

文章编号: 1000-4734(2022)06-0732-13

云南富盛铅锌矿床闪锌矿硫、铅、锌、镉 同位素特征及其指示意义

许冲^{1,2,3}, 钟宏⁴, 朱维光⁴, 唐亮^{1,2,3*}, 宋长顺^{1,2,3*}, 罗光杰^{1,2,3}

(1. 贵州师范学院 地理与资源学院, 贵州 贵阳 550018; 2. 贵州师范学院 贵州省流域地理国情监测重点实验室, 贵州 贵阳 550018;
3. 贵州师范学院 贵州山地研究院, 贵州 贵阳 550018; 4. 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 550081)

摘要: 富盛铅锌矿床位于川滇黔铅锌矿集区东南部, 与富乐铅锌矿床(大型)邻近。矿体赋存于下二叠统茅口组(P_1m)白云质灰岩或白云岩中, 矿体形态为似层状和透镜状。矿物组合简单, 主要为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、方解石和白云石。矿石构造主要为角砾状、块状、浸染状和脉状构造, 矿石结构以半自形-自形粒状结构和半自形-他形粒状结构为主。富盛铅锌矿床的硫化物(方铅矿、闪锌矿)矿物的 $\delta^{34}S$ 值变化范围为+9.2‰~+15.9‰; 闪锌矿单矿物的 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 、 $^{207}Pb/^{204}Pb$ 和 $^{208}Pb/^{204}Pb$ 组成范围分别为: 18.5637~18.6078、15.6887~15.6939 和 38.563~38.586; 闪锌矿单矿物 $\delta^{66}Zn$ 和 $\delta^{114}Cd$ 值变化范围分别为: +0.09‰~+0.33‰和+0.07‰~+0.53‰。结合前人研究成果, 本文得出以下结论: 1) 富盛铅锌矿床的硫主要来源于沉积地层中的蒸发岩或海水硫酸盐岩的热化学还原作用; 2) 富盛铅锌矿床的铅和锌主要来源于元古界基底地层, 但不排除有少部分锌来源于震旦系-二叠系地层沉积岩; 3) 富盛铅锌矿床应属于 MVT 铅锌矿床, 其矿床成因及成矿模式均可对比 MVT 铅锌矿床来解释。

关键词: 富盛铅锌矿床; S-Pb-Zn-Cd 同位素; 成矿物质来源; 川滇黔铅锌矿集区

中图分类号: P597; P618.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.095

第一作者: 许冲, 男, 1988 年, 博士, 地球化学专业. E-mail: 852785878@qq.com

Characteristics of sulfur, lead, zinc and cadmium isotopes of sphalerites in the Fusheng Pb-Zn deposit in Yunnan Province and their indicative significances

XU Chong^{1,2,3}, ZHONG Hong⁴, ZHU Wei-guang⁴, TANG Liang^{1,2,3*}, SONG Chang-shun^{1,2,3*}, LUO Guang-jie^{1,2,3}

(1. School of Geography and Resources, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China;
2. Guizhou Provincial Key Laboratory of Geographic State Monitoring of Watershed, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China;
3. Institute of Guizhou Mountain, Guizhou Education University, Guiyang 550018, China;
4. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: The Fusheng Pb-Zn deposit is located in the southeastern part of the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province. It is close to the Fule Pb-Zn deposit (large sized). Its ore bodies occurred in the dolomitic limestone or dolomite of the Lower Permian Maokou Formation (P_1m) in forms of stratiform-like and lenticular ones. The mineral assemblage of ore is relatively simple, with main minerals of sphalerite, galena, pyrite, calcite and dolomite. Sulfide ores mainly have brecciated, massive, disseminated and veined structures, and main subhedral-euhedral and subhedral-anhedral granular textures. The $\delta^{34}S$ values of the sulfides (galena, sphalerite) in the Fusheng Pb-Zn deposit vary from +9.2‰ to +15.9‰. Sphalerite separates have $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios of 18.5637~18.6078, 15.6887~15.6939

收稿日期: 2022-06-09

基金项目: 贵州省基础研究计划项目(编号: 黔科合基础-ZK[2022]一般 336); 贵州师范学院博士项目(编号: 校 2021009)

* 通讯作者, E-mail: tangliang.geo.china@foxmail.com (唐亮); cssong20061211@163.com (宋长顺)

and 38.563~38.586, respectively; and have $\delta^{66}\text{Zn}$ and $\delta^{114}\text{Cd}$ values of +0.09‰~+0.33‰ and +0.07‰~+0.53‰, respectively. Combined with previous research results, following conclusions have been given in this paper. (1) The sulfur in the Fusheng Pb-Zn deposit was mainly sourced from the thermochemical sulphate reduction (TSR) of evaporite or seawater sulfate-rich rocks in the sedimentary strata. (2) The lead and zinc of the Fusheng Pb-Zn deposit were mainly derived from the Proterozoic basement strata. However, it cannot be ruled out that a small part of zinc could be sourced from Sinian-Permian stratigraphic sedimentary rocks. (3) The Fusheng Pb-Zn deposit should belong to the MVT-type Pb-Zn deposit, and its metallogenic genesis and model can be explained based on the comparative study of the MVT-type Pb-Zn deposits.

Keywords: Fusheng Pb-Zn deposit; S-Pb-Zn-Cd isotopes; source of ore-forming materials; Sichuan-Yunnan-Guizhou metallogenic province

云南富源县富盛铅锌矿床位于罗平县富乐镇与富源县富村镇新厂村交界, 矿区面积 1.86 km², 开采方式为地下开采, 开采标高在 1626 m 至 1376 m 之间。富盛铅锌矿床位于川滇黔铅锌矿集区东南部, 受区域性弥勒—师宗—水城断裂及其次级断裂控制^[1], 矿体赋存于下二叠统茅口组 (P_1m) 地层白云质灰岩及白云岩中。矿体形态为层状和透镜状, 矿物组合主要为闪锌矿、方铅矿、白云石和方解石, 矿石结构以粒状结构为主, 矿石构造主要为角砾状、块状、浸染状和脉状构造。矿区内发育上二叠统 ($P_2\beta$) 峨眉山玄武岩。富盛铅锌矿床是滇东北最具代表性的铅锌矿床之一, 与云南富乐铅锌矿床 (大型) 邻近, 矿石铅品位为 0.11%~36.50%, 锌品位为 0.21%~36.31%^[2-3]。以往对富盛铅锌矿床的研究工作集中在矿床地质特征和控矿因素等方面, 相对缺乏对该矿床同位素特征的详细研究^[1-4]。本文在总结富盛铅锌矿床地质特征的基础上, 结合该矿床闪锌矿的 S、Pb、Zn、Cd 同位素特征, 对其成矿物质来源及矿床成因进行探讨。

