

文章编号: 1000-4734(2013)02-0256-09

# 云南金沙厂铅锌矿床硫同位素地球化学特征

白俊豪<sup>1,2</sup>, 黄智龙<sup>1\*</sup>, 朱丹<sup>1</sup>, 严再飞<sup>1</sup>, 罗泰义<sup>1</sup>, 周家喜<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**金沙厂铅锌矿床位于云南省东北部, 川-滇-黔铅锌成矿域的西北部, 矿体主要赋存于下寒武统和上震旦统的碳酸盐地层中。该矿床的主要矿石矿物是闪锌矿和方铅矿, 主要脉石矿物是重晶石、萤石和石英。闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布于3.9‰~11.2‰之间, 平均为5.7‰; 方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在6.0‰~9.0‰之间, 平均为7.1‰; 两个重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为34.8‰和34.5‰。重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与下寒武统地层硫酸盐的一致, 排除其他可能来源, 认为重晶石的硫来源于下寒武统地层。硫化物的硫不可能来自细菌硫酸盐还原作用, 因为流体包裹体均一温度远高于细菌的存活温度。硫酸盐热化学还原作用产生的同位素分馏至多为20‰, 由此可知下寒武统地层中硫酸盐发生热化学还原作用产生的还原硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值至少应为14‰, 这个值远高于该矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 因此这种机制不是还原硫的唯一来源。矿区周围广泛分布玄武岩, 并且与岩浆有关的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值比较低, 所以硫化物中的硫可能来自岩浆活动。在方铅矿和闪锌矿共生的样品中, 闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值大于方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值, 说明成矿流体的硫同位素局部达到平衡。利用矿物对硫同位素组成计算的硫化物平衡温度与流体包裹体均一温度一致。

**关键词:**金沙厂铅锌矿床; 硫同位素; 硫酸盐热化学还原作用; 平衡温度

**中图分类号:** P578.2; P618.4; P597

**文献标识码:** A

**作者简介:**白俊豪, 男, 1986年生, 在读博士, 矿物学、岩石学、矿床学专业. E-mail: bjh721@yahoo.cn

川-滇-黔Pb-Zn-Ag多金属成矿域是中国主要的Pb-Zn-(Ag)矿产基地之一, 共发现400多个Pb-Zn矿床和矿化点, 该区域铅锌矿床的形成在时空上与峨眉山玄武岩关系密切<sup>[1-2]</sup>。金沙厂铅锌矿是一个大型矿床, 位于云南省永善县的西南部, 属于川-滇-黔铅锌成矿域的滇东北富锶银铅锌多金属矿集区, 金沙江从其旁边穿过。该矿床矿物组合特征独特, 如有大量与硫化物共生的重晶石, 而本区域的其他铅锌矿床如会泽、茂租和毛坪铅锌矿的脉石矿物主要是方解石<sup>[3-5]</sup>, 因此该矿床硫化物和硫酸盐的硫同位素组成是研究本区域铅锌矿成矿流体中硫来源不可或缺的数据。虽然许多学者对该矿床做了很多方面的研究, 但有关矿床成因、成矿物质和成矿流体的来源有多种观点: ①后生铅锌矿床, 成矿物质Pb和Zn来自下伏基底或上覆地层而不是来自赋矿地层, 部分可能是地壳深部或者上地幔的物质<sup>[6-7]</sup>; ②该矿

床属于密西西比河谷型<sup>[8]</sup>; ③沉积-改造-后成矿床, 与峨眉山玄武岩喷溢热事件有关<sup>[5,9]</sup>; ④海底热水喷流沉积-后期改造型层控矿床<sup>[10]</sup>, 因此有必要利用同位素地球化学手段制约该矿床的成因和成矿物质来源。硫同位素组成能够示踪成矿流体中物质的来源<sup>[11,12]</sup>, 前人针对金沙厂硫化物的硫来源提出了两种不同的观点: 第一种观点是金沙厂矿床硫化物中的硫来源于深部<sup>[6]</sup>, 但该观点只是考虑到 $\delta^{34}\text{S}$ 值较小, 并没有详细论证; 第二种观点是硫化物中的硫来自同时代海水硫酸盐的还原作用<sup>[5,8]</sup>。本文将利用硫同位素组成来进一步讨论成矿流体中硫的来源。

## 1 区域地质背景

金沙厂铅锌矿床在大地构造位置上属于扬子准地台西缘, 川滇黔铅锌成矿域内, 区内分布着北东向及北西向深大断裂, 矿床和峨眉山玄武岩的空间分布受这些断裂控制。该区域内出露结晶基底(昆阳群和会理群)、古生界地层、中生界三叠系和新生界第四系地层。除第四系外, 其它地层均有铅锌矿床产出, 尤其在震旦系、寒武

