

文章编号: 1000-4734(2014)04-0496-07

渝东南秀山石堤铅锌矿 S、Pb 同位素地球化学特征与成矿物质来源探讨

双燕^{1,2}, 付绍洪³, 朱正杰^{1,2}, 龚奎^{1,2}, 向宇^{1,2}, 毛玲玲^{1,2}

(1. 重庆地质矿产研究院 外生成矿与矿山环境重庆市重点实验室, 重庆 400042;

2. 煤炭资源与安全开采国家重点实验室重庆研究中心, 重庆 400042;

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 550002)

摘要: 石堤铅锌矿位于重庆市秀山县境内, 紧邻湖南花垣铅锌矿, 矿体赋存于中寒武统平井组碳酸盐岩中。本文对该矿床矿石进行了系统的硫、铅同位素研究, 探讨了成矿物质来源。研究表明, 石堤铅锌矿矿石中硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 10.8‰~15.6‰, 平均 13.52‰, 主要为海相硫酸盐的还原产物, 硫酸盐的还原机制为热化学还原作用。矿石铅 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 18.319~18.422, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 15.740~15.784, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 为 38.355~38.511, 铅同位素组成较为均一, 显示正常铅的组成特征, 在 Zartman 铅同位素图解中, 主要位于上地壳演化线之上, 在 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 图解中, 总体落入上地壳与地幔混合的俯冲带铅和上地壳铅的过渡范围内, 因此认为石堤铅锌矿床成矿物质主要来源于上地壳物质, 下寒武统牛蹄塘组黑色页岩可能是石堤铅锌矿床成矿物质的重要来源。

关键词: 铅锌矿; 铅同位素; 硫同位素; 物质来源; 石堤**中图分类号:** P597; P611; P618.4**文献标识码:** A**作者简介:** 双燕, 女, 1981年生, 正高级工程师, 博士, 从事矿床地球化学研究. E-mail: shy810124@163.com

扬子克拉通周边是我国重要的铅锌矿产勘查和开发基地, 著名的川滇黔铅锌多金属矿集区位于扬子克拉通西缘, 也是地质学者关注的热点地区。近年来, 随着勘查和研究工作的深入, 在上扬子陆块南部碳酸盐台地鄂西、渝东南、湘西等地发现了许多铅锌异常区(矿点), 部分矿区铅锌资源量可达 220 万 t^[1-3]。这些铅锌矿(床)点大多具有层控的特点, 矿体主要赋存于中下寒武统和下奥陶统白云岩或白云质灰岩中, 秀山石堤铅锌矿即是其中代表性矿床之一。石堤铅锌矿位于上扬子陆块东南缘、“雪峰古陆”西侧的加里东期边缘褶皱带秀山穹褶束内, 成矿区带上属于上扬子中东部湘鄂西-黔中南 Hg-Sb-Au-Fe-Mn-磷-铝土矿-硫铁矿-石墨成矿亚带, 矿区周围已发现多个铅锌矿(化)点, 具有较大的找矿潜力, 据《重庆市矿产资源潜力评价预测》项目研究成果, 该地区铅锌矿资源量可望达到中型。已

有学者针对该矿床的矿床地质特征、控矿地质因素以及稳定同位素等方面开展了初步的研究^[4,5], 但总体研究程度仍较低, 尤其是有关该矿床的成矿物质来源缺乏系统的研究。

硫、铅同位素地球化学组成在成矿物质和成矿流体运移与沉淀过程中不易发生变化^[6-10], 是探讨成矿流体和成矿物质来源最为有力的工具, 本文选择渝东南地区秀山石堤铅锌矿作为研究对象, 通过测定其矿石矿物中硫、铅同位素组成, 揭示该铅锌矿矿石中硫、铅的来源, 进一步探讨该矿床成因。

1 矿床地质特征

秀山铅锌矿分布于石堤镇, 与湖南省花垣县相邻, 大地构造位置属于上扬子陆块东南缘、“雪峰古陆”西侧的加里东期边缘褶皱带^[2], 矿区位于秀山穹褶束内, 区内构造以开阔背斜、紧闭向斜为特征, 构造线呈北东向, 背斜的轴线多起伏不定, 但均向南北倾伏, 北东向的秀山背斜为区内一级构造, 矿体产出于秀山背斜北东倾末端(图1)。矿区地层走向大致为北西-南东向, 倾向北东,

