



滇东北火德红铅锌矿床地球化学特征与成矿 机制分析*

武昱东¹, 王宗起¹, 罗金海², 程家孝², 张英利¹, 王师迪²

(1 国土资源部成矿作用与资源评价重点实验室 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;

2 大陆动力学国家重点实验室, 西北大学地质学系, 陕西 西安 710069)

摘要 文章通过研究滇东北火德红铅锌矿床岩石地球化学和 S、Pb 同位素地球化学特征, 分析其成矿金属和成矿流体来源, 进而对其成矿机制进行探讨。围岩主量与微量元素分析结果表明, 火德红铅锌矿床为后生热液矿床, 铅锌等成矿金属物质随热液进入赋矿围岩, 结合围岩蚀变特征判断, 其应属中-低温热液成因, 闪锌矿与黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 主要分布在 $-17\text{‰} \sim -11.4\text{‰}$, 其 S 源极可能来自生物成因硫酸盐还原, 与川滇黔地区铅锌矿的 S 同位素来源 (总体来自海水硫酸盐热化学还原) 有着明显的不同, 矿石硫化物的 Pb 同位素比值变化范围较窄, 均为正常 Pb; Pb 同位素主要来自于上地壳, 有少量岩浆物质混入。上述特征表明火德红铅锌矿床为构造和岩性共同控制的后生热液型矿床, 其成矿机制与典型 MVT 型铅锌矿相似。

关键词 地球化学; 同位素组成; 成矿物质; 成矿流体; 火德红铅锌矿床

中图分类号: P618.42; P618.43

文献标志码: A

Geochemical characteristics and metallogenic mechanism analysis of Huodehong lead-zinc deposit, northeast Yunnan Province

WU YuDong¹, WANG ZongQi¹, LUO JinHai², CHEN JiaXiao², ZHANG YingLi¹ and WANG ShiDi²

(1 MLR Laboratory of Metallogeny and Mineral Assessment, Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological

Sciences, Beijing 100037, China; 2 State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology,

Northwest University, Xi'an 710069, Shaanxi, China)

Abstract

In this paper, the ore-forming materials sources and metallogenic mechanism of Huodehong lead-zinc deposit were discussed basing on the characteristics of petrogeochemistry and S, Pb isotopes. The analytical results of the main elements and trace elements from surrounding rock show that, Huodehong lead-zinc deposit is an epigenetic hydrothermal deposit. The characteristics of wall rock alteration indicate a low to moderate temperature of hydrotherm. The $\delta^{34}\text{S}$ values of sphalerite and pyrite range from -17‰ to -11.4‰ , reflects the S source of Huodehong deposit might from Bacterial Sulfate Reduction, which was markedly different from many other deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou Province (mainly from Thermochemical Sulfate Reduction). The Pb isotopes values of Huodehong deposit have a narrow variation range, show normal lead property. The Pb isotopes were mainly source from upper crust, mixed by little magma material. The above characteristics indicate

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号: 41402180)和国土资源部中国地质调查局项目(编号: 12120113069000)联合资助

第一作者简介 武昱东, 男, 1982年生, 高级工程师, 主要从事区域地质与大地构造研究。Email: wuyudong@cags.ac.cn

收稿日期 2015-05-29; 改回日期 2016-08-25。苏杭编辑。

that Huodehong deposit is an epigenetic hydrothermal type deposit, controlled by structure and lithology, which has similar metallogenic mechanism with typical Mississippi Valley type lead-zinc deposit.

Key words: geochemistry, isotopic composition, ore-forming material, ore-forming fluids, Huodehong lead-zinc deposit

川滇黔地区是中国重要的中-低温热液型铅锌等多金属矿产富集区,已发现的 400 余处铅锌矿床与矿化点。一些学者根据矿物组合、构造背景、含矿岩系、围岩蚀变、脉石充填等成矿特征,认为这些铅锌矿床与 Mississippi Valley 型铅锌矿床相似,为中-低温热液型矿床(Ramboz et al., 1988; Eisenlohr et al., 1994; 毛玉元等, 1994; 刘文周等, 1996; 王奖臻等, 2001; 2002; 张长青等, 2005; 2009; 张长青, 2008)。这些铅锌矿床主要分布于上震旦统一二叠系茅口组,赋矿层均为海相碳酸盐岩,有大型区域断裂作为热液通道,表现为多层位赋矿。考虑到围岩岩性相似以及构造位置毗邻,这些赋矿层应具有同样的赋矿潜力。然而,区内发育有 212 个矿床和矿化点。其中,有 9 个矿床产于前震旦系变质基底, 54 个产于震旦系, 30 个产于寒武系, 13 个产于奥陶系, 9 个产于志留系, 26 个产于泥盆系, 58 个产于石炭系;另外还有 13 个矿床产于二叠系,它们主要集中在震旦系和石炭系中,其次为寒武系(张长青, 2008)。

围绕分布于震旦系和石炭系的一系列铅锌矿床,多名学者进行了较为深入的研究(王小春, 1991; 林方成, 1994; 杨应选等, 1994; 柳贺昌, 1996; 柳贺昌等, 1999; 陈进等, 2001; 韩润生等, 2001a; 2001b; 王奖臻等, 2002; 邹海俊等, 2004; 齐文等, 2006; 张志斌等, 2006)。相对而言,围绕其他海相碳酸盐岩赋矿层(诸如寒武系筇竹寺组、奥陶系大箐组、中志留统石门坎组、中泥盆统曲靖组等)进行的研究相对薄弱,查明这些层位的铅锌赋存特征和成矿机制,是川滇黔地区未来找(铅锌)矿的关键工作之一。

滇东北鲁甸县火德红铅锌矿床地处中上扬子西南缘滇东台褶皱带,其赋矿层位为中泥盆统曲靖组,在川滇黔地区相对罕见,研究基础较薄弱。火德红矿区西北部乐红-小河-茂租-东坪-松梁一线,铅锌赋矿地层为上震旦统灯影组,而东南部的毛坪-银厂坡-矿山厂-麒麟厂一线,铅锌赋矿地层则为上泥盆统宰格组一下石炭统摆佐组。查明该矿床曲靖组赋矿围岩和矿石的地球化学特征,并与邻区(灯影组、宰格组、

摆佐组等)对比分析,对研究滇东北地区铅锌多层位赋矿机理和外围找矿预测有着重要的意义。

本文,以火德红铅锌矿床为例,采用同位素地球化学和岩石地球化学研究手段,结合矿田地质特征,对滇东北地区中泥盆统曲靖组的铅锌赋矿特征和成矿机制进行研究。

1 矿床地质特征

火德红铅锌矿床位于滇东台褶皱带(图 1a),自晋宁运动以后,全面转化为盖层发育阶段。但受小江断裂等深(大)断裂长期活动影响,地壳相对欠稳定,其显著特征是震旦纪以来全区总体处于拗陷状态,形成了最厚可达万米以上的沉积岩(含火山岩)系,断层、褶皱比较发育且部分较紧闭。

滇东北地区晚震旦世—早二叠世,沉积环境比较稳定,基本为连续沉积,长期处于较稳定的浅海环境,主要为陆表浅海相,间有部分陆缘海陆交互相或陆相沉积,以碳酸盐岩(特别是白云岩)广泛发育为特征,少量碎屑岩。晚二叠世末发生的大规模大陆拉斑玄武岩浆喷发活动,是扬子地台西部一次重大的构造-岩浆事件,其喷发通道主要受各南北向大断裂的拉张活动控制。从早三叠世开始,由海陆过渡相红色(或杂色)碎屑岩(下三叠统)-浅海碳酸盐岩(中-下三叠统)-海陆交替相含煤碎屑岩(上三叠统)沉积为主,最终以陆相红色碎屑沉积(侏罗纪-白垩纪)结束。喜马拉雅山期,主要表现为陆相断陷-岩溶盆地沉积。

1.1 地层概况

矿区出露的地层有:上奥陶统上巧家组(O_2q)主要为黄绿、深灰色泥岩、粉砂质泥岩夹中层状细粒长石石英砂岩,虫迹发育;中-上奥陶统大箐组($O_{2,3d}$)主要为灰色块状微-细晶白云岩,顶部含不规则硅泥质结核;曲靖组(D_2q)主要为灰-深灰色中层状雪花状粗晶白云岩、泥质白云岩、泥岩夹碳质页岩;上泥盆统宰格组(D_3z)主要为灰色中至厚层粉至中晶白云岩夹少量含铁泥质白云岩;第四系(Q)残坡积层主要为上巧家组地层岩石碎块残积形成,各地层之间

