合 ( $\delta^{34}\text{S} = -16.6\text{‰} \sim -14.9\text{‰}$ )。而随着热流体的加入, 发生流体混合作用, 导致富  $\text{SO}_4^{2-}$  流体升温, 从而启动 TSR, 致使后期形成的硫化物明显富集  $^{34}\text{S}$ , 这是因为 TSR 过程中硫酸盐和硫化物间 S 同位素分馏最高可为 +15‰, 即形成硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值范围可以为 +6‰ ~ +32‰, 这与报道的结果 ( $\delta^{34}\text{S} = +4.7\text{‰} \sim 25.22\text{‰}$ ) 也十分吻合。因此, 本文认为纳雍枝铅锌矿床还原 S 的形成先后经历了海相硫酸盐的低温 BSR 和较高温 TSR 过程, 这意味着还原 S 是在原地 (蒸发膏岩层) 形成的。

以往研究认为, 纳雍枝铅锌矿床硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值不具有  $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$  的特征<sup>[6,10,13,16-17]</sup>, 暗示硫化物间 S 同位素分馏未达到热力学平衡。因此, 硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值 (+4.7‰ ~ +25.22‰) 不能近似代表成矿流体的  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  值, 而要比成矿流体的  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  值低<sup>[18-20]</sup>。这也与本次工作获得的硫化物原位  $\delta^{34}\text{S}$  值指示的成矿流体  $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  值约为 +27‰ ~ +33‰ 相吻合 (图 3)。然而, 根据共生黄铁矿和闪锌矿边部的原位  $\delta^{34}\text{S}$  值 (分别为 15.1‰ 和 11.8‰), 可以推测局部硫化物间 S 同位素分馏是达到了热力学平衡的。因此, 纳雍枝铅锌矿床硫化物间的 S 同位素分馏应属于热力学分馏 (包括非平衡分馏和局部平衡分馏)。另外, 分析发现无论是黄铁矿还是共生闪锌矿, 从其晶体中部向边缘, 原位  $\delta^{34}\text{S}$  值都是逐渐减小的 (图 3), 即硫化物晶体的中部 (先沉淀) 相对边部 (后沉淀) 富集  $^{34}\text{S}$ 。这很可能与 (1) 气相 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 和液相 ( $\text{HS}^-$  或  $\text{S}^{2-}$ ) 间 S 同位素分馏有关, 即液相更富重 S 同位素, 所以先结晶的部分 (中部) 相对后结晶的部分 (边部) 更富  $^{34}\text{S}$  或 (2) 液相 ( $\text{HS}^-$  或  $\text{S}^{2-}$ ) 和固相 (硫化物) 间 S 同位素分馏有关, 即重 S 同位素被结晶沉淀后流体逐渐富轻 S 同位素, 从而导致后结晶的部分相对富集  $^{32}\text{S}$ 。可见, 无论受何种过程影响, 硫化物晶体中部比边部具有更高  $\delta^{34}\text{S}$  值的现象都是动力学分馏的结果。综上, 本文认为纳雍枝铅锌矿床硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值变化是受动力学分馏和热力学分馏共同控制的。

### 3.2.2 对矿床成因的指示意义

由于缺乏系统地质研究, 前人对纳雍枝铅锌矿床成因认识存在较大争议, 包括海底热水喷流沉积<sup>[5]</sup>、沉积改造<sup>[17]</sup>和 MVT 矿床<sup>[7]</sup>等 3 种不同认识。近年来, 笔者团队通过深入的矿床地质和地球化学研究, 揭示纳雍枝铅锌矿床成矿流体的均一温度为 113 ~ 232 °C, 盐度为 0.8 ~ 15.17 % NaCl equiv., 集中在 10 ~ 12% NaCl equiv., 具有低温、中低盐度的特征<sup>[13]</sup>, 与典型 MVT 矿床的成矿流体特征颇为相似<sup>[23]</sup>。此外, 本次研究结果进一步证实 S 来源于早寒武世海水硫酸盐, 而之前的研究表明金属 Pb 主要来源于元古代基底岩石<sup>[6,10,13,16-17]</sup>。因此, 流体混合作用是导致纳雍枝铅锌矿床金属硫化物沉淀的重要机制<sup>[24]</sup>。综上所述, 本文提出五指山地区铅锌矿床 (点) 的分布是受蒸发膏岩层的控制, 而热流体的加入是启动 TSR 的主要原因, 矿床形成是构造-岩性-流体耦合作用的产物, 即起源于深部的流体, 受区域构造事件的驱动沿紫云-垭都深大断裂向上运移、排泄后, 被圈闭于富膏岩层和有机质碳酸盐岩台地内的逆断层+背斜构造体系中, 经历了流体混合、硫酸盐岩还原、水/岩相互作用和  $\text{CO}_2$  去气等过程的产物<sup>[6,10]</sup>。该成果为认识五指山地区铅锌成矿作用和找矿预测提供了进一步的地质、地球化学证据。

