第 36 卷 第 3 期 36(3): 623~642

文章编号: 0258-7106 (2017) 03-0623-20

Doi: 10.16111/j.0258-7106.2017.03.006

湘西花垣李梅铅锌矿床 C、O、S、Pb 同位素 特征及成矿物质来源*

胡太平1,王敏芳1**,丁振举1,何谋意1,王彦博1,郭晓南2

(1中国地质大学资源学院,湖北 武汉 430074; 2河南省地质矿产勘查局第二地质勘查院,河南 郑州 450000)

摘 要 李梅铅锌矿床位于扬子地块的东南缘,是湘西-鄂西成矿带花垣矿田中较早发现的超大型铅锌矿床之一,矿体呈层状、似层状产于寒武系清虚洞组藻灰岩中。文章通过对其进行 C_{N} C_{N} C

关键词 地球化学;同位素;成矿物质;成矿流体;李梅铅锌矿床

中图分类号: P618.41; P618.42

文献标志码: A

C, O, S and Pb isotopic characteristics and sources of metallogenic materials of Limei Pb-Zn deposit in Huayuan County, western Hunan Province

HU TaiPing¹, WANG MinFang¹, DING ZhenJu¹, HE MouChun¹, WANG YanBo¹ and GUO XiaoNan² (1 Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 No. 2 Geological Prospecting Institute, Henan Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration, Zhengzhou 450000, Henan, China)

Abstract

The Limei Pb-Zn deposit located on the southeastern margin of the Yangtze block, is one of the earlier-discovered and giant Pb-Zn deposit occurring in bedded and stratoid forms and hosted by lower Cambrian algal limestone in the Huayuan orefiled of the Xiangxi-Exi metallogenic belt. C, O, S and Pb isotope geochemistry was analyzed in this paper in order to understand comprehensively the source and evolution of the metallogenic material and the ore fluids. The results show that $\delta^{13}C_{PDB}$ values of the ore-stage hydrothermal calcites are -2.79 % ~ 1.11 %, and $\delta^{18}O_{SMOW}$ are $14.59\% \sim 23.05\%$, indicating that the CO₂ in the ore-forming fluid was derived

^{*} 本研究得到中国地质调查局项目(编号: 12120114016601)、国家自然科学基金面上项目(编号: 41272097)、中央高校基本科研业务费专项资金(编号: CUG120702)和中国地质大学(武汉)教学实验室开放基金项目(编号: SKJ2014010)的联合资助

第一作者简介 胡太平,男,1991 年生,硕士研究生,主要从事矿床地球化学研究。Email: 958557609@qq.com

^{**}通讯作者 王敏芳, 女, 1980 年生, 副教授, 主要从事矿床学的教学和研究工作。Email: wang-minfang@163.com 收稿日期 2016-01-08; 改回日期 2017-04-24。赵海杰编辑。

from the dissolution of Cambrian carbonates, whereas the post ore-stage and parts of ore-stage hydrothermal calcites should be related to the thermochemical reduction reaction of the organic matter. The laser Raman spectroscopy shows that the gas components have large quantities of CH₄, H₂S, N₂ and other hydrocarbons, and the authors thus infer that the organic matter at high mature stage of evolution was involved in mineralization in the form of oil-gas field. The presence of gas bituminiferous inclusions in sphalerite suggests that the thermochemical reduction reaction was involved in mineralization. The δ^{34} S_{CDT} values of sulfides are $\pm 26.30\% \sim \pm 34.66\%$, suggesting that the sulfur must have been derived from the fully thermochemical reduction reaction of sulfates from the ore-forming brine. The 206 Pb/ 204 Pb, 207 Pb/ 204 Pb and 208 Pb/ 204 Pb values for the ores vary in the range of 17.999 \sim 18.235, 15.584 \sim 15.789, and 38.147 \sim 38.576 respectively, implying that the metallogenic material was most likely derived from the Proterozoic low metamorphic basement and the lower Cambrian Niutitang Formation black shale, with part of the ore metals from the host algal limestone.

Key words: geochemistry, isotope, metallogenic materials, ore fluids, Limei Pb-Zn deposit

湘西-鄂西成矿带是中国 19 个重要成矿区带之一,也是中国重要的铅锌铜-钨锑金-铁锰多金属成矿带(芮宗瑶等 2004 ,胡瑞忠等 ,2007)。其中 ,湘西铅锌矿集区由南向北划分为凤凰锌汞矿田、花垣铅锌矿田、保靖铅锌矿田和龙山洛塔矿田 ,具有良好的成矿地质背景和控矿条件(匡文龙等 ,2015)。李梅铅锌矿区位于该成矿带的东南部 ,湘西花垣矿田的北部 ,为发现较早且研究程度较高的铅锌矿区 ,主要包括李梅、耐子堡、半坡、角弄坪等矿段 ,是中国罕见的超大型铅锌矿区(杨绍祥等 ,2006 ;罗卫等 ,2009 ;高伟利等 2014)。近年来 ,在李梅矿区的周边陆续发现大脑坡、杨家寨、清水塘等大型、超大型铅锌矿床(叶周等 ,2015),新增铅锌资源量逾 1000 万吨 ,具有进一步勘探铅锌矿产资源的巨大潜力。

前人对李梅铅锌矿区开展了系统的研究 ,取得 了丰富的研究成果。多数研究者认为李梅矿区铅锌 成矿受地层和构造的控制 下寒武统清虚洞组高孔 隙度的藻灰岩是主要的赋矿层 ,断裂和裂隙是该区 铅锌矿主要的控矿要素(汤朝阳等 2012 ;高伟利等 , 2014 , 匡文龙等 2015) 成矿流体为低温中高盐度的 热卤水(刘文均等 ,2000b ;周云等 ,2014 ;蔡应雄等 , 2014) 成矿作用与有机质有关(刘文均等 ,1999a; 1999b 2000a ;周云等 ,2014)。然而 ,目前对成矿物 质来源和成矿机制等方面的研究仍存在较大的争 议,为该区及邻区铅锌矿产资源进一步找矿带来了 诸多问题。杨绍祥等(2007)认为成矿物质主要来自 震旦系—寒武系的黑色泥岩(陡山沱组、牛蹄塘组 等)之类的"矿源岩系",种九思等(2007)认为成矿物 质主要来自于寒武系牛蹄塘组及以下的基底地层, 但有幔源物质的参与;罗卫等(2009)认为矿床属于

沉积成岩矿床类型,成矿物质主要来自清虚洞组藻灰岩,后期有幔源物质的加入,雷义均等(2013)认为寒武系下统牛蹄塘组含泥碳质碎屑岩是湘西地区铅锌矿的矿源层;而蔡应雄等(2014)认为成矿物质大部分来自碳酸盐围岩地层,可能有部分随区域迁移流体带入。

本文在详细研究李梅铅锌矿区矿床地质特征的基础上,系统收集前人资料,以热液蚀变方解石、硫化物及围岩为主要研究对象,开展了 C、O、S、Pb 同位素研究,对热液期主成矿阶段矿物组合(闪锌矿、方解石及萤石等)中的流体包裹体进行了激光拉曼分析,探讨成矿物质及成矿流体的来源和演化,为成矿地质背景和成矿规律研究提供可靠的依据。

1 区域地质背景

研究区位于中上扬子地块东南缘与江南(雪峰)造山带过渡区—加里东期的边缘褶皱带上(图1),主要经历了雪峰运动、加里东运动、印支-燕山运动等多期构造运动(杨绍祥等,2006)。区域构造总体以呈北东向的褶皱变形和深大断裂为主,以花垣-张家界断裂、吉首-古丈断裂、麻栗场断裂为主干断裂组成断裂带。花垣-张家界大断裂位于李梅矿区西北部,走向北东向30°~50°,倾角变化较大,45°~80°不等,垂直断距大于100 m,且在矿区内的多处露头可见明显擦痕,产状多为沿走向小角度倾伏,指示可能为以左行走滑为主的正断层(高伟利等,2014)。花垣矿田内褶皱构造较发育,主要为宽缓的背(向)斜构造。其中,较大规模的 [级褶皱为摩天岭背斜,在其北西翼]级褶皱发育,主要有狮子山背斜、太阳山

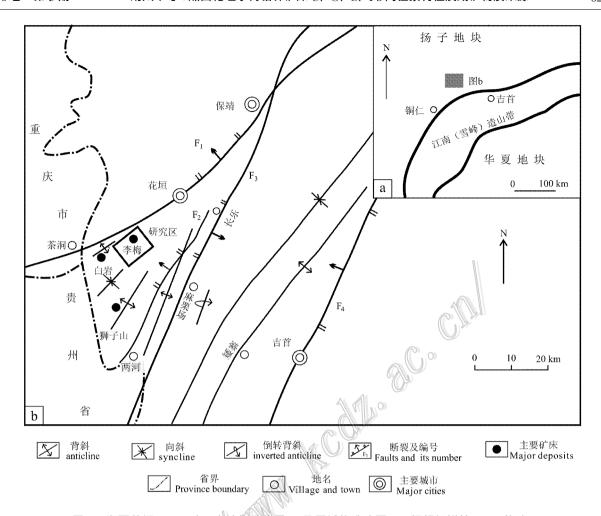


图 1 湘西花垣 Pb-Zn 矿田大地构造位置(a)及区域构造略图(b) 据杨绍祥等 2007 修改)

Fig. 1 Tectonic position (a) and tectonic sketch map (b) of the Huayuan Pb-Zn ore filed in western Hunan Province (modified after Yang et al., 2007)

向斜和团结背斜;在其南东翼 II 级褶皱则相对不发育,仅见麻栗场倒转背斜。

区内岩浆活动不发育、仅在古丈背斜龙鼻咀可见基性-超基性岩侵入到板溪群中(李宗发,1991)。区内地层发育较全除缺失石炭系外,从元古界板溪群、震旦系、古-中生界及第四系都有出露。其中,寒武系出露最为广泛(图2),主要包括下寒武统牛蹄塘组、石牌组、清虚洞组,中寒武统高台组和上寒武统娄山关群。其中,寒武系—奥陶系碳酸盐台地相十分发育。厚约5000 m,为铅锌的主要含矿岩系(钟九思等,2007)。