收稿日期: 2012-11-01

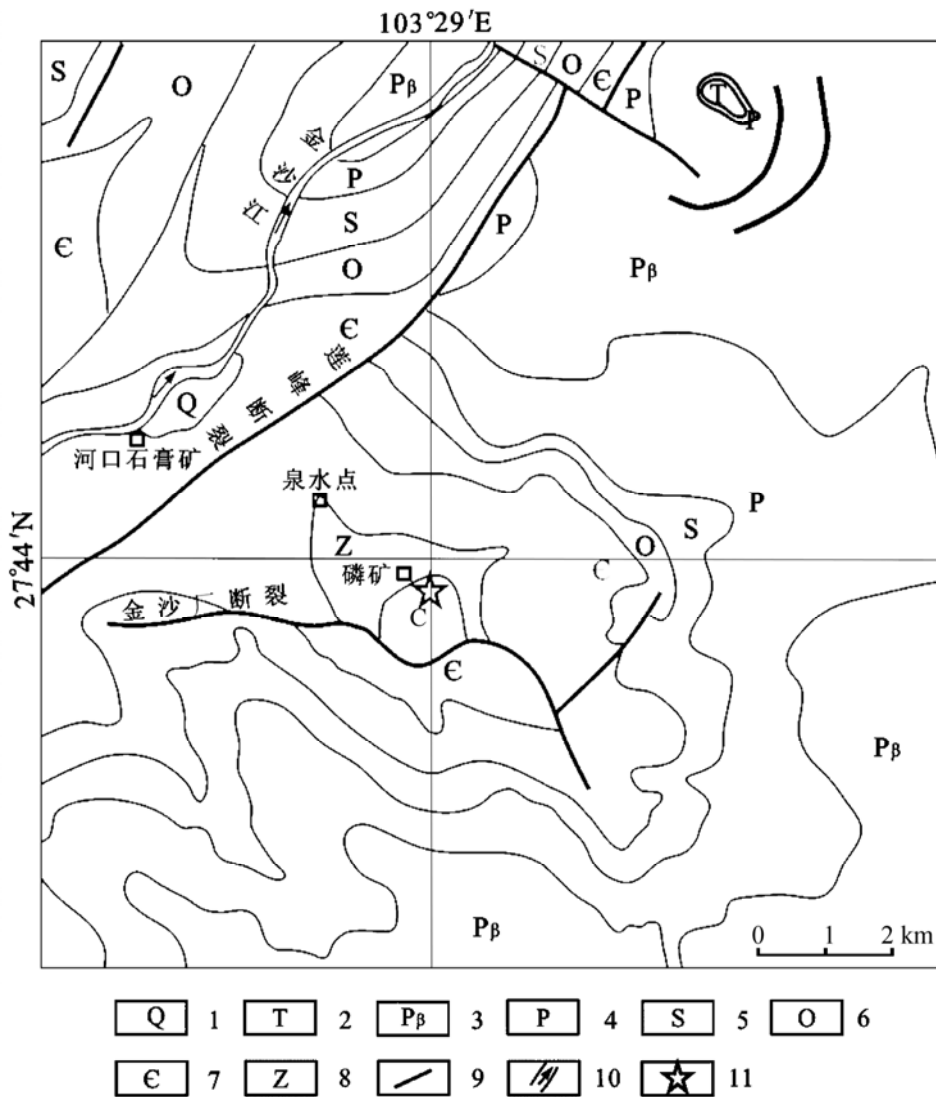
基金项目: 中国科学院重点方向项目(KZCX2-YW-Q04-05); 矿床地球化学国家重点实验室自主课题(KCZX20090103)

\* 通讯作者, E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

系、泥盆系和石炭系地层中<sup>[5]</sup>。该矿区及其外围位于北东向莲峰深大断裂与其次生的北西向金沙逆断层的锐角交汇处(图1), 矿区北部和西部下寒武统地层中有多处石膏矿点, 它们分布于金沙江两旁, 距离金沙厂矿床最近的是河口石膏矿床, 位于矿区西北方向约4 km处(如图1)。该石膏矿点矿体较多, 厚度变化较大, 在1.6~11 m之间, 长约190~1000 m; 矿石由石膏及少量白云石组成, 呈花岗变晶结构, 具有块状和条纹状构造; 成因应属浅海环境下的泻湖相沉积矿床<sup>[13]</sup>。

矿区周围有多处泉水点, 这些泉水大多分布

于金沙江河谷地带, 水质一般为无色透明、无臭或微臭、微咸并带涩味, 上升热泉居多, 水温30~50℃。距离金沙厂最近的泉水点位于金沙厂背斜轴部, 距离矿区约1 km。前人在灯影组上段白云岩中取泉水样, 水化学类型属于硫酸钠亚类, 泉水无色无臭、透明和酸涩, 总矿化度为1.375 g/L, 特征离子K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>的含量较低, 但是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Ca<sup>2+</sup>离子的含量都相对较高。因此, 推断该泉水淋滤的可溶盐是石膏<sup>[13]</sup>。矿区东北方向约12 km处有内生铜矿化点, 矿石矿物主要有黄铜矿、自然铜和孔雀石, 成矿与峨眉山玄武岩有关, 应属与玄武岩喷发有关的热液型铜矿化。



- 1. 第四系; 2. 三叠系; 3. 峨眉山玄武岩; 4. 二叠系; 5. 志留系; 6. 奥陶系; 7. 寒武系; 8. 上震旦系灯影组;
- 9. 断裂; 10. 河流; 11. 矿区

图1 金沙厂铅锌矿地质略图  
Fig. 1. Geological sketch map of Jinshachang Pb-Zn deposit.

## 2 矿床地质背景

金沙厂铅锌矿床东西长约 3.2 km, 南北宽 1 km, 共有 3 个矿段, 自西向东分别为炎山, 房山和金沙厂矿段。2009 年勘查矿区共圈定 6 个铅锌矿体 (I<sub>1</sub>、I<sub>2</sub>、II 矿体群、III、IV 和 V), 它们主要位于下寒武统和上震旦统地层的层间破碎带及金沙厂 (F<sub>1</sub>)、F<sub>10</sub> 和 F<sub>12</sub> 逆断层中, 其中主矿体是 II 矿体群、I<sub>2</sub> 和 IV 矿体。矿区为一轴向 285° 的穹窿状短轴背斜, 最主要的断裂构造是金沙逆断层 (F<sub>1</sub>) 及其派生断层。金沙厂断层贯穿整个矿区, 已知出露长度约 7 km; 断层走向 NNW—SSE (290°~300°), 倾向北东, 倾角 40°~85°。断层破碎带宽数米至 150 m, 是该矿床的导矿和容矿断层。矿区无岩浆岩出露, 但是在矿区几公里之外有大量峨眉山玄武岩分布。

