

# 四川天宝山铅锌矿床的锌-硫同位素组成及成矿物质来源<sup>\*</sup>

何承真<sup>1,2</sup> 肖朝益<sup>1,2</sup> 温汉捷<sup>1</sup> 周汀<sup>1</sup> 朱传威<sup>1</sup> 樊海峰<sup>1\*\*</sup>

HE ChengZheng<sup>1,2</sup>, XIAO ChaoYi<sup>1,2</sup>, WEN HanJie<sup>1</sup>, ZHOU Ting<sup>1</sup>, ZHU ChuanWei<sup>1</sup> and FAN HaiFeng<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 贵阳 550081

2. 中国科学院大学 北京 100049

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China

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

2016-04-25 收稿, 2016-08-16 改回.

He CZ, Xiao CY, Wen HJ, Zhou T, Zhu CW and Fan HF. 2016. Zb-S isotopic compositions of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit in Sichuan, China: Implications for source of ore components. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3394-3406

**Abstract** The Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit, hosted in the Dengying Formation dolostone, is located at the southwestern part of the Yangtze Block. The source of ore components is still controversial, although a lot of studies have been published. In this study, zinc and sulfur isotopic compositions of microdrilled sphalerites, handpicked sphalerites from three adits and the wall rocks are investigated. The microdrilled sphalerite samples exhibit the homogenous Zn isotopic composition ( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.39\text{‰}$  to  $0.52\text{‰}$ , on average of  $0.46\text{‰}$ ), and the homogenous S isotopic composition ( $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 4.24\text{‰}$  to  $4.87\text{‰}$ , on average of  $4.59\text{‰}$ ). These characters indicate that sphalerite may be simultaneously precipitated from a hydrothermal fluids with homogeneous composition at the small scales ( $10 \times 10\text{cm}^2$ ). In contrast, Zn isotopic compositions of handpicked sphalerites from three adits show a wide range from  $0.15\text{‰}$  to  $0.73\text{‰}$ . The early sphalerites from the same hand specimen are enriched the isotopically heavier Zn, suggesting the heavier zinc isotopic compositions in the early stages ore-forming fluids compared to the late stage ore-forming fluids. Zinc isotopic compositions of sphalerites from three adits are substantially become lighter from 8 to 6 adit at the large scales, which are controlled by variable zinc isotopic compositions of ore-forming fluids and migratory routes of ore-forming fluids. The  $\delta^{66}\text{Zn}$  values of the Dengying Formation dolostone show a narrow range from  $0.06\text{‰}$  to  $0.35\text{‰}$  (on the average of  $0.21\text{‰}$ ), which indicates the loss of isotopically heavier Zn during the hydrothermal fluids leaching processes. However, the Tianbaoshan Formation sandstone yield a positive  $\delta^{66}\text{Zn}$  value ( $0.62\text{‰}$ ), representing zinc isotopic composition of the primary deposition. Finally, this study indicates that the zinc of Tianbaoshan lead-zinc ore deposit may be derived from the Dengying Formation dolostone, but the contributions of basement and sedimentary covers overlying the Dengying Formation dolostone cannot be excluded. Sulfur may be mainly derived from sedimentary strata with the mixing of S from the mantle.

**Key words** Tianbaoshan Pb-Zn ore deposit; Sphalerite; Zinc isotope; Sulfur isotope; Source of ore component

**摘要** 四川天宝山铅锌矿床位于扬子板块西南缘, 赋矿地层为上震旦统灯影组白云岩。尽管这个地区已有大量的科研工作, 但其成矿物质来源仍然存在争议。本文主要测定了闪锌矿微区样品的锌和硫同位素组成, 以及三个中段的闪锌矿单矿物、上震旦统灯影组白云岩和会理群天宝山组砂岩的锌同位素组成。闪锌矿微区样品的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值介于  $0.39\text{‰}$  ~  $0.52\text{‰}$  之间, 平均值为  $0.46\text{‰}$ 。  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  值介于  $4.24\text{‰}$  ~  $4.87\text{‰}$  之间, 平均值为  $4.59\text{‰}$ 。同一块手标本上闪锌矿微区样品具有均一的锌同位素组成表明小尺度上 ( $10 \times 10\text{cm}^2$ ) 热液流体具有均一的锌同位素组成。在大尺度上 (矿体) 三个中段的闪锌矿的锌同位素组

\* 本文受国家重点基础研究发展计划“973”项目(2014CB440906)、国家自然科学基金项目(41430315、41573011)、中国科学院西部之光项目、中国科学院青年促进会项目和矿床地球化学国家重点实验室“十二·五”项目(SKLOGS-ZY125-07)联合资助。

第一作者简介: 何承真, 男, 1989年生, 硕士生, 矿床学专业, E-mail: 1053643163@qq.com

\*\* 通讯作者: 樊海峰, 男, 1981年生, 博士, 副研究员, 主要从事同位素地球化学研究, E-mail: fanhaifeng@mail.gyig.ac.cn

成范围变化较大,其 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.15‰~0.73‰之间。同一块手标本上早期阶段的闪锌矿具有更重的锌同位素组成表明早期阶段的成矿流体可能具有更重的锌同位素组成。三个中段闪锌矿的锌同位素组成变化主要受成矿流体中锌同位素组成和成矿流体的迁移就位途径控制。上震旦统灯影组白云岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.06‰~0.35‰之间,平均值为0.21‰,暗示热液淋滤控制了灯影组白云岩的锌同位素组成。会理群天宝山组砂岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为0.62‰,可能代表了未经热液淋滤的沉积端元的锌同位素组成。本次研究表明天宝山铅锌矿床的锌主要来源于上震旦统灯影组白云岩,但不能排除白云岩之上的沉积盖层、基底和更深物质的贡献;硫主要来源于上震旦统灯影组地层中的蒸发岩(主要通过热化学还原作用形成还原硫)。

关键词 天宝山铅锌矿床; 闪锌矿; 锌同位素; 硫同位素; 物质来源

中图法分类号 P597.2; P618.42; P618.43

## 1 引言

扬子板块西南缘的四川-云南-贵州(川滇黔)多金属成矿省(图1a)是华南大面积低温成矿域的重要组成部分(Hu and Zhou, 2012; 胡瑞忠等, 2015)。川滇黔地区已发现的铅锌矿床多达408个(Zhou et al., 2013),其中包括几个世界级的铅锌矿床,例如会泽铅-锌-锗-银矿床(李文博等, 2004, 2006)和大梁子铅-锌-镉矿床(Zheng and Wang, 1991; 寇林林等, 2015)。

四川天宝山铅锌矿床位于川滇黔多金属成矿省内(图1a)赋矿地层为上震旦统灯影组白云岩。前人在这个矿区开展了大量的科研工作,已取得的主要成果和认识有:1)天宝山铅锌矿床形成深度浅(1km),温度较低(主成矿阶段温度为150~200℃),含盐度中等,矿化介质呈弱酸-弱碱性(王小春, 1990; 喻磊, 2014);2)天宝山铅锌矿床的还原硫来源于赋矿地层中的蒸发岩(Zhou et al., 2013; 王乾, 2013),而铅则来源于基底岩石(会理群和昆阳群)、泥盆系-二叠系碳酸盐岩、上震旦统灯影组白云岩(Zhou et al., 2013);3)天宝山铅锌矿床中分散元素主要以类质同象的形式存在,镉主要富集于闪锌矿之中,锗和镓主要富集于方铅矿中(李发源, 2003; 王乾等, 2009)。然而,天宝山铅锌矿床的物质来源仍然存在争议,主要有三种观点:1)金属成矿物质主要来源于上震旦统灯影组白云岩、下震旦统地层和基底岩石(会理群和昆阳群)(Wang et al., 2000; Zhou et al., 2013);2)铅锌成矿金属主要来自上地壳和造山带的各种沉积岩(李发源, 2003; 张长青, 2005; 喻磊, 2014);3)成矿物质来源于上震旦统灯影组白云岩和二叠系玄武岩(涂首业, 2014)。

多接收电感耦合质谱(MC-ICP-MS)分析技术的进步促进了非传统稳定同位素(例如:Cu、Fe、Zn、Cd)在矿床研究方面的应用(蒋少涌等, 2001; Archer et al., 2004; Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005; Sonke et al., 2008; Kelley et al., 2009; Gagnevin et al., 2012; Pašava et al., 2014; Zhou et al., 2014a, b; Duan et al., 2016; Wen et al., 2016; Zhu et al., 2016)。其中,锌同位素体系在示踪热液流体体内锌迁移的地球化学过程和揭示热液体系中硫化物的沉淀过程等方面具有较大的潜力,因而可能为矿床成因和成矿物质来源提供新的约束(Mason et al., 2005; Wilkinson et al.,

2005; Kelley et al., 2009; Gagnevin et al., 2012; Pašava et al., 2014; Zhou et al., 2014a, b; Duan et al., 2016)。

近年来,锌同位素在矿床学应用方面的研究主要集中在闪锌矿沉淀过程中锌同位素的分馏机制及其控制因素(Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005; John et al., 2008; Kelley et al., 2009; Gagnevin et al., 2012; Pašava et al., 2014; Zhou et al., 2014a, b)。已有的研究表明,闪锌矿沉淀过程中锌同位素组成的变化主要受三个因素控制:1)同位素体系的瑞利分馏(Wilkinson et al., 2005; Kelley et al., 2009; Gagnevin et al., 2012; Zhou et al., 2014a, b);2)热液流体的温度变化(Mason et al., 2005; John et al., 2008; Pašava et al., 2014);3)不同性质流体的混合作用(Wilkinson et al., 2005; Pašava et al., 2014; Wilkinson et al., 2005)。形成于不同成矿环境的矿床之间锌同位素组成范围存在差异,例如,MVT型铅锌矿床(主要与碳酸盐岩有关)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于-0.73‰~0.47‰之间(Albarède, 2004; Pašava et al., 2014);沉积喷流型矿床(SEDEX,形成于大陆边缘或断陷环境,赋存在碳酸盐岩和炭质页岩中)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0~0.6‰之间(蒋少涌等, 2001; Kelley et al., 2009);火山岩赋矿的块状硫化物矿床(VHMS)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于-0.51‰~0.23‰之间(蒋少涌等, 2001; Mason et al., 2005)。不同类型矿床成矿环境的差异与锌同位素组成变化范围之间的关系表明,锌同位素可能应用于成矿物质来源的示踪(Duan et al., 2016)特别是对探讨铅锌矿床成矿物质来源能够提供最为直接的理论依据。