1 富盛铅锌矿床地质特征概述

1.1 矿区地质

矿区地质构造复杂, 以南北向断裂为主, 次有北东-南西向断层, 另外在茅口组碳酸盐岩中存在有规模不等的层间断裂带, 矿区地层出露简单, 各地层及其主要岩性从上到下依次为^[2-4] (图 1):

第四系 (Q): 褐黄色、褐红色、黄色、暗灰色、杂色砂砾石及粘土, 与下伏地层不整合接触。

下三叠统永宁镇组 (T_1y): 上部为浅灰色中厚层状白云岩、岩溶角砾岩、白云岩夹泥岩, 下部为浅灰色中厚层状灰岩、夹黄绿色、紫红薄层砂岩、泥岩及粉砂岩, 与下伏飞仙关组地层呈整合接触。

下三叠统飞仙关组 (T_1f): 上部为紫、紫红、暗紫色厚-中厚层状岩屑砂岩与粉砂岩互层, 下部为黄色、褐黄色、紫灰色泥岩、页岩夹细砂岩及粉砂质页岩, 局部夹薄层状泥质灰岩, 与下伏宣威组地层呈整合接触。

上二叠统宣威组 (P_2x): 灰黄、褐黄、灰黑、灰绿色钙质页岩、泥岩及黑色炭质页岩夹薄层硅质岩及砂岩、含煤数层, 底部为暗灰色玄武质砾岩, 与下伏峨眉山玄武岩不整合接触。

上二叠统峨眉山玄武岩 ($P_2\beta$): 深灰色、灰绿色气孔状、杏仁状玄武岩、夹数层紫红色玄武质泥岩, 局部见玄武质凝灰岩及辉绿岩, 底部可见白色泥砂质粘土, 与下伏茅口组地层不整合接触。

下二叠统茅口组 (P_1m): 可细分为上、中、下 3 段。上段为灰、青灰色中厚层状细晶灰岩夹白云质灰岩及白云岩, 含较多燧石结核条带, 其顶部见 0~5 m 厚灰色泥质灰岩, 偶见磁铁矿、黄铁矿、底部少许铅锌矿化; 中段为浅灰色灰岩与灰黑色、灰色白云岩互层, 白云岩与灰岩呈透镜状、不规则块状产出, 夹少量燧石结核及条带状白云石, 白云石化、方解石化较强, 为铅锌矿的主要赋存部位; 下段为浅灰色中厚层状灰岩夹白云质灰岩及少量白云岩。

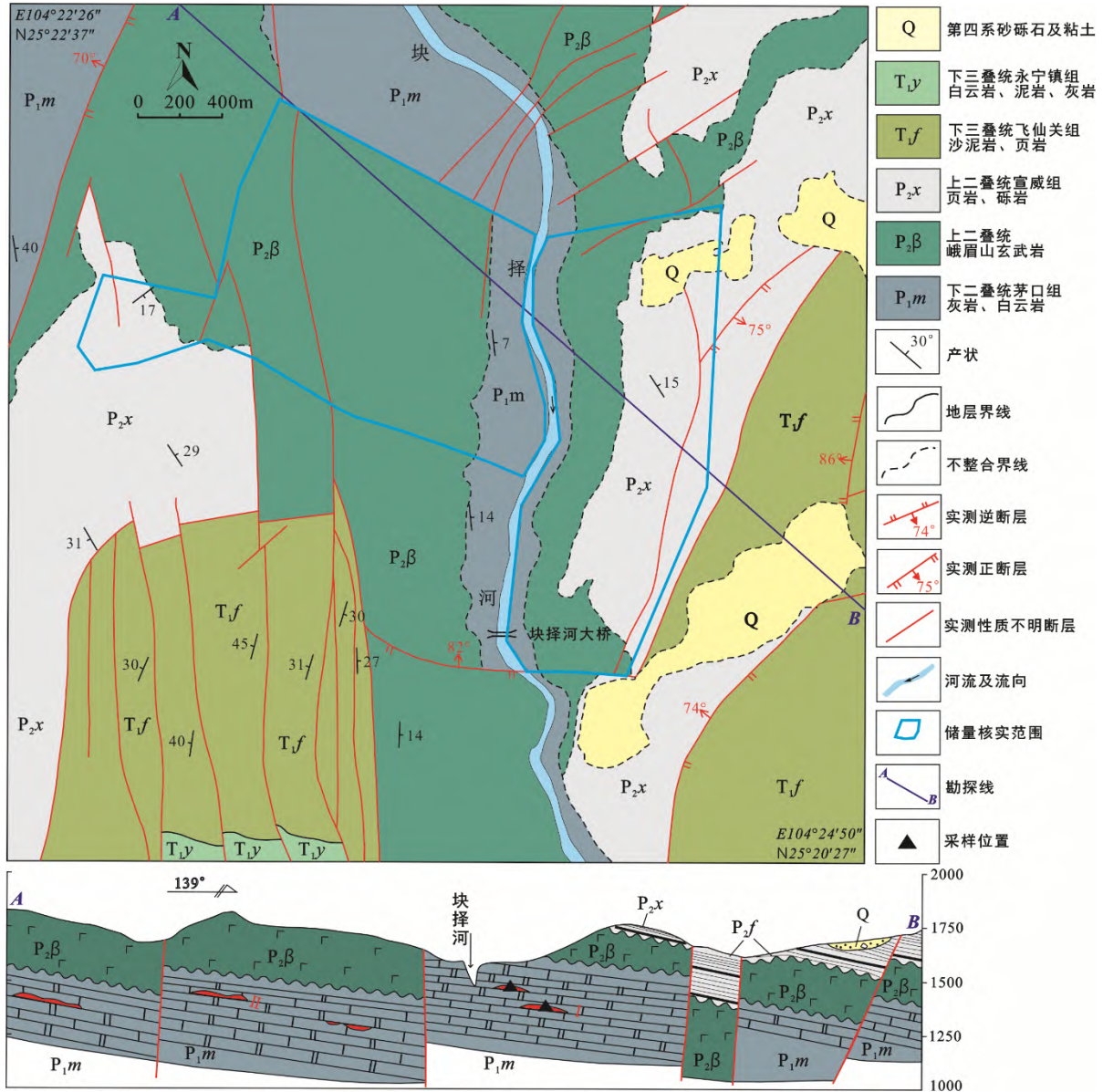


图1 富盛铅锌矿床矿区地质图^[5]

Fig. 1. Geological map for the Fusheng Pb-Zn deposit.