收稿日期: 2014-03-12**基金项目:** 国家自然科学基金项目(批准号: 41003024); 重庆市自然科学基金项目(cstc2012jjA00021); 矿床地球化学国家重点实验室开放基金(批准号: 201103)

* 通讯作者, E-mail: shy810124@163.com

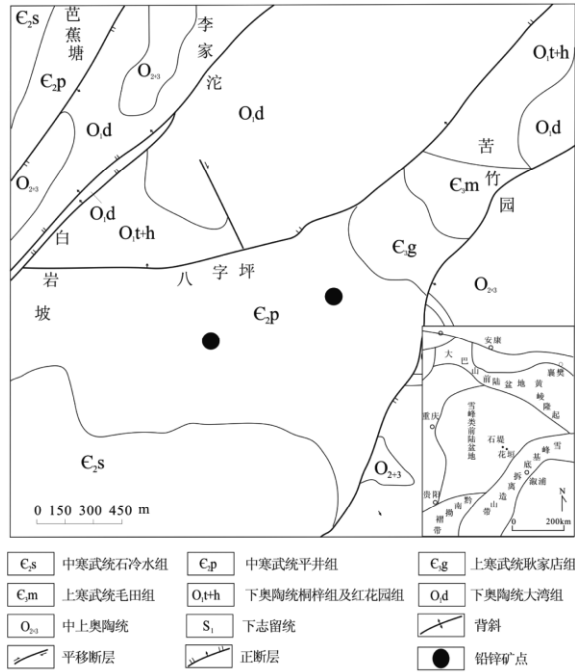


图 1 秀山石堤铅锌矿矿区地质简图 (根据官军^[4]修改)
Fig. 1. Geological sketch map of Shidi Pb-Zn deposit.

出露地层为中寒武统石冷水组 (E_{2s})、平井组 (C_{2p})、上寒武统耿家店组 (C_{3g})、毛田组 (C_{3m})、下奥陶统桐梓组 (O_{1t})、红花园组 (O_{1h})、中奥陶统大湾组 (O_{2d})、上奥陶统宝塔组 (O_{3b})、临湘组 (O_{3l})、下志留统五峰组 (S_{1w})、龙马溪组 (S_{1l})、小河坝组 (S_{1xs})。赋矿围岩为中寒武统平井组灰色薄至中厚层白云岩夹膏溶、藻鲕白云岩, 矿体形态较简单, 主要呈脉状、网脉状产出, 与围岩呈高角度相交, 沿断层破碎带、节理等裂隙发育, 产状受断裂控制。矿脉厚度通常为 0.8~2.5 m, 矿化带长度 800~2000 m。矿体底板为泥质白云岩, 顶板为白云岩。

本矿区的矿石类型分原生硫化物矿石和氧化矿石。前者主要有块状矿石、角砾状矿石、浸

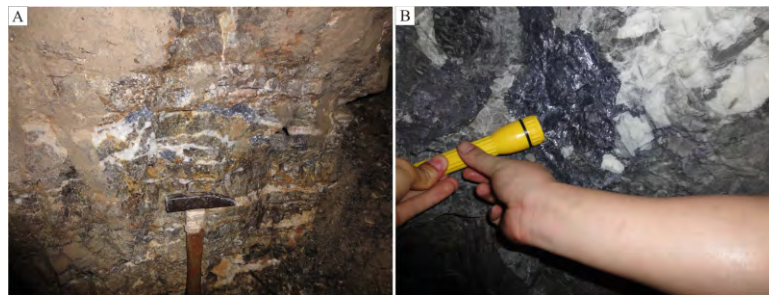
染状矿石、脉状、网脉状矿石等, 矿石矿物组成简单, 主要为方铅矿, 少量的黄铁矿、闪锌矿、异极矿、菱锌矿、水锌矿、铅矾、褐铁矿等。脉石矿物主要有白云石、重晶石、方解石、萤石、石英、石膏、滑石等。方铅矿矿物颗粒较粗, 晶体粒径约 0.5~3 mm, 晶体呈自形半自形, 常呈脉状、条带状、块状、角粒状与白云石、方解石共生 (图 2)。矿石结构包括自形、半自形粒状结构、交代结构、薄膜状结构、球粒状结构。围岩蚀变类型主要为硅化、黄铁矿化、方解石化、沥青化, 伴有重晶石化、滑石化、硅化。