本次研究主要报道了天宝山铅锌矿床闪锌矿微区样品的锌和硫同位素组成,以及三个中段的闪锌矿单矿物、上震旦统灯影组白云岩和会理群天宝山组砂岩的锌同位素组成。这些新的数据结合前人的研究成果能够查明控制天宝山铅锌矿床锌同位素变化的可能因素,并为天宝山铅锌矿床锌和硫的物质来源提供新的证据。

## 2 地质背景

### 2.1 区域地质概况

扬子板块(图1a)具有双结构特征,即由基底变质杂岩和沉积盖层组成(金中国, 2006)。扬子板块的基底杂岩由约29~33亿年的结晶基底(Qiu and Gao, 2000; Gao et al.,

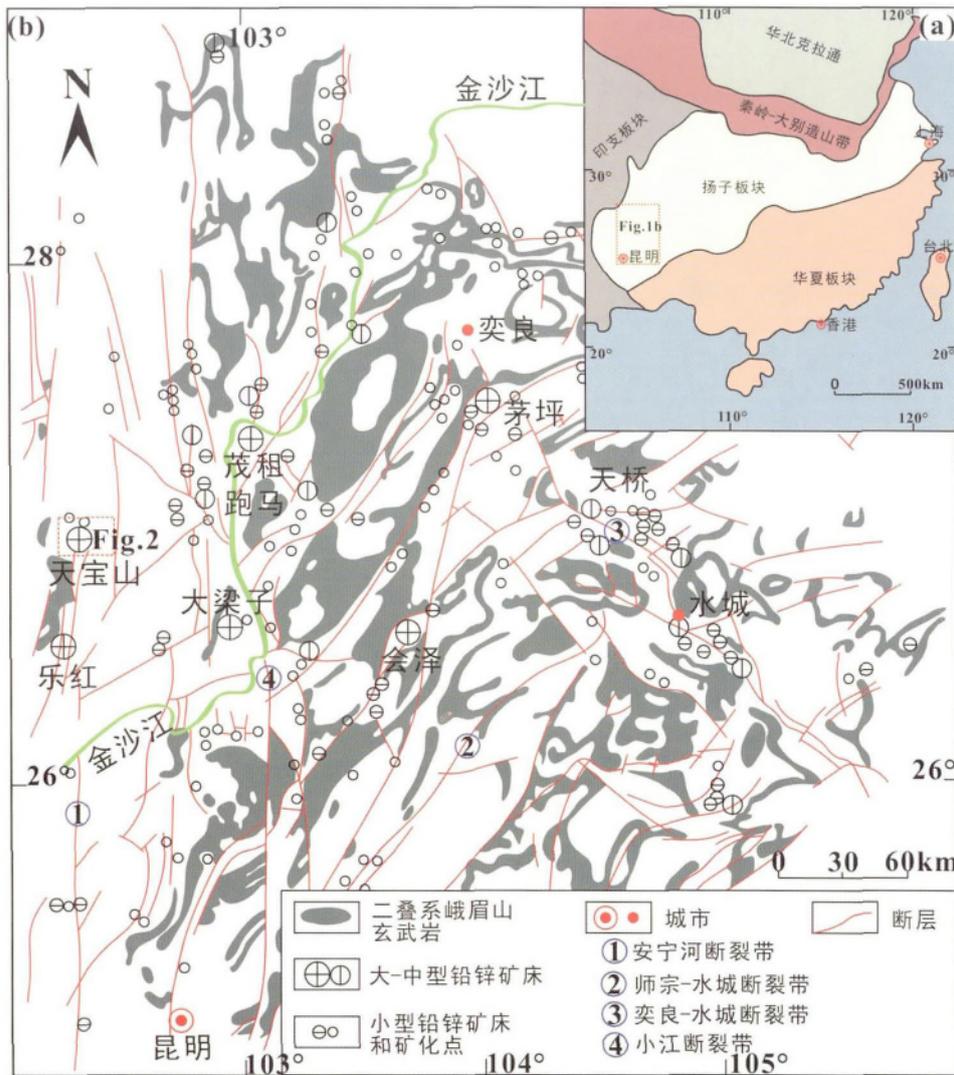


图1 构造简图(a)和四川-云南-贵州(川滇黔)铅锌多金属成矿省铅锌矿床、矿化点分布图(b) (据 Zhou *et al.*, 2013 修改)

Fig. 1 Tectonic sketch (a) and the distribution of Pb-Zn ore deposits and mineralized spots in the Sichuan-Yunnan-Guizhou Zn-Pb metallogenic province, SW China (b) (modified after Zhou *et al.*, 2013)

2011) 和中元古界-新元古界的褶皱基底构成, 而沉积盖层则主要由古生界-中生界的沉积岩组成 (Sun *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010, 2012; Zhao *et al.*, 2010)。

位于扬子板块西南缘的川滇黔地区(图1b)主要由深变质杂岩基底以及位于变质杂岩之上的元古界变火山岩和震旦系至中、下三叠统的浅海沉积盖层组成(张长青, 2005)。川滇黔地区在太古宙-中元古代形成了以中-低变质岩为主的结晶基底和褶皱基底, 结晶基底为太古宙康定群, 褶皱基底为中元代的盐边群、会理群和昆阳群。新元古代以来为川滇黔地区的沉积盖层形成时期, 沉积了一系列具有不同岩性特征的沉积岩层。尤其是古生代至三叠纪扬子地块西南缘处于拉张构造体制下所形成的裂谷和盆地是川滇黔地区有利的沉积单元。川滇黔地区出露的沉积地层齐全, 从震旦系到

白垩系的沉积地层均有出露, 其中震旦系-奥陶系、石炭系、二叠系和三叠系的地层沉积厚度大且分布广。峨眉山玄武岩(约260Ma)遍及全区, 覆盖面积大约为500000km<sup>2</sup>(图1b; Zhou *et al.*, 2002)。沉积岩主要是碳酸盐岩、其次是页岩和砂岩, 其中晚震旦世-早二叠世的白云质灰岩或白云岩是铅锌矿床的主要赋矿地层 (Zheng and Wang, 1991; Han *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2010)。

扬子板块西南缘的构造变形以断裂构造发育为主要特征(张志斌等, 2006)。在川滇黔多金属成矿省的东部, 断裂构造主要是NW向的构造, 而在西部则以NS向和NE向的构造为主(图1b)。这些构造是主要的控矿构造, 而且严格地控制了本区铅锌矿床的分布 (Zheng and Wang, 1991)。

川滇黔地区已发现的铅锌矿床多达408个 (Zhou *et al.*,

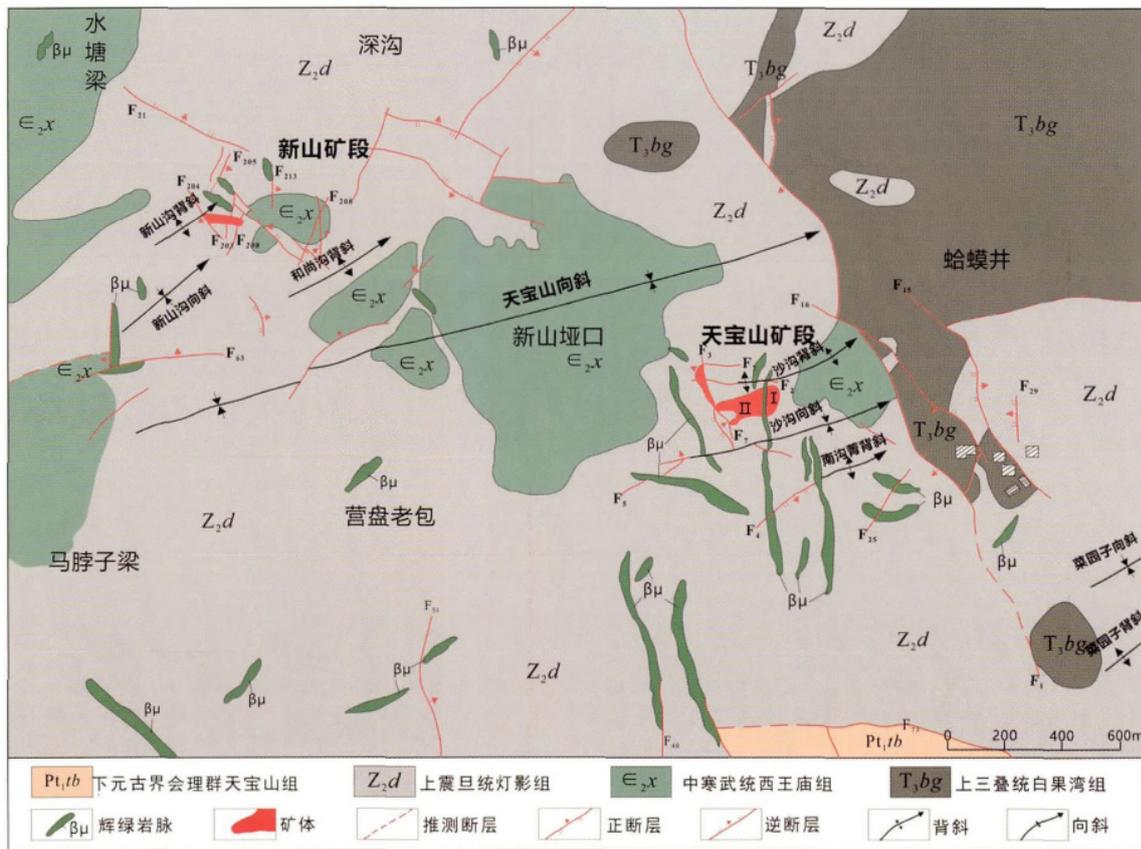


图2 天宝山铅锌矿床地质简图(据涂首业, 2014 修改)

Fig.2 Sketch geological map of Tianbaoshan Pb-Zn deposit (modified after Tu, 2014)