1.2 矿化特征

富盛铅锌矿床 I 号矿体是区内最大矿体, 呈层状隐伏于茅口组层间破碎带中, 空间上见于 1420~1520 m 标高范围内, 已控制矿体长 1060 m, 控制最大斜深 64~772 m, 矿体走向北东 10°~40°, 倾向南东, 倾角 8°~15°, 矿体厚度 0.70~6.70 m, 平均厚 2.91 m; II 号矿体呈透镜状沿层隐伏于茅口组层间破碎带中, 空间上出现于 1490~1500 m 标高范围内, 已控制矿体长 25 m, 控制最大斜深 50 m, 矿体走向北东 5°~15°, 倾向南东, 倾角 7°~15°, 矿体厚度 0.50~2.00 m, 平均厚 1.11 m^[2-3]。

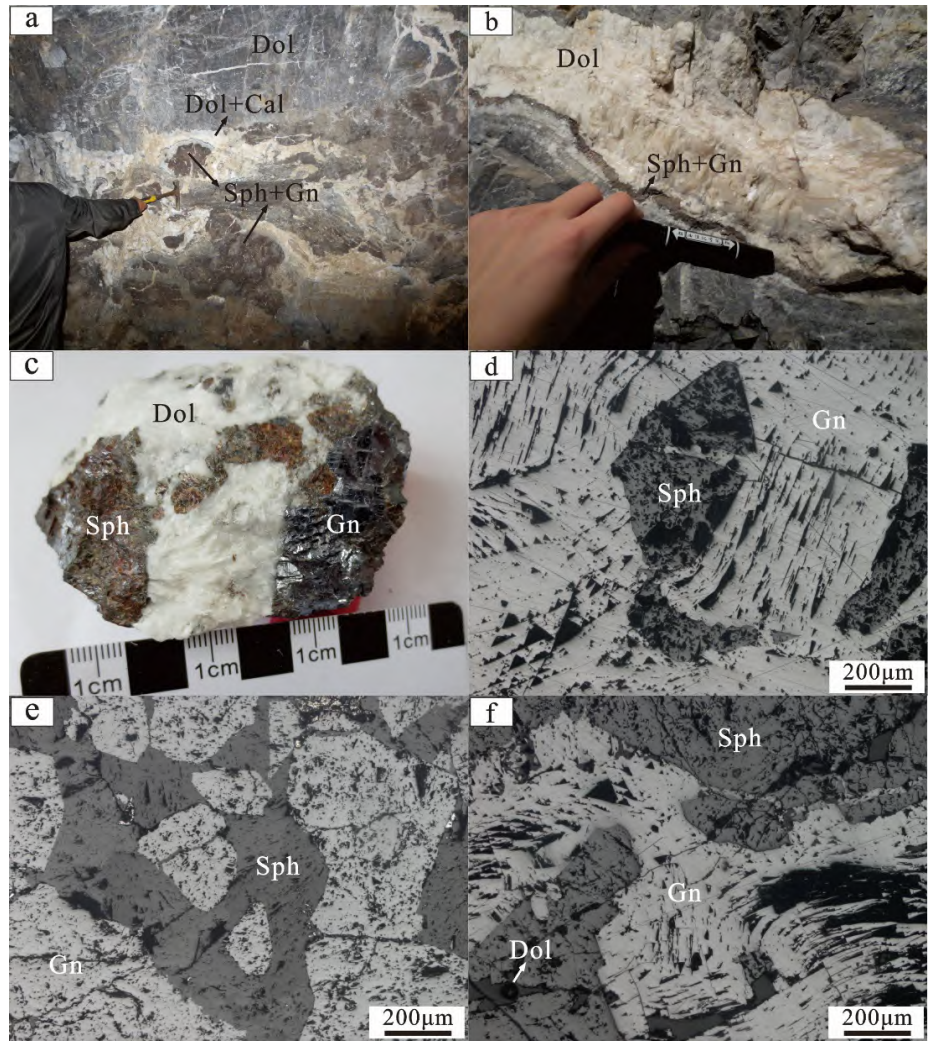
富盛铅锌矿床矿石特征如下:

- 1) 富盛铅锌矿床以硫化物矿石为主, 矿石成分简单, 主要矿石矿物为闪锌矿和方铅矿 (图 2), 含少量黄铁矿, 脉石矿物以白云石和方解石为主, 含少量石英。
- 2) 矿石构造以角砾状构造 (图 2 a)、块状构造、浸染状构造、细脉状构造 (图 2 b) 为主。
- 3) 矿石结构主要为自形-半自形粒状结构 (图 2 c-d)、半自形-它形粒状结构 (图 2 e-f)。

4) 热液成矿期主要形成闪锌矿+方铅矿+黄铁矿+白云石+方解石+石英(图3), 其中闪锌矿呈它形-半自形粒状结构, 大小0.5~10 mm, 与方铅矿、白云石、方解石一起, 以角砾状、块状、条带状、浸染状集合体的形式出现(图2); 方铅矿呈自形-半自形、半自形-它形粒状结构, 大小0.2~10 mm(图2 c-f); 白云石呈自形-半自形粒状结构, 大小1~3 mm, 矿石中主要以块状、条带状及脉状集合体的形式出现(图2a~c); 方解石主要以半自形-它形粒状结构赋存在白云石中, 有时以细脉的形式在块状闪锌矿和方铅矿中出现。

1.3 围岩蚀变

赋矿围岩蚀变主要为白云石化和方解石化。其中白云石主要呈不规则脉状充填于围岩裂隙中, 矿体周围的白云石呈粗晶状重结晶并发生褪色作用呈乳白色或米黄色, 使近矿围岩颜色浅于



Cal, 方解石; Dol, 白云石; Gn, 方铅矿; Sph, 闪锌矿

图2 富盛铅锌矿床矿石及镜下照片

Fig. 2. Macroscopic and microscopic pictures for ores from the Fusheng Pb-Zn deposit.