氧化矿石主要是原生硫化物矿石在地表遭受风化淋滤作用后形成的, 主要矿石矿物为褐铁矿、菱锌矿、异极矿、水锌矿、白铅矿、铅矾, 风化淋滤作用导致铅、锌含量降低, 形成氧化残余矿石, 呈疏松多孔的蜂窝状、骨架状。

矿区矿物生成顺序为: 粒状方解石+石英→白云石→石英+重晶石+萤石+石膏+浸染状黄铁矿、闪锌矿、方铅矿→脉状、角砾状方铅矿+黄铁矿+闪锌矿→方解石脉→褐铁矿+异极矿+水锌矿+铅矾+菱锌矿。

2 样品的采集与测试

矿石样品采自秀山石堤矿区井下坑道新鲜工作面上, 采集样品主要为脉状、网脉状原生硫化物型矿石, 测试对象为方铅矿。将矿石样品碎至 40~80 目, 在双目镜下将单矿物分选至纯度达到 99% 以上, 再用玛瑙钵研磨至 200 目。硫、铅同位素组成在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。硫同位素分析方法为: 将待分析方铅矿中加入 CuO (方铅矿: CuO = 1:2) 置于马弗炉内, 在 1000 °C 真空条件下反应 15 min, 将 S 氧化成 SO₂, 用液氮固化, 然后进行硫同位素分析, 测试仪器为 MAT-251 型质谱仪, 相对误



A-秀山石堤铅锌矿区铅锌矿体呈网脉状产出; B-方铅矿呈团块状与方解石共生

图 2 石堤铅锌矿区矿体照片
Fig. 2. Photos of ores from Shidi Pb-Zn deposit.

差小于 0.2‰。铅同位素分析方法为：称取适量样品放入聚四氟乙烯坩埚中，加入纯化的 HF+HClO₄ 酸溶解，之后使用强碱性阴离子交换树脂，依次加入纯化的 HBr 和 HCl 酸对铅进行分离，最后在 ISOPROBE-T 热电质谱仪上进行铅同位素比值测定，分析总体误差小于 0.005%。

3 测试结果

3.1 硫同位素组成特征

石堤铅锌矿矿石样品的硫同位素组成见表 1。由表 1 可见，秀山石堤矿区铅锌矿矿石具有富集重硫的特征，方铅矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 10.8‰~15.6‰，平均 13.52‰，接近海水硫酸盐来源的硫同位素组成范围^[11-12]。

表 1 石堤铅锌矿矿石硫同位素分析结果

Table 1. Sulfur isotopic compositions of ore minerals from Shidi Pb-Zn deposit

样品编号	测试对象	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
XS02	方铅矿	12.8
XS03	方铅矿	13.2
XS04	方铅矿	15.6
XS05	方铅矿	10.8
XS06	方铅矿	15.2

3.2 铅同位素组成特征

秀山石堤铅锌矿样品的铅同位素组成见表 2、图 3，石堤铅锌矿区矿石铅 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围为 18.319~18.422，极差值为 0.103， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围为 15.740~15.784，极差值为 0.044， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围为 38.355~38.511，极差值为 0.156。上述矿石铅同位素组成较为均一，变化范围较小，显示正常铅的组成特征。

表 2 石堤铅锌矿硫化物铅同位素组成

Table 2. Lead isotopic composition of ore minerals from Shidi Pb-Zn deposit

样品编号	测试对象	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
XS02	方铅矿	38.431	15.765	18.422
XS03	方铅矿	38.388	15.750	18.319
XS04	方铅矿	38.511	15.784	18.396
XS05	方铅矿	38.377	15.749	18.332
XS06	方铅矿	38.355	15.740	18.321