2 矿床地质特征

李梅铅锌矿区详查地质工作始于 1985 年, 矿区内主要有李梅、耐子堡、半坡、角弄坪等矿段(图 3)。

矿区主要出露下寒武统清虚洞组 , 其次为高台组和 娄山关群。清虚洞组为区域铅锌矿的赋矿地层 , 在 矿区内分布广泛,十分发育。据岩性组合,清虚洞 组可分为上、下2段,下段以灰岩为主,又可以细分 为 4 个亚段, 其中第 3 亚段($\in_1 q^{1-3}$)主体为灰白色 厚层状藻灰岩、藻屑砂屑灰岩,为铅锌矿的主要赋 矿层位,该亚段藻灰岩具有质纯、性脆、孔隙度发育 的特征。第 4 亚段($\in_1 q^{1-4}$)为灰白色中厚层状-斑块 状含白云质亮晶鲕粒灰岩夹含藻砂屑灰岩、碎屑灰 岩,为矿区次要赋矿层位;上段以白云岩为主,可分 为 2 段 ,岩性主要以层纹石白云岩为主 ,含粉晶、细 晶云岩夹砂屑云岩。矿区内褶皱不太发育,以团结 背斜为代表,是Ⅰ级褶皱摩天岭背斜北西翼的Ⅱ级 褶皱,同时,矿区范围内次级断裂及裂隙构造发育, 多沿大型断裂构造边部分布,是铅锌成矿重要的控 矿构造。

系	统	组	段	厚度/m	柱状图	岩 性	沉积相	矿 化
	中统	高台组	€2g	6~45		灰白色中薄层状泥质白云岩	潮上相	
		清	$\epsilon_{_1q^2}$	7~120		灰白色厚层纹层状白云岩	 潮坪相 	
寒		虚	$\epsilon_1 q^{1-4}$	6~70		灰白色厚层状亮晶鲕粒灰岩、碎屑灰岩	台缘浅滩相	次要的Pb、Zn 赋矿层位
	거		$\epsilon_{ m l} q^{1 ext{-}3}$	8~215		灰白色厚层状藻灰岩、藻屑砂屑灰岩	(本語) 確间通道相	主要的Pb、Zn 赋矿层位
武		组	$\epsilon_{\!\scriptscriptstyle 1}q^{\scriptscriptstyle 1\text{-}2}$	10~50	<u> </u>	灰色-灰绿色中厚层状砂屑泥晶灰岩	上缓坡相	
			$\epsilon_{\!\scriptscriptstyle 1}q^{\scriptscriptstyle 1\text{-}1}$	50~100		深灰色中薄层状泥质条带灰岩	下缓坡相	
系	统	石牌组	$\epsilon_{_1s}$	160~200		灰色-灰绿色中薄层状泥晶粉砂岩	陆棚相	
		牛蹄塘组	$\epsilon_{_1n}$	250		黑色薄层状含碳质页岩	深水陆棚 -盆地相	Ni、Mo、V等 多元素富集层
	上	灯影组	Z_2dn	54~70	Si Si Si Si—Si—Si—	黑灰色硅质岩、硅质页岩、局部夹硅质 磷块岩和磷结核	陆坡相区	
震	统	陡山沱组	Z_2d	68~117		下部为深色-肉红色泥粉晶云岩,中部为 页岩夹泥晶灰岩,局部含磷块岩;上部 为云质条带云晶灰岩	碳酸盐 台地相区	含磷矿层
旦系	下	南沱组	Nh ₂ n	30~70	0 0 0	灰色冰碛含砾泥质砂岩,夹云岩透镜体	后滨-泻湖 浮冰相区	
	· 统	大塘坡组	Nh_1d	255~305	-Mn-	下段:下部为黑色碳质页岩夹磷锰矿层,中部和上部为黑色-深灰色页岩。上段: 黑色板状页岩,含粉砂质页岩夹白云岩 透镜体	潮坪泻湖相区	含锰矿层
板溪群		五强溪组		>250		灰绿色条带状泥灰质砂质板岩	陆坡相区	
群		马底驿组		>300		紫红色粉砂质板岩夹白云质粉砂岩、 泥质板岩、泥晶云岩透镜体	广海 陆棚相区	

图 2 湘西地区地层柱状图(据刘文均等 ,1996 湖南省地质调查院 ,2011 修改)

Fig. 2 Stratigraphic column of western Hunan Province (modified after Liu et al. , 1996; Hunan Institute of Geological Survey , 2011)

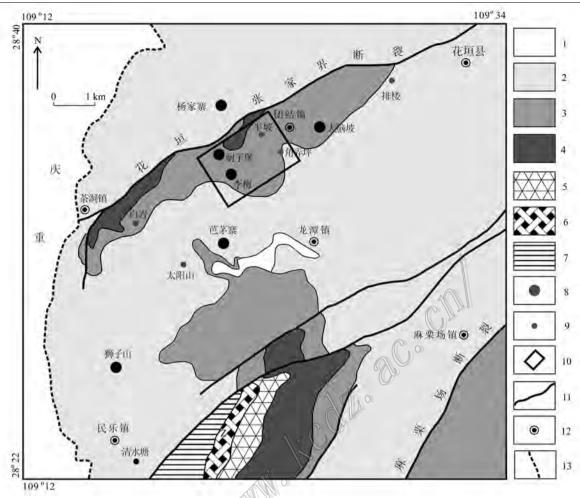


图 3 湘西花垣矿田地质简图(据湖南省地质调查院,2011修改)

1—全新统;2—寒武系中统高台组和中上统娄山关群;3—寒武系下统清虚洞组;4—寒武系下统石牌组;5—寒武系下统牛蹄塘组;6—震旦系灯影组和陡山沱组;7—震旦系南沱组;8—大型铅锌矿床;9—中型铅锌矿床;10—李梅铅锌矿;11—断层及编号;12—镇及县;13—省界

Fig. 3 Geological sketch map of the Huayuan Pb-Zn orefield in western Hunan Province (modified after Hunan Institute of Geological Survey, 2011)

1—Holocene; 2—Gaotai Formation and Loushanguan Group of Upper-Middle Cambrian; 3—Qingxudong Formation of Lower Cambrian;
 4—Shipai Formation of Lower Cambrian;
 5—Niutitang Formation of Lower Cambrian;
 6—Dengying and Doushantou Formation of Upper Sinian;
 7—Nantuo Formation of Lower Sinian;
 8—Large-sized Pb-Zn deposit;
 9—Medium-sized Pb-Zn deposit;
 10—The Limei Pb-Zn deposit;
 11—Fault and its serial number;
 12—Town and County;
 13—Province boundary

铅锌矿体主要赋存于清虚洞组下段藻灰岩中, 多为隐伏矿体,矿体具有多层性,矿化稳定。矿体形态以缓倾斜整合层状为主(图 4),似层状、透镜状和非整合型陡倾斜脉状次之。缓倾斜整合层状矿体规模较大,是该区铅锌矿的主体,非整合型矿体主要为成矿后期沿构造裂隙充填的脉状矿体,矿体规模小,一般不具工业价值或工业价值低。矿石中矿物组合简单,矿石矿物主要为闪锌矿,次为方铅矿,脉石矿物,主要有方解石、白云石、黄铁矿、重晶石、萤石、沥青和少量的石英。

矿石结构以自形-半自形粒状结构为主,见他形

粒状结构、各种交代结构、填隙结构和碎裂结构等。 主要矿石矿物闪锌矿多呈自形-半自形粒状结构产 出(图 5a),部分为胶状结构,多数为浅黄色,少量为 褐色-黄褐色及黑色,结晶程度一般较好,粒度多为 0.3~1.5 mm。闪锌矿化与热液碳酸盐化密切相 关,常沿藻灰岩裂隙、孔洞边部充填交代形成,且多 被方铅矿交代成交代残余结构。方铅矿主要为粗晶 自形立方体状,少量以他形微粒状沿灰岩粒间孔隙 交代充填,常溶蚀交代闪锌矿和黄铁矿形成交代残 余结构(图 5b)。矿石构造主要有斑脉状、浸染 状、脉状网脉状、角砾状及环带状构造,含少量的块状

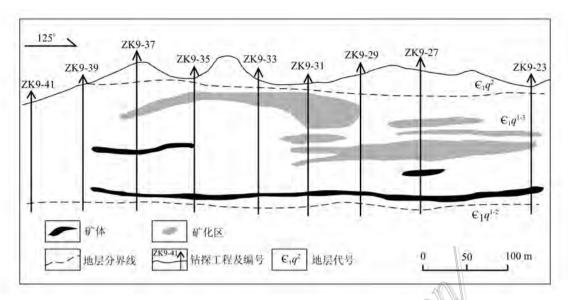


图 4 李梅矿区第 9 勘探线矿体剖面图(据杨绍祥等,2006)

Fig. 4 Cross-section along No. 9 exploration line of the Limei Pb-Zn deposit (modified after Yang et al., 2006)

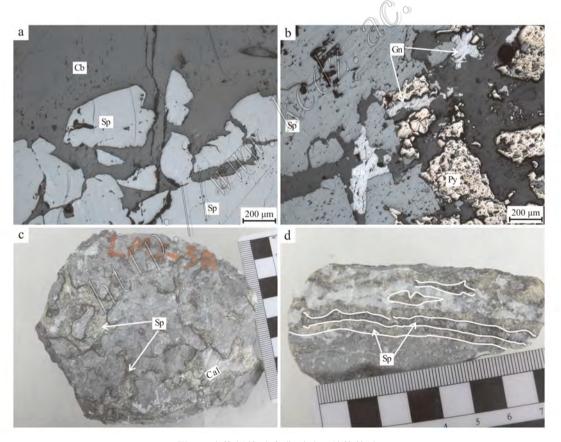


图 5 李梅铅锌矿床典型矿石结构构造

a. 热液碳酸盐矿物溶蚀交代闪锌矿成溶蚀交代结构; b. 方铅矿交代闪锌矿和黄铁矿成交代残余结构; c. 斑脉状闪锌矿矿石,闪锌矿有黄褐色和浅黄色两种,与热液碳酸盐等呈团块状、短脉状充填交代于灰岩孔隙及裂隙中; d. 条带状闪锌矿矿石,黄褐色闪锌矿与浅黄色闪锌矿呈条带状分布,被后期热液方解石穿插

Cal—热液方解石; Cb—热液碳酸盐矿物; Gn—方铅矿; Py—黄铁矿; Sp—闪锌矿

Fig. 5 Typical ore textures and structures of the Limei Pb-Zn deposit

a. Subhedral sphalerite replaced by hydrothermal carbonates; b. Subhedral sphalerite and residual pyrite grains replaced by galena; c. Spotted vein of carbonatization sphalerite ore; d. Banded sphalerite ore; yellowish brown sphalerite in zonal distribution and interspersed by late hydrothermal carbonates