成矿期次	热液成矿期		
成矿阶段	I	II	III
矿物	闪锌矿-白云石-方解石	方铅矿-闪锌矿-白云石-方解石	闪锌矿-方铅矿-方解石
黄铁矿	——		
闪锌矿	——	——	——
方铅矿		——	——
白云石	——	——	——
方解石	——		——
石英	-----		

—— 较多
—— 一般
----- 较少

图3 热液成矿期矿物生成顺序表

Fig. 3. Table of mineral formation sequence in stages of hydrothermal mineralization.

远矿围岩。方解石发育程度不及白云石,与成矿有关的方解石则呈白色-灰白色,晶型较好,一般沿破碎带或围岩裂隙充填^[5-6]。

2 样品采集与测试分析方法

2.1 样品采集

从富盛铅锌矿床I号矿体中采集角砾状、块状、浸染状和脉状构造代表性矿石样品 20 件,然后从所采矿石样品中挑选了 8 个闪锌矿单矿物样品进行 S、Pb、Zn、Cd 同位素分析,4 个方铅矿单矿物样品进行 S 同位素分析。单矿物的挑选工作首先在河北省廊坊市诚信地质服务有限公司完成,然后由本人在双目镜下再次精选,以保证单矿物的纯度。闪锌矿单矿物的 Pb、Zn 和 Cd 元素分离提纯采用阴离子树脂(AG-MP-1M)交换层析柱法,具体分离提纯步骤见 Maréchal^[7]和 Wen^[8]。

2.2 测试分析方法

S、Pb、Zn 和 Cd 同位素测试工作均在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完成。S 同位素测试仪器为 EA-MAT-253 气体质谱仪,Pb、Zn 和 Cd 同位素测试仪器为高分辨多接受电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。

2.2.1 S 同位素

样品与氧化铜在 1000°C 真空下燃烧产生 SO₂ 用于气体质谱仪的测量^[9],以 Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT) 作为参照标准,所获样品的 S 同位素比值以相对于标准样品(V-CDT)的千分偏差 δ 表示: $\delta^{34}\text{S} = [({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{sample}}/({}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S})_{\text{V-CDT}} - 1] \times 1000\text{‰}$,其中标样 IAEA-S1、IAEA-S2、IAEA-S3 的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 测试结果(平均值 \pm 2SD,SD 表示样品的标准方差)分别为: $-0.09\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ 、 $22.49\text{‰} \pm 0.21\text{‰}$ 和 $-32.59\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$,与前人分析结果一致^[10],说明分析结果可信。

2.2.2 Pb 同位素

待测样品溶液按 Pb:Ti=4:1 的浓度比加入 Ti 标准液,结合标准-样品-标准交叉测试法(SSB, standard-sample-bracketing)对仪器质量歧视进行校正,实验采用国际标准 NBS-981 进行监控,标准 NBS-981 的 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 和 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 测试结果(平均值 \pm 2SD)分别为: 36.7029 ± 0.0263 , 15.4898 ± 0.0086 和 16.9360 ± 0.0063 ,与前人所测结果一致^[11-16]。

2.2.3 Zn、Cd 同位素

闪锌矿的 Zn 和 Cd 同位素分析用标准-样品-标准交叉测试法(SSB)对仪器质量歧视进行校正,标样分别为 IRMM-3702 和 NIST SRM-3108。样品和标样的 Zn 和 Cd 浓度相差控制在 10% 以内。测定时,样品与标样的介质溶液均为 2% 的 HNO₃ 溶液;样品和标样测试间隔期间用超纯水和 2% 的 HNO₃ 溶液将测试仪器清洗 3 min,等离子载气为氩气。Zn 和 Cd 同位素信号用法拉第杯以静态方式接收,每组数据采集 60 个,每个数据的积分时间为 10 秒,每组数据采集之前进行 20s 的背景测定,数据采用扣除本底的方式消除质谱干扰。

1) Zn 同位素测试结果为 $\delta^x\text{Zn} = [({}^x\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}/({}^x\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{IRMM-3702}} - 1] \times 1000\text{‰}$,其中 ${}^x\text{Zn}$ 表示 ${}^{66}\text{Zn}$ 、 ${}^{67}\text{Zn}$ 和 ${}^{68}\text{Zn}$ 。测试结果用国际标准 CAGS-Zn 进行监控,标准 CAGS-Zn 的测试结果 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}}$ 为 $-0.87\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$ (平均值 \pm 2SD),与前人所测结果一致 ($-0.77\text{‰} \sim -0.87\text{‰}$)^[17]。 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}}$ 值与 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Lyon}}$ 值的转换公式为: $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-Lyon}} = \delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM-3702}} + 0.32\text{‰}$ 。

2) Cd 同位素测试结果为 $\delta^x\text{Cd} = [({}^x\text{Cd}/{}^{110}\text{Cd})_{\text{sample}}/({}^x\text{Cd}/{}^{110}\text{Cd})_{\text{NIST SRM-3108}} - 1] \times 1000\text{‰}$, 其中 ${}^x\text{Cd}$ 表示 ${}^{111}\text{Cd}$ 、 ${}^{112}\text{Cd}$ 、 ${}^{113}\text{Cd}$ 和 ${}^{114}\text{Cd}$ 。测试结果用国际标准 JMC-Cd 进行监控, 标准 JMC-Cd 的测试结果 $\delta^{114}\text{Cd}_{\text{NIST SRM-3108}}$ 为 $-1.63\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ (平均值 $\pm 2\text{SD}$), 与前人所测结果一致 ($-1.63\text{‰} \sim -1.56\text{‰}$)^[18-19]。 $\delta^{114}\text{Cd}_{\text{NIST SRM-3108}}$ 值与 $\delta^{114}\text{Cd}_{\text{Spex}}$ 值的转换公式为: $\delta^{114}\text{Cd}_{\text{Spex}} = \delta^{114}\text{Cd}_{\text{NIST SRM-3108}} + 0.11\text{‰}$ 。