2013) 这些矿床主要赋存在三套不同的地层中: 1) 产于上震旦统灯影组中段及上段的含磷硅质白云岩中, 部分地区夹火山物质, 规模大中型居多; 2) 主要产于下古生界的龙王庙组、大著组、大关组等地层的藻白云岩、含细碎屑的白云质岩石或白云质细碎屑岩内, 岩性较为复杂, 规模以中小型为主; 3) 产于上古生界(峨眉山玄武岩之下), 含硅、炭泥质薄层、条带或团块的白云岩-灰岩内, 少数地区有基性火山活动, 矿体多赋存于白云石化灰岩中, 规模以中型为主, 个别可达大型(如会泽铅锌矿)(张长青, 2005)。

2.2 矿床地质特征

天宝山铅锌矿床位于扬子板块西南缘、康滇地轴中段东侧的安宁河断裂带中(图 1b)。矿区内出露的地层由老到新依次为: 下元古界会理群天宝山组黄褐色绢云母千枚岩与砂泥质板岩, 上震旦统灯影组白云岩, 中寒武统西王庙组砂岩, 上三叠统白果湾组陆相含煤砂页岩, 第四系残坡积物(图 2; 王小春, 1992; 冯镜权等, 2009; 王乾等, 2009)。矿区内岩浆活动较弱, 主要的岩浆岩为南部龙帚山一带的晚二叠世峨眉山玄武岩及华力西期基性辉绿岩脉(冯镜权等, 2009)。天宝山铅锌矿床受南北向的安宁河断裂带及其分支构造控制, 矿区构造主要为 NW 向断裂  $F_1$  和一些次级断裂(主要是

$F_2$  和  $F_3$ )。益门断裂( $F_1$ )是安宁河断裂的分支断裂, 形成于晋宁期, 为左行走滑逆冲断层, 其走向 NW、倾向 SW, 基本上与天宝山向斜轴向垂直, 是天宝山铅锌矿床主要的导矿构造。 $F_2$  是近东西向延伸的张扭性隐伏断裂, 是天宝山铅锌矿床的容矿构造, 控制了天宝山与新山矿体产状、天宝山向斜及两翼次一级褶皱的形成(冯镜权等, 2009; 王乾等, 2009)。 $F_3$  断裂切过天宝山矿段 II 号矿体, 并将其分为东西两段(图 2), 是天宝山矿段主要的破矿断裂。天宝山向斜是矿区内最大的褶皱构造, 向斜核部出露地层为中寒武统西王庙组砂岩, 两翼主要为上震旦统灯影组白云岩。

天宝山铅锌矿床的铅锌金属储量达 260 万吨, 铅锌品位为 10% ~ 15% Pb + Zn (Zhou *et al.*, 2013), 包括天宝山和新山两个矿段、三个矿体(图 2)。天宝山矿段和新山矿段分别产于天宝山向斜南东翼和北西翼的次级背斜与向斜结合部位。天宝山矿段矿体规模最大, 东西长约 285m, 垂向上向下延深 > 400m, 矿体被后期  $F_3$  断层切割破坏, 在平面上形成顺时针方向平错位移。 $F_3$  东侧矿体出露面积较大, 平面形态近似于四边形;  $F_3$  西侧面积迅速减小, 分岔并趋于尖灭, 平面形态似一个三角形, 总体走向为近东西向。这两个矿体形态、产状相似, 呈与围岩层理斜交的陡倾脉状、筒状, 边部呈锯齿状, 向下往往出现简单的分支并逐渐尖灭。新山矿段只有一

表1 天宝山铅锌矿床闪锌矿微区样品和白云岩、砂岩全岩粉末样品的分析结果

Table 1 The analysis results of whole-rock powders of dolostone, sandstone and microdrilled sphalerite from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit

样品号	采样位置	样品类型	Zn( wt%)	Fe( wt%)	Cd( $\times 10^{-6}$ )	$\delta^{66}\text{Zn}(\text{‰})$	$2\sigma$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\text{‰})$
TBS-14-2			46.98	9.35	1425	0.46	0.11	4.24
TBS-14-3	八中段 2036m	闪锌矿 条带状	51.18	10.16	1684	0.45	0.02	4.68
TBS-14-4			46.29	7.25	1095	0.52	0.08	4.68
TBS-16-1			48.39	10.72	2691	0.50	0.05	4.34
TBS-16-2	八中段 2036m	闪锌矿 网脉状	47.96	12.58	2310	0.46	0.08	4.38
TBS-16-3			39.65	1.18	2150	0.39	0.10	4.87
TBS-16-4			42.62	13.76	2317	0.43	0.10	4.77
TBS-17-2	I号矿堆	闪锌矿 网脉状	44.39	5.19	1145	0.49	0.10	4.65
TBS-17-3			42.44	8.49	1225	0.45	0.07	4.69
TBDB-4	N26.58°, E102.15°	砂岩 全岩粉末	$90 \times 10^{-6}$	4.74	0.04	0.62	0.01	—
TBDB-6	地表(山顶)	白云岩 全岩粉末	$17 \times 10^{-6}$	0.43	0.16	0.21	0.06	—
DZK301	ZK301 20m	白云岩 全岩粉末	$35 \times 10^{-6}$	0.27	0.33	0.06	0.05	—
BZK3004	ZK3004 40m	白云岩 全岩粉末	$21 \times 10^{-6}$	1.01	0.10	0.35	0.08	—

注：“—”表示未做测试

个矿体,位于新山沟背斜旁,被近南北向的 $F_{203}$ 断层切割为东西两段。东段长约180m,形态较为稳定,受构造破坏作用较小;西段长约270m,构造发育,形态变化较大,矿体延深最大约320m。

矿石类型主要有致密块状铅锌矿石、致密块状黄铜矿石、角砾状铅锌矿石、块状铅锌矿石以及浸染状、细脉浸染状铅锌矿石和脉状、网脉状铅锌矿石(涂首业,2014)。矿石矿物主要是闪锌矿、其次是方铅矿、黄铁矿、黄铜矿和少量毒砂、深红银矿及银黝铜矿等硫化物(王小春,1990;王乾等,2009)。脉石矿物主要有白云石、方解石和石英等(王乾,2013)。矿化方式以交代充填为主,矿石具有结晶结构、粒状结构、交代残余结构和碎裂结构以及块状构造、浸染状构造、角砾状构造、脉状构造和条带状构造(王小春,1992;王乾等,2009)。矿床围岩蚀变种类少、强度低、范围小、蚀变带不明显,主要表现为近矿围岩的硅化、碳酸岩化和绢云母化等(王小春,1990;王乾等,2009)。

天宝山铅锌矿床可划分为三个成矿期,分别为沉积-成岩期、热液成矿期、表生氧化期,其中热液成矿期又可分为早(黄铁矿-闪锌矿-石英阶段)、中(闪锌矿-方铅矿阶段)、晚(闪锌矿-方解石-石英阶段)三个阶段。早期阶段矿物组合由闪锌矿(棕黑色)、黄铜矿、黄铁矿、毒砂和石英组成;中期阶段矿物组合由闪锌矿(浅棕色)、方铅矿、黄铜矿、银黝铜矿、深红银矿、方解石和石英构成;晚期阶段矿物组合主要由闪锌矿(浅黄色)、石英、方铅矿构成(王小春,1990;冯镜权等,2009;涂首业,2014)。

### 3 样品和分析方法

#### 3.1 样品

本次研究的闪锌矿矿石样品主要来自天宝山矿段II号

矿体(图2)的六中段(标高2114m)、七中段(标高2074m)和八中段(标高2036m),围岩样品主要采自钻孔和地表。

微钻取样的闪锌矿包括条带状闪锌矿和网脉状闪锌矿,采样位置和样品类型见表1。TBS-14、TBS-16和TBS-17均为角砾状构造(图3a-c),含白云岩角砾。矿石矿物主要为闪锌矿,脉石矿物主要为方解石,且闪锌矿的颜色相近主要为浅棕色,含少量黄铜矿(图3d)。闪锌矿的微区取样采用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的MICRODRILL SAMPLING SYSTEM (RELION MSS VI)型微区取样仪完成。微钻取样所用的钨钢钻针直径为0.5mm,钻孔直径小于5mm,获取的闪锌矿粉末在10~20mg之间,闪锌矿的微钻取样位置见图3。

三个中段的闪锌矿是矿石样品粉碎后在双目镜下手工挑选的闪锌矿单矿物,包括早期阶段、中期阶段和晚期阶段的闪锌矿,采样位置和样品类型见表2。前人依据矿物共生关系,矿物生成顺序和矿物组合将天宝山铅锌矿床热液成矿期划分为早、中、晚三个阶段(王小春,1990;冯镜权等,2009;涂首业,2014),而这三个阶段的闪锌矿的颜色、粒径和自形程度的差异则是本次研究将同一块标本上的闪锌矿划分成三个阶段的依据(Zhou *et al.*, 2014a, b; Zhu *et al.*, 2016)。早期阶段的棕黑色闪锌矿具有自形-半自形粒状结构,粒径约0.03~0.05mm;中期阶段的闪锌矿为浅棕色,自形程度降低,粒径稍大,约0.05~0.1mm;晚期阶段的浅黄色闪锌矿呈脉状穿插于早期阶段和中期阶段的闪锌矿中,自形程度进一步降低,粒径更大,约为0.5~2.2mm。3件白云岩样品均为上震旦统灯影组白云岩,其中TBDB-4采自天宝山山顶,DZK301和BZK3004位于矿体之上,3件样品均有一定程度的硅化。砂岩样品采自天宝山会理群天宝山组。