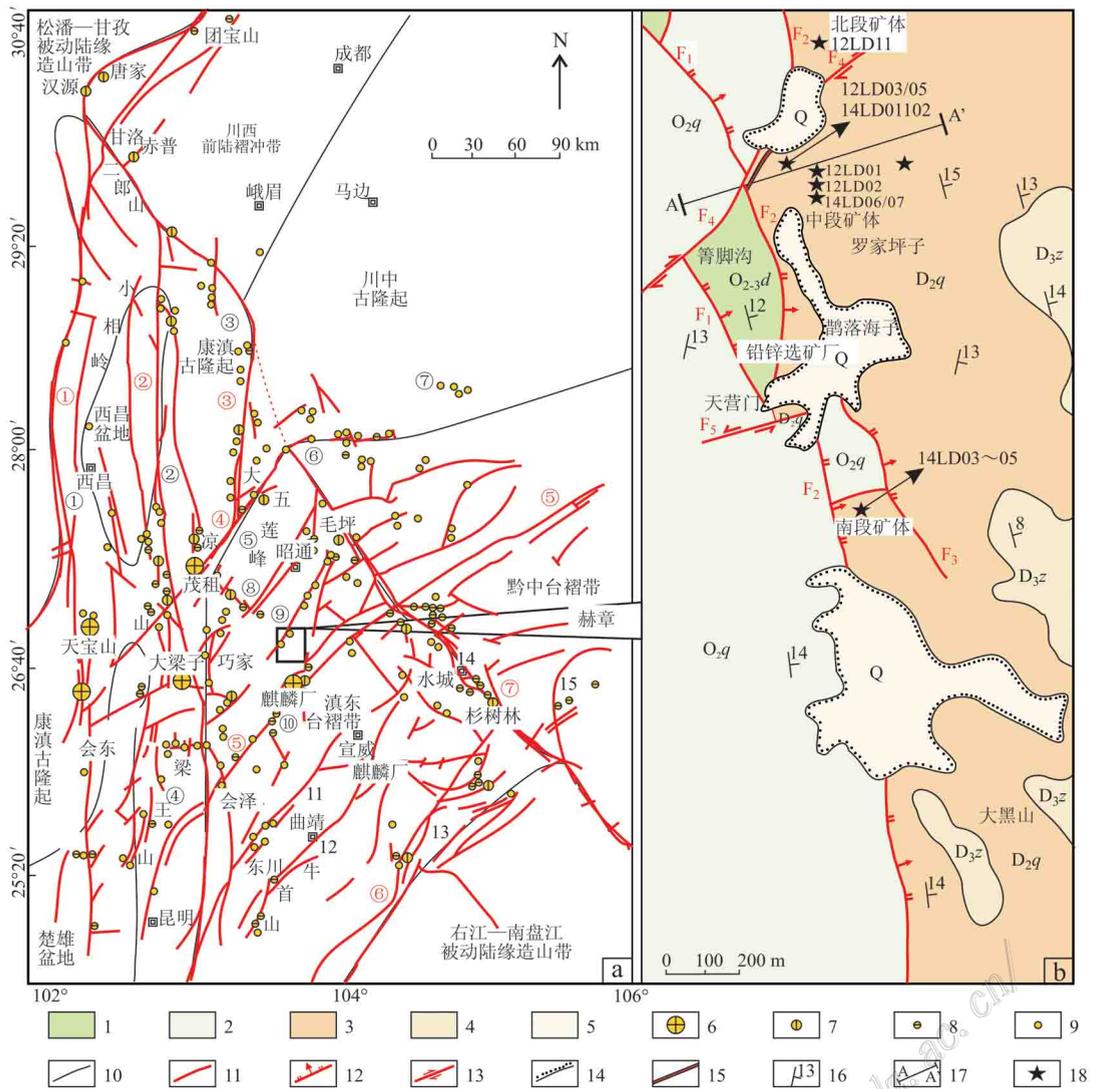


图1 研究区大地构造位置(a)及地质概况(b)简图(据云南省地质调查院,2006修改)

- 1—中-上奥陶统大箐组; 2—中奥陶统巧家组; 3—中泥盆统曲靖组; 4—上泥盆统宰格组; 5—第四纪坡积物; 6—大型铅锌矿床; 7—中型铅锌矿床; 8—小型铅锌矿床; 9—铅锌矿点; 10—构造分区界线; 11—断层; 12—正断层; 13—逆断层; 14—不整合; 15—含矿层; 16—地层产状; 17—15号勘探线; 18—采样点位置
- 断裂: ①—安宁河断裂; ②—小江断裂; ③—峨边-金阳断裂; ④—莲峰-巧家断裂; ⑤—东川-镇雄断裂; ⑥—师宗-弥勒断裂; ⑦—砚都-紫云断裂

Fig. 1 Geologic sketch map of the geology of the study area(after Yunnan geological survey, 2006)

- 1—Middle-Upper Ordovician Daqing formation; 2—Middle Ordovician Qiaojia formation; 3—Middle Devonian Qujing formation; 4—Upper Devonian Zaige formation; 5—Quaternary; 6—Large lead-zinc ore deposit; 7—Medium lead-zinc ore deposit; 8—Small lead-zinc ore deposit; 9—Lead-zinc mineral occurrence; 10—Tectonic boundary; 11—Faults; 12—Normal fault; 13—Reverse fault; 14—Plane of unconformity; 15—Ore-bearing layer; 16—Strata occurrences; 17—No. 15 prospecting line; 18—Sampling Location
- Fault: ①—Anninghe fault; ②—Xiaojiang fault; ③—Ebian-Jinyang fault; ④—Liangfeng-Qiaojia fault; ⑤—Dongchuan-Zhanxiong fault; ⑥—Shizong-Mile fault; ⑦—Yadu-Ziyun fault

为整合或假整合接触(图1b)。

其中,曲靖组为赋矿层位,厚118 m。下部为花斑状白云岩,花斑为溶蚀孔洞中充填白云石斑晶形成,中夹薄层状碳质泥岩,见线状煤,碳质泥岩底部为铅锌矿容矿层位;上部为砂质粉晶白云岩。

1.2 控矿构造

火德红铅锌矿床区的构造以近NS向和NEE-SWW向的断层为主,其次是断层旁侧形成的挠曲和层间破碎带。

火德红断层(F_2)为区域性正断层,从矿区中

部通过,被 NEE-SWW 向的断层(F4 和 F5)截成 3 段(图 1b)。走向近于 NS,倾向 NEE,倾角 75° ;下盘出露上巧家组,上盘出露曲靖组(图 2)。该断层中晚奥陶世开始形成,东盘地层持续下降,沉积形成大箐组白云岩,晚奥陶世晚期,抬升剥蚀,缺失志留系下统,中志留世,东盘地层持续下降接受沉积形成嘶风崖组、大路寨组地层,晚志留世抬升剥蚀,直至中泥盆世持续下降沉积形成缩头山组、红崖坡组、曲靖组、宰格组。中奥陶世,西盘抬升剥蚀,直至中泥盆世晚期接受沉积形成曲靖组地层。多期次活动形成了东、西 2 盘地层层序的差异,为铅锌矿体的形成准备了赋存空间, F_2 作为区域性断层,也是铅锌含矿热液运移的通道。

F_1 断层 位于矿区西北部,呈 SE-NW 走向正断层,被 F_4 切割为 2 段(图 1b)。断层倾向 NE,倾角 62° ,断层两盘均为上巧家组地层。从属性上看,应与 F_2 同期形成。

F_4 与 F_5 断层 分别位于矿区西北部和中部,为 NE-SW 走向右行平移断层,两盘相对平移距离约 200~550 m,切断 F_1 、 F_2 断层及矿化体,为成矿后改造断层。

1.3 矿体形态

火德红铅锌矿床主矿体顺层产出(图 2),产状与地层产状近于一致且接触界面清楚,被 F_4 、 F_5 断层切割成 3 段(图 1b):

北段(I_1):矿化体南起于 F_2 与 F_4 断层交合部位,沿 F_2 断层东盘曲靖组地层矿化。矿化体厚 0.70 m, $\alpha(\text{Pb})$ 为 0.50%, $\alpha(\text{Zn})$ 为 0.16%。

中段(I_2):矿体北起于 F_2 与 F_4 断层交合部位,沿 F_2 断层东盘曲靖组地层矿化,南止于 F_2 与 F_5 断层交合部位。矿体走向 SN 向,倾向 NEE,倾角 $11^\circ \sim 22^\circ$,矿体长约 1200 m,矿体厚 3.73 m, $\alpha(\text{Pb})$ 为 0.53%, $\alpha(\text{Zn})$ 为 8.06%。

南段(I_3):矿化体北起于 F_2 与 F_5 断层交合部位,沿 F_2 断层东盘曲靖组地层矿化。矿体厚 3.35 m, $\alpha(\text{Pb})$ 为 3.96%, $\alpha(\text{Zn})$ 为 15.52%。

矿体顶板为曲靖组页、泥岩或含泥质碳酸盐岩,小褶曲或层间挤压破碎带发育的地方矿化相对富集。

1.4 矿化特征与围岩蚀变

近矿围岩蚀变较弱,偶见白云石化及退色蚀变。矿体形态简单,呈扁豆状。矿石矿物成分简单,主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿(褐铁矿);脉石矿物有白云石、方解石。

黄铁矿大部分为微粒、细粒结构,绝大部分成块状构造,少部分为胶状、葡萄状构造。方铅矿和闪锌矿主要分布在黄铁矿体边缘或其中与围岩层理平行的裂隙中;方铅矿呈散点状分布在泥炭物质中,个别呈小扁豆状及块状;闪锌矿呈极细粒块状及散点状构造。

2 样品采集与测试

受矿区条件限制,本文仅针对曲靖组中段矿体进行围岩样品的采样,样品 12LD01 和 12LD02 白云岩分别取自矿体顶板与底板曲靖组白云岩,样品

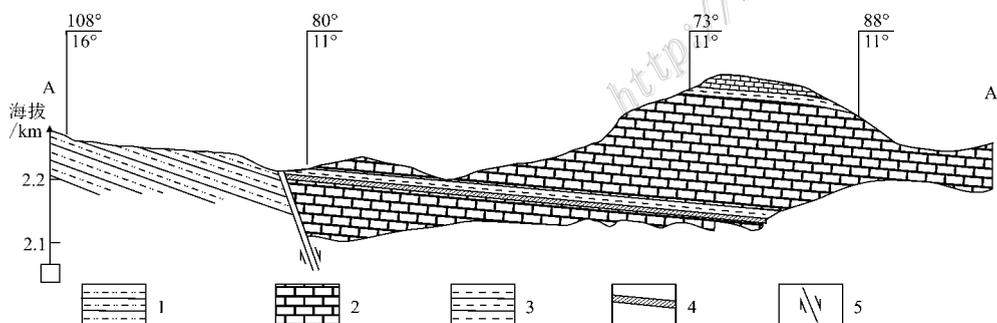


图 2 火德红铅锌矿床 15 勘探线剖面图(勘探线位置见图 1b;云南省地质调查院,2006)