3 同位素分析结果

富盛铅锌矿床单矿物 S、Pb、Zn、Cd 同位素分析结果详见表 1。

富盛铅锌矿床的方铅矿、闪锌矿单矿物的 S 同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$) 变化范围 (n , 平均值 $\pm 1\sigma$; n 表示样品数量, 1σ 表示 n 个样品的标准偏差) 分别为: $+9.2\text{‰} \sim +11.5\text{‰}$ ($n=4$, $+10.9\text{‰} \pm 1.1\text{‰}$) 和 $+14.5\text{‰} \sim +15.9\text{‰}$ ($n=8$, $+15.1\text{‰} \pm 0.4\text{‰}$); 闪锌矿单矿物的 ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 、 ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 和 ${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ 组成范围分别为: $18.5637 \sim 18.6078$ 、 $15.6887 \sim 15.6939$ 和 $38.563 \sim 38.586$; 闪锌矿单矿物样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为: $+0.09\text{‰} \sim +0.33\text{‰}$ ($n=8$, $+0.23\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$); 闪锌矿单矿物样品的 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值变化范围为: $+0.07\text{‰} \sim +0.53\text{‰}$ ($n=8$, $+0.40\text{‰} \pm 0.17\text{‰}$)。

表 1 富盛铅锌矿床硫化物 S、Zn、Cd、Pb 同位素数据^[20]

Table 1. Summary of S, Zn, Cd, Pb isotopic data of sulfides from the Fusheng Pb-Zn deposit

样品号	单矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	2SD	$\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}/\text{‰}$	2SD	$\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Spex}}/\text{‰}$	2SD	${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$	2SD
FS1601	闪锌矿	14.7	0.22	0.07	0.53	0.01	18.5893	0.0004	
FS1605	闪锌矿	15.4	0.33	0.04	0.48	0.02	18.6078	0.0005	
FS1609-2	闪锌矿	14.8	0.27	0.03	0.48	0.02	18.5674	0.0004	
FS1609-3	闪锌矿	15.4	0.18	0.02	0.18	0.05	18.5637	0.0005	
FS1612-2	闪锌矿	15.3	0.18	0.03	0.48	0.04	18.5828	0.0005	
FS1612-3	闪锌矿	15.9	0.3	0.01	0.07	0.05	18.5821	0.0005	
FS1616-1	闪锌矿	15	0.25	0.02	0.48	0.06	18.5842	0.0005	
FS1616-2	闪锌矿	14.5	0.09	0.01	0.48	0.03	18.5847	0.0005	
FS1605	方铅矿	9.2							
FS1609	方铅矿	11.3							
FS1612	方铅矿	11.5							
FS1616	方铅矿	11.5							
样品号	单矿物	${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$	2SD	${}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$	2SD	$w(\text{Pb})/10^{-6}$	$w(\text{Zn})/\%$	$w(\text{Cd})/10^{-6}$	$w(\text{Zn})/w(\text{Cd})$
FS1601	闪锌矿	15.6902	0.0004	38.564	0.001	564	55	4384	125
FS1605	闪锌矿	15.6939	0.0005	38.578	0.001	1980	53.3	4851	110
FS1609-2	闪锌矿	15.6887	0.0004	38.563	0.001	1386	53.3	9888	54
FS1609-3	闪锌矿	15.6906	0.0005	38.572	0.001	366	55	7463	74
FS1612-2	闪锌矿	15.6927	0.0005	38.58	0.001	1980	58.3	11194	52
FS1612-3	闪锌矿	15.6929	0.0005	38.584	0.001	396	63.3	9701	65
FS1616-1	闪锌矿	15.6927	0.0005	38.586	0.001	1683	56.7	11567	49
FS1616-2	闪锌矿	15.692	0.0005	38.584	0.001	693	54.3	12127	45

注: ①表中 2SD 为样品溶液两次测量值标准差的 2 倍; ②样品中的 Pb、Zn、Cd 元素的浓度是由纯化后样品溶液的信号值与标准溶液的信号值比值计算得出, 标准溶液中的 Pb、Zn、Cd 浓度为 200×10^{-9} , 样品及标准溶液的 Pb、Zn、Cd 信号值是在同位素分析之前由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测试得出, 测试仪器为 MC-ICP-MS。

4 讨论

4.1 S 的来源

富盛铅锌矿床原生矿石的矿物组合主要为闪锌矿、方铅矿和极少量的黄铁矿等硫化物, 未发现硫酸盐矿物, 硫化物 S 同位素组成具有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Gn}}$ 特征, 指示 S 同位素在硫化物间的分馏达到了热力

学平衡^[21], 因此, 富盛铅锌矿床硫化物的硫同位素组成可以近似代表成矿流体的硫同位素组成 ($\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluid}}$)^[22-23]。

由闪锌矿-方铅矿共生矿物对 $\delta^{34}S$ 与 $\Delta^{34}S$ 关系图 (图 4), 得出富盛铅锌矿床的成矿流体的硫同位素值 ($\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluid}}$) 约为 +14.6‰。前人研究结果显示^[24-25], 在 110~290 °C 温度范围之内, 闪锌矿的 $\delta^{34}S$ 值与成矿流体的硫同位素值 ($\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluid}}$) 相近, 富盛铅锌矿床的闪锌矿的 $\delta^{34}S$ 平均值为 +15.1‰。以上 2 种方法得出的富盛铅锌矿床的成矿流体的硫同位素值 ($\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluid}}$) 基本一致, 因此, 推测成矿流体的 $\delta^{34}S_{\Sigma S\text{-fluid}}$ 值应约为 +15‰。假设该矿床的共生硫化物矿物对闪锌矿-方铅矿的硫同位素分馏达到平衡, 那么平衡共存的两相含硫矿物间同位素分馏程度是温度的函数, 以分馏系数 (α) 表示^[24]。