构造、球粒状构造和条带状构造等 ,表现为含矿热液沿围岩裂隙、孔隙等开放空间充填交代 ,具有明显后生成矿的特点(图 5c,d)。

围岩蚀变主要有方解石化、白云石化、重晶石 化、黄铁矿化、沥青化和萤石化,与铅锌成矿关系最 密切的是方解石化、白云石化和黄铁矿化。乳白色-浅灰色粗晶热液方解石多沿围岩的裂隙交代充填呈 脉状、网脉状、团块状和斑脉状,边部常有铅锌矿化 分布。热液白云石多表现为特征的鞍状白云石,可 根据弯曲的晶面、雾状外边和典型的波状消光以及 染色等综合特征与方解石区分(图 6d)。 重晶石多与 闪锌矿共生,早期为粒状结构,被热液方解石、白云 石包含和交代(图 6d);晚期为板状-长柱状结构,常 交代热液方解石和无色萤石(图 6c)。有机质沿藻灰 岩的缝合线和裂隙分布(图 6a),或者以颗粒状沥青 在矿石中与铅锌矿、热液碳酸盐及萤石共生或者存 在于黑色萤石中(图 6b) 其形成明显晚于围岩 而在 成矿作用之前或者随同成矿流体带来。萤石有黑 色、浅紫色、无色(图 6b,c) 其中 黑色萤石证明存在 演化程度较高的有机质(刘文均等,1994)。

李梅矿区铅锌矿原生矿石中矿物组合简单,具有明显后期热液成矿的特点,热液成矿作用大致划分为 3 个阶段 图 7) (I_1)闪锌矿沿灰岩缝合线、孔隙晶出阶段:细粒闪锌矿及沥青沿灰岩缝合线沉淀或充填灰岩孔隙,热液蚀变整体较弱,黄铁矿化普遍,发育黑色含有机质的萤石,球粒状闪锌矿集合体,该阶段无方铅矿晶出,仅在部分矿石中可见;(I_2)闪锌矿-方铅矿沿裂隙孔隙交代充填阶段:为矿床的主要成矿阶段 粗晶闪锌矿和方铅矿大量晶出,表现为乳白色粗晶方解石化、粗晶白云石化、无色-浅紫色粗晶萤石化、晶质沥青等(I_3)方铅矿(闪锌矿)沿大裂隙充填,热液蚀变减弱,仅发育热液碳酸盐化。

3 样品采集及分析方法

本次用于同位素测试的单矿物样品采自于李梅铅锌矿区不同矿段的铅锌矿石,在测试之前开展了详细的室内岩相学和矿相学观察,确保样品新鲜未经后期表生蚀变。其中,C、O 同位素测试选取 5 件与铅锌矿石密切共生的粗脉状和团块状粗晶热液方解石;S同位素选取原生矿石中主成矿阶段([2])的

7件粗晶方铅矿和 5件闪锌矿;Pb 同位素测试样品为原生矿石中粗晶方铅矿和围岩藻灰岩全岩,包括方铅矿4件,围岩藻灰岩6件。

先将样品通过肉眼进行初选,粉碎至40~60 目 经筛选后用超声波清洗仪对破碎后的样品颗粒 进行清洗,清除附着在矿物颗粒表面的杂质。样品 烘干后 .在双目镜下挑选热液方解石单矿物和方铅 矿单矿物 3 g 纯度在 99%以上 ,最后用玛瑙钵将挑 选的样品颗粒研磨至200目左右,送至实验室分析。 C、O 同位素测试在中国地质大学(武汉)地质过程与 矿产资源国家重点实验室完成。将制备的单矿物粉 末在烘箱中烘干,然后在真空系统中于25℃与 100%的正磷酸反应 24 h,释放出二氧化碳并在 MAT-251 质谱仪进行质谱同位素分析 ,分析精密度 在 0.2‰。 S, Pb 同位素测试在核工业北京地质研究 院分析测试研究中心完成。S 同位素用 Delta V Plus 气体同位素质谱分析,测量结果以 CDT 为标 准 ,记为 δ^{34} Swort ,分析精度优于 $\pm 0.2\%$,硫化物参 考标准为 GBW-04414、GBW-04415 硫化银标准。 Pb 同位素测试仪采用 ISOPROBE-T 热电离质谱计 .1 μg 的²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb测量精度≪0.005% ,同位素测量精 度以2g计。

根据矿石结构构造特征、矿物共生组合及脉的穿插关系,以热液成矿期主成矿阶段($_{12}$)的矿物组合(闪锌矿、方解石、萤石等)为重点研究对象,制备包裹体片,经包裹体岩相学观察后,选取合适的包裹体进行激光拉曼分析。激光拉曼光谱分析在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室激光拉曼实验室完成,使用 Renishaw RW-1000 型激光拉曼光谱仪,光源为 514.5 na 氩离子激光器 狭缝25 μ m 曝光时间 $10\sim30$ s,扫描范围为 $1200\sim3800$ cm $^{-1}$ 。

4 测试结果

4.1 碳、氧同位素

湘西李梅矿区铅锌矿床围岩藻灰岩、成矿期热液方解石及成矿后热液方解石的 C、O 同位素组成分析结果见表 1 ,其中包含了部分前人的测试结果 ,以便比较分析。

4 件围岩藻灰岩的 δ^{13} C_{PDB}范围为 $0.29\% \sim 1.05\%$ 均值为0.58% δ^{18} O_{SMOW}范围为 $21.33\% \sim 1.05\%$

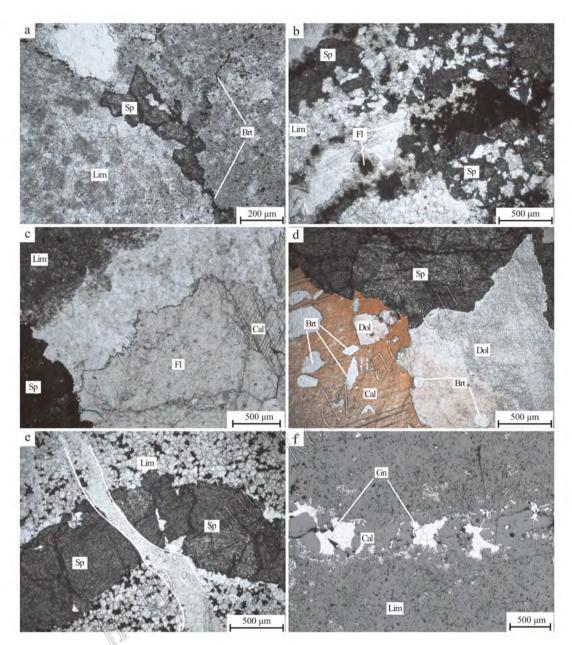


图 6 李梅铅锌矿床不同成矿阶段矿物镜下特征

a. 闪锌矿及沥青沿灰岩缝合线晶出(I_1); b. 闪锌矿沿灰岩缝合线、孔隙交代充填,且被含有机质的萤石溶蚀交代(I_1); c. 闪锌矿沿灰岩裂隙交代充填,板状重晶石交代无色萤石和热液方解石(I_2); d. 闪锌矿沿灰岩裂隙交代充填,粒状重晶石被热液方解石、白云石包含交代,热液方解石溶蚀交代白云石(I_2); e. 沿裂隙充填的闪锌矿(I_3)被后期热液方解石穿插; f. 方铅矿沿灰岩裂隙充填(I_3) Brt—重晶石; Bit—沥青; Cal—热液方解石; Dol—热液白云石; Fl—萤石; Gn—方铅矿; Lim—灰岩; Sp—闪锌矿

Fig. 6 Photomicrographs showing mineral paragenetic sequence of the Limei Pb-Zn deposit

a. Fine sphalerite and bitumen crystallized along the stylolite of limestone (I₁); b. Sphalerite filling the stylolite and pore of limestone and replaced by black fluorite (I₁); c, d. Coarsely crystalline sphalerite (I₂) replacing and filling limestone, followed by the formation of coarsely crystalline fluorite, calcite and tabular barite (c), coarsely crystalline barite, dolomite and calcite (d); e. Sphalerite vein filling limestone and interspersed by late hydrothermal carbonates (I₃); f. Galena-calcite vein filling fissures within limestone (I₃)

Brt—Barite; Bit—Bitumen; Cal—Hydrothermal calcite; Dol—Hydrothermal dolomite; Fl—Fluorite; Gn—Galena; Lim—Limestone; Sp—Sphalerite

22.06‰,均值为 21.59‰,不同围岩之间 $\delta^{13}C_{PDB}$ 和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值差别较小,变化范围也较小,组成相对均

一。13 件成矿期热液方解石的 δ^{13} C_{PDB} 范围为 $-2.79\%\sim1.11\%$,均值为 -0.32%, δ^{18} O_{SMOW}

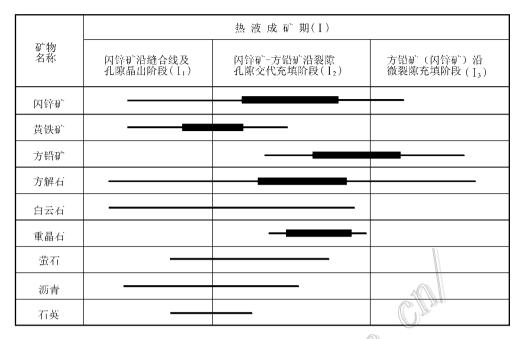


图 7 李梅铅锌矿床热液成矿期矿物共生组合 ◎

Fig. 7 Generalized hydrothermal mineral paragenetic sequence in the Limei Pb-Zn deposit

表 1 李梅铅锌矿床热液方解石及围岩藻灰岩 C、O 同位素组成

Table 1 C and O isotopic compositions of hydrothermal calcite and algal limestone of host rock from the Limei Pb-Zn deposit

			•		
资料来源	δ ¹⁸ O _{SMOW} /‰	8 ¹⁸ O _{PDB} /‰	δ ¹³ C _{PDB} /‰	测试对象	样品编号
	22.06	-8.54	0.29	围岩	L16-4
	21.49	-9.09	0.46	围岩	L16-6
	18.03	- 12.45	-0.99	成矿期方解石	H1-2
杨绍祥等 2007	21.30	-9.27	-0.97	成矿期方解石	H2-3
700/14年号 200/	21.10	-8.60	-0.73	成矿期方解石	H5-7
	23.05	-7.58	-0.57	成矿期方解石	H1-1
	22.81	-7.81	-0.30	成矿期方解石 🕥	H3-5
	21.95	-8.64	-0.05	成矿期方解石	K3a-1
	21.47	-9.11	1.05	围岩	LM-11
	21.33	-9.24	0.52	围岩	LM-16
蔡应雄等 2014	21.32	-9.25	1.11	成矿期方解石	LM-2
余应证于 Z014	14.59	-15.78	1.01	成矿期方解石	LM-15
	17.47	-12.99	-3.64	成矿后方解石	LM-4
	17.06	-13.39	-0.68	成矿后方解石	LM-11
	21.63	-9.01	0.05	成矿期方解石	PMP-8
	20.81	-9.80	-2.79	成矿期方解石	PMP2-12
本文	20.86	-9.75	-0.15	成矿期方解石	LM-10
	21.27	-9.35	0.13	成矿期方解石	LM-12
	22.66	-8.00	0.06	成矿期方解石	BP-24