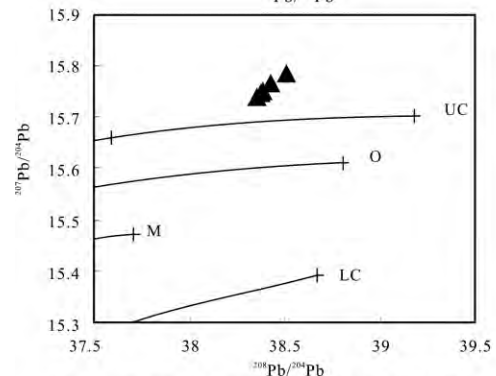
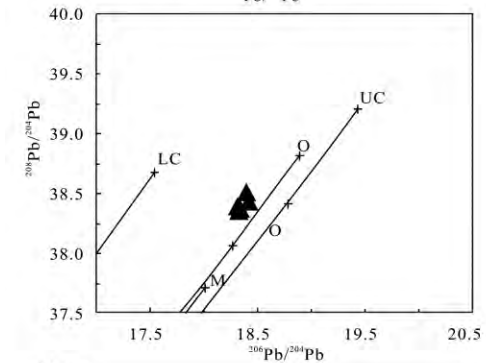
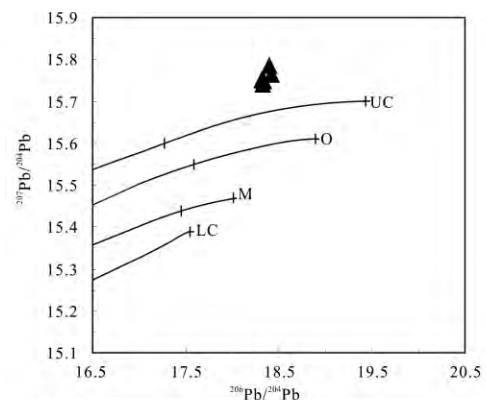
利用路远发^[13]开发的 GeoKit 软件计算获得石堤铅锌矿矿石硫化物铅同位素的相关参数（表 3），其中 μ 值的变化范围为 9.75~9.83，平均值

为 9.782， ω 变化范围为 37.97~38.63，平均值为 38.182，Th/U 比值变化范围为 3.75~3.80，平均值为 3.776，具有富钍铅的特征，与中国大陆铅同位素组成特征相似。

4 讨论

4.1 硫的来源

秀山石堤铅锌矿矿石矿物组成简单，主要为方铅矿，闪锌矿、黄铁矿和硫酸盐矿物含量较低，硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值基本代表成矿流体的总硫同位素组成^[11]，因此可以利用矿石中硫化物的 S 同位素组成来示踪成矿流体中 S 的来源。



LC-下地壳；UC-上地壳；M-地幔；O-造山带；OIV-洋岛火山

图 3 石堤铅锌矿矿石矿物铅同位素组成（底图据 Zartman 和 Doe^[29]）

Fig. 3. Lead isotopic compositions of ore minerals from Shidi Pb-Zn deposit.

表3 石堤铅锌矿硫化物铅同位素参数

Table 3. Lead isotope parameters of ore minerals from Shidi Pb-Zn deposit

样号	模式年龄/Ma	μ	ω	Th/U	V_1	V_2	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$
XS02	357.3	9.79	37.97	3.75	76.41	68.51	89.38	29.73	41.25
XS03	411.5	9.77	38.23	3.79	76.84	66.39	87.77	29.05	42.51
XS04	397.1	9.83	38.63	3.80	80.74	68.86	91.14	31.19	45.2
XS05	401.3	9.77	38.10	3.77	76.13	66.6	87.69	28.93	41.76
XS06	398.6	9.75	37.98	3.77	75.09	65.95	86.82	28.32	41.04

热液矿床硫同位素来源主要有4种: ①来自地幔和深部地壳, 其硫同位素平均组成与陨硫石硫同位素组成接近, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 约为 0~5‰; ②来自海水硫酸盐, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 一般高于+15‰; ③生物成因的硫, 由于生物作用和 SO_4^{2-} 、 H_2S 开放和封闭体系不同, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 变化范围较大, 并显示硫同位素组成未达到平衡; ④混合硫, $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ 常介于地幔硫和海水硫酸盐硫同位素组成之间^[11-12]。本区矿石矿物相对富集重硫, $\delta^{34}\text{S}$ 值主要集中在 12‰~16‰之间, 明显不同于幔源硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 与海水硫酸盐硫同位素组成相近, 因而该矿区成矿流体中的硫可能主要来自地层, 为海相硫酸盐的还原产物。这与世界范围内众多硫化物富集重硫的铅锌矿床 S 主要来自海相硫酸盐的还原一致^[14-19]。石堤矿区地层中有大量的膏盐层, 能够为铅锌矿成矿所需的还原性硫提供潜在的硫源。

海相硫酸盐的还原机制主要有3种: 有机质热降解作用、热化学还原作用和细菌还原作用。一般认为有机质热降解还原作用通常发生于 100~150 °C, 热化学还原作用发生在相对高温条件下。Worden 等^[20]研究认为, 140 °C 是热化学还原反应的最低温度, 但也有研究显示, 自然体系热化学还原作用温度没有明确界限, 不同矿床或油气藏中热化学还原作用发生的温度可能低于 140 °C^[21]。热化学还原作用能产生大量还原态硫、形成还原态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对稳定^[22-23]。细菌还原作用发生在相对低温条件 (小于 120 °C, 一般为 50~70 °C), 不可能产生大量还原态硫, 形成还原态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 具有较大变化范围^[19,24-25], 一般发生在非成矿场所或非成矿期。