#### 3.2 分析方法

微钻取样的闪锌矿的Cd、Fe、Zn含量测试在中国科学院

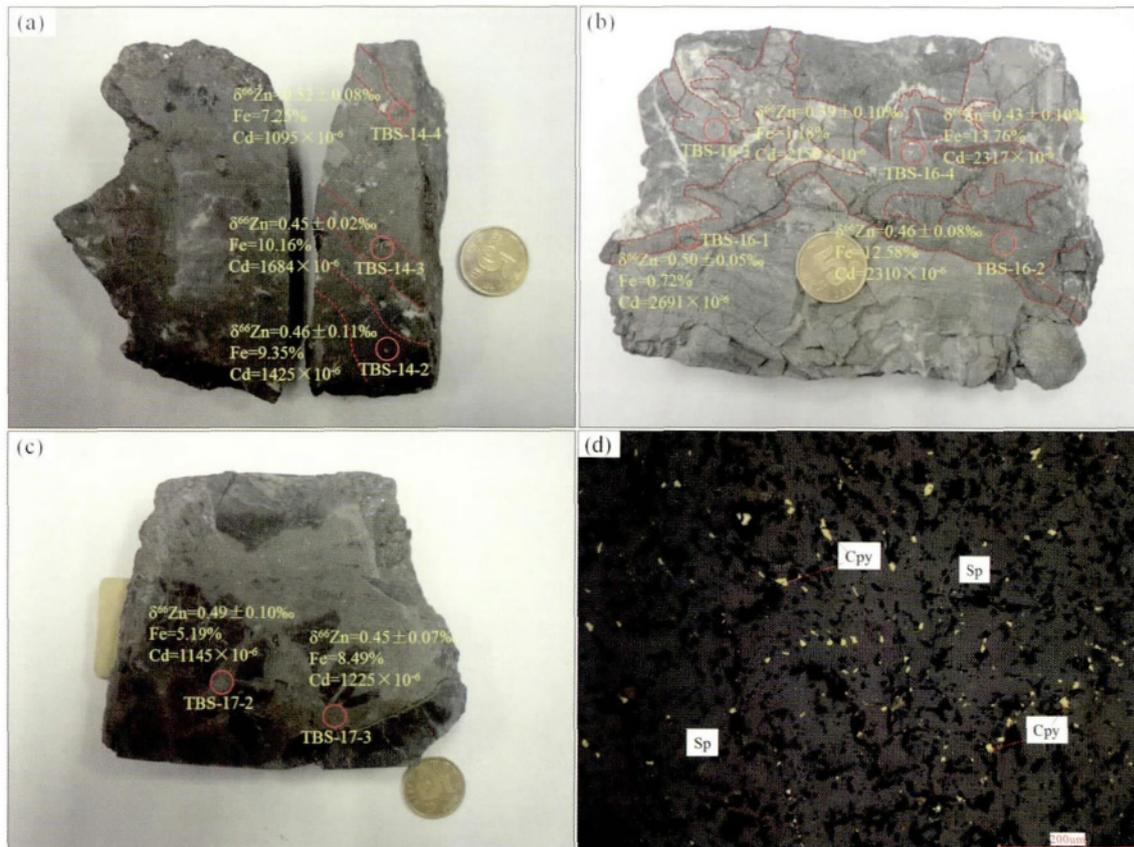


图3 天宝山铅锌矿床闪锌矿微区样品的类型、微钻取样位置、Cd和Fe含量及锌同位素组成和矿石结构

(a) 条带状闪锌矿; (b) 网脉状闪锌矿; (c) 网脉状闪锌矿; (d) 黄铜矿与闪锌矿(光片)。Sp-闪锌矿; Cpy-黄铜矿

Fig.3 Types, microdrilled location, cadmium and iron content, zinc isotopic compositions, and ore structure of microdrilled sphalerite from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit

地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室采用美国 PE 公司生产的 PinAAcle 900F 型原子吸收光谱仪完成。闪锌矿微区样品的 Cd、Fe、Zn 含量分析误差小于 5% ( $2\sigma$ )。白云岩和砂岩的 Cd、Fe、Zn 含量测试在澳实分析检测(广州)有限公司采用 ME-MS61r 方法完成。

闪锌矿和全岩样品分别加入 1mL15mol/L 的浓  $\text{HNO}_3$  和 5mL15mol/L 的浓  $\text{HNO}_3$  + 2mL 17mol/L 的 HF 后,放置在电热板上加热,直至样品完全溶解。将溶解的样品蒸干后再加入 2mL 6N 的 HCl 重复蒸干将其转化为 HCl 介质。采用离子交换层析法实现 Zn 与其他元素的分离(唐索寒等, 2006)。Zn 同位素分析利用国土资源部同位素地质重点实验室的 Nu Plasma HR 型多接受电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)完成,测试在低分辨模式下运行,采用标准-样品交叉法对仪器的质量分馏进行校正(李世珍等, 2008)。所有报道的结果均相对于 JMC 3-0749L 锌标准物质(Maréchal *et al.*, 1999)。微钻取样的闪锌矿在取样时难免会取到围岩的成分,但由于锌主要存在于闪锌矿中,因而其锌同位素组成完全可以代表闪锌矿的锌同位素组成。

硫同位素测试在中国科学院地理科学与资源研究所资

源利用与环境修复重点实验采用赛默飞 Delta V Advantage 气体同位素质谱仪与 Thermo Flash 2000 联用完成。数据采用相对国际硫同位素标准 CDT (Canyon Diablo Troilite) 值表示,标准物质选用 NBS-127 ( $\text{BaSO}_4$ ;  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 21.17 \pm 0.18\text{‰}$ ,  $n=10$ )、IAEA SO-5 ( $\text{BaSO}_4$ ;  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 0.5 \pm 0.11\text{‰}$ ,  $n=6$ )、IAEA-S-1 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = -0.3 \pm 0.16\text{‰}$ ,  $n=6$ )。

## 4 分析结果

### 4.1 闪锌矿微区样品

微钻取样的闪锌矿分析结果见表 1 和图 3。闪锌矿微区样品的 Zn 含量呈现较大的变化范围,介于 39.65% ~ 51.18% 之间。Fe 含量也呈现较大的变化范围,介于 1.18% ~ 13.76% 之间,Cd 含量变化范围小,介于  $1095 \times 10^{-6}$  ~  $2691 \times 10^{-6}$  之间。

闪锌矿微区样品呈现均一的锌同位素组成,其  $\delta^{66}\text{Zn}$  值介于 0.39‰ ~ 0.52‰ 之间,平均值为 0.46‰。八中段条带状闪锌矿的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值介于 0.46‰ ~ 0.52‰ 之间,平均值为 0.48‰,网脉状闪锌矿样品的  $\delta^{66}\text{Zn}$  值介于 0.39 ~ 0.50‰ 之

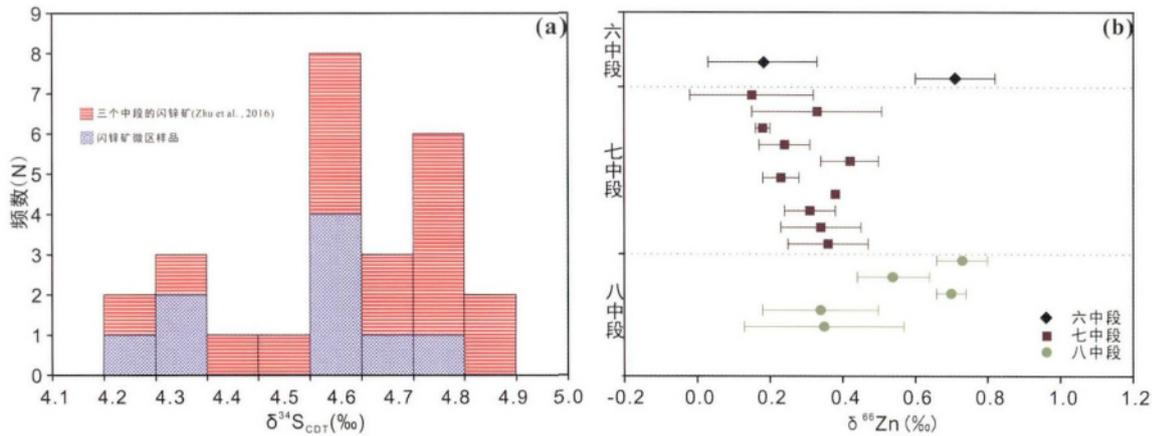


图4 天宝山铅锌矿床闪锌矿的硫同位素组成直方图(a)和三个中段的闪锌矿的锌同位素组成(b)

Fig. 4 Sulfur isotopic composition histogram of sphalerite from Tianbaoshan Pb-Zn deposit (a) and zinc isotopic compositions ( $\delta^{66}\text{Zn}$  relative to JMC 3-0749L) of sphalerite from three adits of Tianbaoshan Pb-Zn deposit

表2 天宝山铅锌矿床三个中段的闪锌矿锌同位素分析结果  
Table 2 The analysis results of sphalerite from three adits of Tianbaoshan Pb-Zn deposit

样品号	采样位置	颜色	阶段	$\delta^{66}\text{Zn}$ (‰)	$2\sigma$
HL-6-2	六中段,	棕黑色	早期	0.18	0.10
HL-6-3	2114m	棕黑色	早期	0.71	0.11
HL-7-1		浅棕色	中期	0.15	0.10
HL-7-1		棕黑色	早期	0.33	0.10
HL-7-2		浅棕色	中期	0.18	0.02
HL-7-2		棕黑色	早期	0.24	0.07
HL-7-3	七中段,	浅棕色	中期	0.42	0.08
HL-7-8	2074m	棕黑色	早期	0.23	0.05
HL-7-19		棕黑色	早期	0.38	0.00
HL-7-19		浅棕色	中期	0.31	0.07
HL-7-23		棕黑色	早期	0.34	0.11
HL-7-26		棕黑色	早期	0.36	0.11
HL-8-4		棕黑色	早期	0.73	0.07
HL-8-4		浅黄色	晚期	0.54	0.10
HL-8-5	八中段,	棕黑色	早期	0.70	0.04
HL-8-13	2036m	棕黑色	早期	0.34	0.10
HL-8-16		浅黄色	晚期	0.35	0.02

间,平均值为0.45‰。I号矿堆的网脉状闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.45‰~0.49‰之间,平均值为0.47‰。

微钻取样的闪锌矿的硫同位素组成同样呈现均一的变化趋势,其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于4.24‰~4.87‰之间,平均值为4.59‰(图4a)。八中段的条带状闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于4.24‰~4.68‰之间,平均值为4.53‰,网脉状闪锌矿样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于4.34‰~4.87‰之间,平均值为4.59‰; I号矿堆的网脉状闪锌矿样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 平均值为4.67‰。