Fig. 2 No. 15 prospecting line profile map of Huodehong Lead Zinc ore (the position of the section was shown in Fig. 1; Yunnan Geological Survey, 2006)

1—中奥陶统巧家组;2—中泥盆统曲靖组;3—上泥盆统宰格组;4—含矿层;5—断层

1—middle Ordovician Qiaojia formation; 2—middle Devonian Qujing formation; 3—upper Devonian Zaige formation; 4—ore-bearing layer; 5—faults

14LD06、14LD07 含矿白云岩取自铅锌矿体开采面,样品 12LD14 样品取自罗家坪子曲靖组白云岩地表新鲜露头,采样位置见图 1b 所示。经镜下鉴定后,用刚玉瓷盘和玛瑙球磨机磨碎到 200 目,用于岩石地球化学分析。

采集矿石样品 9 件,分别位于南部、中部、北部 3 段矿体,包括北段矿体 1 件(12LD11),中段矿体 4 件(12LD03、12LD05、14LD01、14LD02),以及南段矿体 3 件(14LD03~05),采样位置见图 1b。经表面清洗、晾干、粉碎至 40~60 目后,进行淘洗和低温烘干,然后在显微镜下挑选纯度达 99% 以上的闪锌矿、黄铁矿单矿物样品,在玛瑙钵里研磨至 200 目以下,用于 S、Pb 同位素组成分析。

2.1 主量、微量元素测试

主量元素和微量元素分析测试在中国地质科学院国家地质实验测试中心进行。

主量元素采用 Axios PW 4400 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)完成,分析精度优于 3%。在矿物学和岩相学研究的基础上,首先选取具有代表性的样品,粉碎至 200 目,然后称样品 0.7 g, XRF 分析专用熔剂(复合溶剂: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 , LiF) 7g,搅拌均匀之后倒入白金坩锅中,进入熔样机高温熔融,烧制熔片。然后把将制备的熔片放入 XRF 仪器上进行测试。

微量和稀土元素分析采用电感耦合等离子质谱(POEMS 型 ICP-MS)完成,分析精度优于 5%。处理过程如下:称取 50 mg 的 200 目样品,置于密封容器中,加入 1 mL HF,电热板蒸干去 SiO_2 ,再加入 1 mL HF 和 0.5 mL HNO_3 (2% 浓度),加盖,放置烘箱中(170℃)分解 24 h,然后放在电热板上蒸干,加入 1 mL HNO_3 再蒸干,重复两次操作,最后加入 2 mL HNO_3 和 5 mL 去离子水,盖上盖子,130℃ 下溶解残渣 3 h,冷却后加入 500 ng Rh 内标溶液,转移至 50 mL 离心管中,上机测定。数据处理和作图采用 PetroGraph 软件(Petrelli et al., 2005)与 Geokit 软件(Lu, 2004)。

2.2 S、Pb 同位素测试

由样品 12LD03、12LD05、14LD01~05 挑选出的闪锌矿、黄铁矿单矿物等 14 件进行 S 同位素测试(该测试分两批进行,12LD03 和 12LD05 样品为第一批测试,14LD01~05 样品为第二批测试);由样品 12LD03、12LD05、12LD11 挑选出的闪锌矿、黄铁矿单矿物等 6 件样品进行 Pb 同位素测试。

同位素测试分析工作在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。S 同位素测试应用 Finnigan MAT-251 型气体质谱仪,将硫化物和氧化亚铜按一定比例混合,真空状态下加热并冷冻收集二氧化硫进行分析,结果采用相对国际标准 V-CDT 表达,分析精度优于 $\pm 2\%$; Pb 同位素测试应用 ISO-PROBE-T 型热电离质谱仪,用磷酸硅胶将样品点在铼带上,用静态接收方式测量同位素比值,1 μg 的 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测量精度 $\leq 0.005\%$, S 和 Pb 同位素详细分析流程见李科等(2009)。

3 测试结果与分析

3.1 主量元素与微量元素特征

火德红铅锌矿床曲靖组白云岩与蚀变围岩岩石主量元素与微量元素地球化学特征如表 1 和表 2 所示。相对未蚀变的白云岩(12LD14),顶底板白云岩样品(12LD01 与 12LD02)中 Pb、Zn、Mn 的含量有着明显的提高,含矿围岩(14LD06 与 14LD07)中 Pb、Zn、Mn、Sb、As 的含量亦是大幅提高,表明这些元素源自外来热液;相对而言含矿围岩中的 Ga、Tl 等元素没有明显的高于白云岩。此外, Ba 含量相对地壳平均丰度较低,表明矿石和白云岩中重晶石的比例均不高。

主量元素特征 12LD14 白云岩新鲜露头样品中, $w(\text{SiO}_2)$ 为 1.13%, $w(\text{CaO})$ 为 30.25%, $w(\text{MgO})$ 为 22.08%, $w(\text{TiO}_2)$ 为 0.01%, 为钙质白云岩;顶底板样品(12LD01、12LD02)与含矿围岩样品(14LD06、14LD07), $w(\text{SiO}_2)$ 达 1.58%~5.38% (平均 3.53%) 表明有硅化作用发生; $w(\text{TiO}_2)$ 亦相应增加至 0.02%~0.11% (平均 0.08%), 表明在热液蚀变过程中有 Si、Ti 的加入。上述特征可与临区矿山厂摆佐组白云岩与蚀变围岩进行对比,表现出相似的热液成因特征。

微量元素特征 表 2 相对未蚀变的白云岩(12LD14),顶底板白云岩样品(12LD01 与 12LD02)中 Pb、Zn、Mn 的含量有着明显的提高,含矿围岩(14LD06 与 14LD07)中 Pb、Zn、Mn、Sb、As 的含量亦是大幅提高,表明这些元素源自外来热液;相对而言含矿围岩中的 Ga、Tl 等元素没有明显的高于白云岩。此外, Ba 含量相对地壳平均丰度较低,表明矿石和白云岩中重晶石的比例均不高。

主量与微量元素分析结果表明,火德红铅锌矿

表 1 火德红和矿山厂铅锌矿床主要元素分析结果表(w(B)/%)
Table 1 Major elements compositions of Huodehong and Kuangshanchang Lead-Zinc ore (w(B)/%)

样号	地点	岩性	地层	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	CO ₂	H ₂ O ⁺	总和
12LD01	火德红	顶板白云岩	D ₂ q	1.58	0.74	30.14	0.31	0.29	0.26	21.30	0.01	0.11	0.03	0.02	44.25	0.78	99.82
12LD02	火德红	底板白云岩	D ₂ q	3.51	1.57	28.86	0.41	0.47	0.55	20.48	0.06	0.05	0.02	0.06	42.33	1.67	100.04
12LD14	火德红	白云岩	D ₂ q	1.13	0.08	30.25	0.02	0.22	0.03	22.08	0.02	0.05	0.04	0.01	44.50	1.28	99.70
14LD06	火德红	含矿围岩	D ₂ q	3.65	0.33	29.69	2.05	1.21	0.14	20.09	0.04	0.08	0.10	0.11	41.92	0.64	100.05
14LD07	火德红	含矿围岩	D ₂ q	5.38	0.08	27.90	3.08	1.23	0.03	20.39	0.04	0.04	0.12	0.11	40.58	0.94	99.92
HR-5*	矿山厂	白云岩	C ₁ b	4.85	0.23	34.90	0.62	0.30	0.04	15.10	0.01	0.04	0	0.21	37.30	5.60	99.20
HQ-89*	矿山厂	白云岩	C ₁ b	5.39	1.65	34.20	0.28	0.10	0.16	17.80	0.01	0.05	0	0	34.80	4.90	99.34
Se-32*	矿山厂	白云岩	C ₁ b	2.50	0.23	54.10	0.09	0.03	0.02	4.90	0.01	0.03	0	0.27	37.05	0.45	99.68
HQ-88*	矿山厂	蚀变围岩	C ₁ b	9.44	2.83	41.70	1.50	0.02	0.82	7.20	0	0.05	0	0.35	33.70	1.60	99.21

注：*据韩润生等，2006。

表 2 火德红铅锌矿床微量元素分析结果表(w(B)/10⁻⁶)
Table 2 Trace element compositions of Huodehong Lead-Zinc ore(w(B)/10⁻⁶)