共生硫化物矿物对闪锌矿-方铅矿的分馏系数 (α_{Sp-Gn}) 计算公式如下^[26]:

$$1000\ln\alpha_{Sp-Gn} = 0.73 \times 10^6 / T^2$$

其中 $1000\ln\alpha_{Sp-Gn} \approx \Delta^{34}S_{Sp-Gn}$ 。

由该公式计算出的富盛铅锌矿床成矿流体的温度在 151~196 °C 之间, 平均 171 °C, 与富乐铅锌矿床流体包裹体(闪锌矿、方解石)均一温度 (140~240 °C) 较一致^[6]。

富盛铅锌矿床硫化物(方铅矿、闪锌矿) $\delta^{34}S$ 值在 +9.2‰~+15.9‰ 之间, 平均 +13.7‰ (表 1、图 5), 与富乐铅锌矿床硫化物(方铅矿、闪锌矿) $\delta^{34}S$ 值相近 (范围 +10.0‰~+16.4‰, 均值 +13.8‰)^[21,27]。该数据远高于岩浆来源的 $\delta^{34}S$ 值 ($0 \pm 3\%$)^[28], 排除了岩浆作用提供大量硫源的可能性。前人研究显示, 区域上多个沉积地层中均发育蒸发岩层, 其中富含石膏和重晶石等海水硫酸盐岩矿物, 它们的 $\delta^{34}S$ 值介于 22‰~

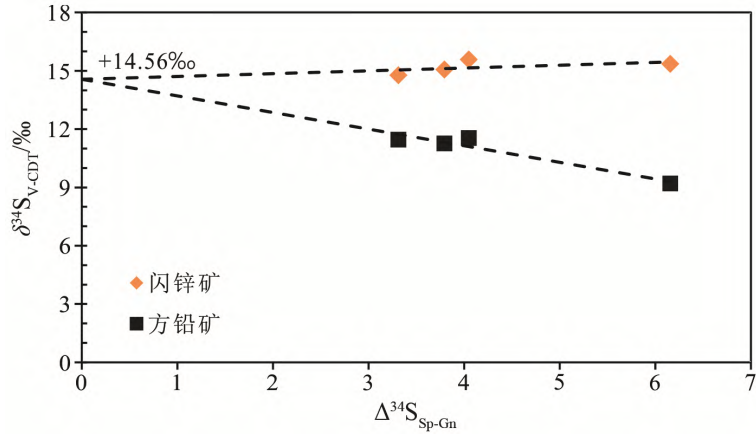


图 4 富盛铅锌矿床中闪锌矿-方铅矿共生矿物对 $\delta^{34}S$ 与 $\Delta^{34}S$ 关系图
Fig. 4. Plot of $\delta^{34}S$ versus $\Delta^{34}S$ values for the intergrown mineral pairs of sphalerite and galena from the Fusheng Pb-Zn deposit.

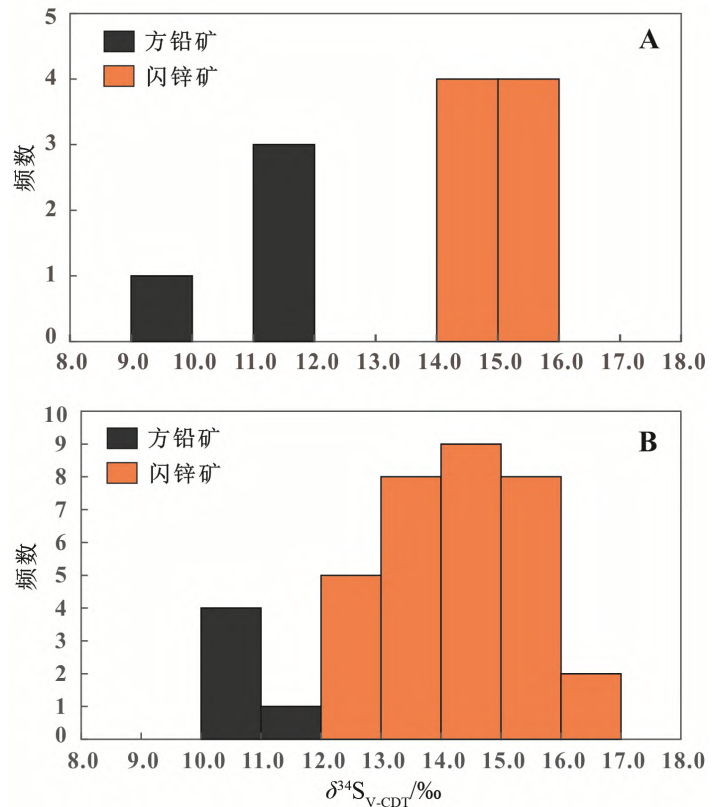


图 5 富盛 (A)、富乐 (B) 铅锌矿床方铅矿和闪锌矿硫同位素直方图^[21,27]
Fig. 5. Histograms of the sulfur isotopic compositions for galenas and sphalerites from the Fusheng (A) and Fule (B) Pb-Zn deposits.

28‰^[15,29]。另外, 该区震旦纪、石炭纪和二叠纪同期海水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为 11‰~17‰^[27,30-31]。硫酸盐还原主要通过 2 种机制: 细菌还原模式和热化学还原模式^[32]。富盛铅锌矿床成矿流体均一温度 (约 170 °C) 超过了细菌的生存环境^[33], 细菌硫酸盐还原作用 (BSR) 将造成约 40% 甚至更大的 S 同位素分馏^[32], 与该矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对均一的事实不符。而硫酸盐岩矿物热化学还原作用 (TSR) 能在短时间内产生大量还原性硫^[22], 且 $\Delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate-sulfide}}$ 值可高达 +10‰~+15‰^[23,25,34-36]。另外, 在富盛铅锌矿体及矿石中未见斑团状有机质, 因此有机质充当还原剂或为成矿提供大量硫源的可能性不大。综上所述, 富盛铅锌矿床成矿流体中的 S 主要来源于沉积地层中的蒸发岩或海水硫酸盐岩的热化学还原作用 (TSR)。

4.2 Pb 的来源

硫化物中的 U、Th 含量很低, 其形成后 U、Th 产生放射性 Pb 有限, 所以闪锌矿、方铅矿的铅同位素组成能够代表成矿流体初始铅的同位素组成^[15,37]。