#### 4.2 三个中段的闪锌矿

天宝山铅锌矿床六中段、七中段和八中段的闪锌矿分析

结果见表2和图4b。三个中段的闪锌矿的锌同位素组成呈现较大的变化范围,介于0.15‰~0.73‰之间。

八中段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.34‰~0.73‰之间,平均值为0.53‰。其中,早期阶段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.34‰~0.73‰之间,平均值为0.59‰,晚期阶段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.35‰~0.54‰之间,平均值为0.44‰。七中段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围较小,介于0.15‰~0.42‰之间,平均值为0.29‰。其中,早期阶段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.23‰~0.38‰之间,平均值为0.31‰,中期阶段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.15‰~0.42‰之间,平均值为0.27‰。六中段早期阶段闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.18~0.71‰,平均值为0.44‰。

这些闪锌矿具有与闪锌矿微区样品一致的硫同位素组成(图4a; Zhu *et al.*, 2016)。

#### 4.3 围岩

上震旦统灯影组白云岩的Zn含量呈现较小的变化范围,介于 $17 \times 10^{-6}$ ~ $35 \times 10^{-6}$ 之间。Fe含量也呈现较小的变化范围,介于0.27%~1.01%之间,Cd含量同样呈现较小的变化范围,介于 $0.10 \times 10^{-6}$ ~ $0.33 \times 10^{-6}$ 之间。会理群天宝山组砂岩的Zn、Fe和Cd含量分别为 $90 \times 10^{-6}$ 、4.74%和 $0.04 \times 10^{-6}$ 。

上震旦统灯影组白云岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于0.06‰~0.35‰之间,平均值为0.21‰(表1)。会理群天宝山组砂岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为0.62‰,与大多数闪锌矿相比,砂岩具有重的锌同位素组成。

### 5 讨论

#### 5.1 微区均一的锌同位素组成

微钻取样的闪锌矿包括网脉状和条带状闪锌矿。在手

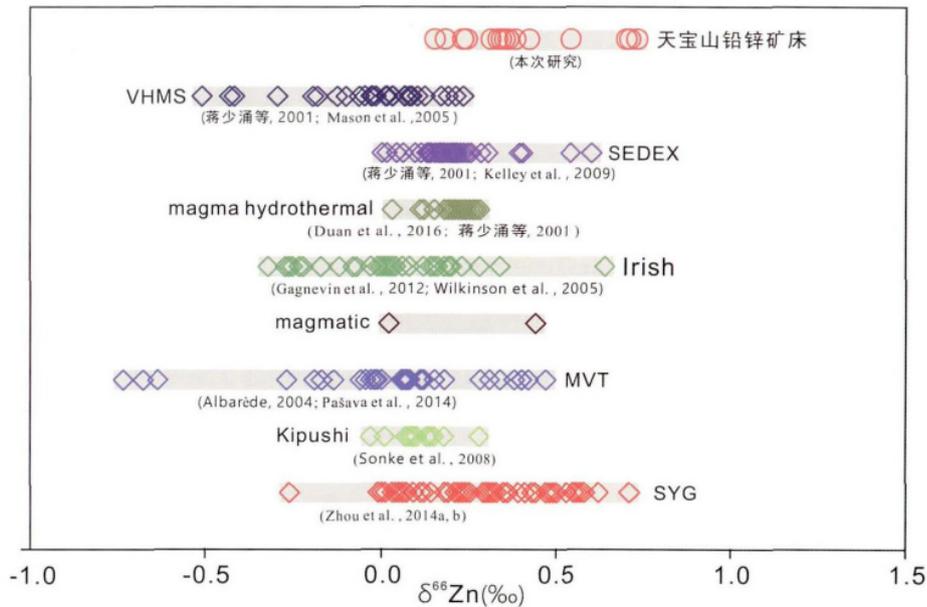


图5 世界各地不同类型矿床硫化物的锌同位素组成 ( $\delta^{66}\text{Zn}$  相对于 JMC 3-0749L) (据 Duan *et al.*, 2016 修改)

Fig. 5 The zinc isotopic compositions ( $\delta^{66}\text{Zn}$  relative to JMC 3-0749L) of sulfide from various types of deposits worldwide (modified after Duan *et al.*, 2016)

标本的尺度上 ( $10 \times 10\text{cm}^2$ ), 网脉状的闪锌矿具有均一的锌同位素组成; 条带状闪锌矿也具有均一的锌同位素组成 (图 3a-c)。这种锌同位素组成均一的现象在爱尔兰 Navan 铅锌矿床和俄罗斯乌拉尔 Alexandrinka VHMS 型矿床的研究中也有报道 (Mason *et al.*, 2005; Gagnevin *et al.*, 2012)。

Gagnevin *et al.* (2012) 认为导致如此均一的锌同位素组成的可能原因有: 1) 闪锌矿沉淀期间热液流体的流入速率很低; 2) 闪锌矿生长非常缓慢, 可使锌同位素重新达到平衡; 3) 热液流体与卤水混合致使成矿流体温度降低; 4) 不同来源热液流体混合后闪锌矿在高温低盐度条件下快速结晶沉淀。Navan 矿床的样品是具有胶状结构生长带的闪锌矿 (Gagnevin *et al.*, 2012), 与天宝山铅锌矿床的样品存在很大差异, 因此 Gagnevin 等人的推论可能不适于解释天宝山铅锌矿床微区均一的锌同位素组成特征。热液体系中, 小尺度上的热液流体具有均一性, 闪锌矿几乎同时结晶沉淀, 可能是造成天宝山铅锌矿床闪锌矿微区样品的锌同位素组成具有均一性的主要原因。

前人的实验表明, 室温无氧条件下, 闪锌矿与溶液之间存在锌同位素分馏, 且闪锌矿富集锌的轻同位素 ( $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{矿物-溶液}} = -0.36 \pm 0.09\text{‰}$ ; Archer *et al.*, 2004; Veeramani *et al.*, 2015)。同样, 理论计算结果也表明, 25 ~ 300°C 条件下, 无机沉淀的闪锌矿富集锌的轻同位素, 而流体富集锌的重同位素, 且温度越高锌同位素的分馏系数越小 (Fujii *et al.*, 2011)。这些研究说明, 闪锌矿沉淀过程中确实存在锌同位素分馏, 而且闪锌矿富集锌的轻同位素。

Zhu *et al.* (2016) 根据共生闪锌矿-方铅矿的硫同位素

组成计算的天宝山铅锌矿床成矿温度 (介于 130 ~ 290°C, 平均温度 190°C) 与喻磊 (2014) 的流体包裹体研究获得的均一温度一致 (介于 80 ~ 275°C 之间), 可能暗示天宝山铅锌矿床成矿流体温度主要介于 130 ~ 270°C 之间。在这个温度范围内, 闪锌矿从成矿流体中沉淀时产生的锌同位素分馏较低温条件下的锌同位素分馏要小得多 (Fujii *et al.*, 2011)。手标本观察和镜下岩矿鉴定发现, 条带状和网脉状闪锌矿的闪锌矿脉并没有穿插关系, 且闪锌矿的粒度和自形程度相近, 颜色均一都为浅棕色, 这些特征可能暗示闪锌矿是从同一期成矿流体中沉淀的产物。

在 MC-ICPMS 的测试精度范围内 ( $2\sigma = 0.08\text{‰}$ ), 不仅同一块手标本中不同取样位置的闪锌矿具有均一的锌同位素组成, 而且不同类型 (条带状和网脉状) 闪锌矿的锌同位素组成也具有均一性。TBS-14 与 TBS-17、TBS-16 可能均采于同一层位, 虽然它们是不同的闪锌矿, 但是这种类型划分只是闪锌矿的一种表现形式, 并不代表其物理化学条件的不同, 而主要受围岩的构造控制。根据 TBS-14、TBS-16 和 TBS-17 采样位置、矿石结构构造、闪锌矿的自形程度、粒径和颜色可以推测, 这三块样品可能形成于同一期次同一位置, 成矿流体也具有均一性, 其温度、pH、P 等物理化学条件差异小, 闪锌矿几乎同时结晶沉淀, 因而这三块矿石的闪锌矿微区样品呈现出均一的锌同位素组成特征。

## 5.2 大尺度的锌同位素变化

三个中段的闪锌矿的锌同位素组成与闪锌矿微区样品均一的锌同位素组成不同, 在大尺度上三个中段的闪锌矿的

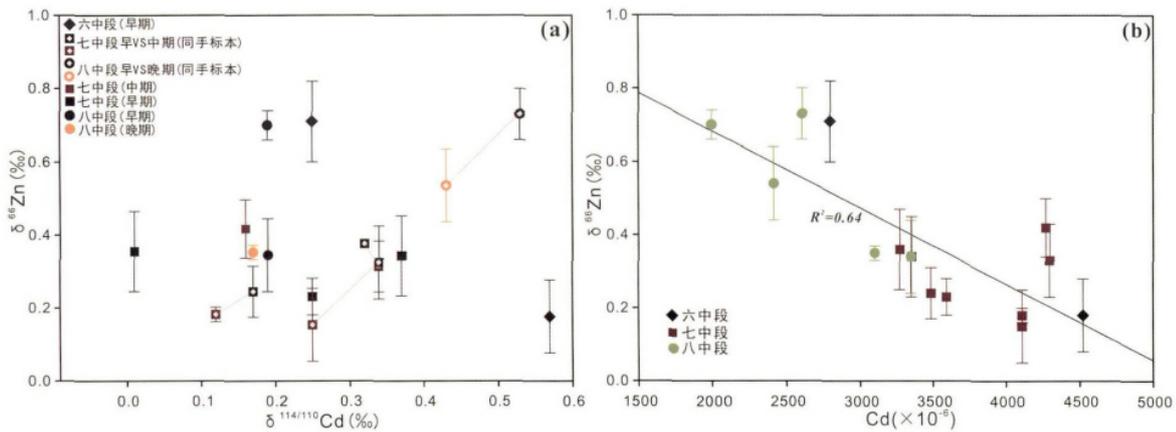


图6 天宝山铅锌矿床闪锌矿的锌同位素和镉同位素(据 Zhu *et al.*, 2016) 关系图(a) 与锌同位素和镉含量(据 Zhu *et al.*, 2016) 关系图(b)