范围为 $14.59\% \sim 23.05\%$,均值为 20.88%,与围岩藻灰岩相比 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值略低, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值多数低于围岩且变化范围大。 2 件成矿后热液方解石的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 分别为 -3.64% 和 -0.68%, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 范围为 $17.06\% \sim 17.47\%$,均值为 17.27%,成矿后热液方解石的 $\delta^{13}C_{PDB}$ - $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值明显低于围岩藻灰岩,可

见成矿晚期的碳酸盐矿物具有相对更低的 C、O 同位素组成。

4.2 硫同位素

李梅矿区铅锌矿床中 26 件样品的硫同位素组成分析结果见表 2。其中 7 件方铅矿的 8^{34} S_{CDT}变化范围为 +26.30% $\sim +29.40\%$,平均值为 +27.43% ;

表 2 李梅铅锌矿床矿石硫化物硫同位素组成

Table 2 Sulfur isotopic compositions of ore sulfides from the Limei Pb-Zn deposit

		the Emilia	b-Zii ucposit	
序号	样品号	测试对象	$\delta^{34}S_{CDT}$ /‰	资料来源
1	PMP2-13	方铅矿	27.80	
2	PMP2-14	方铅矿	26.70	
3	PMP2-15	方铅矿	26.60	
4	LM-7	方铅矿	29.40	
5	BY-11	闪锌矿	30.70	
6	BY-17	闪锌矿	31.50	本文
7	BY-24	闪锌矿	32.50	华文
8	BY-27	闪锌矿	31.30	
9	BY-29	方铅矿	27.90	
10	BY2-13	闪锌矿	32.10	
11	BY2-23	方铅矿	27.30	
12	BY2-24	方铅矿	26.30	
13	LM-yB1	闪锌矿	33.13	
14	LM-yB1	黄铁矿	34.66	
15	LM-yB8	闪锌矿	32.89	
16	LM-yB11	闪锌矿	32.19	段其发等 2014
17	NZB-B2	黄铁矿	30.91	
18	NZB-B3	闪锌矿	31.13	
19	NZB-B4	闪锌矿	33.36	
20	LM-02	闪锌矿	30.30	
21	LM-03	闪锌矿	32.40	
22	LM-05	闪锌矿	31.90	
23	LM-10	闪锌矿	31.50	蔡应雄等 2014
24	LM-13	闪锌矿	28.80	-SK
25	LM-14	闪锌矿	29.30	William
26	LM-15	闪锌矿	30.90	An An

17 件闪锌矿的 δ^{34} S_{CDT} 值变化范围为 + 28.80% \sim + 33.13% ,平均值为 + 31.52%; 2 件黄铁矿的 δ^{34} S_{CDT} 值变化范围为 + 30.91% \sim + 34.66% ,平均值为 + 32.79%。矿石中硫化物的 δ^{34} S_{CDT} 值变化范围为 + 26.30% \sim + 34.66% ,平均值为 + 30.52% ,分布比较集中 ,富集重硫特征(图8),同一矿区中同种硫化物的 δ^{34} S值没有明显差异 ,不同硫化物的 δ^{34} S同位素组成 ,基本都具有 δ^{34} $S_{黄铁矿}$ > δ^{34} $S_{万铅矿}$ 的特征。

4.3 铅同位素

一般来说, 硫化物中 U 和 Th 含量低, 当其形成后 U 和 Th 衰变产生的放射成因铅数量少,对铅同位素组成的影响可以忽略, 而沉积围岩含一定量的 U 和 Th ,成矿后衰变产生的放射成因铅对铅同位素的对比会产生一定程度的影响。因此,用全岩实测值与矿石铅对比会产生不同程度的误差,需进行铅同位素的校正(张乾等, 2000)。

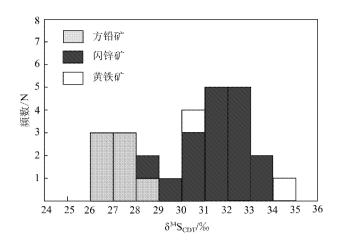


图 8 李梅铅锌矿床矿石硫同位素组成直方图

Fig. 8 Column of sulfur isotopic compositions of ore sulfides from the Limei Pb-Zn deposit

表 4 为李梅矿区矿石硫化物、围岩藻灰岩及牛蹄塘组黑色页岩的铅同位素组成,其中矿石硫化物为原始测试数据,围岩藻灰岩及牛蹄塘组黑色页岩为全岩校正后的数据。板溪群浅变质基底铅同位素组成引自参考文献(刘海臣,1994)。根据原始测试数据及样品中 U、Th、Pb 含量重新计算每个全岩样品的 Pb 原子量及 μ 值(238 U/ 204 Pb),最后将年龄带入消除后期的放射性积累。全岩铅同位素组成校正时 取湘西花垣矿田狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 年龄(t =420 Ma 段其发 2014)。

从表 4 可以看出:铅锌矿石硫化物的铅同位素组成 206 Pb/ 204 Pb、 207 Pb/ 204 Pb、 208 Pb/ 204 Pb 分别为 $^{17.999}$ ~ $^{18.235}$ 、 $^{15.584}$ ~ $^{15.789}$ 、 $^{38.147}$ ~ $^{38.576}$;校正后的围岩铅同位素组成 206 Pb/ 204 Pb、 207 Pb/ 204 Pb、 208 Pb/ 204 Pb 分别为 $^{18.101}$ ~ $^{18.224}$ 、 $^{15.709}$ ~ $^{15.760}$ 、 $^{38.319}$ ~ $^{38.502}$;黔东-湘西地区寒武系下部牛蹄塘组黑色岩系为一套含 Ni-Mo-U-V多金属硫化物的富集层,前人作了系统的地球化学研究 Pan et al. ,2004 ;Jiang et al. ,2006) 黑色岩系中 U、Th、Pb 含量变化大 校正后的 7 件牛蹄塘组黑色页岩 206 Pb/ 204 Pb、 207 Pb/ 204 Pb、 208 Pb/ 204 Pb 分别为 $^{17.903}$ ~ $^{21.469}$ 、 $^{15.659}$ ~ $^{15.932}$ 、 $^{37.609}$ ~ $^{38.069}$ 。

4.4 激光拉曼光谱分析

李梅铅锌矿床主成矿阶段的热液方解石、萤石内包裹体发育良好,原生包裹体呈孤立分布或成群分布,大小为 $4\sim18~\mu\mathrm{m}$,形态呈负晶形、椭圆形、圆形、矩形和不规则形,次生包裹体也较发育,一般

以圆形和不规则形为主,包裹体较小,一般小于 5 μm。闪锌矿中包裹体数量较少且包裹体较小,但含有大量体壁较黑的气态包裹体(图 10)和固体沥青包裹体,这些气态包裹体不发荧光,在偏光显微镜下整体呈黑色,呈椭圆形到不规则状。白云石透光性较差,包裹体较小,形态较规则且不易观测。在室温25℃条件下,流体包裹体主要为气液两相包裹体,也可见少量纯气相包裹体和含石盐子晶三相包裹体,热液方解石、萤石、闪锌矿内气液两相包裹体占包裹体总量的 90%。

 N_2 等(详见图 10 和表 3)。方解石和闪锌矿中这两类原生气液两相包裹体密切共生(图 9a),基本同时被主矿物捕获。方解石有较强的荧光性对拉曼测试影响较大,但方解石及萤石中均检测出含 CH_4 及 CH_4 和 H_2O 共同存在, CH_4 的特征峰值区间为 2909~2915 cm^{-1} 。方解石中检测出 CH_4 和 H_2O 的特征峰值分别为 2915 cm^{-1} 和 3420 cm^{-1} 。萤石中检测出 CH_4 和 CH_4 的特征峰值分别为 2912 CH_4 和 CH_4 和 CH_4 的特征峰值分别为 2912 CH_4 和 CH_4 和 CH_4 的特征峰值分别为 2912 CH_4 和 CH_4 和

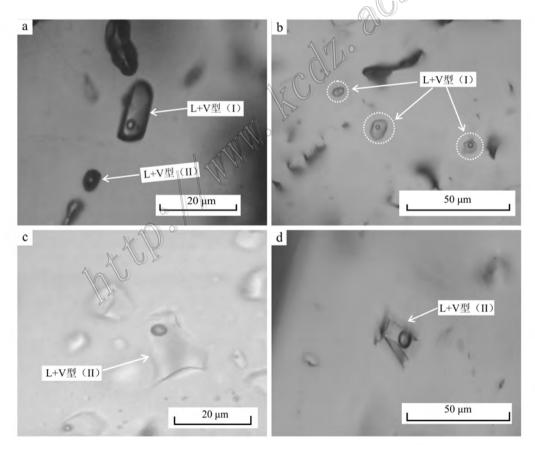


图 9 李梅铅锌矿床主成矿阶段(I_2)的流体包裹体显微照片

a. 闪锌矿中两类气液两相包裹体([、 [[)共存; b. 方解石中气液两相包裹体([]); c. 萤石中气液两相包裹体([[); d. 方解石中气液两相包裹体([[)(V—气相; L—液相)

Fig. 9 Photomicrographs of fluid inclusions in Stage I₂ from the Limei Pb-Zn deposit

a. Two-phase fluid inclusion [I \ II] in sphalerite; b. Two-phase fluid inclusion [I] in calcite; c. Two-phase fluid inclusion [II] in calcite (V—gas; L—liquid)

表 3 李梅铅锌矿床主成矿阶段([2)流体包裹体激光拉曼测试结果

Table 3 Laser Raman spectra of fluid inclusions in Stage I_2 from t	the Limei Pb-Zn	deposit
---	-----------------	---------