样号	岩性	地层	Pb	Zn	Ga	Cu	Co	Ni	Cr	Ti	Mn	Cd	Mo	Zr	Sb	Ba	Tl	As	Sn	Rb	Sr
12LD01	顶板白云岩	D ₂ q	136.0	239.0	1.07	10.10	3.09	10.10	5.24	163.0	110.0	5.60	0.36	6.84	0.22	8.96	0.06	4.65	0.76	7.55	104.0
12LD02	底板白云岩	D ₂ q	55.7	237.0	2.28	8.48	2.36	10.50	9.10	257.0	411.0	0.11	1.14	10.60	0.21	14.70	1.19	3.47	0.71	18.80	71.7
12LD14	白云岩	D ₂ q	10.7	20.1	1.22	6.74	7.37	17.60	5.34	44.3	39.6	0.05	0.27	4.09	0.23	12.30	0.73	7.51	2.15	9.25	24.2
14LD06	含矿围岩	D ₂ q	558.0	4316.0	1.79	8.06	1.85	8.55	5.38	184.0	460.0	6.56	0.61	13.60	3.55	8.66	0.06	93.70	0.79	0.83	177.0
14LD07	含矿围岩	D ₂ q	613.0	3234.0	1.81	6.20	1.88	6.08	8.29	283.0	530.0	9.03	2.10	15.80	3.86	15.70	0.06	35.10	0.53	0.90	196.0

床为后生热液矿床,铅锌等成矿金属物质随热液进入赋矿围岩。

3.2 S 同位素特征

火德红铅锌矿床矿石黄铁矿与闪锌矿单矿物 S 同位素测试结果如表 3 所示,闪锌矿 7 件样品得到的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布在 $-17.00\text{‰} \sim -10.9\text{‰}$,而黄铁矿 7 件样品得到的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布在 $-13.40\text{‰} \sim -7.90\text{‰}$ 。此外,作者对川滇黔地区分布在康滇构造带、滇东台褶带与黔中台褶带(图 1a)典型铅锌矿床的 S 同位素测试结果进行统计(表 3,图 3)。结果表明,川滇黔地区铅锌矿整体以正 $\delta^{34}\text{S}$ 值为特征,尤其在滇东北—黔西南地区,相对而言,火德红铅锌矿床的 S 同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值与区内其他铅锌矿有着明显的不同,表现为明显的 $\delta^{34}\text{S}$ 负值。

热液成因硫化物的 S 同位素组成,不仅取决于其源区物质的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,也与成矿流体演化的物理化学条件有关(Ohmoto et al., 1979)。在热液矿床中,硫的来源是多种多样的,如含硫酸盐的蒸发岩层、同生海水、成岩期的硫酸盐、含硫有机质、 H_2S 气体库和盆地缺氧水中还原硫等。

根据矿床中 S 同位素的组成,分析矿床中硫的来源,进而可以用来探讨矿床的成因,其中地幔硫,接近于陨石的硫,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近 0,并且变化范围小,海水或海相硫酸盐的硫以正 $\delta^{34}\text{S}$ 值为特征(形成于不同地质时期的海水硫酸盐具有不同的 S 同位素组成,多在 $10\text{‰} \sim 30\text{‰}$);硫酸盐热化学还原作用(Thermochemical Sulfate Reduction, TSR)产生的 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $0 \sim 15\text{‰}$ (Ohmoto et al., 1979)。川滇黔地区铅锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 数据平均为 $9.31\text{‰} \sim 22.60\text{‰}$,主要集中在 $10\text{‰} \sim 20\text{‰}$ (表 3),与海水硫酸盐接近。

表 3 火德红铅锌矿床 S 同位素组成

Table 3 Sulfur composition of sphalerite and pyrite from Huodehong Lead-Zinc ore

地点	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$			
	闪锌矿	黄铁矿	方铅矿	重晶石
12LD03	-15.40	-11.40	-	-
12LD05	-17.00	-12.90	-	-
14LD01	-11.20	-10.30	-	-
14LD02	-14.30	-12.10	-	-
14LD03	-14.40	-13.40	-	-
14LD04	-10.90	-8.90	-	-
14LD05	-13.50	-7.90	-	-
川滇黔全 区(平均)	1.30~23.49 (12.06)	-10.5~22.10 (11.77)	-2.2~17.18 (9.31)	13.5~32.50 (22.60)

注: - 表示无此数据。

张长青(2008)认为,这些铅锌矿床 S 同位素 S 源主要为同时代海水硫酸盐,热化学还原反应产生的还原硫在成矿中起了重要作用。相比而言,火德红铅锌矿床以负 $\delta^{34}\text{S}$ 值为特征,主要分布在 $-7.90\text{‰} \sim -17.00\text{‰}$,与上述成因均不符。

生物成因硫酸盐还原作用(Bacterial Sulfate Reduction, BSR)已被证明能形成很大的 S 同位素分馏,还原硫 $\delta^{34}\text{S}$ 多具较大负值,而相对正 $\delta^{32}\text{S}$ 值(Anderson et al., 1998; 吴越等, 2013)。许多典型的 MVT 型铅锌矿床,例如美国三州地区(Thri State)、奥地利布莱贝格矿区(Bleiberg)、法国加尔省(Les Malines)和爱尔兰塔拉矿区(Tara)等, $\delta^{34}\text{S}$ 值具有 BSR 来源(吴越等, 2013)。从火德红铅锌矿床的 S 同位素分布特征看,其 S 源极有可能来自生物成因硫酸盐还原(BSR)作用。从 S 同位素的来源看, MVT 矿床的 S 同位素比值很宽,但这不会改变硫的地壳成因,最终是海水成因的结论。

川滇黔地区多为 MVT 型铅锌矿床,矿床包裹体均一温度范围为 $90 \sim 330\text{℃}$,超过细菌能够发生效用的温度,当硫化物沉淀时不可能发生 BSR 作用。作者通过切片观测,未找到合适的包裹体以确定成矿热液温度,因此无法获得较精确的成矿温度。但从矿物形态看,火德红铅锌矿床中黄铁矿与闪锌矿均为细粒、微粒结构甚至胶状结构,是携带金属元素的成矿流体与充足的还原硫快速反应沉淀的结果,受限于反应产生还原硫的速率,BSR 作用不会形成这种细粒状的矿石。因此笔者认为,在成矿作用之前,赋矿区域中已积累了大量生物成因还原 H_2S ,在与成矿热液汇合后快速反应沉淀形成矿床。

封闭体系下 TSR 作用累积的 H_2S 浓度一般较高(可高达 90%) (Krouse et al., 1988; Worden et al., 1996),相对而言,BSR 的生长和繁殖对于 H_2S 的毒性非常敏感,这将导致 BSR 生成的 $\alpha(\text{H}_2\text{S})$ 一般不超过 5% (Machel, 1995; 2001)。以往研究显示(Orr, 1977; Machel, 2001),BSR 只有在开放体系下,只有 H_2S 的生成、运移、聚集时进行时,才能够累积达到高于 5%~10% 的浓度,这也从另一方面表明成矿的 S 源来自外来体系;BSR 生成的 H_2S 的运移至曲靖组层位时,由页岩、泥岩或含泥质碳酸盐岩等阻挡而富集。

3.3 Pb 同位素特征

Pb 同位素模式年龄与矿化年龄之间相关性很差,不能用于解释矿床的成矿年龄,因此本文仅通过

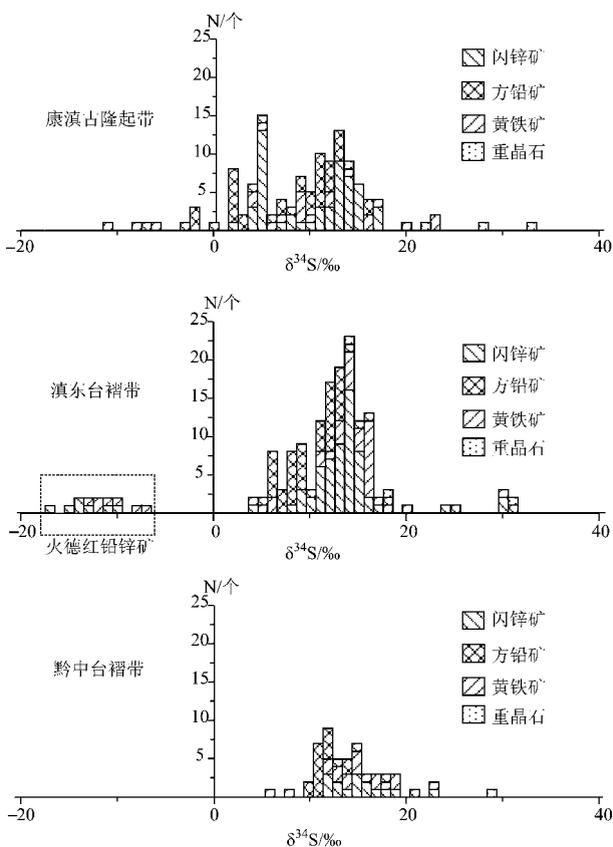


图 3 川滇黔地区铅锌矿床 S 同位素组成

(川滇黔地区其他铅锌矿数据来自廖文, 1984; 林方成, 2005; 柳贺昌等, 1999; 汪小春, 1991; 李发源等, 2002; 金中国等, 2008; 韩润生等, 2006)

Fig. 3 Sulfur of lead Zinc ores in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou

(Other lead-zinc ores data of Sichuan, Yunnan and Guizhou from Liao, 1984; Lin, 2005; Liu et al., 1999; Wang, 1991; Li et al., 2002; Jin et al., 2008; Han et al., 2006)

Pb 同位素测试结果对铅锌矿的源区进行探讨。火德红铅锌矿床矿石黄铁矿与闪锌矿单矿物 Pb 同位素测试结果如表 4 所示, 黄铁矿 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于 18.123~18.248, 极差值 0.125; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于 15.656~15.722, 极差值 0.066; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于 38.427~38.519, 极差值为 0.092。闪锌矿 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于 18.139~18.215, 极差值 0.076; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于 15.669~15.677, 极差值 0.008; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 介于 38.172~38.280, 极差值为 0.108。可见火德红铅锌矿床矿石硫化物 Pb 同位素比值变化范围较窄, 表明矿石中均为正常铅。