石堤铅锌矿矿石矿物中硫同位素组成相对均一, 流体包裹体测试结果显示, 该矿区方解石中流体包裹体温度主要集中于 120~140 °C 之间 (未发表数据)。一般而言, 矿体中方解石沉积时间稍晚于矿石矿物, 成矿流体温度会稍高于流体包裹体温度, 超过了细菌可以存活的范围和有机质热降解还原作用温度范围^[25]。因此, 该矿区硫酸盐还原的主要机制可能为热化学还原作用。

区域地质调查资料显示, 渝东南、湘西、黔东南地区中、下寒武统的地层中均分布一层或多层碳质页岩和沥青层, 对秀山石堤铅锌矿的流体包裹体研究显示成矿流体气相成分主要为 CH_4 、 N_2 (未发表数据), 指示成矿流体中富含 CH_4 等烃类, 可作为热化学还原反应的还原剂。综上推断石堤铅锌矿床主要硫源为海相硫酸盐, 而硫酸盐的还原机制主要为热化学还原作用。

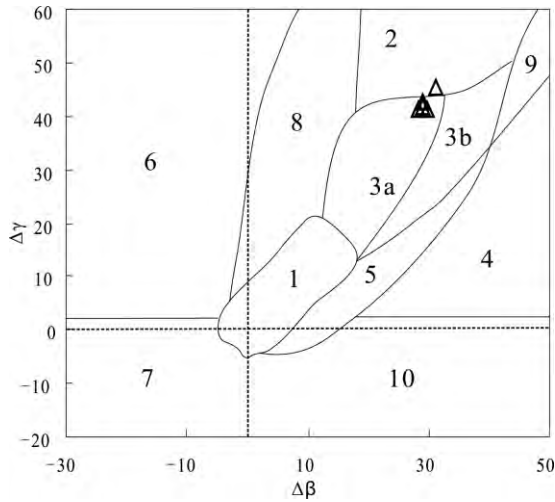
4.2 铅的来源

硫化物中由于 U、Th 含量较低, 与矿物中铅含量相比可以忽略不计, 矿物形成后不再有放射性成因铅的明显加入, 因此, 其铅同位素组成能够代表金属物质源区的初始铅同位素组成特征^[26-28]。铅同位素特征值的变化能够反映铅的来源, 提供地质体经历地质作用的信息。具有高 μ 值 (高于 9.58) 的铅或位于零等时线右侧的放射性成因铅通常被认为是来自 U、Th 相对富集的上部地壳^[26,29]。石堤铅锌矿床矿石铅同位素 μ 值相对集中 (9.75~9.83), 均高于 9.58, 显示铅来源于上地壳物质。Th/U 比值均位于中国大陆上地壳平均值 3.47 和全球上地壳平均值 3.88 之间, 进一步表明铅主要来源于上地壳。

为了进一步探讨石堤铅锌矿床矿石铅的来源, 将铅同位素组成投在 Zartman 铅构造模式图解中^[29] (图 3), 可以看出, 在 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造环境演化图上, 秀山石堤铅锌矿矿石硫化物同位素组成均位于上地壳演化线上方, 说明石堤铅锌矿矿石铅主要来源于上地壳物质。

为消除时间对铅同位素示踪结果的影响, 朱炳泉等^[30]将 3 种同位素表示成与同时代地幔的相对偏差 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$, 根据不同类型岩石铅的资料和已知成因类型矿石铅资料, 提出了不同成因类型矿石铅的 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 变化范围和成因分类图解。通过计算得到石堤铅锌矿床矿石铅的 $\Delta\alpha$ 、 $\Delta\beta$ 、 $\Delta\gamma$ (表 3), 并投影到矿石铅同位素的 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解上 (图 4), 有 1 个样品点落在上地壳源铅

的范围内，其余所有的样品点均落在上地壳源铅和上地壳与地幔混合的俯冲带铅的临界区域。上地壳与地幔混合的俯冲带铅常与古俯冲带、碰撞带环境的火山作用及壳幔型花岗岩活动有关^[30]。根据 1：20 万区域地质报告，研究区内及周边地区并未发现有岩浆活动^[31]，因此认为石堤铅锌矿床中矿石铅主要来自上地壳。



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

图 4 矿石铅同位素的 $\Delta\gamma$ - $\Delta\beta$ 成因分类图解

Fig. 4. $\Delta\gamma$ - $\Delta\beta$ diagram for genetic classification of ore minerals from Shidi Pb-Zn deposit.