序号	主矿物	包裹体类型	测试对象	成分	拉曼特征峰/cm ⁻¹
1	方解石	L+V	气相	CH ₄	2914
2	方解石	L + V	气相	CH ₄ 和H ₂ O	2915 和 3420
3	方解石	L + V	气相	CH_4	2910 和 3276
4	萤石	L + V	气相	CH_4	2909
5	萤石	L + V	气相	CH_4	2914
6	萤石	L + V	气相	CH ₄ 和H ₂ O	2913 和 3448
7	萤石	L + V	气相	CH ₄ 和H ₂ S	2912 和 2604
8	萤石	L + V	气相	CH ₄ 和H ₂ S	2909 和 2599
9	萤石	L + V	气相	CH ₄ 、N ₂ 和 H ₂ O	2914、2328 和 3492
10	闪锌矿	V	气相	碳质沥青 + 烃类	2 个明显峰 1333 和 1608,2 个宽缓峰 2945 和 3218
11	闪锌矿	V	气相	碳质沥青 + 烃类	2 个明显峰 1335 和 1607,2 个宽缓峰 2948 和 3215
12	闪锌矿	V	气相	碳质沥青	2个明显峰 1341 和 1602
13	闪锌矿	V	气相	碳质沥青 + 烃类	2 个明显峰 1338 和 1608,2 个宽缓峰 2948 和 3217

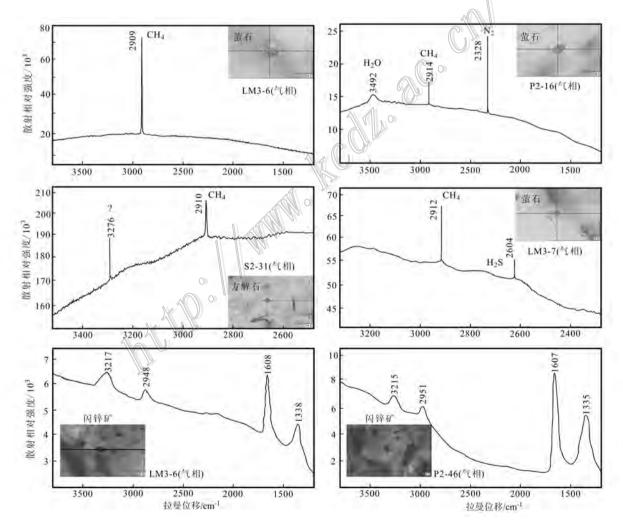


图 10 李梅铅锌矿床流体包裹体成分激光拉曼图谱 Fig. 10 Laser Raman spectra of fluid inclusions in the Limei Pb-Zn deposit

 2946 cm^{-1} 和 3216 cm^{-1} (张鼐等, 2007; 2009), 部分包裹体中仅出现 1642 cm^{-1} 和 1606 cm^{-1} 这一对强

碳质沥青拉曼特征峰(图 10 和表 3)。

表 4 李梅铅锌矿床硫化物、围岩、下伏牛蹄塘组黑色岩系铅同位素组成

Table 4 Pb isotopic compositions of ore sulfides, wall rock and Lower Cambrian Niutitang Formation from the Limei Pb-Zn deposit

特别号	誤试对象	"The "Ph	J. Phys. Ph	dd John	Po	Th	n.	資料未認
Pb1	方語矿	18.212	15.761	38.446				
Ph2	方错矿	18.235	15.789	38.576				行く田田古会を作品
9H	方語矿	18.150	15,720	38.222				※応告心事 利益の日本
H7	方語第	18.179	15.687	38.226				1991
H8	方器矿	18.175	15.761	38.461				
PMP2-13	方特別	18.172	15.723	38,367				
PMP2-14	立語集	18.172	15,728	38.368				4-4
PMP2-15	方語事	18.169	15,717	38.342				44
LM-7	方错矿	18.17	15.716	38.333				
11NZB-B3	网球机	18.075	15,662	38,288				
11NZB-B4	风诗都	18.054	15.63	38.255				
HLM-vB1	风特斯	17.999	15.584	38.147				
11LM-vB8	风等餐	18.037	15,607	38.184				段其觉等, 2014
11LM-yB11	风套管	18.033	○IS.622 >>	38.233				
11NZB-B2	黄铁矿	18.115	13.687	38.35				
HLM-yB1	黄铁矿	18.108	15.676	38,351				
PMP-9	展署	18.101	15.711	38.390	38.5	1.7	2.16	
NZB-3d	いた。	18.207	15.709	38.319	7.84	0.35	0.26	
NZB2-31	出書	18.180	15.744	38.467	43.7	0.26	0.49	200
NZB2-32	居品	18.224	15.712	38.348	15.2	0.17	130	Φ Χ
LM2-4	黑黑	18.163	15.726	38.376	40.5	0.46	0.25	
LM2-11	は日	18,180	15,760	38.502 ⊝	93.4	0.023	0.38	
GZW-27	李鞍塘组黑色黄岩	18.070	15,672	38.064	YOU S	23.7	25.5	
GZW-28	牛跨塘组黑色页岩	17.961	15.667	38.049	142	22.2	13.1	
6Z-M-29	华路塘组黑色页岩	17,903	15.659	38.014	142	22.5	13.0	
GZW-30	李辉塘到黑色页岩	17.977	15.666	38.069	163	22.9	11.6	Chen et al., 2003.
ZN-29	车路塘组黑色页岩	21.469	15.932	37.973	23.3	1171	41.2	
ZN-34	车路塘组黑色真岩	20.967	15,859	37.607	36.1	22.6	71.5	
36 36	4. 经过过的现在分词	20000	15.641	10350	2.14	26.4	237	

注: Pb、Th、U 含量以 ppm 为单位,为实测的全岩中 Pb、Th、U 的含量,全岩铅同位素值为校正后铅同位素组成,校正时 ; = 420 Ma,具体校正方法见参考文献(张乾等;2000)。

5 讨论

5.1 成矿流体中碳的来源及演化

在以碳酸盐岩为容岩的铅锌矿床中,稳定同位素的研究不仅可以揭示成矿流体的性质和来源,也可以为矿石矿物和脉石矿物的沉淀机制、成矿流体演化、流体混合与水-岩作用过程提供重要信息(郑永飞,2000)。

研究区 4 件围岩藻灰岩的 C、O 同位素值相近,变化范围较小 组成相对均一,在正常海相碳酸盐的 C、O 同位素范围内,表明本区的碳酸盐围岩为海相沉积成因碳酸盐,与其地质特征相符。同时,成矿期热液方解石的 C、O 同位素组成多数落在海相碳酸盐区内,与围岩藻灰岩相近但低于围岩的 C、O 同位素组成,并且沿着碳酸盐的溶解线分布(刘建明等,1997)表明成矿流体中的碳主要来源于赋矿围岩,成矿流体中的 CO₂ 主要是由成矿流体与赋矿围岩水-岩反应后围岩溶解作用形成的。

2 件成矿后热液方解石 δ¹³C_{PDB}范围为 - 3.64‰ 和-0.68% δ^{18} O_{SMOW}范围为 17.06 %~17.47 % , 均值为 17.27 ‰ 与围岩藻灰岩相比出现明显的 8¹³C 和 δ18○ 亏损 ,1 件成矿期的热液方解石的δ13℃,,,,,,, 值为-2.79 ‰ ,也出现一定程度的 δ^{13} C亏损。此外 , 矿床主要成矿阶段矿物包裹体中气相组分CH。的 δ^{13} C_{PDB}值集中在 $-27.97\% \sim -26.13\%$,而 CO₂ 的 δ^{13} C_{PDB}值分为 $-19.43\% \sim -14.48\%$ 和 $-8.12\% \sim$ 3.00‰两个区间(刘文均等,2000c;Liu et al., 2001)。当有机质参与热化学还原反应时,形成的 CO_2 具有与其类似的较低的 $\delta^{13}C_{PDR}$ 组成 ,而与金属 硫化物沉淀伴随发生的 H+的释放可以溶解碳酸盐 并产生 CO₂ 这种 CO₂ 的 δ^{13} C_{PDB}组成与围岩碳酸盐 是一致的(Spirakis et al. ,1988 ;吴越 ,2013),上述 2 种不同来源的 CO_2 的混合使得热液方解石的 δ^{13} Cppg组成介于海相碳酸盐区与沉积有机质区之间 ((Spangenberg et al., 1996; Conliffe et al., 2013). 海相碳酸盐中的 δ^{13} C_{PDB}平均值在 0 ‰左右(Hoefs , 2009) $\delta^{13} C_{PDB}$ 值在 $-19.43\% \sim -14.48\%$ 范围内的 CO_2 与 CH_4 之间的 $\Delta\delta^{13}C_{PDB}$ 值大致在 10% 左右 ,应 为硫酸盐热化学还原反应的产物,而 δ13 CpDB 值在 $-8.12\%\sim3.00\%$ 的 CO₂ 及部分出现 δ^{13} C 亏损的 热液方解石中的碳应为 2 种碳源不均匀混合的结

果。因此 成矿后的热液方解石及部分成矿期热液 方解石的形成可能与有机质的热化学还原作用有 关。

激光拉曼研究显示,方解石及萤石中均含大量 高甲烷气液两相包裹体 此外 闪锌矿内体壁较黑的 气态包裹体中检测出 2 个明显的强碳质沥青拉曼特 征峰 1642 cm^{-1} 和 1606 cm^{-1} 及两个宽缓的带环烃 基的饱和烃的拉曼特征峰 $2946~\mathrm{cm}^{-1}$ 和 $3216~\mathrm{cm}^{-1}$ (张鼐等,2007,2009),上述特征表明该矿床中有机 流体包裹体的成熟度较高 ,已经演化到高成熟阶段 的有机质可能以古油气藏的形式参与了成矿作用。 该矿床具有明显的后生热液成矿的特点。因此,在 成矿前或成矿过程中进入矿床中的有机质必然受到 含矿热流体的影响。矿床中固体有机质及有机流体 中以饱和烃及沥青为主,说明有机质遭受过富 SO2-或含氧的高温流体的氧化作用,因为高温氧化作用 可以使得芳烃转化为烷烃、酚、芳酸等,从而使有机 质中的烷烃类及沥青等非烃类组分增加(张长青, 2010%。闪锌矿内这种黑色气态包裹体也称为气态 含碳质沥青包裹体 ,它们的体壁未破裂 ,推测是由原 先的烃包裹体经地质高温作用发生碳化 ,但包裹体 组分未移出,体壁较黑可能是碳质沥青附着在壁上 而形成的(张鼐等 2009)。此外 ,萤石中气液两相包 裹体的气相成分含有 CH4 和 H2S ,表明矿物沉淀过 程中成矿流体处于较强的还原环境 ,这也为有机质 的热化学还原反应提供了理想的反应条件。综上所 述 笔者认为有机质的热化学还原反应参与了铅锌 成矿过程,有机质在与含矿热液流体的混合过程中 起到还原剂的作用。