同时, 作者还搜集了川滇黔地区各典型铅锌矿 Pb 同位素样品测试结果, 与火德红铅锌矿床测试结

表 4 火德红铅锌矿床 Pb 同位素组成

Table 4 Lead isotopic composition of sphalerite and pyrite from Huodehong Lead-Zinc ore

样品编号	矿物	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$
12LD03	黄铁矿	38.427	15.722	18.248	27.1	41.6
12LD03	闪锌矿	38.280	15.677	18.215	24.1	37.6
12LD05	黄铁矿	38.519	15.680	18.240	24.3	44.1
12LD05	闪锌矿	38.181	15.671	18.188	23.7	34.9
12LD11	黄铁矿	38.430	15.656	18.123	22.8	41.7
12LD11	闪锌矿	38.172	15.669	18.139	23.6	34.7

注: $\Delta\beta$ 与 $\Delta\gamma$ 采用 Geokit 软件计算。

果一并投点于 Pb 同位素 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造环境演化图解 (Zartman et al., 1988) (图 3)。火德红铅锌矿床矿石硫化物落于上地壳和造山带铅演化线附近, 并且相对靠近造山带铅演化线, 与全区 Pb 同位素分布特征相符。研究表明, 投影点位于造山带增长线上方的矿石必然包含上地壳成分, 而位于下方则必定源于地幔或下地壳, 在造山带增长线附近, 表明不同储库的混合源 (Stacey et al., 1983; 尹观, 1988), 初步判断火德红铅锌矿床矿石中铅主要为上地壳源铅, 并可能有部分地幔岩浆物质混入。

朱炳泉等 (1998) 广泛搜集了世界各地, 包括中国境内不同时代的 Pb 同位素资料, 研究发现最能反映源区变化的是 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的变化, 而 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 只对成矿时代有灵敏的反映。为了突出 Th、Pb 的变化以及 Th、Pb 与 U、Pb 同位素组成的相互关系将同位素表示成与同时代地幔的相对偏差:

$$\Delta\beta = \left[\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{CP}} / \left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{MP}} - 1 \right] \times 1000; \quad (1)$$

$$\Delta\gamma = \left[\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{CP}} / \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{MP}} - 1 \right] \times 1000; \quad (2)$$

式中脚标 CP 表示普通铅, MP 表示地幔铅, 确定某一时间的 $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}$ 与 $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}$ 值, 采用地幔现在值 $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} = 15.43$ ($(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} = 37.63$ 。

根据不同类型岩石铅的资料和已知成因的矿石资料绘制 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$, 并且在 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 图上划分出 11 个小区 (图 4) (朱炳泉, 1998; 张长青等, 2006), 在该成因分类图解中, 火德红铅锌矿床矿石硫化物落在上地壳源、上地壳与地幔混合的俯冲带铅 (岩浆作用) 成因区域 (图 4), 这与 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/$

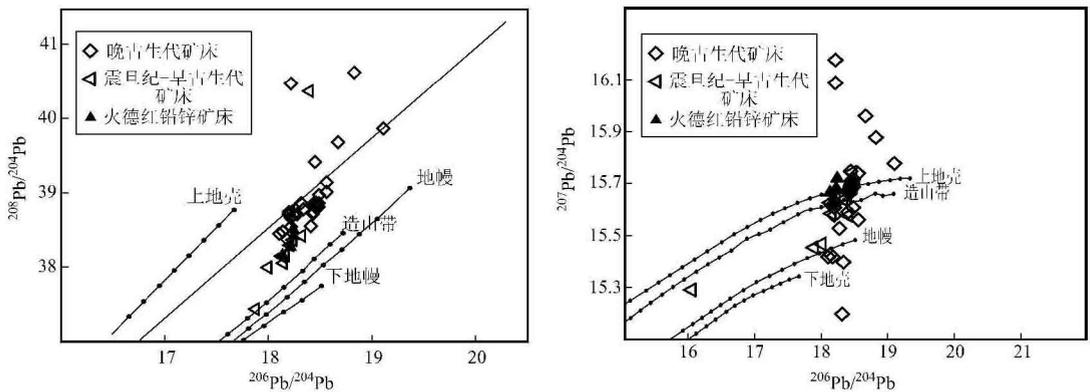


图4 滇东北地区矿石Pb同位素构造环境演化曲线图解(据Zartman et al., 1988; 川滇黔地区其他铅锌矿数据据柳贺昌等, 1999; 李发源等, 2002; 金中国等, 2008; 韩润生等, 2006; 司荣军等, 2006)

Fig. 4 Diagram of Lead isotopic tectonic setting curves from ore in the Northeast Yunnan Province (After Zartman et al., 1988; other lead-zinc ores date of Sichuan, Yunnan and Guizhou from Liu et al., 1999; Li et al., 2002; Jin et al., 2008; Han et al., 2006; Si et al., 2006)

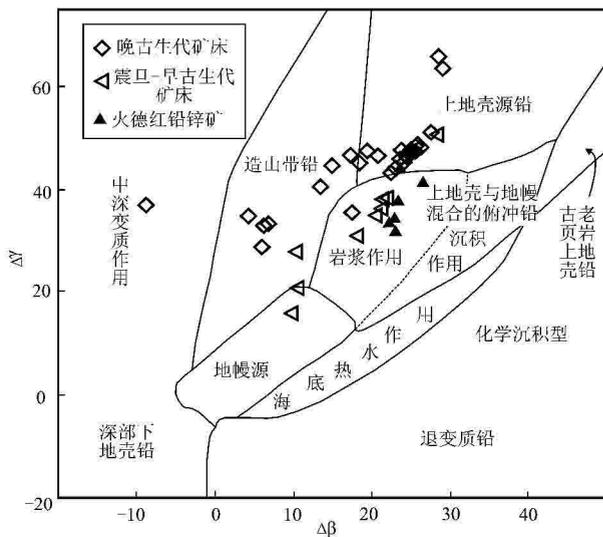


图5 滇东北地区Pb同位素 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解(朱炳泉, 1998)

Fig. 4 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ diagram of genetic classification of ore lead isotopic from ore in the Northeast Yunnan Province (after Zhu et al., 1998)

^{204}Pb - $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造环境演化分析结果(图3)基本一致,进一步证实矿石的铅主要来自于上地壳,表现出混合铅源的特点。此外根据收集到的滇东北地区已有铅锌矿床的Pb同位素数据,震旦纪—早古生代铅锌矿床投点主要位于造山带与上地壳源;晚古生代矿床的投点则主要集中于上地壳与地幔混合岩浆作用区域附近(图4)。火德红铅锌矿床矿石硫化物投点处于上述两者的交界地带,表明其在构造成矿

演化中可能处于一个过渡或转型期。

3.3 成矿类型分析

矿体特征表明火德红铅锌矿床是产于碳酸盐中的断裂带的充填交代脉状矿床,为后生热液矿床;主量与微量元素分析结果表明,铅锌等成矿金属物质随热液进入赋矿围岩;近矿围岩只有不强烈的白云石化及退色蚀变,表明围岩蚀变形成于低温热液环境;矿石矿物成分主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿(褐铁矿),脉石矿物有白云石、方解石表明矿体形成温度不高于 300°C ;矿体主要位于 F_2 断层上盘,小褶曲或层间挤压破碎带发育的地方矿化相对富集;矿体形态简单,呈扁豆状,方铅矿、闪锌矿在黄铁矿体边缘或其中与层理平行裂隙中出现,呈小透镜体或浸染在附近的岩石中,方铅矿呈散点状分布在泥炭物质中,个别呈小扁豆状及块状,闪锌矿呈极细粒块状及散点状构造,这些特征均表明成矿热液为低温热液。综合上述特征,火德红铅锌矿床应为一中低温热液型矿床。

密西西比型(MVT)铅锌矿床为后生、层控、以碳酸盐岩为围岩的铅锌矿床(Leach et al., 2001; Bradley et al., 2003);自20世纪80年代以来,越来越多的研究表明,世界上多数MVT铅锌矿床都是由大规模成矿流体在相邻造山带重力驱动下,流经前陆盆地时发生金属硫化物沉淀形成的(Garven, 1995; Appold et al., 1999)。将火德红铅锌矿床的特征与典型MVT矿床特征对比(如表5所示):

从这些特征看,火德红铅锌矿床的特征与经典

表 5 火德红铅锌矿床特征与典型 MVT 型铅锌矿特征对比

Table 5 Comparison of deposit characteristics between Huodehong Lead-Zinc ore and type MVT deposit