矿石铅的单阶段模式年龄 t 变化于 357.3~411.5 Ma (表 3)，略小于赋矿围岩的年龄。通常情况下，铅同位素单阶段模式年龄不具有成矿时代的地质意义，但不排除该矿床的部分矿石铅脱离矿源体系后仍然保持原始比值的特殊情况。在这种情况下模式年龄可能代表了铅同位素脱离体系的年代^[32-33]。王华云等^[34]对湘西黔东地区铅锌矿床矿石铅同位素组成进行研究时发现，北起湖南花垣鱼塘，南至贵州都匀牛角塘、荔波古鲁铅锌矿床矿石铅同位素组成十分相似，并计算出矿石铅从矿源铀铅体系中分离出去的时期为加里东晚期。刘劲松等^[35]通过对比湘西黔东地区铅锌矿与古油藏时空分布关系，提出湘西花垣至黔东都匀一带地区铅锌矿形成于加里东中晚期。王剑等提出 350~450 Ma 期间，渝东南、湘西地区发生了重要的成矿事件 (渝东南铅锌矿成矿规律与找矿方法研究项目汇报，2012)。石堤铅锌矿构造位置上紧邻花垣铅锌矿，并处于同一构造环

境中，铅同位素组成特征相似，因此，可以认为研究区铅锌矿与湘西黔东地区铅锌矿为同一期区域低温热液成矿事件，单阶段模式年龄可能代表了矿床的形成时间。

4.3 成矿物质来源

从以上分析可以看出，秀山石堤铅锌矿方铅矿硫和铅同位素组成及各相关参数均显示成矿元素可能主要来源于上地壳物质。雷义均等^[36]通过对比分析震旦系、寒武系和奥陶系地层中成矿元素铜铅锌含量时指出，下寒武统牛蹄塘组底部黑色岩系是湘西铅锌矿床的唯一矿源层。汤朝阳等^[2]提出牛蹄塘组底部的缺氧事件沉积能够提供丰富的有机质，有机质的分解形成还原环境，有利于硫酸盐还原而提供硫的来源，从而形成铅锌硫化物的初始富集，同时，寒武纪初期研究区处于强烈拉张阶段，能够引起湘黔深大断裂活动，导致深部成矿物质喷流而出，在黑色页岩中形成富含 V、Mo、U、Pb、Zn 等多元素富集层。近期笔者对渝东南地区下寒武统牛蹄塘组黑色页岩进行了元素组成分析，结果显示成矿元素 Zn 含量平均值为 88.81 $\mu\text{g/g}$ ，部分地区含量高达 997.9 $\mu\text{g/g}$ ，Pb 含量一般在 30 $\mu\text{g/g}$ 以上，有些样品可达 67.13 $\mu\text{g/g}$ ，明显高于克拉克值，由此认为下寒武统牛蹄塘组黑色页岩可能是石堤铅锌矿床成矿物质的重要来源。

5 结论

(1) 秀山石堤矿区铅锌矿矿石硫同位素接近海水硫酸盐来源的硫同位素组成范围 (10.8‰~15.6‰)，成矿流体中的硫可能主要来自海相硫酸盐的还原产物，还原机制主要为热化学还原作用。

(2) 矿石矿物的铅同位素组成较为均一，位于上地壳铅同位素组成范围内，相关铅同位素参数也显示 Pb 等金属元素来源于上地壳岩石，下寒武统牛蹄塘组黑色页岩可能是石堤铅锌矿床成矿物质的重要来源。

致谢：在野外工作期间得到秀山县国土资源和房屋管理局的支持和帮助；室内分析测试得到核工业北京地质研究院刘牧同志的帮助；论文撰写过程中得到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沈能平博士的帮助；审稿过程，匿名专家提供了建设性的修改意见，在此一并致以诚挚的谢意。

参考文献:

- [1] 芮宗瑶, 叶锦华, 张立生, 王龙生, 梅燕雄. 扬子克拉通周边及其隆起边缘的铅锌矿床[J]. 中国地质, 2004, 31 (4): 337-346.
- [2] 汤朝阳, 邓峰, 李堃, 王国强, 段其发, 邹先武, 金世超. 湘西-黔东南地区早寒武世沉积序列及铅锌成矿制约[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(1): 111-117.
- [3] 刘宝珺, 王剑. 湘西花垣李梅铅锌矿区古热液卡斯特特征及其成因研究[J]. 大地构造与成矿学, 1990, 14(1): 57-67.
- [4] 官军. 渝东南地区铅锌矿地质特征及成矿模式[D]. 成都: 成都理工大学, 2007: 69.
- [5] 杨弘忠, 易点文, 周庆磊, 周瑞波. 重庆渝东南地区铅锌矿床成因浅析[J]. 四川地质学报, 2008, 28(3): 190-196.
- [6] 沈渭洲. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 原子能出版社, 1987.
- [7] 田世洪, 杨竹森, 侯增谦, 刘英超, 宋玉财, 王富春, 薛万文. 青海玉树东莫扎抓铅锌矿床 S、Pb、Sr-Nd 同位素组成: 对成矿物质来源的指示[J]. 岩石学报, 2011, 27(7): 2173-2183.
- [8] 沈能平, 彭建堂, 袁顺达, 张东亮, 胡瑞忠. 湖北徐家山铋矿床铅同位素组成与成矿物质来源探讨[J]. 矿物学报, 2008, 28(2): 169-176.
- [9] 张乾, 邵树勋, 刘家军, 刘志浩. 兰坪盆地大型矿集区多金属矿床的铅同位素组成及铅的来源[J]. 矿物学报, 2002, 22(2): 147-154.
- [10] 李文博, 黄智龙, 张冠. 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[J]. 岩石学报, 2006, 22(10): 2567-2580.
- [11] Ohmoto Hiroshi. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 1972, 67(5): 551-578.
- [12] Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. 2nd edition. New York: Wiley and Sons, Inc, 1979: 798.
- [13] 路远发. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包[J]. 地球化学, 2004, 33(5): 459-464.
- [14] Dejonghe Leon, Boulegue J, Demaffe D, Letolle R. Isotope geochemistry (S, C, O, Sr, Pb) of the Chaudfontaine mineralization (Belgium) [J]. *Mineralium Deposita*, 1989, 24: 132-134.
- [15] Anderson I Kl, Andrew C J, Ashton J H, Boyce A J, Caulfield J B D, Fallick A E, Russell M J. Preliminary sulfur isotope data of diagenetic and vein sulfides in the Lower Palaeozoic strata of Ireland and southern Scotland: Implications for Zn+Pb+Ba mineralization [J]. *Journal of the Geological Society*, 1989, 146(4): 715-720.
- [16] Anderson I K, Ashton J H, Boyce A J, Fallick A E, Russell M J. Ore depositional processes in the Navan Zn+Pb deposit, Ireland [J]. *Economic Geology*, 1998, 93: 535-563.
- [17] Ghazban F, Schwarcz H P, Ford D C. Carbon and sulfur isotope evidence for in situ reduction of sulfate in Nanisivik zinc-lead deposits, Northwest Territories, Baffin Island, Canada [J]. *Economic Geology*, 1990, 85: 360-375.
- [18] Ming-An Hu, Disnar J R, Surean J F. Organic geochemical indicators of biological sulphate reduction in early diagenetic Zn-Pb mineralization: the Bois-Madame deposit (Gard, France) [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10(4): 419-435.
- [19] Dixon G, Davidson G J. Stable isotope evidence for thermochemical sulfate reduction in the Dugald River (Australia) strata-bound shale-hosted zinc-lead deposit [J]. *Chemical Geology*, 1996, 129: 227-246.
- [20] Worden R H, Smalley P C, Oxtoby N H. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140 °C [J]. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1995, 79(6): 854-863.
- [21] Cai C F, Worden R H, Bottrell S H, Wang L S, Yang C C. Thermochemical sulfate reduction and the generation of hydrogen sulfide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan basin, China [J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(1-2): 39-57.
- [22] Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits. In Herbert H K and Ho S E eds. *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralisation* [C]. Geol Dep Univ Extens, Univ of Western Australia, 1990, 23: 70-120.
- [23] Shunda Yuan, I-Ming Chou, C Burruss Robert, Xiaolin Wang, Jiankang Li. Disproportionation and thermochemical sulfate reduction reactions in S-H₂O-CH₄ and S-D₂O-CH₄ systems from 200 °C to 340 °C at elevated pressures [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 118: 263-275.
- [24] Machel H G. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits [J]. *Carbonates Evaporites*, 1989, 4: 137-151.
- [25] Jorgenson B B, Isaksen M F, Jannasch H. W. . Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep sea hydrothermal vent sediments. *Science* [J]. *Science*, 1992, 258: 1756-1757.
- [26] 吴开兴, 胡瑞忠, 等. 矿石铅同位素示踪成矿物质来源综述[J]. 地质地球化学, 2002, 30(3): 73-81.
- [27] 张乾, 潘家永. 中国某些金属矿床矿石铅来源的铅同位素诠释[J]. 地球化学, 2000, 29(3): 231-238.
- [28] 杨勇, 罗泰义, 黄智龙, 杨竹森, 田世洪, 钱志宽. 西藏纳如松多银铅矿 S、Pb 同位素组成: 对成矿物质来源的指示[J]. 矿物学报, 2010, 30(3): 311-318.
- [29] Zartman R E, Doe B R. Plumbotectonics-The model [J]. *Tectonophysics*, 1981, 175(1-2): 135-162.
- [30] 朱炳泉. 地球科学中同位素体系理论与应用——兼论中国大陆壳幔演化[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 1-330.
- [31] 贵州省革命委员会地质局. 沿河幅 1: 20 万地质报告[R]. 1970: 1-85.