5.2 硫的来源及形成机制

李梅铅锌矿区矿石硫化物的 δ^{34} S_{CDT}值变化范围为 + 26.30% ~ + 34.66% ,平均值为 + 30.52% ,不同硫化物的 δ^{34} S_{CDT}值分布不具明显的塔式分布特征(图 8),但有 δ^{34} S_{黄铁矿} > δ^{34} S_{闪锌矿} > δ^{34} S_{方铅矿}的分布特征 表明硫同位素分馏基本达到平衡。该矿区近矿藻灰岩中重晶石化发育,段其发等(2014)在花垣团结地区测试了围岩样品中 3 件重晶石的硫同位素值 δ^{34} S_{CDT}分别为 31.55%、31.40%和 31.13% ,刘文均等(2000c)测试结果显示重晶石的 δ^{34} S_{CDT}平均值为 36.26%。Ohmoto等(1979)认为,在矿物组合简单的情况下,矿物的 δ^{34} S 平均值可以代表热液的总硫值,而在出现高氧逸度并出现重晶石的条件下,重晶石的 δ^{34} S 值大致相当于或略大于成矿流体的总硫

值。因此 推测李梅矿区成矿流体的总硫同位素组成应接近重晶石的硫同位素平均值(36.26‰)。在地球上主要储库硫同位素组成的投图中(图 11),该矿区铅锌矿床矿石硫化物的 δ^{34} S_{CDT}值与海相蒸发岩相近 ,比海相蒸发岩更富集重硫特征 ,暗示硫化物中的硫可能来源于海水硫酸盐比较完全的还原作用。

从氧化态 SO_4^2 到还原态 S^2 的转变主要有 2 种机制 热化学还原模式(简称 TSR)和细菌还原模式(简称 BSR)。 TSR 还原的一个显著特征是还原硫与硫酸盐之间的同位素分馏小 ,且反应温度越高分馏越小 ,200℃时 , δ^{34} S = 10%(Machel , 1995) ,而由 BSR 作用形成的还原硫与硫酸盐相比低 40%(Ohmoto ,1979 ;1986)。 2 种还原机制最大的区别在于反应的温度 ,BSR 反应的温度多在 80℃以下 ,而 TSR 反应多数在 $100 \sim 140$ ℃之间 ,甚至需达到 $160 \sim 180$ ℃(Machel 2001)。 流体包裹测温数据显示李梅铅锌矿区成矿温度主要在 $100 \sim 180$ ℃之间(刘文均等 2000b ;周云等 2014 ;蔡应雄等 ,2014),结合研究区内大量有机质的事实 ,笔者认为硫酸盐的还原主要与有机质的热化学还原作用(TSR)有关。

硫酸盐还原模式已被证明是含有机质的 MVT型铅锌矿床中硫化物沉淀的重要机制(Anderson,2008),同时大量的研究表明,地层中的有机质或古油藏在一定温度下经热化学还原反应可以形成含还原硫的流体和气藏(Anderson,2008;薛春纪等,2009,顾雪祥等,2010)。在较高的温度条件下,热化学还原作用还可能生成大量的N₂(Machel,2001)。

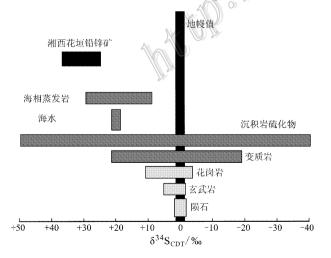


图 11 李梅矿区铅锌矿床矿石硫化物硫同位素组成 Fig. 11 Sulfur isotopic composition of ore sulfides from the Limei Pb-Zn deposit

热液期主要成矿阶段的萤石中含 CH_4 、 H_2S 及 N_2 ,且 成矿温度满足热化学还原反应的热驱动力,暗示了该矿区矿床中发生热化学还原反应的可能。该矿区赋矿地层下寒武统清虚洞组既是铅锌矿的重要层位,也是古油藏重要储集层之一(刘劲松 2012)。矿区及外围地层中仅含少量的石膏,而具有广泛的重晶石化,成矿流体中含有大量的 SO_4^{4-} ,且有机质与铅锌矿共生。若有机质与金属同时迁移将导致金属以硫化物沉淀,因此,成矿流体不可能与有机质共同迁移,而只在清虚洞组藻灰岩中成矿(张长青,2009)。结合有机质在矿床中的产出特征,笔者认为这些有机质(古油气藏)在成矿之前已经进入矿体所在的位置及附近,深部循环的含成矿金属和硫酸盐的热卤水在向上的迁移中与之相遇后,经热化学还原反应导致铅锌成矿。

在不同的地质历史时期,海水硫酸盐中的硫同 位素是变化的(Claypool et al., 1980)。 震旦纪晚期 到寒武纪早期,海水硫酸盐中的 834S 值达到峰值 ,且 与本文推测的李梅铅锌矿成矿流体的总硫同位素值 (36.26‰)比较接近。同时,湘西-黔东地区下寒武 统牛蹄塘组黑色岩系是大型重晶石矿床的赋矿层位 (韩善楚等 2014)湘西汞溪地区重晶石矿床中 834S 值范围为 33.04%~44.37%(范祖全等 ,1986) 涨同 钢等(2003)认为陡山沱早期海水的 834S 值可达到 + 45 %,中期变化在 + 27.1%~ + 35.5%。以上研究 结果及地质历史时期海水硫酸盐硫同位素的变化均 表明,铅锌赋矿层位的下伏地层中具富集重硫的特 征。笔者认为铅锌矿硫化物中硫主要来源于硫酸盐 的热化学还原作用,硫酸盐主要来自赋矿层位的下 伏地层或矿床,流体在迁移过程中淋滤了下伏岩层 或矿床中的硫酸盐。

5.3 铅同位素特征

矿石的铅同位素组成变化范围相对较小,呈明显的线性展布特征(图 12),而这种线性趋势常被解释为铅具有混合来源(Canals et al.,1997 蔣少涌等,2006)。Schneider等(2002)对花垣矿田赋矿围岩、牛蹄塘组黑色页岩、矿石矿物及脉石矿物的 Pb、Sr 同位素研究认为成矿物质具有混合来源,基底岩石可能提供了主要的成矿物质,牛蹄塘组不太可能为单一的矿源层。由于当时尚无确切的成矿年代学资料,全岩铅同位素的校正存在一定的问题,基于此数据之上的成矿物质来源的认识也存在很大的争议。

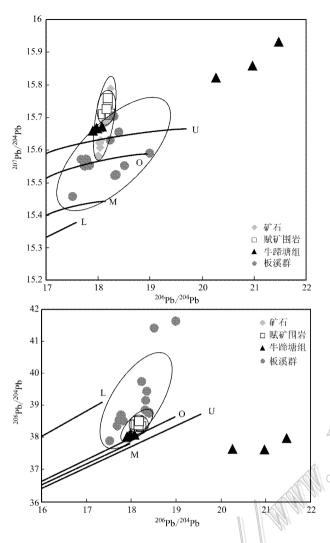


图 12 李梅矿区铅锌矿床矿石硫化物、围岩及相关岩系铅同位素组成

○—造山带;U—上地壳;L—下地壳;M—地幔

Fig. 12 Pb isotope diagram of ore sulfides, wall rock from the Limei Pb-Zn deposit and related strata

O—Orogenic belt ; U—Upper crust ; L—Lower crust ; M—Mantle

矿石铅的组成主要受源区的初始铅、U/Pb、Th/U值及形成时间等因素的制约,而基本不受形成后地球化学环境的影响,因此源区 Th/U值等特征对研究成矿物质来源具有重要意义。校正后的清虚洞组赋矿围岩铅同位素与矿石铅部分重叠,但矿石铅分布更广表明赋矿围岩可能提供了成矿物质,但不是矿石铅的主要来源或单一来源。校正后的牛蹄塘组黑色页岩铅同位素组成变化大,可以为矿石铅提供较高的²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb值,也可以提供较低的²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb值(图12),即可以满足矿石铅高U/Pb、低 Th/Pb 比值源区端员特征。因此,牛蹄塘组

黑色页岩为成矿提供了部分成矿物质。板溪群因没有配套的 U、Th、Pb 含量而没有进行全岩铅同位素的校正 理论上校正后其应具有更低的²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb、²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb比值,与矿石铅相比,未校正的板溪群样品含有更低的²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb值和较高的²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb值(图 12),可以看出矿石的低U/Pb、高 Th/Pb 端员源区组成与板溪群比较接近。

最新的铅锌成矿年代学研究认为:湘西-鄂西铅锌成矿带中的铅锌成矿多与加里东运动后构造伸展作用引起的大规模盆地流体运动有关(段其发等,2014 周云等 2015),而研究区的区域构造总体以呈北东向的褶皱变形和深大断裂为主。笔者认为成矿物质具有混合来源的特点,是盆地热卤水沿大型断裂在不同的层位萃取后混合的结果,主要来自于元古界板溪群浅变质基底和寒武系下统牛蹄塘组黑色页岩。部分来自于清虚洞赋矿围岩。

6 结 论

- (1)李梅矿区铅锌矿中成矿期热液方解石主要来自于寒武系围岩碳酸盐的溶解,成矿流体中的 CO₂ 主要来源于围岩 部分来自有机质,成矿后的热液方解石及部分成矿期热液方解石的形成与有机质的热化学还原反应有关。
- (2)流体包裹体激光拉曼光谱显示包裹体气相成分中含大量 CH₄、H₂S、N₂ 及其他烃类 推测已经演化到高成熟阶段的有机质可能以古油气藏的形式参与了成矿作用 闪锌矿中气态含碳质沥青包裹体的出现暗示有机质的热化学还原反应参与了铅锌成矿过程。
- (3)硫同位素地球化学特征表明硫化物矿石中富集重硫 ,成矿流体中的硫主要来源于海水硫酸盐充分的热化学还原作用(TSR),深部循环的含成矿金属和硫酸盐的热卤水在向上的迁移中与地层中的有机质(古油气藏)相遇后的热化学还原反应导致铅锌成矿 ,硫酸盐主要来自赋矿地层的下伏地层。
- (4)铅同位素地球化学特征表明成矿物质具混合来源,是盆地热卤水沿大型断裂在不同层位中萃取后混合的结果,主要来自于元古界浅变质基底板溪群和寒武系下统牛蹄塘组黑色页岩,部分来自于清虑洞组赋矿围岩。

志 谢 野外工作期间得到了中国地质大学 (武汉)资源学院毕诗健老师、郭晓南、王彦博等项目

组成员的支持与帮助;样品测试工作得到了中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室等单位的大力支持;中国地质大学(武汉)资源学院丁振举教授在铅同位素的研究中提供了宝贵的意见与建议,审稿专家为本文提出了建设性意见,在此一并表示衷心的感谢。