特征	典型 MVT 铅锌矿 (张长青, 2008)	火德红铅锌矿床
大地构造位置	出现于稳定地块边缘地区, 成矿作用与盆地卤水的活动有密切关系, 与岩浆活动无直接的联系	发育与中上扬子地台西南缘, 成矿作用与岩浆作用无直接关系
构造背景	MVT 矿床形成于碰撞型、安第斯型、转换型造山运动后所形成于区域伸展环境中, 矿床受张性构造控制	多期次活动形成了东西两盘地层层序的差异为铅锌矿体的形成准备了赋存空间, F ₂ 断层作为区域性断层, 也是铅锌含矿热液运移的通道
围岩岩性	由于矿床多产于碳酸盐岩和碎屑岩的界面附近, 围岩岩性直接决定了矿石的主要组分。下部相对透水的岩石和上部灰岩组成的古含水层有利于形成含矿体系	赋矿围岩为曲靖组白云岩
容矿围岩	角砾岩是 MVT 矿床中普遍出现的地质特征, 世界上接大多数 MVT 矿床伴有不同程度的角砾岩化。横切地层的横向断层往往构成流体的通道, 在断裂的交汇部位, 形成膨大的矿体	F ₂ 断层为火德红铅锌矿床的主要控矿断裂, 小褶曲或层间挤压破碎带发育的地方矿化相对富集
矿体形态	MVT 矿床的矿体特征从矿区尺度来讲, 总体具有层控特征。但是在矿床尺度来看, 矿体可以是穿层的, 形态变化较大	赋矿地层为曲靖组白云岩, 矿体顶底板为薄层状炭状炭质泥、页岩或含泥质碳酸盐岩, 具有层控特征
矿石组合	矿石以角砾状与块状为主, 同时存在有晶粒与细粒的硫化物矿石, 成矿的矿种因围岩岩性不同而不同, 以铅锌为主	矿体形态简单, 呈扁豆状, 方铅矿、闪锌矿在黄铁矿体边缘或其中与层理平行裂隙中出现
围岩蚀变	围岩蚀变比较简单, 主要是白云石化, 局部地段出现一些硅化及方解石化	近矿围岩只有不强烈的白云石化及退色蚀变
S 同位素	硫为壳源, 单个矿床或地区可能有一个或多个 S 源, S 同位素值变化范围很大可以从 -20‰ 变化到 +30‰ 左右	闪锌矿与黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 主要分布在 -17‰ ~ -7.90‰, 其 S 源极有可能来自生物成因硫酸盐还原作用
Pb 同位素	组成比较复杂, 多数铅锌矿床富放射性成因铅, 同位素来源应为上地壳	Pb 同位素比值变化范围较窄, 均为正常铅; Pb 同位素主要来自上地壳, 有少量岩浆物质混入
成矿温度	大多数经典 MVT 矿床流体包裹体均一温度范围为 75~150℃, 仅有爱尔兰型铅锌矿床成矿温度超过 200℃	矿体形成温度不高于 300℃, 欠缺流体包裹体测温与成分信息

的 MVT 矿床具有明显的相似特征。但受样品条件限制, 无法获得准确的成矿温度、压力和盐度, 故暂不能做进一步定论。

3.4 铅锌成矿模式

如前文所述, F₂ 断层为火德红铅锌矿床的主要控矿断裂, 赋矿地层为曲靖组白云岩。矿体顶底板为薄层状炭状碳质泥、页岩或含泥质碳酸盐岩, 局部可见层状煤, 矿(化)体的产状与地层产状近于一致且接触界面清楚。这套泥质岩可以提供硫酸盐还原菌生存必要的封闭缺氧环境和还原环境, 并有利于还原态 S 同位素的聚集。同时泥页岩层渗透性差、热液不易穿过的特点也有利于成矿热液滞留于孔隙度和渗透率较大的碎屑岩或白云岩中, 从而形成似层状矿体。控矿断裂和特有的岩石组合是制约矿体形态和产出规模的主要因素。

主微量元素地球化学测试结果表明矿化带中硫

化物中的金属元素主要来自外来热液; Pb 同位素特征表明其具有造山带混合铅特点, 以上地壳源为主, 有部分地幔物质参与; 此外, 川滇黔成矿区不同铅锌矿包裹体的流体 He/Ar 同位素组成均表现出单一的地壳放射性成因, 也表明成矿流体来源主要为地壳 (Wu et al., 2014), 在该矿区最新获得的 1 件闪锌矿流体包裹体的地壳放射成因 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比值为 0.03 R/Ra (另文发表), 亦位于大陆地壳参考值范围 (0.01 ~ 0.05) (Stuart et al., 1995; Burnard et al., 1999; 张连昌等, 2002; 李永峰等, 2005); 据此笔者认为成矿金属物质主要来自浅缘地壳, 随成矿热液运移至赋矿层位, 造山作用在成矿过程中扮演了热液驱动力的角色。

关于火德红铅锌矿床的成矿时代, 滇东北地区已有的成矿年龄如下: 李文博等 (2002) 通过 2 组同源矿物组合 Rb-Sr 法获得区内会泽超大型铅锌矿成

矿年龄为(225.1±2.9) Ma和(225.9±3.1) Ma,李文博等(2004)通过方解石 Sm-Nd 法在同一矿区获得了约 225 Ma 的成矿年龄, Yin 等(2009)测试了会泽铅锌矿 2 种不同颜色的闪锌矿(黑色和红色),获得了(223.5±3.9) Ma 和(226±6.4) Ma 的成矿年龄,上述几组年龄十分吻合;张长青(2012)对云南永善金沙铅锌矿成矿期同源萤石 Sm-Nd 年代学和闪锌矿 Rb-Sr 年代学测试,获得了高精度的萤石 Sm-Nd 等时线年龄为(201.1±2.9) Ma、闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄为(199.5±4.5) Ma,同时对云南鲁甸乐红铅锌矿进行了闪锌矿 Rb-Sr 同位素年代学测定,获得闪锌矿 Rb-Sr 等时线年龄为(200.9±8.3) Ma。上述年龄集中分布在 200~230 Ma 之间,对应邻区晚三叠世时昌宁-孟连洋盆、金沙江洋盆和哀牢山洋盆闭合事件(王晓峰, 2012)。这一阶段,滇东北地区由晚二叠世的张性环境逐渐向压性环境转变,在白果湾组沉积之初,从周边地区传递过来的压性构造应力驱动了成矿流体迁移富集,在一定程度上促进了进一步成矿。考虑到与滇东北临区矿床在 Pb 同位素来源以及赋矿特征、围岩蚀变等方面的相似,笔者认为火德红铅锌矿床应该形成于同一地质阶段,由于缺乏必要的年代学证据,因此对成矿时限不

做进一步约束。

综上,火德红铅锌矿床成矿的热液成矿模型如图 5 所示,为构造和岩性共同控制的后生热液型矿床。该区域曲靖组的找矿工作应着重于白云岩与泥质白云岩互层部位;矿体多发育于泥页岩层之下,赋存于海相碳酸盐岩中,特别在构造发育的部位会进一步富集。

4 结论

(1) 火德红铅锌矿床围岩主量与微量元素分析结果表明,火德红铅锌矿床为后生热液矿床,铅锌等成矿金属物质随热液进入赋矿围岩,结合围岩蚀变特征判断,其应属中-低温热液成因。

(2) 闪锌矿与黄铁矿 δ³⁴S 主要分布在 -17‰~-7.90‰,其 S 源极有可能来自生物成因硫酸盐还原作用,在成矿作用之前形成并富集,与川滇黔地区铅锌矿的 S 同位素(总体来自海水硫酸盐热化学还原)来源有着明显的不同。

(3) 矿石硫化物的 Pb 同位素比值变化范围较窄,均为正常铅;Pb 同位素主要来自于上地壳,有少量岩浆物质混入。

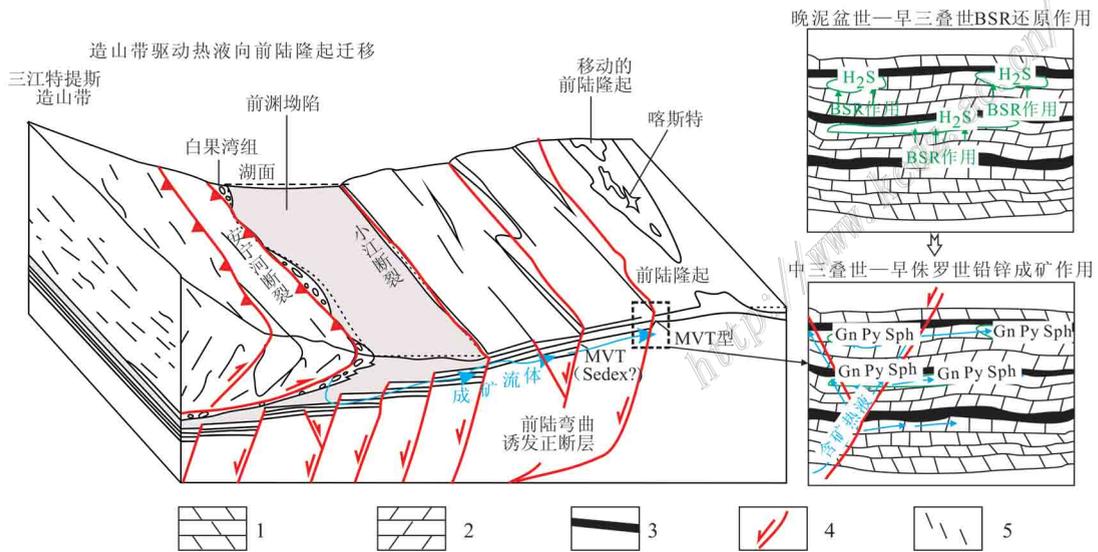


图 6 火德红铅锌矿床成矿模式(据 Bradley et al., 2003; Leach et al., 2005 修改)

1—上泥盆统宰格组; 2—中泥盆统曲靖组; 3—矿脉; 4—正断层; 5—节理
H₂S—BSR 作用产生的还原硫; Gn—方铅矿; Sph—闪锌矿; Py—黄铁矿

Fig. 6 Possible Metallogenic model of Huodehong Lead-Zinc ore (after Bradley et al., 2003; Leach et al., 2005)

1—Upper Devonian Zaige formation; 2—Middle Devonian Qujing formation; 3—ore vein; 4—normal fault; 5—joints
H₂S—reduced sulphur from bacterial sulfate reduction; Gn—Galena; Sph—Sphalerite; Py—Pyrite

上述特征表明火德红铅锌矿床为构造和岩性共同控制的后生热液型矿床,其成矿机制与典型的 MVT 型铅锌矿相似。

References

Appold M S and Garven G. 1999. The hydrology of ore formation in the southeast Missouri district, numerical models of topography-driven fluid flow during the Ouachita Orogeny[J]. *Econ. Geol.*, 94(6): 913-935.