Fig. 6 Zinc and cadmium (after Zhu *et al.*, 2016) isotopic relationship diagram (a) and cadmium content (after Zhu *et al.*, 2016) and zinc isotopic relationship diagram (b) of sphalerite from Tianbaoshan Pb-Zn deposit

锌同位素组成具有较大的变化范围(0.15‰ ~ 0.73‰; 图4b)。三个中段的闪锌矿中,同一块手标本上早期阶段的闪锌矿比晚期阶段(或中期阶段)的闪锌矿具有更重的锌同位素组成(图6a),而整体上三个中段的闪锌矿的锌同位素组成在垂向上大致是逐渐变轻的(图4b)。

本次研究中,造成三个中段的闪锌矿的锌同位素组成变化的可能原因主要有:1) 闪锌矿沉淀过程中的瑞利分馏(Wilkinson *et al.*, 2005; Kelley *et al.*, 2009; Gagnevin *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2014a, b); 2) 热液流体的温度变化(Mason *et al.*, 2005; John *et al.*, 2008; Pašava *et al.*, 2014); 3) 不同性质流体的混合作用(Wilkinson *et al.*, 2005; Pašava *et al.*, 2014)。

川滇黔地区已报道闪锌矿锌同位素组成的铅锌矿床包括板板桥、天桥铅锌矿床(Zhou *et al.*, 2014a)和杉树林铅锌矿床(Zhou *et al.*, 2014b)。Zhou *et al.* (2014a, b)认为,晚期阶段的闪锌矿比早期阶段的闪锌矿具有更重的锌同位素组成是由瑞利分馏作用造成的。同时,前人的研究结果也表明,闪锌矿沉淀过程中由于瑞利分馏的作用热液流体中结晶最早的闪锌矿富集轻的锌同位素,而结晶晚的闪锌矿逐步富集重的锌同位素(Wilkinson *et al.*, 2005; Kelley *et al.*, 2009; Gagnevin *et al.*, 2012)。然而,与板板桥、天桥铅锌矿床和杉树林铅锌矿床闪锌矿的锌同位素组成不同(Zhou *et al.*, 2014a, b),天宝山铅锌矿床中同一块手标本上早期阶段的闪锌矿比晚期阶段的闪锌矿具有更重的锌同位素组成(图6a)。镉同位素组成与锌同位素呈现同样的变化趋势(图6a; Zhu *et al.*, 2016),因此瑞利分馏不是天宝山铅锌矿床三个中段的闪锌矿的锌同位素组成变化的主要原因。

由共生闪锌矿-方铅矿的硫同位素组成计算的成矿温度表明,从天宝山铅锌矿床的底部(290℃)到顶部(130℃)热液流体的温度是逐渐降低的(Zhu *et al.*, 2016)。Fujii *et al.*

(2011)的理论计算发现,高温条件(300℃)下闪锌矿与热液流体之间的分馏系数更小。三个中段的闪锌矿的锌同位素组成与镉含量呈负相关关系( $R^2 = 0.64$ , 图6b),且六、七、八三个中段的闪锌矿的镉含量变化与三个中段的温度变化相反。前人研究认为闪锌矿中镉的含量与成矿流体的温度有关(镉主要富集在晚期低温的闪锌矿中),高温条件下形成贫镉的闪锌矿,而低温条件下形成富镉的闪锌矿(刘英俊等, 1984; Wen *et al.*, 2016)。如果温度是造成闪锌矿的锌同位素组成变化的主要原因,那么从八中段到六中段闪锌矿应该逐渐富集重的锌同位素,且与镉含量成正相关关系。因此,温度变化也不是三个中段的闪锌矿的锌同位素组成变化的主要原因。

天宝山铅锌矿床成矿流体中的水来源于大气水和变质水(Zhou *et al.*, 2013),暗示天宝山铅锌矿床的成矿流体由两个方向的流体混合而成,与张长青(2005)之前提出的川滇黔地区MVT铅锌矿床的流体混合模式一致。两种不同性质的流体发生混合时,温度、pH和锌的络合物种类的变化则是控制闪锌矿结晶沉淀的主要因素(Fujii *et al.*, 2011; Pašava *et al.*, 2014)。同一块手标本上早期阶段和中、晚期阶段闪锌矿的锌同位素组成变化特点表明早期阶段的热液流体可能具有更重的锌同位素组成,且成矿流体的锌同位素组成具有逐渐变轻的趋势。从早期阶段到晚期阶段成矿流体的锌同位素组成不断变轻和成矿流体从矿床底部向顶部迁移过程中闪锌矿不断结晶沉淀则可能导致八中段、七中段和六中段闪锌矿的锌同位素在整体上不断变轻。

### 5.3 成矿物质来源

由于海洋表面生物活动优先利用轻的锌同位素,使得现代海洋碳酸盐沉积物具有重的锌同位素组成(0.81‰ ~ 1.34‰; Pichat *et al.*, 2003)。上震旦统灯影组地层分布广

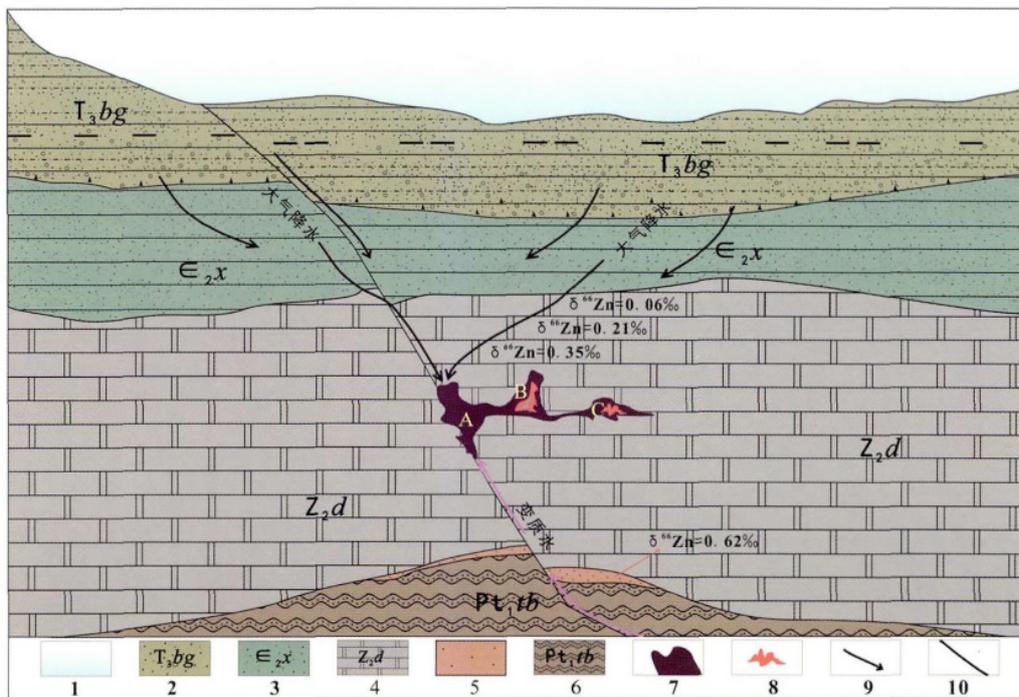


图7 天宝山铅锌矿床成矿模式图(据张长青, 2005 修改)

1-河湖水; 2-上三叠统白果湾组陆相含煤砂岩; 3-中寒武统西王庙组砂岩; 4-上震旦统灯影组白云岩; 5-会理群天宝山组砂岩; 6-会理群天宝山组黄褐色绢云母千枚岩与砂泥质板岩; 7-成矿流体; 8-矿体; 9-流体运移方向; 10-断层

Fig. 7 Ore-forming pattern diagram of Tianbaoshan Pb-Zn deposit (modified after Zhang, 2005)

泛,且产核形石和叠层石等藻类化石(冯镜权等, 2009),因此推测灯影组的白云岩可能也具有与现代海洋碳酸盐沉积物相似的锌同位素组成。但是,本次研究测得的上震旦统灯影组白云岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(介于 $0.06\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$ 之间,平均值为 $0.21\text{‰}$ )明显低于现代海洋碳酸盐沉积物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值,可能是热液淋滤的结果。热液淋滤实验发现,淋滤出的流体相对于原岩富集轻的重同位素(Fernandez and Borrok, 2009)。会理群天宝山组砂岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值( $0.62\text{‰}$ )则可能代表了未经热液淋滤的沉积端元的锌同位素组成。热液淋滤白云岩,热液流体将具有比原岩重的锌同位素组成( $\delta^{66}\text{Zn} > 0.6\text{‰}$ ; Fujii et al., 2011),后续的流体继续淋滤白云岩导致后期流体锌同位素组成逐渐变轻。石英和闪锌矿流体包裹体的氢氧同位素研究表明成矿流体中的水来源于大气水和变质水(Zhou et al., 2013);热液方解石的碳氧同位素研究则表明热液流体中的二氧化碳来源于玄武岩、碳酸盐岩和有机质(Zhou et al., 2013),说明来源于灯影组白云岩之上的酸性流体可能淋滤白云岩并萃取其中的锌。但是,目前尚无法确定热液流体在淋滤白云岩之前是否也淋滤了其上部沉积盖层中的锌。

川滇黔地区铅锌矿床的年龄大概是200Ma(Zhou et al., 2014b),晚于二叠系峨眉山玄武岩的形成时间(约260Ma; 刘成英和朱日祥, 2009)。在天宝山矿区南部龙帚山一带分布着大面积的玄武岩(冯镜权等, 2009)。热液方解石的碳氧同位素研究(Zhou et al., 2013)和闪锌矿、方铅矿的铅同

位素研究(王小春, 1992; Zhou et al., 2013)也说明,成矿流体中的碳、氧和铅有一部分是来自玄武岩地层,暗示热液可能流经玄武岩地区。但是,周家喜(2011)总结的玄武岩标样和不同地区玄武岩的锌同位素变化范围为 $0.19\text{‰} \sim 0.48\text{‰}$ ,均值为 $0.30 \pm 0.08\text{‰}$ ,与二叠系峨眉山溢流玄武岩的锌同位素具有相似的变化范围( $0.30\text{‰} \sim 0.44\text{‰}$ ; Zhou et al., 2014a),说明玄武岩并不是锌的主要来源。