References

- Anderson G M. 2008. The mixing hypothesis and the origin of Mississippi Valley-type ore deposits J J. Econ. Geol., 103(8): 1683-1690.
- Cai Y X , Yang H M , Duan R C , Lu S S , Zhang L G , Liu C P and Qiu X F. 2014. Fluid inclusions and S , Pb , C isotope geochemistry of Pb-Zn deposit in western Hunan-Eastern Guizhou area[J]. Geoscience , 28(1):29-41(in Chinese with English abstract).
- Canals A and Cardellach E. 1997. Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain)[J]. Mineralium Deposita, 32:243-249.
- Chen Y Q , Jiang S Y , Ling H F , Feng H Z , Yang J H and Chen J H. 2003. Pb-Pb isotope dating of black shales from the lower Cambrian Niutitang formation , Guizhou Province , south China J]. Progress in Natural Science , 13(10):771-776.
- Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H and Zak I. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation J J. Chemical Geology, 28(80): 199-260.
- Conliffe J, Wilton DHC, Blamey NJF and Archibald SM. 2013. Paleoproterozoic Mississippi Valley Type Pb-Zn mineralization in the Ramah Group, northern Labrador: Stable isotope, fluid inclusion and quantitative fluid inclusion gas analyse [J]. Chemical Geology, 362:211-223.
- Duan Q F. 2014. The research of the metallogenic regularity of stratabound zinc-lead deposits from Sinian-Cambrian in the western Hunan and western Hubei(dissertation for doctoral degree \(\mathbf{I} \) D. J. Supervisor: Zhang K X. Wuhan: China University of Geosciences. 183µ(in Chinese with English abstract).
- Duan QF, Cao L, Zheng JK, Zhou Y, Tang ZY and Li K. 2014. Rb-Sr dating of sphalerites from Shizishan Pb-Zn deposit in Huayuan ore concentration area, western Hunan, and its geological significance [J]. Earth Science-Journal of China University of Geosciences, 39(8):977-986 in Chinese with English abstract).
- Fan Z Q , Yu M X , Zong T S and Zhou Z D. 1986. Tentative investigation of origin and geological features of layered barite deposit from Pneumato-hydrothermal sedimentogeneces in Gongxi , western Hunar [J]. Minerals and Rocks , 6(3):65-75 in Chinese with English

abstract).

- Gao W L , Lu G X , Xiao K Y , Wang K , Xue C J and Liao W J. 2014.

 On geological features and ore control factors in Limei Pb-Zn deposit in western Hunar J J. Journal of Geology , 38(3):374-379(in Chinese with English abstract).
- Gu X X , Zhang Y M , Li B H , Xue C J , Dong S Y , Fu S H , Cheng W B , Liu L and Wu C Y. 2010. The coupling relationship between metallization and hydrocarbon accumulation in sedimentary basin{ J]. Earth Science Frontiers , 17(2): 83-105(in Chinese with English abstract).
- Hunan Institute of Geological Survey. 2011. Geological survey reports for the Pb-Zn deposits from Huayuan-Fenghuang area, Hunan Province R. J. 1-207 in Chinese)
- Hoefs J. 2009. Stable isotope geochemistry [M]. 6th ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 285p
- Han S C, Hu K and Cao J. 2014. Organic geochemistry of barite deposits hosted in the early Cambrian black shales from the Tianzhu County, Guizhou Province J J. Geochimica, 43(4): 386-398(in Chinese with English abstract).
- Hu R.Z., Peng J.T., Ma D.S., Su W.C., Shi C.H., Bi X.W. and Tu G.Z. 2007. Epoch of large-scale low-temperature mineralizations in southwestern Yangtze massif[J]. Mineral Deposits, 26(6):583-596 (in Chinese with English abstract).
- Jiang S Y, Chen Y Q, Ling H F, Yang J H, Feng H Z and Ni P. 2006.

 Trace-and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata, Yangtze platform, South China[J]. Mineralium Deposita, 41(5):453-467.
- Jiang S Y , Yang T and Li L. 2006. Lead and sulfur isotopic compositions of sulfides from the TAG hydrothermal field , Mid-Atlantic Ridge J J. Acta Petrologica Sinica , 22(10):2597-2602 in Chinese with English abstract).
- Kuang W L , Xiang S C , Xiao W Z , Chen W , Yang S X , Yu P R and Chen N S. 2015. Metallogenic geological characteristics and genesis of lead-zinc deposits in northwestern Hunar[J]. Mineral Deposits , $34(5):1072-1082 \mbox{ (in Chinese with English abstract)}. \label{eq:chinese}$
- Lei Y J , Dai P Y , Duan Q F , Liu A S and Tao M. 2013. Constraints of lead-zinc source bed to lead-zinc deposits in western Hubei to Northwestern Hunar [J]. Journal of Guilin University of Technology , 33 (1):1-6 (in Chinese with English abstract).
- Li Z F. 1991. A preliminary discussion on the origin of Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou[J]. Geology of Guizhou, & 4): 363-371(in Chinese with English abstract).
- Liu H C and Zhu B Q. 1994. Study of Pb-Pb isotope dating of Banxi and Lengjiaxi Groups in western Hunar[J]. Chinese Science Bulletin, 39(2):148-150(in Chinese with English abstract).

- Liu J M and Liu J J. 1997. Basin fluid genetic model of sediment-hosted micro-disseminated gold deposit in the gold-triangle area between Guizhou, Guangxi and Yunnan[J]. Acta Mineralogica Sinica, 17 (4):448-456 in Chinese with English abstract).
- Liu J S , Zhou X W , Tang C Y , Cui S , Xia J , Gan J M , Zhao W Q and Jin S C. 2012. Preliminary discussion on relationship between Pb-Zn deposits and paleo-oil reservoirs in western Hunan and eastern Guizhou Province J J. Geology and Mineral Resources of South China , 28(3): 220-225 (in Chinese with English abstract).
- Liu W J , Yi H S , Wen C Q and Liang X Z. 1994. The discovery of the black fluorite and its geological significance [J]. Chinese Science Bulletin , 39(23): 2169-2171 (in Chinese with English abstract).
- Liu W J , Yi H S and Wen C Q. 1996. Formation of the Huayuan lead-zinc mineral deposit and ancient oil-gas accumulation. In: Ye L J , ed. Aspects of biogenic mineralization M J. Beijing: Seismological Press. 114-132
- Liu W J , Zheng R C , Li Y L and Gao L. 1999a. Study of bitumen in the Huayuan lead-zinc deposit-organic geochemistry study of MVT lead-zinc deposit[J]. Acta Sedimentologica Sinica , 17(1): 19-22 (in Chinese with English abstract).
- Liu W J and Zheng R C. 1999b. Research of fluid inclusion gas composition in Huyuan lead-zinc deposits-organic mineralization study of MVT lead-zinc deposits [I] J]. Acta Sedimentologica Sinica, 17 (4):111-117 in Chinese with English abstract).
- Liu W J and Lu J L. 2000a. Characteristics of organic geochemistry of Lower Cambrian in western Hunan-organic mineralization study on MVT lead-zinc ore deposits [III] J. Acta Sedimentologica Sinica, 18(2):290-296 in Chinese with English abstract).
- Liu W J and Zheng R C. 2000b. Characteristics and movement of oreforming fluids in the Huayuan Lead-zinc deposit J J. Mineral Deposits , 19(2): 173-181 (in Chinese with English abstract).
- Liu W J and Zheng R. 2000c. Thermochemical sulphate reduction and Huayuan lead-zinc ore deposit in Hunan , China J J. Science in China Series D: Earth Sciences , 30(5): 456-464. (in Chinese with English abstract).
- Liu W J and Zheng R. 2001. Thermochemical sulphate reduction and Huayuan lead-zinc ore deposit in Hunan, China J J. Science in China Series D: Earth Sciences, 44(5):414-425.
- Luo W, Yin Z, Kong L and Dai TG. 2009. Discussion on the geological features and genesis of the Limei Pb-Zn ore concentration belt in north-western Hunan Province [J]. Geological survey and Research, 33(3):194-203(in Chinese with English abstract).
- Machel H G , Krouse H R and Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction J J. Applied Geochemistry , 10(4):373-389.
- Machel H G. 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in

- diagenetic settings-old and new insights J J. Sedimentary Geology, 140(1):143-175.
- No. 405 Geological Party, Hunan Bureau of geology, mineral and resources exploration. 1991. Metallogenic regularity and prediction of lead-zinic in Yutang ore field of Huavuan, Hunarf R (in Chinese).
- Ohmoto H and Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon A]. In Barns H L. ed. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits C]. 2rd ed. New York: John Wiley and sons. 509-567
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits J. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 16(1):491-559.
- Pan J Y, Ma D S and Cao S L. 2004. Trace element geochemistry of the Lower Cambrian black rock series from northwestern Hunan, south Chind J J. Progress in Natural Science, 14(1):64-70.
- Rui Z Y , Ye J H , Zhang L S , Wang L S and Mei Y X. 2004. Pb-Zn deposits on the perimeter of the Yangtze craton and on the margins of its uplifts[J]. Geology in China , 31(4): 337-346(in Chinese with English abstract).
- Spangenberg J, Fontboté L, Sharp Z D and Hunziker J. 1996. Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc-lead deposits of the San Vicente district, central Peru: A quantitative modeling on mixing processes and CO₂ degassing [J]. Chemical Geology, 133:289-315.
- Spirakis C S, Heyl A V. 1988. Possible effects of thermal degradation of organic matter on carbonate paragenesis and fluorite precipitation in Mississippi Valley-type deposits [J]. Geology, 16(12): 1117-1120
- Schneider J , Lapponi F , Boni M and Bechstadt T. 2002. Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Lower Cambrian of Hunan , South China: A radiogenic (Pb , Sr) isotope study [J]. Econ. Geol. , 97 (8):1815-1827.
- Tang Z Y, Deng H, Li K, Zhou X W and Dai P Y. 2012. Stratigraphic characteristics of the Cambrian Qingxudong formation in relation to lead-zinc mineralization in western Hunan, eastern Guizhou area[J]. Geology in China, 39(4): 1034-1041(in Chinese with English abstract).
- Wu Y. 2013. The age and ore-forming process of MVT deposit in the boundary area of Sichuan-Yunnan-Guizhou Provinces, southwest China dissertation for doctoral degree J D J. Supervisor: Mao J W, Zhang C Q. Beijing: China University of Geosciences. 175p(in Chinese with English abstract).
- Xue C J , Gao Y B , Chi G X and David L. Leach. 2009. Possible former oil-gas reservoir in the giant Jingding Pb-Zn deposit , Lanping , NW-Yunnan: The role in the ore accumulation [J]. Journal of Earth Sciences and Environment , 31(3):221-229 in Chinese with English abstract).
- Yang S X, Yu P R and Lao K T. 2006. Metallogenic law and

- prospecting direction of lead-zinc deposit in northwestern Hunan [J]. Land & Resources Herald Geology Exploration , \mathfrak{Z} 3): 92-98 (in Chinese with English abstract).
- Yang S X and Lao K T. 2007. A tentative discussion on genesis of lead-zinc deposits in northwest Hunar[J]. Mineral Deposits, 26(3): 330-340(in Chinese with English abstract).
- Ye Z, Shao Y J, Wei H T and Zheng M H. 2015. Geological characteristics and cause of Danaopo Pb-Zn deposit, western Hunar[J]. Land & Resources Herald Geology Exploration, 12 (1):34-39 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Pan J Y and Shao S X. 2002. An interpretation of ore lead sources from lead isotopic compositions of some ore deposits in China J J. Geochimica, 29(3): 231-238(in Chinese with English abstract).
- Zhang N, Tian ZJ, Leng YY, Wang HT, Song FQ and Meng JH.