矿区内及其周围出露的地层自老至新有上震旦统灯影组、寒武系、奥陶系、志留系、二叠系及第四纪地层, 缺失泥盆系和石炭系地层。下寒武统梅树村组和上震旦统灯影组地层是区内铅锌矿的主要赋矿层位, 梅树村组上部是厚约 10 m 的硅质白云岩, 而下部是厚约 27 m 的含磷白云岩。在滇东北灯影组层位存在一个南北长 100 km, 东西宽 40 km 的铅锌矿带, 金沙厂矿床位于该矿带的北段。灯影组地层从老到新可分为旧城段 (一段), 下白岩峭段 (二段) 和上白岩峭段 (三段)。旧城段上部为深灰色中厚层状泥质白云岩, 夹紫色粉砂质页岩; 下部为深灰色、黑色薄层粉砂质白云岩夹黑色碳质页岩, 层间见似皱节虫痕迹化石, 局部泥质白云岩含透镜状硅质岩。下白岩峭段 (二段) 为浅灰色厚层状球形薄粉晶白云岩, 含硅质条带, 因风化差异, 突出于岩石表面是凸凹不平的叠层状构造; 球形薄粉晶白云岩组成物质较纯, 几乎均为白云岩, 球形藻的层圈由硅质白云岩或粉砂白云岩组成; 局部层位具有溶蚀孔洞, 多为铅铁矾、叶腊石、石英、方解石和白云石充填。下白岩峭段是该矿区最主要的含矿层。上白岩峭段 (三段) 是灰白色厚层状粉晶白云岩, 夹硅质薄层或团块状白云岩, 白云岩具层纹构造, 显波状层理。

金沙厂矿床的主要矿石矿物是闪锌矿和方铅矿, 还有少量其它金属矿物如车轮矿、黄铁矿、辉银矿、黄铜矿及菱锌矿、异极矿、水锌矿、白铅矿、铅矾、孔雀石、蓝铜矿和褐铁矿, 主要脉石矿物有重晶石、萤石、石英、白云石和方解石, 矿石结构主要为自形-半自形粒状结构和包含结

构, 矿石构造主要为块状、条带状、浸染状、角砾状、多孔状和星点状构造。

矿石中闪锌矿、方铅矿及重晶石常常共生在一起, 常见自形-半自形的闪锌矿和方铅矿被重晶石包裹。按照矿物的共生关系, 矿石类型主要可分为: 重晶石-闪锌矿型、萤石-重晶石-闪锌矿型、萤石-方铅矿-闪锌矿型和蚀变白云岩型。蚀变白云岩型中有很多红色皮蛋壳状物质, 经 X 射线衍射实验测定这些矿物主要为铅铁矾、方解石、白云石和叶腊石。

## 3 样品与分析方法

样品采自金沙厂的 II 矿体群, I<sub>2</sub> 和 IV 矿体, 按照矿石矿物与脉石矿物的共生关系对矿石进行矿石类型分类。首先将样品粉碎至 40~80 目, 在双目镜下挑选出纯净的不同颜色闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和重晶石, 然后将挑选的样品在玛瑙研钵中研磨至 200 目以下。硫化物与硫酸盐的硫同位素组成在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室测试完成。研磨好的硫化物粉末先与 CuO 按不同质量比例混合 (方铅矿: CuO=1:2, 闪锌矿: CuO=1:6) 置于马弗炉内, 然后加热至 1000 °C 并保持 15 min, 产生的 SO<sub>2</sub> 在 Finnigan MAT-252 质谱仪上测得硫同位素组成。本方法用国标 GBW04415 和 GBW04414 Ag<sub>2</sub>S 做内标, 以 CDT 为标准, 分析精度为 0.2‰。

## 4 实验结果

闪锌矿有多种颜色, 为了便于统计, 我们将其分成 3 种颜色, 分别是浅色、深色和黑色。硫同位素分析结果如表 1 所示, 闪锌矿的 δ<sup>34</sup>S 值分布于 3.9‰~11.2‰ 之间, 平均值为 5.5‰。浅、深和黑色闪锌矿的 δ<sup>34</sup>S 值分别分布于 4.9‰~11.2‰, 4.4‰~5.0‰ 和 3.9‰~4.6‰ 之间, 平均值分别为 7.4‰、4.7‰ 和 4.2‰, 可见闪锌矿颜色越深其 δ<sup>34</sup>S 值越小。同一样品中也是闪锌矿颜色越深, δ<sup>34</sup>S 值越小, 但是它们之间的差值小于 0.4‰ (测试精度的 2 倍)。与方铅矿共生的闪锌矿 δ<sup>34</sup>S 值比较大, 如样品 105-2-4-03, 其值为 10.3‰。方铅矿样品共有 5 个, 其 δ<sup>34</sup>S 值在 6.0‰~9.0‰ 之间, 平均值为 7.4‰; 样品 889-03 含有铜蓝和铜绿, 其 δ<sup>34</sup>S 值最大; 萤石-方铅矿-闪锌矿型方铅矿的 δ<sup>34</sup>S 值大于不含铜蓝和铜绿的蚀变白云岩型方铅矿的 δ<sup>34</sup>S 值。总共测试了 2 个重晶石

表 1 金沙厂矿床硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值  
Table 1.  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfide and sulfate from Jinshachang deposit