## 4 结 论

纳雍枝铅锌矿床还原 S 来源于赋矿沉积地层中富海相硫酸盐岩的蒸发膏岩层, 其形成经历了 BSR 和 TSR 过程, 而硫化物的 S 同位素组成变化受动力学分馏和热力学分馏共同控制。五指山地区铅锌矿床的形成是富含金属元素的热流体加入原地膏岩层卤水中, 启动 TSR 产生大量还原 S, 导致金属硫化物沉淀。赋矿地层中的蒸发膏岩层是导致研究区铅锌矿床就位的关键控矿因素, 也是重要的找矿标志和方向。

**致谢:** 野外工作得到队上同仁的大力支持, 实验工作得到中国科学院地质与地球物理研究所林杨挺研究员、张建超工程师等的帮助, 成文过程与中国科学院地球化学研究所叶霖研究员、黄智龙研究员的进行了有益的讨论, 在此表示衷心的感谢!

## 参 考 文 献:

- [1] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S、Pb 同位素和 REE 制约[J]. 地质论评, 2010, 56(4): 513-524.
- [2] 黄智龙, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 西南大面积低温成矿域: 研究意义、历史及新进展[J]. 矿物学报, 2011, 31(3): 309-314.
- [3] 胡瑞忠, 付山岭, 肖加飞. 华南大规模低温成矿的主要科学问题[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3239-3251.
- [4] Zhou JX, Xiang ZZ, Zhou MF, et al. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model [J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2018, 154: 280-315.
- [5] 陈国勇, 王亮, 范玉梅, 等. 贵州五指山铅锌矿田深部找矿远景分析[J]. 地质与勘探, 2015, 51(5): 859-869.
- [6] 金中国, 周家喜, 黄智龙, 等. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S 和原位 Pb 同位素证据[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3441-3455.
- [7] 彭松, 金中国, 林贵生, 等. 贵州五指山铅锌矿区控矿因素及成矿模式研究——以纳雍枝矿床为例[J]. 矿产勘查, 2016, 7(3): 463-470.
- [8] Zhang J, Lin Y, Yang W, et al. Improved precision and spatial resolution of sulfur isotope analysis using NanoSIMS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29: 1934-1943.
- [9] Zhou JX, Luo K, Wang XC, et al. Ore genesis of the Fule Pb-Zn deposit and its relationship with the Emeishan Large Igneous Province: Evidence from mineralogy, bulk C-O-S and in situ S-Pb isotopes [J]. *Gondwana Research*, 2018, 54: 161-179.
- [10] Zhou JX, Wang XC, Wilde SA, et al. New insights into the metallogeny of MVT Zn-Pb deposits: A case study from the Nayongzhi in South China, using field data, fluid compositions, and in situ S-Pb isotopes [J]. *American Mineralogist*, 2018, 103(1): 91-108.
- [11] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008, 1-105.
- [12] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 93-101.
- [13] 朱路艳, 苏文超, 沈能平, 等. 黔西北地区铅锌矿床流体包裹体与硫同位素地球化学研究[J]. 岩石学报, 2016, 32(11): 3431-3440.
- [14] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 贵州天桥铅锌矿床分散元素赋存状态及规律[J]. 矿物学报, 2009 (4): 471-480.
- [15] 金中国, 周家喜, 郑明泓, 等. 贵州普定五指山地区铅锌矿床成矿模式[J]. 矿床地质, 2017, 36(5): 1169-1184.
- [16] 陈伟, 孔志岗, 刘凤祥, 等. 贵州纳雍枝铅锌矿床地质、地球化学及矿床成因[J]. 地质学报, 2017, 91(6): 1269-1284.
- [17] 金灿海, 李坤, 黄林, 等. 黔西北纳雍枝铅锌矿床硫同位素组成特征及成矿物质来源[J]. 矿物岩石, 2015, 35(3): 81-88.
- [18] Claypool GE, Holser WT, Kaplan IR, et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 199-260.
- [19] Seal I R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 61(1): 633-677.
- [20] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 1972, 67: 1541-1544.
- [21] Jørgenson BB, Isaksen MF, Jannasch HW. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep sea hydrothermal vent sediments [J]. *Science*, 1992, 258: 1756-1757.
- [22] Basuki NI, Taylor BE, Spooner ETC. Sulfur isotope evidence for thermo-chemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi valley type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru [J]. *Economic Geology*, 2008, 103: 183-799.
- [23] Leach DL, Sangster D, Kelley KD, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective [J]. *Economic Geology*, 2005, 100th Ann 561-607.
- [24] 崔银亮, 周家喜, 黄智龙, 等. 云南富乐铅锌矿床地质、地球化学及成因[J]. 岩石学报, 2018, 34(1): 194-206.
- [25] 周家喜, 黄智龙, 高建国, 等. 滇东北茂租大型铅锌矿床成矿物质来源及成矿机制[J]. 矿物岩石, 2012, 32(3): 62-69.
- [27] 熊伟, 程鹏林, 周高, 等. 黔西北铅锌成矿区成矿金属来源的铅同位素示踪[J]. 矿物学报, 2015, 35(4): 425-429.