 2006. Raman characteristics of hydrocarbon and hydrocarbon inclusion [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 37(7):900-907 in Chinese with English abstract).
- Zhang N, Tian ZJ, Mao GJ, Wu SH, Liu JX and TUO Q. 2009.

 Raman spectroscopic characteristics of bitumen inclusions [J].

 Geochimica, 38(2):174-178(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 J. Mineral Deposits, 28 (2):195-210(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q, Yu J J, Mao J W, Yu H and Li H M. 2010. Research on the Biomarker from Chipu Pb-Zn deposit, Sichuan J J. Acta Sedimentologica Sinica, 28(4):832-844(in Chinese with English abstract).
- Zhang T G , Chu X L , Zhang Q R , Feng L J and Huo W G. 2003.

 Variations in sulfur and carbon isotope of paleo-seawater in Sinian

 Dengying Formatior[J]. Science Bulletin , 48(8):850-855(in Chinese with English abstract).
- Zheng Y F , Xu B L and Zhou G T 2000. Geochemical studies of stable isotopes in minerals J J. Earth Science Frontiers China University of Geosciences , Beijing) , 7(2):299-320 in Chinese with English abstract).
- Zhong J S and Mao C M. 2007. Geological characteristics and genetic mechanism of MVT lead-zinc deposits in northwest Hunan[J]. Land & Resources Herald Geology Exploration, (6): 52-56(in Chinese with English abstract).
- Zhou Y, Duan QF, Cao L, Li F and Huang HL. 2014. Large scale low-temperature mineralization in western Hunan-western Hubei Lead-zinc deposits J. Geological Journal of China Universities, 20 (2):198-21% in Chinese with English abstract).
- Zhou Y , Duan Q F , Chen Y C , Tang J X , Cao L and Gan J M. 2015. Rb-Sr dating and tracer study of quartz from the Jiangjiaya lead-zinc

- deposit in western Hunar J. Geology in China , 42(2): 597-606 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Y G , Zhang S C , Liang Y B , Ma Y S , Dai J X and Zhou G Y. 2006. Dissolution and alteration of the deep carbonate reservoirs by TSR: An important type of deep-buried high-quality carbonate reservoirs in Sichuan basin J J. Acta Petrologica Sinica , 22(8): 2182-2194 in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 蔡应雄,杨红梅,段瑞春,卢山松,张利国,刘重秡,邱啸飞.2014. 湘西-黔东下寒武统铅锌矿床流体包裹体和硫、铅、碳同位素地球 化学特征 J]. 现代地质,28(1):29-41.
- 段其发. 2014. 湘西-鄂西地区震旦系—寒武系层控铅锌矿成矿规律研究(博士论文 [D]. 导师:张克信. 武汉:中国地质大学(武汉). 183页.
- 段其发,曹亮,曾健康,周云,汤朝阳,李●. 2014. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义[J]. 地球科学-中国地质大学学报,39(8):977-986.
- 范祖全,于明舜,钟太山,周振冬.1986.湘西贡溪气液沉积型层状重晶石矿床特征及成因分析[J].矿物岩石,6(3):65-75.
- 高伟利,吕古贤,肖克炎,王琨,薛长军,廖文建.2014.湘西李梅铅锌矿区矿床地质特征与控矿要素 J].地质学刊,38(3):374-379.
- 顾雪祥,章永梅,李葆华,薛春纪,董树义,付绍洪,程文斌,刘丽, 吴程赟. 2010. 沉积盆地中金属成矿与油气成藏的耦合关 系[1]. 地学前缘,17(2):83-105.
- 湖南地质调查院. 2011. 湖南花垣-凤凰地区铅锌矿调查报告[R]. 1-207,43(4):386-398.
- 湖北省地矿局四〇五队,1991,湖北省花垣渔塘矿田铅锌矿富矿成 矿规律及其预测[R]
- 胡瑞忠,彭建堂,马东升,苏文超,施春华,毕献武,涂光炽.2007. 扬子地块西南缘大面积低温成矿时代[J].矿床地质,26(6):583-596.
- 蒋少涌,杨涛,李亮. 2006. 大西洋洋中脊 TAG 热液区硫化物铅和 硫同位素研究 J]. 岩石学报,2X(10):2597-2602
- 匡文龙,向世超,肖文舟,陈伟,杨绍祥,余沛然,陈年生.2015.湘 西北地区铅锌矿床成矿地质特征及矿床成因研究[J].矿床地质,34(5):1072-1082.
- 韩善楚,胡凯,曹剑. 2014. 贵州天柱早寒武世黑色岩系重晶石矿床 有机地球化学研究[]]. 地球化学,43(4):386-398.
- 雷义均,戴平云,段其发,刘阿睢,陶明. 2013. 鄂西-湘西北地区铅锌矿矿源层对铅锌矿床产出定位的制约[J]. 桂林理工大学学报,33(1):1-6.
- 李宗发. 1991. 湘西黔东地区铅锌矿成因初步探讨[J]. 贵州地质,8 (4):363-371.

- 刘海臣,朱炳泉. 1994. 湘西板溪群及冷家溪群的时代研究[J]. 科学通报. 39(2):148-150.
- 刘建明,刘家军.1997. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式 11. 矿物学报,17(4):448-456.
- 刘劲松,邹先武,汤朝阳,崔森,夏杰,甘金木,赵武强,金世超. 2012. 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,28(3):220-225
- 刘文均,伊海生,温春齐,梁兴中,高钧成.1994.花垣铅锌矿床中黑色萤石的发现及其地质意义[J],科学通报,39(23):2169-2171.
- 刘文均,伊海生,温春齐.1996.花垣铅锌矿的形成与古油气藏.叶连俊.生物有机质成矿作用 M].北京:海洋出版社.114-132.
- 刘文均,郑荣才,李元林,高玲. 1999a. 花垣铅锌矿床中沥青的初步研究——MVT铅锌矿床有机地化研究(I)[J]. 沉积学报,17(1):19-23.
- 刘文均,郑荣才. 1999b. 花垣铅锌矿床包裹体气相组份研究——MVT矿床有机成矿作用研究 [[]][]]. 沉积学报,17(4):111-117.
- 刘文均,卢家烂. 2000a. 湘西下寒武统有机地化特征——MVT 铅锌 矿床有机成矿作用研究 Ⅲ)[J]. 沉积学报,18(2):290-296.
- 刘文均,郑荣才. 2000b. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. 矿床地质,19(2):173-181.
- 刘文均,郑荣才. 2000c. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿 床 J]. 中国科学(D辑 地球科学),30(5):456-464.
- 罗卫, 尹展, 孔令, 戴塔根. 2009. 花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因探讨, 11. 地质调查与研究, 33(3):194-202.
- 芮宗瑶,叶锦华,张立生,王龙生,梅燕雄. 2004. 扬子克拉通周边及其隆起边缘的铅锌矿麻 J].中国地质,31(4):337-346.
- 汤朝阳,邓峰,李●,段其发,邹先武,戴平云. 2012. 湘西-黔东地区寒武系清虚洞组地层特征与铅锌成矿关系[J]. 中国地质,39(4):1034-1041.
- 吴越. 2013. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的时代与机制 博士论文 [D]. 导师:毛景文,张长青. 北京:中国地质大

- 学(北京) 165页
- 薛春纪,高永宝,David L L. 2009. 滇西北兰坪金顶可能的古油气藏及对铅锌大规模成矿的作用[J]. 地球科学与环境学报,31(3): 221-229.
- 杨绍祥,余沛然,劳可通.2006.湘西北地区铅锌矿床成矿规律及找矿方向 11.国土资源导刊,3(3):92-98.
- 杨绍祥,劳可通. 2007. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. 矿床地质, 26(3): 330-340.
- 叶周,邵拥军,隗含涛,郑明泓. 2015. 湘西大脑坡铅锌矿床地质特征及成因分析[J]. 国土资源导刊,12(1):34-39.
- 张乾,潘家永,邵树勋. 2000. 中国某些金属矿床矿石铅来源的铅同位素诠释 11. 地球化学,29(3):231-238.
- 张鼐,田作基,冷莹莹,王汇彤,宋孚庆,孟建华.2007. 烃和烃类包裹体的拉曼特征[J]. 中国科学(D辑:地球科学),37(7):900-907
- 张鼐,田作基,毛光剑,吴胜华,刘建宪,脱奇. 2009. 沥青包裹体的拉曼光谱特征 J]. 地球化学,3%(2):174-178
- 张长青,余金杰,毛景文,芮宗瑶.2009. 密西西比型(MVT)型铅锌 矿床研究进展]]. 矿床地质,28(2):195-210.
- 张长青,余金杰,毛景文,于航,李厚民.2010.四川赤普铅、锌矿床 生物标志化合物特征研究 [].沉积学报,28(4):832-844
- 张同钢,储雪蕾,张启锐,冯连君,霍卫国.2003. 陡山沱期古海水的硫和碳同位素变化[].科学通报,48(8):850-855.
- 郑永飞,徐宝龙,周根陶. 2000. 矿物稳定同位素地球化学研究 J]. 地学前缘,7(2):299-320.
- 钟九思,毛昌明.2007.湘西北密西西比河谷型铅锌矿床特征及成矿机制探讨[].国土资源导刊,(6):52-56.
- 周云,段其发,曹亮,李芳,黄惠兰. 2014. 湘西-鄂西地区铅锌矿的 大范围低温流体成矿作用研究[J]. 高校地质学报,20(2):198-212
- 周云,段其发,陈毓川,唐菊兴,甘金木. 2015. 湖北凹子岗锌矿床 Rb-Sr 同位素测年及其地质意义[J]. 中国地质,42(2):597-606