序号	样品号	样品类型	颜色 (类型)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}/\text{‰}$	矿石类型
1	026-5-04-1	闪锌矿	棕黄色 (浅)	4.9	萤石-重晶石-闪锌矿型
2	026-5-04-2	闪锌矿	红棕色 (深)	4.7	萤石-重晶石-闪锌矿型
3	402-04-1	闪锌矿	浅黄色 (浅)	5.2	萤石型-重晶石-闪锌矿型
4	402-04-2	闪锌矿	黄色 (深)	5.2	萤石型-重晶石-闪锌矿型
5	402-04-3	闪锌矿	红棕色 (深)	5.0	萤石型-重晶石-闪锌矿型
6	401-7-3-05	闪锌矿	黑色 (黑)	4.4	萤石型-重晶石-闪锌矿型
7	105-2-4-03	闪锌矿	浅黄+红棕 (浅)	10.3	萤石-方铅矿-闪锌矿型
8	908-2-02-1	闪锌矿	红棕色 (深)	4.4	萤石-重晶石-闪锌矿型
9	908-2-02-2	闪锌矿	黑色 (黑)	4.2	萤石-重晶石-闪锌矿型
10	908-3-01-1	闪锌矿	红棕色 (深)	4.7	重晶石-闪锌矿型
11	908-3-01-2	闪锌矿	黑褐色 (黑)	4.6	重晶石-闪锌矿型
12	908-4-03	闪锌矿	黑色 (黑)	3.9	重晶石-闪锌矿型
13	908-5-01	闪锌矿	黑色 (黑)	4.0	重晶石-闪锌矿型
14	Jshch23	闪锌矿	浅黄+红棕 (浅)	11.2	萤石-方铅矿-闪锌矿型
15	105-202-01	方铅矿		6.0	蚀变白云岩型
16	105-202-03	方铅矿		6.6	蚀变白云岩型
17	105-2-4-03	方铅矿		7.0	萤石-方铅矿-闪锌矿型
18	889-03	方铅矿		9.0	蚀变白云岩型
19	Jshch23	方铅矿		8.2	萤石-方铅矿-闪锌矿型
20	908-3-01	重晶石		34.8	
21	908-5-02	重晶石		34.5	

样品的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 分别为 34.8‰和 34.5‰。

同一块样品闪锌矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值大于方铅矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值, 如样品 105-2-4-03 和 Jshch23, 闪锌矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值分别为 10.3‰和 11.2‰, 而方铅矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值分别为 7.0‰和 8.2‰, 这表明该矿床成矿流体局部达到硫同位素平衡。

### 5 讨论

硫同位素已经广泛应用到示踪矿床成矿物质的来源<sup>[14-15]</sup>, 推测硫化物沉淀机制和判断矿物对之间的同位素平衡<sup>[16-18]</sup>。金沙厂矿床存在硫化物和硫酸盐共同沉淀析出现象, 并且硫同位素组成分布范围比较窄, 使得该矿床的硫来源可能不同于川滇黔铅锌矿成矿域其它铅锌矿床。因此, 下文我们详细讨论该矿床硫化物和重晶石的硫同位素组成, 并依此制约该矿床成矿物质的来源。

#### 5.1 硫化物中硫的来源

该矿床大部分硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值落在 4‰~8‰之间 (图 2), 柳贺昌<sup>[5]</sup>计算的成矿流体中

$\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$  值 3.0‰~6.5‰ 落在这个范围, 体现深部硫同位素特征<sup>[6]</sup>。但是, 该区域会泽铅锌矿中硫化物的硫来源于地层硫酸盐的热化学还原作用<sup>[4]</sup>; 该矿区闪锌矿往往与重晶石共生; 矿区周围有几个下寒武统石膏矿化点; 钻孔中发现含石膏白云岩。所以, 有必要讨论硫化物中的硫是否来自地层硫酸盐的热化学还原作用。

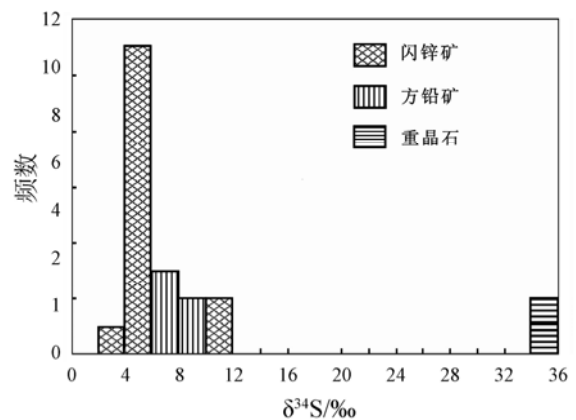


图 2 金沙厂矿床硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  直方图  
Fig. 2. Histogram for  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfide from Jinshachang deposit.

海相硫酸盐的还原机制主要有两种,一种是细菌硫酸盐还原作用,另一种是热化学硫酸盐还原作用,前者主要发生在温度小于 110 °C 的环境下,形成的还原硫  $\delta^{34}\text{S}$  值比较分散<sup>[19-22]</sup>。就矿床而言,闪锌矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值分布在一个相对窄的区间;萤石包裹体的均一温度在 134~383 °C 之间(表 2);柳贺昌<sup>[5]</sup>发表的萤石、重晶石和石英流体包裹体均一温度分别在 84~350 °C、178~293 °C 和 126~261 °C 之间(表 2),包裹体均一温度远超过还原细菌的存活温度,由此可知,细菌硫酸盐还原作用不可能是形成该矿床还原硫的主要途径。热化学硫酸盐还原作用发生的温度高于 100~135 °C<sup>[23]</sup>,而温度高于 175 °C 时还原作用更容易发生<sup>[20]</sup>。这种还原机制能够产生大量的还原态硫,其  $\delta^{34}\text{S}$  值相对比较集中,并且引起的同位素分馏至多为 20‰<sup>[24-25]</sup>。如果硫化物中的硫完全来自下寒武统或上震旦统地层,那么热化学硫酸盐还原作用产生的还原硫的  $\delta^{34}\text{S}$  至少为 10‰~15‰,而本文测得大部分硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值小于这个范围,因此硫化物的硫不可能完全来自下寒武统或上震旦统地层硫酸盐的热化学还原作用。该矿区下志留统地层也存在硫酸盐,但是到目前为止,没有查到已发表的川滇黔成矿域内该地层硫酸盐的硫同位素数据,而 Claypool<sup>[26]</sup>发表了其它地区晚志留纪海相硫酸盐的  $\delta^{34}\text{S}$  值为 28.2‰,本文采用此数据。如果还原硫来自下志留统地层,那么硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值应该至少为 8‰,由此可见,硫化物的硫也不可能完全来自下志留统地层。