岩浆矿床和岩浆热液矿床的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值介于 $0.02\text{‰} \sim 0.44\text{‰}$ 之间(图5; Maréchal et al., 1999; 蒋少涌等, 2001; Duan et al., 2016),而玄武岩的锌同位素组成可能代表地幔的锌同位素组成( $\delta^{66}\text{Zn} = 0.19\text{‰} \sim 0.48\text{‰}$ )(王跃和朱祥坤, 2010),暗示来源于深部的流体的 $\delta^{66}\text{Zn} < 0.5\text{‰}$ 。天宝山铅锌矿床闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn} = 0.15\text{‰} \sim 0.73\text{‰}$ ,少量深源锌的加入并不会影响天宝山铅锌矿床锌同位素的变化规律。虽然铅的来源中包含基底的组分,成矿流体中水也有变质水的加入(Zhou et al., 2013),但仍然无法判断天宝山铅锌矿床的锌是否有基底的成分。

Zhou et al. (2013)认为,成矿流体中的硫来源于赋矿地层(上震旦统灯影组蒸发岩),且主要通过热化学还原作用形成还原硫。前人野外工作也发现,灯影组地层中有石膏、石盐假晶和鸟眼状白云岩,说明区域灯影组地层中曾有膏盐沉积(王小春, 1990)。扬子板块震旦系灯影期海相硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值介于 $20.2\text{‰} \sim 38.7\text{‰}$ 之间(张同钢等, 2004),假设

硫酸盐的热化学还原作用能够导致 15‰ 的硫同位素分馏 (Machel *et al.*, 1995; Ohmoto and Goldhaber, 1997), 天宝山铅锌矿床的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  值应该介于 5‰ ~ 23‰ 之间。天宝山铅锌矿床的成矿温度主要介于 130 ~ 270℃ 之间, 在这个温度范围内细菌容易失去活性 ( $T > 100^\circ\text{C}$ ; Zhou *et al.*, 2014b), 据此可以排除细菌还原硫酸盐的可能。天宝山铅锌矿床的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  值介于 -0.4‰ ~ 22.2‰ 之间 (Zhou *et al.*, 2013; 王乾, 2013), 暗示天宝山铅锌矿床的硫不完全来源于上震旦统灯影组白云岩。地幔硫的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  值介于 -3‰ ~ 3‰ 之间 (Chaussidon *et al.*, 1989), 如果有少量地幔硫的加入, 那么天宝山铅锌矿床的  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  值则完全能达到上述的变化范围 (-0.4‰ ~ 22.2‰)。前人的研究结果也证实, 热液流体中的硫来源于地幔和沉积岩源区的混合作用 (管士平和李忠雄, 1999; 寇林林等, 2015)。综上所述, 天宝山铅锌矿床成矿流体中的硫来源于地幔和上震旦统灯影组白云岩源区的混合作用。

因此天宝山铅锌矿床成矿模式 (图 7) 可能类似于川滇黔地区 MVT 铅锌矿床成矿模式 (张长青, 2005), 其成矿过程简述如下: 1) 来源于成矿位置之上的流体 (大气降水) 与来源于基底地层或更深的流体 (变质水) 在 A 处混合; 2) 在 A 处混合的成矿流体迅速向 B 处和 C 处就位; 3) 成矿流体从矿床底部向顶部迁移过程中闪锌矿不断结晶沉淀。

流体混合并从矿床底部向顶部迁移就位的过程中, 流体不断与冷的围岩接触使得成矿流体的温度从矿床底部到顶部逐渐降低。热液不断淋滤白云岩的过程, 是造成白云岩自流体混合部位 (图 7, A 处) 到顶部的锌同位素组成逐渐变轻的主要原因。

## 6 结论

闪锌矿微区样品具有均一的锌同位素组成的, 主要是由手标本尺度 ( $10 \times 10\text{cm}^2$ ) 上成矿流体具有均一性, 其温度、压力、pH 等物理化学条件几乎没有变化。

同一块手标本上早期阶段的闪锌矿比中、晚期阶段的闪锌矿富集锌的重同位素主要是因为早期阶段的成矿流体较中、晚期阶段的成矿流体具有更重的锌同位素组成。三个中段的闪锌矿的锌同位素变化主要与成矿流体中锌同位素的变化和成矿流体的迁移就位途径有关。

天宝山铅锌矿床的锌主要来源于上震旦统灯影组白云岩, 但不能排除白云岩之上的沉积盖层、地幔和基底的成分。硫主要来源于上震旦统灯影组地层中的蒸发岩 (主要通过热化学还原作用形成还原硫), 此外还有少量地幔硫的加入。

致谢 锌同位素实验的前处理和测试得到了中山大学苏育炜老师、杨文俊博士和中国地质科学院闫斌、李志红、石磊老师帮助; 审稿人提出了建设性的修改意见; 在此一并表示衷心的感谢!

## References

- Albarède F. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55(1): 409–427
- Archer C, Vance D and Butler I. 2004. Abiotic Zn isotope fractionations associated with ZnS precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11): A325
- Chaussidon M, Albarède F and Sheppard SMF. 1989. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions. *Earth and Planetary Science Letters*, 92(2): 144–156
- Duan JL, Tang JX and Lin B. 2016. Zinc and lead isotope signatures of the Zhaxikang Pb-Zn deposit, South Tibet: Implications for the source of the ore-forming metals. *Ore Geology Reviews*, 78: 58–68
- Feng JQ, Li Y and Liu WZ. 2009. Geological features and ore control conditions for the Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili. *Acta Geologica Sichuan*, 29(4): 426–430, 434 (in Chinese with English abstract)
- Fernandez A and Borrok DM. 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks. *Chemical Geology*, 264(1–4): 1–12
- Fujii T, Moynier F, Pons ML and Albarède F. 2011. The origin of Zn isotope fractionation in sulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(23): 7632–7643
- Gagnevin D, Boyce AJ, Barrie CD, Menuge JF and Blakeman RJ. 2012. Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88: 183–198
- Gao S, Yang J, Zhou L, Li M, Hu ZC, Guo JL, Yuan HL, Gong HJ, Xiao GQ and Wei JQ. 2011. Age and growth of the Archean Kongling terrain, South China, with emphasis on 3.3Ga granitoid gneisses. *American Journal of Science*, 311(2): 153–182
- Guan SP and Li ZX. 1999. Lead-sulfur isotope study of carbonate-hosted lead-zinc deposits at the eastern margin of the Kangdian axis. *Geology-Geochemistry*, 27(4): 45–54 (in Chinese with English abstract)
- Han RS, Liu CQ, Huang ZL, Chen J, Ma DY, Lei L and Ma GS. 2007. Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) district, Yunnan, South China. *Ore Geology Reviews*, 31(1–4): 360–383
- Hu RZ and Zhou MF. 2012. Multiple Mesozoic mineralization events in South China: An introduction to the thematic issue. *Mineralium Deposita*, 47(6): 579–588
- Hu RZ, Mao JW, Hua RM and Fan WM. 2015. Intra-Continental Mineralization of South China Craton. Beijing: Science Press, 1–903 (in Chinese)
- Jiang SY, Lu JJ, Gu LX, Hua RM and Jiang YH. 2001. Determination of Cu, Zn, Fe isotopic compositions by MC-ICPMS and their geological applications. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 20(4): 431–433 (in Chinese with English abstract)
- Jing ZG. 2006. Research on the ore-controlling factors, metallogenic regularity and prediction of lead-zinc ore district in Northwest, Guizhou. Ph. D. Dissertation. Changsha: Central South University, 1–149 (in Chinese)
- John SG, Rouxel OJ, Craddock PR, Engwall AM and Boyle EA. 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(1–2): 17–28
- Kelley KD, Wikinson JJ, Chapman JB, Crowther HL and Weiss DJ. 2009. Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the Red Dog district, Northern Alaska. *Economic Geology*, 104(6): 767–773
- Kou LL, Zhang S and Zhong KH. 2015. Geochemical differences between Daliangzi and Tianbaoshan lead-zinc deposits in Huili-Huidong area, Sichuan, China: Tectonic implication. *Geology and*