- [32] 王立强, 顾雪祥, 程文斌, 唐菊兴, 钟康惠, 刘晓吉. 西藏蒙亚啊铅锌矿床 S、Pb 同位素组成及对成矿物质来源的示踪[J]. 现代地质, 2010, 24(1): 52-58.
- [33] 曾键年, 范永香, 林卫兵. 江西金山金矿床成矿物质来源的铅和硫同位素示踪[J]. 现代地质, 2002, 16(2): 170-176.
- [34] 王华云. 贵州铅锌矿的地球化学特征[J]. 贵州地质, 1993, 10(4): 272-290.
- [35] 刘劲松, 邹先武, 汤朝阳, 崔森, 夏杰, 甘金木, 赵武强, 金世超. 湘西黔东地区铅锌矿床与古油藏关系初探[J]. 华南地质与矿产, 2012, 28(3): 220-225.
- [36] 雷义均, 戴平云, 段其发, 刘阿睢, 陶明华. 鄂西-湘西北地区铅锌矿源层对铅锌矿床产出定位的制约[J]. 桂林理工大学学报, 2013, 33(1): 1-6.

Sulfur and Lead Isotopic Geochemistry and its Significance for Ore-forming Material of the Shidi Pb-Zn Deposit in Xiushan, Southeast Chongqing

SHUANG Yan^{1,2}, FU Shao-hong³, ZHU Zheng-jie^{1,2}, GONG Kui^{1,2}, XIANG Yu^{1,2}, MAO Ling-ling^{1,2}

(1. Chongqing Key Laboratory of Exogenic Mineralization and Mine Environment, Chongqing Institute of Geology and Mineral Resources, Chongqing 400042, China;

2. Chongqing Research Center of State Key Laboratory of Coal Resources and Safe Mining, Chongqing 400042, China;

3. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

Abstract: The Shidi lead-zinc deposit is located in Xiushan county in southeast Chongqing. Its orebodies occur in marine carbonates of the Cambrian Pingjing formation. The authors selected sulfide minerals from the deposit for sulfur and lead isotope compositional analyses. The $\delta^{34}\text{S}$ values of these sulfide minerals vary from 10.8% to 15.6% and show an average value of 13.52%, indicating the sulfur was mainly derived from marine sulfate reduction and reduced sulfurs that were probably derived from thermo-chemical sulfate reduction. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios for these sulfide minerals vary, ranging from 18.319 to 18.422, 15.740 to 15.784 and 38.355 to 38.511 respectively. The Zartman diagrams show the Pb isotope compositions of these sulfide minerals fall into the regional upper crustal lead zone. In the $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ diagram values fall into the upper crustal lead zone implying that Pb might have come from rocks in the upper crust. According to the geochemical characteristics of the sulfur and lead isotope compositions from the Shidi Pb-Zn deposit, the ore-forming materials might have come from the black shale of the Lower Cambrian Niutitang Formation.

Key words: Shidi Pb-Zn deposit; lead isotope; sulfur isotope; sources of ore-forming material