川滇黔铅锌成矿域内会泽超大型铅锌矿床硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值主要分布在 10‰~16‰ 之间,而石炭系地层石膏的  $\delta^{34}\text{S}$  值在 15‰ 左右<sup>[5,27]</sup>。韩润生等<sup>[27]</sup>认为该矿床硫化物的硫主要来自海水硫酸盐,可能有深源硫的加入,最近又提出滇东北富锶银铅锌多金属矿集区中硫化物的硫主要来自赋矿地层中膏岩层硫酸盐的硫<sup>[28]</sup>。但是,这种说法不太准确,因为下寒武统或上震旦统地层的硫酸盐发生热化学还原作用也可以产生与会泽矿床硫化物具有相似  $\delta^{34}\text{S}$  值的还原态硫。同样,该区域石炭系地层硫酸盐发生热化学还原作用也能够形成与金沙厂铅锌矿相似  $\delta^{34}\text{S}$  值的还原硫,但是很难说金沙厂矿床硫化物的还原硫来自石炭系和泥盆系地层。主要有以下原因:①韩润

生<sup>[28]</sup>认为滇东北富锶银铅锌多金属成矿域铅锌矿的形成与海西晚期伸展环境和印支期造山挤压环境的构造体制转换有关;②张立生<sup>[29]</sup>论证了川滇黔成矿域铅锌矿床成矿作用不可能发生在晚二叠世峨眉山玄武岩喷发事件之后,可能发生于晚二叠世时期;③金沙厂矿区及其周围缺失石炭系和泥盆系地层。因此,金沙厂矿床硫化物应该有地幔硫的加入。

表 2 萤石、重晶石和石英流体包裹体均一温度

Table 2. Homogenization temperatures of inclusions from fluorite, barite and quartz

样品编号	矿物类型	N	均一温度/°C	平均温度/°C
Jshch23	萤石	23	134~383	173
401-7-3-01	萤石	6	141~190	178
401-7-3-03	萤石	10	162~303	204
908-2-02	萤石	10	211~317	275
908-2-04	萤石	12	145~351	209
Jin4-1 <sup>①</sup>	萤石		107~195	139
BTY-211-B <sup>②</sup>	萤石	3	84~130	114
BTG-202 <sup>②</sup>	萤石	13	152~227	211
BTY-211-E <sup>②</sup>	萤石	14	173~301	245
BTG-207 <sup>②</sup>	萤石	17	134~350	291
BTJ-201-A <sup>②</sup>	萤石	17	153~293	209
BTJ-402-B <sup>②</sup>	萤石	14	91~266	172
BTG-202 <sup>②</sup>	重晶石	11	178~293	235
BTJ-201 <sup>②</sup>	石英	16	126~261	184

注: N 为测试包裹体个数; ①均一温度据文献[5]; ②均一温度据文献[8]。

岩浆热液环境中形成的硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值一般较低,如 Deardorff 热液矿床中闪锌矿的  $\delta^{34}\text{S}$  值分布在 4.0‰~8.9‰ 之间, Richardson<sup>[30]</sup>认为闪锌矿的硫可能来自石油或者深部岩浆和地壳硫; Ladolam 热液金矿床中硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值在 -12.9‰~3.6‰ 之间, Gemmell<sup>[31]</sup>结合其它资料认为其还原硫主要来自岩浆气体。在该区域与峨眉山玄武岩有关的 Ni-Cu-PGE 硫化物矿床中硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值在 2.4‰~5.4‰ 之间,略高于地幔硫  $\delta^{34}\text{S}$  值,被认为是少量海相硫酸盐的加入或者地壳物质混染的结果<sup>[32]</sup>。天宝山铅锌矿床硫化物的  $\delta^{34}\text{S}$  值大部分在 0~5‰ 之间,该矿床同样赋存于上震旦统灯影组地层中,研究表明该矿床的形成与岩浆作用关系密切<sup>[33]</sup>。由此可见,金沙厂矿床的形成也应该与岩浆活动有关,同张立生<sup>[29]</sup>观点一致,他认为岩浆活动驱使成矿流体向上迁移。事实上,在二叠纪末期,由于小行星或者彗星撞击

地球, 大量地幔硫释放出来<sup>[34]</sup>, 这个灾难事件晚于峨眉山玄武岩的主喷发期 (259±3 Ma) 几个百万年<sup>[35]</sup>。在外来星体撞击地球和峨眉山玄武岩浆喷发期间, 大量地幔流体包括 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> 及其它成分被释放出来, 可能为铅锌矿的形成提供物质和能量<sup>[36]</sup>。因此, 我们认为金沙厂矿床硫化物的还原硫主要来自地幔, 并且经过地层硫酸盐硫的混入或者地壳的混染。

## 5.2 重晶石的硫来源

该矿床 2 件重晶石样品的 δ<sup>34</sup>S 值分别为 34.8‰ 和 34.5‰, 与柳贺昌<sup>[5]</sup>发表的数据 34.4‰ 相近, 略高于茂租铅锌矿床重晶石的 δ<sup>34</sup>S 值 30.5‰。本地区缺少下寒武统地层硫酸盐的硫同位素数据, 但是 Shields<sup>[37]</sup>对云南省下寒武统梅树村组及华南地区其它相应剖面中磷块岩的硫酸盐进行 δ<sup>34</sup>S 值测定, 这些 δ<sup>34</sup>S 值比较集中, 平均为 33‰, 与西伯利亚下寒武统和上震旦统地层蒸发岩的 δ<sup>34</sup>S 值 30‰~35‰ 很接近, 他指出该磷块岩中硫酸盐的 δ<sup>34</sup>S 值可以代表古海洋硫酸盐的 δ<sup>34</sup>S 值。但是就全球而言, 其它地层硫酸盐的 δ<sup>34</sup>S 平均值都低于 30‰<sup>[26]</sup>。考虑到石膏与溶液中硫酸盐之间的硫同位素分馏仅在 +1.65‰ 左右<sup>[38-39]</sup>, 我们初步认为该矿床中重晶石的硫来自下寒武统地层。