- Resources, 24(1): 26–32 (in Chinese with English abstract)
- Li FY. 2003. Study on occurrence state and enrichment mechanism of dispersed elements in MVT deposits: A case study for the Tianbaoshan and Daliangzi Pb-Zn deposits in Sichuan Province. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–69 (in Chinese with English summary)
- Li SZ, Zhu XK, Tang SH, He XX and Cai JJ. 2008. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 273–278 (in Chinese with English abstract)
- Li WB, Huang ZL, Wang YX, Chen J, Han RS, Xu C, Guan T and Yin MD. 2004. Age of the giant Huize Zn-Pb deposits determined by Sm-Nd dating of hydrothermal calcite. *Geological Review*, 50(2): 189–195 (in Chinese with English abstract)
- Li WB, Huang ZL and Zhang G. 2006. Sources of the ore metals of the Huize ore field in Yunnan Province: Constraints from Pb, S, C, H, O and Sr isotope geochemistry. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2567–2580 (in Chinese with English abstract)
- Liu CY and Zhu RX. 2009. Discussion on geodynamic significance of the Emeishan basalts. *Earth Science Frontiers*, 16(2): 52–69 (in Chinese with English abstract)
- Liu YJ, Cao LM, Li ZL, Wang HN, Chu TQ and Zhang JR. 1984. *Element Geochemistry*. Beijing: Science Press, 1–553 (in Chinese)
- Machel HG, Krouse HR and Sassen R. 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry*, 10(4): 373–389
- Maréchal CN, Télouk P and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*, 156(1–4): 251–273
- Mason TFD, Weiss DJ, Chapman JB, Wilkinson JJ, Tessalina SG, Spiro B, Horstwood MSA, Spratt J and Coles BJ. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology*, 221(3–4): 170–187
- Ohmoto H and Goldhaber, MB. 1997. Sulfur and carbon isotopes. In: Barnes HL (ed.). *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 3<sup>rd</sup> Edition. New York: Wiley, 517–611
- Pašava J, Tornos F and Chraštný V. 2014. Zinc and sulfur isotope variation in sphalerite from carbonate-hosted zinc deposits, Cantabria, Spain. *Mineralium Deposita*, 49(7): 797–807
- Pichat S, Douchet C and Albarède F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka. *Earth and Planetary Science Letters*, 210(1–2): 167–178
- Qiu YMM, Gao S, McNaughton NJ, Groves DI and Ling WL. 2000. First evidence of >3.2Ga continental crust in the Yangtze craton of South China and its implications for Archean crustal evolution and Phanerozoic tectonics. *Geology*, 28(1): 11–14
- Sonke JE, Sivry Y, Viers J, Freyrier R, Dejonghe L, André L, Aggarwal JK, Fontan F and Dupré B. 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter. *Chemical Geology*, 252(3–4): 145–157
- Sun WH, Zhou MF, Yan DP, Li JW and Ma YX. 2008. Provenance and tectonic setting of the Neoproterozoic Yanbian Group, western Yangtze Block (SW China). *Precambrian Research*, 167(1–2): 213–236
- Tang SH, Zhu XK, Cai JJ, Li SZ, He XX and Wang JH. 2006. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICPMS. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1): 5–8 (in Chinese with English abstract)
- Tu SY. 2014. The mineralogical characteristics and its genetic significance of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili Sichuan. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–62 (in Chinese with English summary)
- Veeramani H, Eagling J, Jamieson-Hanes JH, Kong LY, Ptacek CJ and Blowes DW. 2015. Zinc isotope fractionation as an indicator of geochemical attenuation processes. *Environmental Science & Technology Letters*, 2(11): 314–319
- Wang Q, An YL, Gu XX, Fu SH and Li FY. 2009. Enrichment law of the dispersed elements Gd, Ge and Ga in the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan, China. *Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition)*, 36(4): 395–401 (in Chinese with English abstract)
- Wang Q. 2013. Sulfur isotope characteristics of Tianbaoshan lead-zinc deposit in Sichuan. *Acta Mineralogica Sinica*, (S2): 168 (in Chinese)
- Wang W, Wang F, Chen FK, Zhu XY, Xiao P and Siebel W. 2010. Detrital zircon ages and Hf-Nd isotopic composition of Neoproterozoic sedimentary rocks in the Yangtze Block: Constraints on the deposition age and provenance. *The Journal of Geology*, 118(1): 79–94
- Wang W, Zhou MF, Yan DP and Li JW. 2012. Depositional age, provenance, and tectonic setting of the Neoproterozoic Sibao Group, southeastern Yangtze Block, South China. *Precambrian Research*, 192–195: 107–124
- Wang XC. 1990. Discussion on the ore-forming physicochemical conditions of Tianbaoshan lead-zinc deposit in Sichuan. *Acta Geologica Sichuan*, 10(1): 34–42 (in Chinese)
- Wang XC. 1992. Genesis analysis of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit. *Journal of Chengdu College of Geology*, 19(3): 10–20 (in Chinese)
- Wang XC, Zhang ZR, Zheng MH and Xu XH. 2000. Metallogenic mechanism of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan. *Chinese Journal of Geochemistry*, 19(2): 121–133
- Wang Y and Zhu XK. 2010. Application of Zn isotopes to study of mineral deposits: A review. *Mineral Deposits*, 29(5): 843–852 (in Chinese with English abstract)
- Wen HJ, Zhu CW, Zhang XY, Cloquet C, Fan HF and Fu SH. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6: 25273
- Wilkinson JJ, Weiss DJ, Mason TFD and Coles BJ. 2005. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: Preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Economic Geology*, 100(3): 583–590
- Yu L. 2014. Brief study on the fluid inclusion characteristics and its genetic significance of Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili County, Sichuan Province. Master Degree Thesis. Chengdu: Chengdu University of Technology, 1–67 (in Chinese with English summary)
- Zhang CQ. 2005. Distribution, characteristics and genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits in the triangle area of Sichuan-Yunnan-Guizhou provinces. Master Degree Thesis. Beijing: China University of Geosciences, 1–101 (in Chinese)
- Zhang TG, Chu XL, Zhang QR, Feng LJ and Huo WG. 2004. The sulfur and carbon isotopic records in carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform, China. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3): 717–724 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ZB, Li CY, Tu GC, Xia B and Wei ZQ. 2006. Geotectonic evolution background and ore-forming process of Pb-Zn deposits in Chuan-Dian-Qian area of Southwest China. *Geotectonica et Metallogenia*, 30(3): 343–354 (in Chinese with English abstract)
- Zhao XF, Zhou MF, Li JW, Sun M, Gao JF, Sun WH and Yang JH. 2010. Late Paleoproterozoic to Early Mesoproterozoic Dongchuan Group in Yunnan, SW China: Implications for tectonic evolution of the Yangtze Block. *Precambrian Research*, 182(1–2): 57–69
- Zheng MH and Wang XC. 1991. Ore genesis of the Daliangzi Pb-Zn deposit in Sichuan, China. *Economic Geology*, 86(4): 831–846
- Zhou JX. 2011. Geochemistry of dispersed elements and zinc isotope in carbonate-hosted lead-zinc ore deposits district, Northwest Guizhou Province, China. Ph. D. Dissertation. Beijing: Graduate school of the Chinese Academy of Sciences, 1–153 (in Chinese)
- Zhou JX, Gao JG, Chen D and Liu XK. 2013. Ore genesis of the Tianbaoshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China: Geologic and isotopic (C-H-O-S-Pb) evidence. *International Geology Review*, 55(10): 1300–1310
- Zhou JX, Huang ZL, Zhou MF, Zhu XK and Muecher P. 2014a. Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide

- deposits, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 58: 41–54
- Zhou JX, Huang ZL, Lv ZC, Zhu XK, Gao JG and Mirnejad H. 2014b. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb-Zn deposit, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 63: 209–225
- Zhou MF, Yan DP, Kennedy AK, Li YQ and Ding J. 2002. SHRIMP U-Pb zircon geochronological and geochemical evidence for Neoproterozoic arc-magmatism along the western margin of the Yangtze Block, South China. *Earth and Planetary Science Letters*, 196(1–2): 51–67
- Zhu CW, Wen HJ, Zhang YX and Fan HF. 2016. Cadmium and sulfur isotopic compositions of the Tianbaoshan Zn-Pb-Cd deposit, Sichuan Province, China. *Ore Geology Reviews*, 76: 152–162
- ### 附中文参考文献
- 冯镜权, 李勇, 刘文周. 2009. 会理天宝山铅锌矿床地质特征及控矿条件浅析. *四川地质学报*, 29(4): 426–430, 434
- 管士平, 李忠雄. 1999. 康滇地轴东缘铅锌矿床铅硫同位素地球化学研究. *地质地球化学*, 27(4): 45–54
- 胡瑞忠, 毛景文, 华仁民, 范蔚茗. 2015. 华南陆块陆内成矿作用. 北京: 科学出版社, 1–903
- 蒋少涌, 陆建军, 顾连兴, 华仁民, 姜耀辉. 2001. 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS)测量铜、锌、铁的同位素组成及其地质意义. *矿物岩石地球化学通报*, 20(4): 431–433
- 金中国. 2006. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测研究. 博士学位论文. 长沙: 中南大学, 1–149
- 寇林林, 张森, 钟康惠. 2015. 四川大梁子和天宝山铅锌矿床地球化学差异及地质意义. *地质与资源*, 24(1): 26–32
- 李发源. 2003. MVT铅锌矿床中分散元素赋存状态和富集机理研究——以四川天宝山、大梁子铅锌矿床为例. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–69
- 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 何学贤, 蔡俊军. 2008. 多接收器等离子体质谱法Zn同位素比值的高精度测定. *岩石矿物学杂志*, 27(4): 273–278
- 李文博, 黄智龙, 王银喜, 陈进, 韩润生, 许成, 管涛, 尹牡丹. 2004. 会泽超大型铅锌矿田方解石Sm-Nd等时线年龄及其地质意义. *地质论评*, 50(2): 189–195
- 李文博, 黄智龙, 张冠. 2006. 云南会泽铅锌矿田成矿物质来源: Pb、S、C、H、O、Sr同位素制约. *岩石学报*, 22(10): 2567–2580
- 刘成英, 朱日祥. 2009. 试论峨眉山玄武岩的地球动力学含义. *地学前缘*, 16(2): 52–69
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 王鹤年, 储同庆, 张景荣. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1–553
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 李世珍, 何学贤, 王进辉. 2006. 用于多接收器等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法. *岩矿测试*, 25(1): 5–8
- 涂首业. 2014. 四川会理天宝山铅锌矿床矿相学特征及意义. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–62
- 王乾, 安匀玲, 顾雪祥, 付绍洪, 李发源. 2009. 四川天宝山铅锌矿床分散元素镉镓富集规律. *成都理工大学学报(自然科学版)*, 36(4): 395–401
- 王乾. 2013. 四川天宝山铅锌矿床硫同位素特征研究. *矿物学报*, (S2): 168
- 王小春. 1990. 论四川天宝山铅锌矿床的成矿物理化学条件. *四川地质学报*, 10(1): 34–42
- 王小春. 1992. 天宝山铅锌矿床成因分析. *成都地质学院学报*, 19(3): 10–20
- 王跃, 朱祥坤. 2010. 锌同位素在矿床学中的应用: 认识与进展. *矿床地质*, 29(5): 843–852
- 喻磊. 2014. 四川会理天宝山铅锌矿床流体包裹体特征及其成因意义. 硕士学位论文. 成都: 成都理工大学, 1–67
- 张长青. 2005. 川滇黔地区MVT铅锌矿床分布、特征及成因研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学, 1–101
- 张同钢, 储雪蕾, 张启锐, 冯连君, 霍卫国. 2004. 扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录. *岩石学报*, 20(3): 717–724
- 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. *大地构造与成矿学*, 30(3): 343–354
- 周家喜. 2011. 黔西北铅锌成矿区分散元素及锌同位素地球化学. 博士学位论文. 北京: 中国科学院研究生院, 1–153