Anderson I K, Ashton J H, Boyce A J, Fallick A E and Russell M J. 1998. Ore depositional process in the Navan Zn-Pb deposit, Ireland [J]. *Econ. Geol.*, 93(5): 535-563.

Bradley D and Leach D. 2003. Tectonic controls of Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in orogenic forelands[J]. *Mineralium Deposita*, 38(6): 652-667.

Burnard P G, Hu R, Turner G and Bi X W. 1999. Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan gold deposits, Yunnan Province, China[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1595-1604.

Chen J, Han R S, Gao D R and Zhao D S. 2001. Geological characteristics of Huize Pb-Zn deposit, Yunnan and model of ore-prospecting method[J]. *Geology Geochemistry*, 29(3): 124-129(in Chinese with English abstract).

Eisenlohr B N, Tompkins L A, Cathles L M, Barley M E and Groves D I. 1994. Mississippi Valley-type deposits: Products of brine expulsion by eustatically induced hydrocarbon generation: An example from northwestern Australia[J]. *Geology*, 22(4): 315-318.

Garven G. 1995. Continental-scale groundwater flow and geologic processes[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23 : 89-118.

Han R S, Chen J, Li Y, Ma D Y, Gao D R and Zhao D S. 2001a. Tectono-geochemical features and orientation prognosis of concealed ores of Qilinchang lead-zinc deposit in Huize, Yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 667-673(in Chinese with English abstract).

Han R S, Chen J, Li Y, Ma D Y, Zhao D S and Ma G S. 2001b. Ore-controlling tectonics and prognosis of concealed ores in Huize Pb-Zn deposit, Yunnan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(2): 265-269(in Chinese with English abstract).

Han R S, Chen J, Huang Z L, Ma D Y, Xue C D and Li Y. 2006. Dynamics of tectonic ore-forming process and localization-prognosis of concealed orebodies-As exemplified by the Huize super-large Zn-Pb-(Ag-Ge) district, Yunnan[M]. Beijing: Science Press. 1-185(in Chinese with English abstract).

Jin Z G and Huang Z L. 2008. Study on controlling-ore factors of Pb-Zn

deposits and prospecting model in the area of southwestern Guizhou[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 28(4): 467-472(in Chinese with English abstract).

Krouse H R, Viau C A, Eliuk L S, Ueda A and Halas S. 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs[J]. *Nature*, 333 : 415-419.

Leach D L, Bradley D, Lewchuk M T, Symons D T, Marsily G and Brannon. 2001. Mississippi valley-type lead-zinc deposits through geological time: Implications from recent age-dating research[J]. *Mineralium Deposita*, 36(8): 711-740.

Leach D, Sangster D, Kelley K, Large R, Garven G, Allen C, Gutzmer J and Walters S. 2005. Sediment-hosted lead-zinc deposits: A global perspective[J]. *Econ. Geol.*, 100 : 561-607.

Li F Y, Gu X X, Fu S H and Zhang M. 2002. The role of organic matter in the formation of MVT Pb-Zn deposit[J]. *Bulletin of mineralogy Petrology and Geochemistry*, 21(4): 272-276(in Chinese with English abstract).

Li K, Gu X X and Dong S Y. 2009. Isotopic geochemistry of Yinan Au-Cu-Fe deposit in Shandong Province[J]. *Mineral Deposits*, 28(1): 93-103(in Chinese with English abstract).

Li Y F, Mao J W, Hu H B, Bai F J, Li H M, Li M W, Guo B J and Ye H S. 2005. The fluid inclusions and their He-Ar-S-H-O isotopic compositions and tracing to the source of ore-forming fluids for the Gongyu gold deposit, western Henan[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 21(5): 1347-1358(in Chinese with English abstract).

Li W B, Huang Z L, Chen J, Han R S, Guan T, Xu C, Gao D R and Zhao D S. 2002. Sources of ore-forming materials in Huize super-large zinc-lead deposit, Yunnan Province: Evidence from contents of ore-forming element in strata and basalts from margin of ore district[J]. *Mineral Deposits*, 21(Supp): 413-416(in Chinese with English abstract).

Li W B, Huang Z L, Chen J, Han R S, Zhang Z L and Xu C. 2004. Rb-Sr dating of mineral assemblage from the Huize giant Zn-Pb deposit, Yunnan Provin[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 24(2): 112-116(in Chinese with English abstract).

Liao W. 1984. Metallogenic model and composition characteristics of sulfur, lead isotope from zinc-lead deposit, east Yunnan and west Guizhou[J]. *Geology and Exploration*, 1 : 1-6(in Chinese).

Lin F C. 1994. Some new opinions on the genesis of the Daliangzi lead-zinc deposit, Huidong County, Sichuan Province[J]. *Mineral Deposits*, 13(2): 126-136(in Chinese with English abstract).

Lin F C. 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 Crator[J]. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 540-556(in Chinese with English abstract).

- Liu W Z. 2009. Geological and geochemical characteristics and metallogenic mechanism analysis of the Pb-Zn deposit in Maozu, Yunnan, China[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 36(5): 480-486 (in Chinese with English abstract).
- Liu W Z and Xu X H. 1996. On the relationship between the deposits and tectonics of the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn mineralized belt[J]. Journal of Chengdu University of Technology, 23(1): 71-77 (in Chinese with English abstract).
- Liu H C. 1996. Pb-Zn source bed(rocks) of Dian-Chuan-Qian metallogenic region[J]. Geology and Prospecting, 32(2): 12-18 (in Chinese with English abstract).
- Liu H C and Lin W D. 1999. Genesis research of lead-zinc silver deposit, northeast Yunnan[M]. Kunming: Yunnan University Press. 1-470 (in Chinese).
- Lu Y F. 2004. Geokit: A geochemical software package constructed by VAH[J]. Geochemistry, 33(5): 459-464.
- Mao Y Y and Lu Y. 1994. Minerogenetic models and conditions of lead-zinc ore deposits in Baoxing-Yingjing district of southern Longmenshan[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 14(2): 55-66 (in Chinese with English abstract).
- Machel H G. 1995. Petrographie und geochemie von Sauergas-Schwefel- und assoziierten Schwermetallsulfid-Lagerstätten[J]. Z. Geol. Paläontol., (1-2): 249-262.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings-old and new insights[J]. Sedimentary Geology, 140(1): 143-175.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposit[J]. Econ. Geol., 67(5): 551-578.
- Orr W L. 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas[J]. Advances in Organic Geochemistry, 571-597.
- Petrelli M, Poli G, Perugini D, et al. 2005. PetroGraph: A new software to visualize, model, and present geochemical data in igneous petrology[J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 6(7): 1-15.
- Qi W, Hou M T and Wang G B. 2006. Sinian system Pb-Zn deposit types and prospecting direction of upper Yangtze platform[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 28(2): 30-36 (in Chinese with English abstract).
- Ramboz C and Charef A. 1988. Temperature, pressure, burial history, and paleohydrology of the Les Malines, Pb-Zn deposit, reconstruction from aqueous inclusions in barite[J]. Econ. Geol., 83(4): 784-800.
- Si R J, Gu X X, Pang X C, Fu S H, Li F Y, Zhang M, Li Y H, Li X Y and Li J. 2006. Geochemical character of dispersed element in sphalerite from Fule Pb-Zn polymetal deposit, Yunnan Province[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 26(1): 75-80 (in Chinese with English abstract).
- Stuart F M, Burnard P G, Taylor R P and Turner G. 1995. Resolving mantle and crustal contribution to ancient hydrothermal fluids: He-Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W-Mo deposit, South Korea[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(22): 4663-4673.
- Stacey J S and Hedlund D C. 1983. Lead-isotopic compositions of diverse igneous rocks and ore deposits from southwestern New Mexico and their implications for early Proterozoic crustal evolution in the western United States[J]. Geological Society of America Bulletin, 94(1): 43-57.
- Wang J Z, Li C Y, Li Z Q and Liu J J. 2001. The geological setting, characters and origin of Mississippi valley-Type Pb-Zn deposits in Sichuan and Yunnan Provinces[J]. Geology Geochemistry, 29(2): 41-45 (in Chinese with English abstract).
- Wang J Z, Li C Y, Li Z Q, Li B H and Liu W Z. 2002. The comparison of Mississippi valley-type lead-zinc deposits in Southwest of China and in Mid-Continent of United States[J]. Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry, 21(2): 127-132 (in Chinese with English abstract).
- Wang X C. 1991. Genesis analysis of Daliangzi Pb-Zn deposit in Sichuan Province[J]. Mineral Resources and Geology, 5(3): 151-156 (in Chinese with English abstract).
- Wang X F. 2012. Study on the petrology of mafic-ultramafic complex in south Lancang river, west south Yunnan Province (dissertation for master degree) [D]. Supervisor: Li J. Kunming: Kunming University of Science (in Chinese with English abstract).
- Worden R H and Smalley P C. 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff formation, Abu Dhab[J]. Chemical Geology, 133(1): 157-171.
- Wu Y, Wang Z, Luo J, et al. 2014. Rb-Sr dating and fluid inclusions He/Ar isotopic characteristics of sphalerite from typical MVT deposits in Sichuan, Yunnan and Guizhou[J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 88(S2): 219-220.
- Wu Y, Zhang C Q, Mao J W, Zhang W S and Wei C. 2013. The relationship between oil-gas organic matter and MVT mineralization: A case study of the Chipu lead-zinc deposit, Sichuan[J]. Acta Geoscientifica Sinica, 34(4): 425-436 (in Chinese with English abstract).
- Yang Y X and Guan S P. 1994. Genesis of lead-zinc deposits in the eastern edge of Kangdian Axis[M]. Chengdu: Sichuan University of Science and Technology Press. 1-175 (in Chinese).
- Yin G. 1988. Isotope hydrogeochemistry[M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press. 67-68 (in Chinese).
- Yin M, Li W and Sun X. 2009. Rb-Sr isotopic dating of sphalerite from the giant Huize Zn-Pb ore field, Yunnan Province, Southwestern China[J]. Chinese Journal of Geochemistry, 28(1): 70-75.
- Yunnan Geological Survey. 2006. The evaluation report of lead-zinc de-