该矿床硫化物中的硫与岩浆活动有关, 因此有必要论证重晶石的硫是否来自岩浆活动。在岩浆热液系统中, 岩浆气体柱的冷凝作用使得 SO<sub>2</sub> 发生歧化反应, 与 H<sub>2</sub>O 反应生成 H<sub>2</sub>S 和 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[40-41]</sup>。这种机制能够导致硫酸盐和硫化物之间的硫同位素分馏高达 16‰~28‰, 同时生成硫酸盐 δ<sup>34</sup>S 值小于 28‰ 且有一个比较大的分布范围<sup>[40,42]</sup>, 而该矿床重晶石硫同位素值在 34‰ 左右, 可见重晶石的硫不可能来自岩浆热液。深部沸腾流体释放的 H<sub>2</sub>S 蒸汽在潜水面上的大气氧化也能够生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 这种机制生成 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的 δ<sup>34</sup>S

值与原有 H<sub>2</sub>S 几乎相同<sup>[43-44]</sup>, 但是该矿床中硫化物与硫酸盐的硫同位素差别很大, 也不可能是这种机制生成的。由此可知, 重晶石的硫不可能来源于岩浆热液或者深部沸腾流体释放的 H<sub>2</sub>S 蒸汽。因此, 我们认为该矿床重晶石中的硫来源于下寒武统或上震旦统地层硫酸盐。矿区周围有多处泉水, 其 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 离子的含量都相对较高并且迁移活跃, 进一步佐证了我们的推断。

## 5.3 硫同位素平衡温度

总体来讲, 闪锌矿的 δ<sup>34</sup>S 值小于方铅矿的, 但不能说明成矿流体中硫同位素组成没有达到平衡, 这是因为: 与闪锌矿和方铅矿共生的脉石矿物有差异或者生成期次不同。然而, 在方铅矿和闪锌矿共生的样品中, 闪锌矿的 δ<sup>34</sup>S 大于方铅矿的, 这说明成矿流体的硫同位素局部达到平衡。我们用方铅矿-闪锌矿和闪锌矿-重晶石矿物对计算硫同位素平衡温度。计算公式采用 Seal<sup>[12]</sup> 文章介绍的方程:

$$1000\ln\alpha_{i-H_2S} = 10^6 aT^2 + 10^3 bT^1 + c \quad (1)$$

$$1000\ln\alpha_{i-H_2S} \approx \Delta_{i-H_2S} \quad (2)$$

$T$  为热力学温度, 单位 K, 其他参数如表 3。

表 3 硫化物及相应的矿物对平衡同位素分馏参数

Table 3. Equilibrium isotopic fractionation factors for sulfide minerals

$i$	$a$	$b$	$c$	$t/^\circ\text{C}$	参数来源
硫酸盐矿物	6.463	0	0.56	200~400	[45]
PbS	-0.63	0	0	50~700	[46]
ZnS	0.1	0	0	50~705	[46]

由表 4 可知, 矿物对的平衡温度在 188~220 °C 之间, 落在萤石流体包裹体均一温度 134~383 °C 范围内, 与柳贺昌<sup>[5]</sup>测得重晶石和石英流体包裹体均一温度 178~293 °C 和 126~261 °C 重叠。Ohmoto 和 Lasaga<sup>[45]</sup>认为温度低于 350 °C 时, 共同沉淀的硫酸盐和硫化物很难达到硫同位素

表 4 利用方程 (1) 计算的含硫矿物间的平衡温度

Table 4. Equilibrium temperatures of sulfur-bearing minerals calculated by Equation 1

序号	样品编号	δ <sup>34</sup> S <sub>Sp</sub>	δ <sup>34</sup> S <sub>Gn</sub>	δ <sup>34</sup> S <sub>Ba</sub>	Δ <sub>Sp-Gn</sub>	Δ <sub>Ba-Sp</sub>	平衡温度/°C
1	Jshch23	11.2	8.2		3.0		220
2	105-2-4-3	10.3	7.0		3.3		197
3	908-3-1	4.6		34.8		30.2	190
4	908-5-1	4.0		34.5		30.5	188

平衡,但是如果流体的冷却速率相对较小时,溶液中硫酸盐和硫化物在 200 °C 以下也能够达到化学平衡<sup>[45]</sup>。其实,岩浆在不断上涌的过程中,会加热上部地壳<sup>[47-49]</sup>,这样可以使得热液的冷却速率比较小,因此本文计算了闪锌矿-重晶石矿物对的硫同位素平衡温度。

#### 5.4 还原硫的迁移

该矿床的闪锌矿颜色越深,其  $\delta^{34}\text{S}$  值越小,而会泽矿床闪锌矿颜色越深,其  $\delta^{34}\text{S}$  值越大<sup>[4]</sup>。深颜色闪锌矿含有较多的 FeS,先于浅色闪锌矿生成,可见成矿流体中还原态硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值不断升高。该矿床上部主要是闪锌矿,其次是砷硫锑铅矿,而下部主要是方铅矿,其次是闪锌矿。闪锌矿 Eu 的正异常和 Ce 的负异常(未发表数据)指示闪锌矿是在相对氧化的环境中析出,而方铅矿 Eu 的负异常(未发表数据)可以解释为方铅矿是在相对还原的环境中析出,这与该矿床上部主要是闪锌矿而下部主要是方铅矿的事实相符。因此,我们提出一个模型:富含  $\text{S}^{2-}$  的热液与富含