- posit in Lehong area, Ludian, Yunnan Province [R]. (in Chinese).
- Zartman R E and Haines S M. 1988. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs—a case for bi-directional transport [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 (6): 1327-1339.
- Zhang C Q, Mao J W, Wu S P, Li H M, Liu F, Guo B J and Gao D R. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi valley-type lead-zinc deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou area [J]. *Mineral Deposits*, 24(3): 336-348(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q, Li H M, Dai J Z, Yang X C, Li L, Mao J W, Yu J J and Lou D B. 2006. Lead isotope research on lead-zinc deposits [J]. *Mineral Deposits*, (SI): 213-216(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q. 2008. The genetic model of Mississippi valley-type Deposits in the Boundary Area of Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China (dissertation for doctor degree [D]. Supervisor: Mao J W. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences. 1-177 (in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q, Yu J J, Mao J W and Rui Z Y. 2009. Advances in the study of Mississippi valley-type deposits [J]. *Mineral Deposits*, 28 (2): 195-210(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q. 2012. Research of the carbonate-hosted Pb-Zn deposits around Yangtze platform [R]. (in Chinese with English abstract).
- Zhang L C, Shen C Y, Li H M, Zeng Q D, Li G M and Liu T B. 2002. Helium and argon isotopic compositions of fluid inclusions and tracing to the source of ore-forming fluids for Jiaodong gold deposit [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 18(4): 559-565(in Chinese with English abstract).
- Zhang Z B, Li C Y, Tu G C, Xia B and Wei Z Q. 2006. Geotectonic evolution background and ore-forming process of Pb-Zn deposits in Chuan-Dian-Qian area of Southwest China [J]. *Geotectonica Et Metallogenia*, 30(3): 343-354(in Chinese with English abstract).
- Zhu B Q. 1998. Theory and application isotope system in the earth science: Crust-mantle evolution of China [M]. Beijing: Science Press. 1-330(in Chinese).
- Zou H J, Han R S, Hu B and Liu H. 2004. New evidences of origin of metallogenic materials in the Maoping Pb-Zn ore deposit, Zhaotong, Yunnan: r-factor analysis results of trace elements in NE-extending fractural tectonites [J]. *Geology and Prospecting*, 40(5): 43-48(in Chinese with English abstract).
- 韩润生, 陈进, 李元, 马德云, 高德荣, 赵德顺. 2001a. 云南会泽麒麟厂铅锌矿床构造地球化学及定位预测 [J]. *矿物学报*, 21(4): 667-673.
- 韩润生, 陈进, 李元, 马德云, 赵德顺, 马更生. 2001b. 云南会泽铅锌矿床构造控矿规律及其隐伏矿预测 [J]. *矿物学报*, 21(2): 265-269.
- 韩润生, 陈进, 黄智龙, 马德云, 薛传东, 李元. 2006. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测: 以云南会泽超大型铅锌(银, 锗)矿床为例 [M]. 北京: 科学出版社. 1-185.
- 金中国, 黄智龙. 2008. 黔西北铅锌矿床控矿因素及找矿模式 [J]. *矿物学报*, 28(4): 467-472.
- 李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 章明. 2002. 有机质在 MVT 铅锌矿床形成中的作用 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 21(4): 272-276.
- 李科, 顾雪祥, 董树义. 2009. 山东沂南金铜铁矿床同位素地球化学研究 [J]. *矿床地质*, 28(1): 93~103
- 李永峰, 毛景文, 胡华斌, 白凤军, 李厚民, 李蒙文, 郭保健, 叶会寿. 2005. 豫西公峪金矿床流体包裹体及其 He、Ar、S、H、O 同位素组成对成矿流体来源的示踪 [J]. *岩石学报*, 21(5): 1347-1358.
- 李文博, 黄智龙, 陈进, 韩润生, 管涛, 许成, 高德荣, 赵德顺. 2002. 云南会泽超大型铅锌矿床成矿物质来源: 来自矿区外围地层及玄武岩成矿元素含量的证据 [J]. *矿床地质*, 21(增刊): 413-416.
- 李文博, 黄智龙, 陈进, 韩润生, 张振亮, 许成. 2004. 会泽超大型铅锌矿床成矿时代研究 [J]. *矿物学报*, 24(2): 112-116.
- 廖文. 1984. 滇东、黔西铅锌金属区硫、铅同位素组成特征与成矿模式探讨 [J]. *地质与勘探*, 1: 1-6
- 林方成. 1994. 四川会东大梁子铅锌矿床成因新探 [J]. *矿床地质*, 13(2): 126-136.
- 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 [J]. *地质学报*, 79(4): 540-556.
- 刘文周, 徐新煌. 1996. 论川滇黔铅锌成矿带矿床与构造的关系 [J]. *成都理工学院学报*, 23(1): 71-77.
- 柳贺昌. 1996. 滇川黔成矿区的铅锌矿源层(岩) [J]. *地质与勘探*, 32(2): 12-18.
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究 [M]. 昆明: 云南大学出版社. 1-470.
- 毛玉元, 陆彦. 1994. 龙门山南段宝兴至荃经地区铅锌矿的成矿条件和成矿模式 [J]. *矿物岩石*, 14(2): 55-66.
- 齐文, 侯满堂, 王根宝. 2006. 上扬子地台震旦系铅锌矿床类型及找矿方向 [J]. *地球科学与环境学报*, 28(2): 30-36.
- 司荣军, 顾雪祥, 庞绪成, 付绍洪, 李发源, 章明, 李云洪, 李雄耀, 李键. 2006. 云南省富乐铅锌多金属矿床闪锌矿中分散元素地球化学特征 [J]. *矿物岩石*, 26(1): 75-80.
- 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 刘家军. 2001. 川滇地区密西西比河谷型铅锌矿床成矿地质背景及成因探讨 [J]. *地质地球化学*, 29(2): 41-45.
- 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 李葆华, 刘文周. 2002. 川、滇、黔交界地

附中文参考文献

- 陈进, 韩润生, 高德荣, 赵德顺. 2001. 云南会泽铅锌矿床地质特征及找矿方法模式 [J]. *地质地球化学*, 29(3): 124-129.

- 区密西西比河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比[J]. 矿物岩石地球化学通报, 21(2): 127-132.
- 王小春. 1991. 四川大梁子铅锌矿床的成因分析[J]. 矿产与地质, 5(3): 151-156.
- 王晓峰. 2012. 滇西南南澜沧江镁铁-超镁铁杂岩的岩石学研究[硕士学位论文][D]. 导师: 李静. 昆明: 昆明理工大学.
- 吴越, 张长青, 毛景文, 张望生, 魏成. 2013. 油气有机质与 MVT 铅锌矿床的成矿[J]. 地球学报, 34(4): 425-436.
- 杨应选, 管士平. 1994. 康滇地轴东缘铅锌矿床成因及成矿规律[M]. 成都: 四川科技大学出版社. 1-175.
- 尹观. 1988. 同位素水文地球化学[M]. 成都: 成都科技大学出版社. 67-68.
- 云南省地质调查院. 2006. 云南鲁甸乐红地区铅锌矿评价成果报告[R].
- 张长青, 毛景文, 吴锁平, 李厚民, 刘峰, 郭保健, 高德荣. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 24(3): 336-348.
- 张长青, 李厚民, 代军治, 杨兴朝, 李莉, 毛景文, 余金杰, 娄德波. 2006. 铅锌矿床中矿石 Pb 同位素研究[J]. 矿床地质, (SI): 213-216.
- 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][D]. 导师: 毛景文. 北京: 中国地质科学院. 1-177.
- 张长青, 余金杰, 毛景文, 芮宗瑶. 2009. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 28(2): 195-210.
- 张长青. 2012. 《扬子地台周缘碳酸盐岩容矿典型铅锌矿床研究》结题报告[R].
- 张连昌, 沈远超, 李厚民, 曾庆栋, 李光明, 刘铁兵. 2002. 胶东地区金矿床流体包裹体的 He、Ar 同位素组成及成矿流体来源示踪[J]. 岩石学报, 18(4): 559-565.
- 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[J]. 大地构造与成矿学, 30(3): 343-354.
- 朱炳泉. 1998. 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. 1-330.
- 邹海俊, 韩润生, 胡彬, 刘鸿. 2004. 云南昭通毛坪铅锌矿床成矿物质来源的新证据——NE 向断裂构造岩微量元素 r 型因子分析结果[J]. 地质与勘探, 40(5): 43-48.