$\text{SO}_4^{2-}$  相对冷的热液在矿床的上部层位混溶,形成闪锌矿、砷硫锑铅矿和重晶石;然后地层硫酸盐发生热化学还原作用,使得流体中  $\text{S}^{2-}$  的  $\delta^{34}\text{S}$  值变大;最后流体向下迁移,闪锌矿和方铅矿共同析出,这时热液中硫同位素达到平衡。

## 6 结 论

(1) 金沙厂矿床硫化物的还原硫主要来自地幔并且有地层硫酸盐的硫混入,而重晶石的硫主要来自下寒武统海相硫酸盐。

(2) 成矿流体的硫同位素局部达到平衡,计算的硫同位素平衡温度落在流体包裹体均一温度范围内。

(3) 成矿流体中还原硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值不断升高,使得上部闪锌矿  $\delta^{34}\text{S}$  值较低,而下部方铅矿  $\delta^{34}\text{S}$  值较高。

(4) 尽管该矿床的形成是否受峨眉山玄武岩活动影响这一问题上有所争议,但本文的工作支持其可能与峨眉山玄武岩活动或二叠纪末期地幔硫释放事件有关。

## 参 考 文 献:

- [1] Huang Z L, Li W B, Chen J, Han R S, Liu C Q, Xu C, Guan T. Carbon and oxygen isotope constraints on mantle fluid involvement in the mineralization of the Huize super-large Pb-Zn deposits, Yunnan Province, China [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 78: 637-642.
- [2] 胡瑞忠, 陶珣, 钟宏, 黄智龙, 张正伟. 地幔柱成矿系统:以峨眉山地幔柱为例[J]. *地学前缘*, 2005, (1): 42-54.
- [3] Huang Z L, Li X B, Zhou M F, Li W B, Jin Z G. REE and C-O isotopic geochemistry of calcites from the world-class Huize Pb-Zn Deposits, Yunnan, China: Implications for the ore genesis [J]. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 2010, 84: 597-613.
- [4] Li X B, Huang Z L, Li W B, Zhang Z L, Yan Z F. Sulfur isotopic compositions of the Huize super-large Pb-Zn deposit, Yunnan Province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 89: 227-230.
- [5] 柳贺昌, 林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明: 云南大学出版社, 1999.
- [6] 涂光炽. 中国层控矿床地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [7] 廖文. 矿山型铅锌矿床成因问题的初步探讨[Z]. 会泽铅锌矿地质队, 1997.
- [8] 刘文周. 云南金沙厂铅锌矿床地质特征及成因探讨[J]. *成都地质学院学报*, 1989, (2): 11-19.
- [9] 张云湘. 攀西裂谷[M]. 北京: 地质出版社, 1988.
- [10] 郭欣. 滇东北金沙厂铅锌矿成矿特征及其深部、外围远景预测[J]. *矿产与地质*, 2007, 6: 636-641.
- [11] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 1972, 67: 551-578.
- [12] Seal R R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2006, 61: 633-677.
- [13] 云南省地质局. 区域地质调查报告昭通幅[R]. 1978.
- [14] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 金中国, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源: S、Pb 同位素和 REE 制约[J]. *地质论评*, 2010, 4: 513-524.
- [15] 周家喜, 黄智龙, 高建国, 王涛. 滇东北茂租大型铅锌矿床成矿物质来源及成矿机制[J]. *矿物岩石*, 2012, 3: 62-69.
- [16] Arnold M, Sheppard S M F. East Pacific Rise at latitude 21°N: Isotopic composition and origin of the hydrothermal sulphur [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1981, 56: 148-156.
- [17] Cazanias X, Alfonso P, Melgarejo J C, Proenza J A, Fallick A E. Source of ore-forming fluids in El Cobre VHMS deposit (Cuba): Evidence from fluid inclusions and sulfur isotopes [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, 78(9): 85-90.
- [18] Rye R O, Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review [J]. *Economic Geology*, 1974, 69: 826-842.
- [19] Basuki N I, Taylor B E, Spooner E T C. Sulfur isotope evidence for thermochemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi Valley-type

- zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru [J]. *Economic Geology*, 2008, 103: 783-799.
- [20] 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.
- [21] Jørgensen B B, Isaksen M F, Jannasch H W. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments [J]. *Science*, 1992, 258: 1756-1757.
- [22] Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, Li X B, Ding W, Bao G. Sulfur isotopic composition of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Northwest Guizhou Province, China: Implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids [J]. *Chinese Journal of Geochemistry*, 2010, 29: 301-306.
- [23] Machel H. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits [J]. *Carbonates and Evaporites*, 1989, 4: 137-151.
- [24] Kiyosu Y, Krouse H R. The role of organic acid in the abiogenic reduction of sulfate and the sulfur isotope effect [J]. *Geochemical Journal*, 1990, 24: 21-27.
- [25] Machel H G, Krouse H R, Sassen R. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction [J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 373-389.
- [26] Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H, Zak I. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 1980, 28: 199-260.
- [27] 韩润生, 陈进, 黄智龙, 等. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测—以云南会泽铅锌(银、锗)矿床为例[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 65-66.
- [28] 韩润生, 胡煜昭, 王学琨, 黄智龙, 陈进, 王峰, 吴鹏, 李波, 王洪江, 董英, 雷丽. 滇东北富锗银铅锌多金属矿集区矿床模型[J]. *地质学报*, 2012, 2: 280-294.
- [29] 张立生. 滇东北地层层控 Pb, Zn(F, Ba)矿床的热液喀斯特成因[J]. *地球学报*, 1997, 18(1): 41-52.
- [30] Richardson C K, Rye R O, Wasserman M D. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluorspar district, Illinois; stable isotope systematics at the Deardorff Mine [J]. *Economic Geology*, 1988, 83: 765-783.
- [31] Gemmill J B, Sharpe R, Jonasson I R, Herzig P M. Sulfur isotope evidence for magmatic contributions to submarine and subaerial gold mineralization: Conical seamount and the Ladolam Gold Deposit, Papua New Guinea [J]. *Economic Geology*, 2004, 99: 1711-1725.
- [32] 马言胜, 陶琰, 朱飞霖, 王兴阵. 金宝山铂-钨矿和力马河镍矿的硫同位素组成特征及地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2009, (2): 123-127.
- [33] 高建国, 罗江平. 会理铅锌矿床东西矿体成矿对比分析[J]. *昆明理工大学学报*, 1999, (1): 94-100.
- [34] Kaiho K, Kajiura Y, Nakano T, Miura Y, Kawahata H, Tazaki K, Ueshima M, Chen Z, Shi G R. End-Permian catastrophe by a bolide impact: Evidence of a gigantic release of sulfur from the mantle [J]. *Geology*, 2001, 29: 815-818.
- [35] Zhou M F, Malpas J, Song X Y, Robinson P T, Sun M, Kennedy A K, Leshner C M, Keays R R. A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 196: 113-122.
- [36] 刘丛强, 黄智龙, 李和平, 苏根利. 地幔流体及其成矿作用[J]. *地学前缘*, 2001, (4): 231-243.
- [37] Shields G A, Strauss H, Howe S S, Siegmund H. Sulphur isotope compositions of sedimentary phosphorites from the basal Cambrian of China: implications for Neoproterozoic-Cambrian biogeochemical cycling [J]. *Journal of the Geological Society*, 1999, 156: 943-955.
- [38] Thode H G, Monster J. *Sulfur-Isotope Geochemistry of Petroleum, Evaporites, and Ancient Seas* [C]. American Association of Petroleum Geologists, 1965, A Symposium, Memoir No. 4.
- [39] 刘耘, 鲍惠铭. 石膏与水溶液中硫酸根之间的氧及硫同位素分馏[J]. *矿物学报*, 2009, 29(S1): 285.
- [40] Rye R O, Bethke P M, Wasserman M D. The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration [J]. *Economic Geology*, 1992, 87: 225-262.
- [41] Holland H D. Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits [J]. *Economic Geology*, 1965, 60: 1101-1166.
- [42] Rye R O. The evolution of magmatic fluids in the epithermal environment; the stable isotope perspective [J]. *Economic Geology*, 1993, 88: 733-752.
- [43] Field C, Lombardi G. Sulfur isotopic evidence for the supergene origin of alunite deposits, Tolfa district, Italy [J]. *Mineralium Deposita*, 1972, 7: 113-125.
- [44] Lombardi G, Sheppard S M F. Petrographic and isotopic studies of the altered acid volcanics of the Tolfa-Cerite area, Italy; the genesis of the clays [J]. *Clay Minerals*, 1977, 12: 147-162.
- [45] Ohmoto H, Lasaga A C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 1727-1745.
- [46] Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon [A]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. New York: J Wiley and Sons, 1997: 509-567.
- [47] Annen C, Scaillet B, Sparks R S J. Thermal constraints on the emplacement rate of a large intrusive complex: The manaslu leucogranite, nepal himalaya [J]. *Journal of Petrology*, 2006, 47: 71-95.
- [48] Annen C, Sparks R S J. Effects of repetitive emplacement of basaltic intrusions on thermal evolution and melt generation in the crust [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, 203: 937-955.
- [49] Huppert H E, Sparks R S J. The generation of granitic magmas by intrusion of basalt into continental-crust [J]. *Journal of Petrology*, 1988, 29: 599-624.



## Characteristics of Sulfur Isotope Geochemistry of Jinshachang Pb-Zn Deposit in Yunnan Province, China

BAI Jun-hao<sup>1,2</sup>, HUANG Zhi-long<sup>1</sup>, ZHU Dan<sup>1</sup>, YAN Zai-fei<sup>1</sup>, LUO Tai-yi<sup>1</sup>, ZHOU Jia-xi<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

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

**Abstract:** Jinshachang Pb-Zn deposit, located in Yunnan province and the northwest of Sichuan-Yunnan-Guizhou (SYG) Pb-Zn-Ag multi-metal mineralization area, is mainly hosted in the Upper Neoproterozoic carbonate rocks of Dengying Group. The ore minerals mainly contain sphalerite and galena, and the gangue minerals mainly contain barite, fluorite and quartz. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of sphalerite minerals are in the range between 3.6‰ and 13.4‰ with an average value of 5.7‰. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of galena range from 6.0‰ to 9.0‰ with an average value of 7.1‰. Two  $\delta^{34}\text{S}$  values of barite are 34.8‰ and 34.5‰ and consistent with that of sulfate from the Lower Cambrian stratum, indicating that the sulfur of barite were derived from this stratum. Because the homogenization temperatures of fluid inclusions exceed the suitable temperature for bacterial sulfate reduction, therefore this process is not an efficient path for the production of reduced sulfur in this district. If sulfides were derived from the Cambrian stratum due to thermochemical sulfate reduction, sulfides in this deposit should preserve a minimum  $\delta^{34}\text{S}$  value of 14‰ which exceeding that of sulfide from Jinshachang deposit. Therefore, this process is not the only source of reduced sulfur. Considered the fact that the ore district is surrounded by basalts and  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfide related to magmatic activities are relatively low, the reduced sulfur of sulfide may be derived from magmatic activities. The  $\delta^{34}\text{S}$  values of sphalerite are higher than that of coexisting galena, indicating that sulfur isotopic composition in ore-forming fluid had partly reached equilibrium. The equilibrium temperatures calculated by using the  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfur-bearing mineral pairs are consistent well with the homogenization temperature of fluid inclusions.

**Key words:** Jinshachang; Pb-Zn deposit; sulfur isotope composition; thermochemical sulfate reduction; equilibrium temperature