$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图 (图 6) 显示, 与富乐铅锌矿床闪锌矿、方铅矿铅同位素分布范围不同^[21,27], 富盛铅锌矿床闪锌矿铅同位素数据集中分布在元古界基底岩石区域, 并不与震旦系灯影组白云岩、泥盆-二叠系碳酸盐岩及二叠系峨眉山玄武岩区域重叠。

因此本文认为: 1) 富盛铅锌矿床的铅主要来源于元古界基底地层; 2) 矿区虽然有大量峨眉山玄武岩分布 (图 1), 但富盛铅锌矿床闪锌矿铅同位素与峨眉山玄武岩铅同位素差别较明显, 且在矿区范围内尚未发现峨眉山玄武岩发生大规模热液蚀变现象, 因此峨眉山玄武岩为富盛铅锌矿床直接提供铅的可能性不大, 但已有研究表明峨眉山玄武岩在铅锌成矿过程中可能主要起“遮挡层”作用, 为大规模流体运移、成矿元素活化-迁移-沉淀成矿营造了有利环境^[5,21,27]。

4.3 Zn、Cd 同位素指示

地壳中的 $w(\text{Cd})$ 平均约为 0.2×10^{-6} ^[39], 因 Cd 和 Zn 具有相似的化学性质和结晶习性, 所以 Cd 可以广泛替代 Zn 而富集在闪锌矿中, 铅锌矿床闪锌矿中 $w(\text{Cd})$ 可以达到几百至几千 10^{-6} ^[40]。闪锌矿中的 Zn 与 Cd 具有相似的同位素分馏机制^[8,41-43], 引起铅锌矿床 Zn 和 Cd 同位素组成变化的影响因素有: 1) 物质来源^[44-46]; 2) 温度影响^[42,47-49]; 3) 流体的运移和矿物的沉淀^[16,47,50-51]。研究发现, 成矿流体的迁移和矿物的沉淀是导致川滇黔铅锌矿床 Zn 和 Cd 同位素分馏的主导因素^[44,52], 且随着成矿流体从早期到晚期的演化过程中, 残余流体和晚期硫化物相比早期流体和早期硫化物富集 Zn 和 Cd 重同位素^[42,44-48,50,53-54]。

震旦系 (Z) 至二叠系 (P) 地层沉积岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为 -0.24‰~+0.32‰^[46,55-56], 元古界褶皱基底 (Pt) 岩石与二叠系 (P) 峨眉山玄武岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围分别为 +0.07‰~+0.62‰和 +0.32‰~

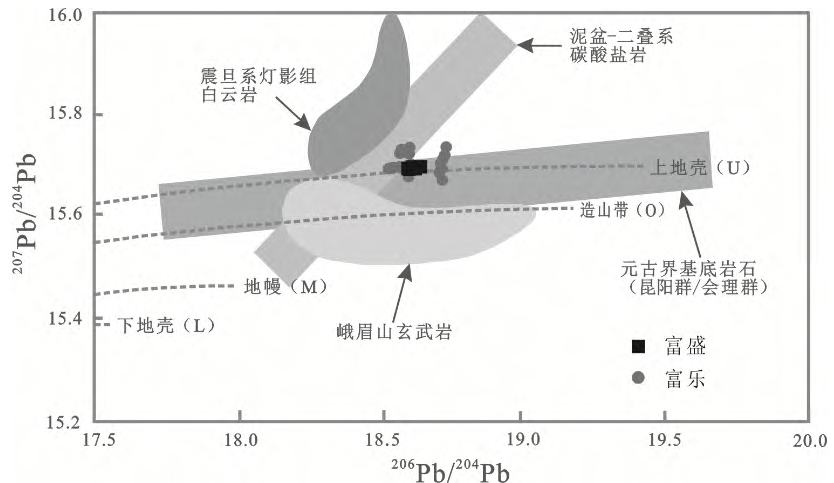


图 6 富盛铅锌矿床闪锌矿 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解^[21,27,29,38]

Fig. 6. Plot of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ - $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ for sphalerites from the Fusheng Pb-Zn deposit.

+0.44‰ (图 7) [46,56]。富盛铅锌矿床闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化范围为+0.09‰~+0.33‰, 与震旦系一二叠系地层沉积岩、元古代褶皱基底岩石及二叠系峨眉山玄武岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值变化区间均有重叠, 但大部分样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与峨眉山玄武岩及元古界褶皱基底岩石的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值相比较小 (图 7)。

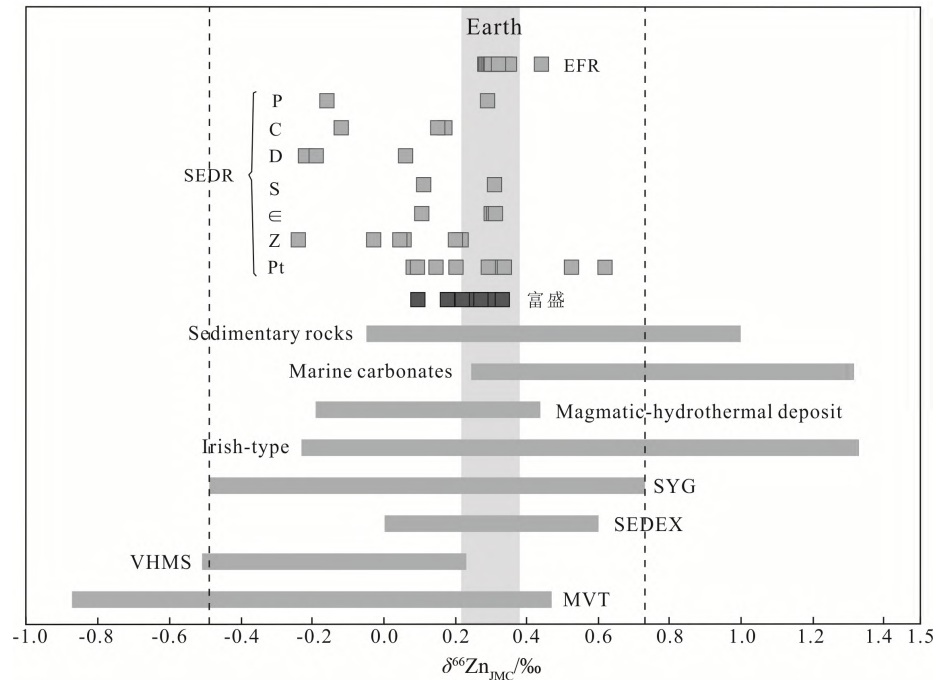
另外, 富盛铅锌矿床的 $\delta^{114}\text{Cd}$ 值 (+0.07‰~+0.53‰) 亦显示出较大的分布范围。本文认为造成富盛铅锌矿床 Zn 和 Cd 同位素值明显变化的原因有:

1) 如前所述, Pb 同位素数据显示富盛铅锌矿床成矿物质主要来源于元古界基底地层, S 同位素温度计显示其成矿流体的温度相对均一 (151 ~ 196 °C), 因此成矿物质来源和温度对富盛铅锌矿床 Zn 和 Cd 同位素分馏的影响较小, 而闪锌矿存在多期次沉淀是造成该矿床 Zn 和 Cd 同位素分馏的主要因素 (图 3)。

2) 根据前人对川滇黔铅锌矿集区其他矿床的 Zn 和 Cd 同位素的对比结果, 富盛铅锌矿床富集 Zn 和 Cd 重同位素, 其成矿流体可能代表了该区成矿流体系统演化及矿物沉淀的晚期阶段 [52]。

综上, 通过对富盛铅锌矿床闪锌矿的 Zn 同位素研究, 目前认为富盛铅锌矿床的锌主要来源于元古代褶皱基底, 但不排除有少部分锌来源于震旦系 (Z) 一二叠系 (P) 地层沉积岩, 成矿流体的迁移和矿物的沉淀是导致富盛铅锌矿床 Zn 和 Cd 同位素分馏的主导因素。

研究发现, 不同成因的铅锌矿床在 $1/\text{Cd}-\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Spex}}$ 图解中显示不同的区域范围 [40] (图 8A)。Wen 等根据铅锌矿床的成矿温度将铅锌矿床划分为 3 个系列 [8]: 高温系列 (斑岩型、岩浆热液型、矽卡岩型和 VMS 型)、低温系列 (MVT 型) 和喷流系列 (SEDEX 型), 各系列铅锌矿床在 $\text{Zn}/\text{Cd}-\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Spex}}$ 图解中具有明显不同的区域 (图 8B)。如图 8 所示, 富盛铅锌矿床分析数据基本均分布在 MVT 区域及低温成矿区域, 进一步用 Cd 同位素方法验证了富盛铅锌矿床属于 MVT 铅锌矿床, 其成矿物质来源、矿床成因及成矿模式均可对比 MVT 铅锌矿床来解释。



EFR-二叠系峨眉山玄武岩; SEDR-震旦系一二叠系地层沉积岩; Pt-元古代褶皱基底; C-寒武系; Z-震旦系; S-志留系; D-泥盆系; C-石炭系; P-二叠系;

数据来源: Sedimentary rocks [57-59], the Earth [60], Marine carbonate [61], Irish-type [44,51], SEDEX [50], Magmatic-hydrothermal type [7,62-63], VHMS [47,64], MVT [65-66], SYG [38,45-46,52,67], EFR [20], SEDR [20,46,55-56], Pt [55-56]

图 7 富盛铅锌矿床闪锌矿 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 值及其与世界不同类型铅锌矿床 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 值对比图 [52,62]

Fig. 7. Comparison of $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values of sphalerites from the Fusheng Pb-Zn deposit with $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ values from various types of Pb-Zn deposits in the world.

4.4 对矿床成因的启示

前人研究成果显示, 川滇黔铅锌矿集区铅锌矿床为盆地卤水成因的 MVT 铅锌矿床, 矿床的形成与印支期 (230~200 Ma) 造山运动, 以及三叠纪晚期印支地块与华南陆块的缝合有关^[68]。区域构造运动导致在川滇黔铅锌矿集区外围形成一系列逆冲断裂和前陆盆地, 并驱动大规模低温 (100~250 °C)、较高盐度 (可达 15%~25% NaCl_{eqv}) 的盆地流体深循环 (成矿压力可高达 100~200 MPa) 浸取出矿源层中的成矿元素^[69], 运移至相对开放的断裂空间成矿^[70-72]。

结合富盛铅锌矿床地质特征与 S、Pb、Zn、Cd 同位素特征, 本文推测富盛铅锌矿床的成矿过程如下: 由于印支期 (230~200 Ma) 印支地块与华南陆块的缝合, 导致在川滇黔铅锌矿集区外围形成一系列逆冲断裂和前陆盆地^[69-70]。在前陆盆地的形成过程中, 海水逐渐演化为盆地卤水, 盆地卤水为金属络合物提供了大量的络

阴离子, 而基底地层及盆地碎屑沉积物则提供了锌、铅、铁等金属成矿元素^[71]。盆地卤水在三叠纪晚期造山运动的影响下, 因重力和地势驱动力的作用发生大规模的运移, 并沿着区域断裂及其相关断裂、断层或者喀斯特系统进入容易发生反应的碳酸盐岩地层, 而碳酸盐岩地层因溶蚀作用或者物理化学作用形成了一系列利于流体的汇集和存储的开放空间。一方面, 盆地卤水在运移过程中因萃取地层中的金属物质而逐渐演化为富金属流体; 另一方面, 地层中的蒸发岩或海水硫酸盐岩经热化学还原作用 (TSR) 逐渐演化为富还原硫流体。富金属流体与富还原硫流体在开放空间中汇集、反应进而形成矿石、矿体, 表现出后生、层控、碳酸盐岩容矿等地质特征^[5,20]。另外, 峨眉山玄武岩在铅锌成矿过程中可能主要起“遮挡层”作用, 为大规模流体运移、成矿元素活化-迁移-沉淀成矿营造了有利环境^[5,21,27,73]。因此, 富盛铅锌矿床应属盆地卤水成因的 MVT 铅锌矿床, 且富金属流体与富还原硫流体混合机制是该矿床形成的主要机制^[46,73-74], 而容矿空间的大小、富金属流体及富还原硫流体的多少则是决定铅锌矿床 (富乐和富盛) 相对大小的主要因素。

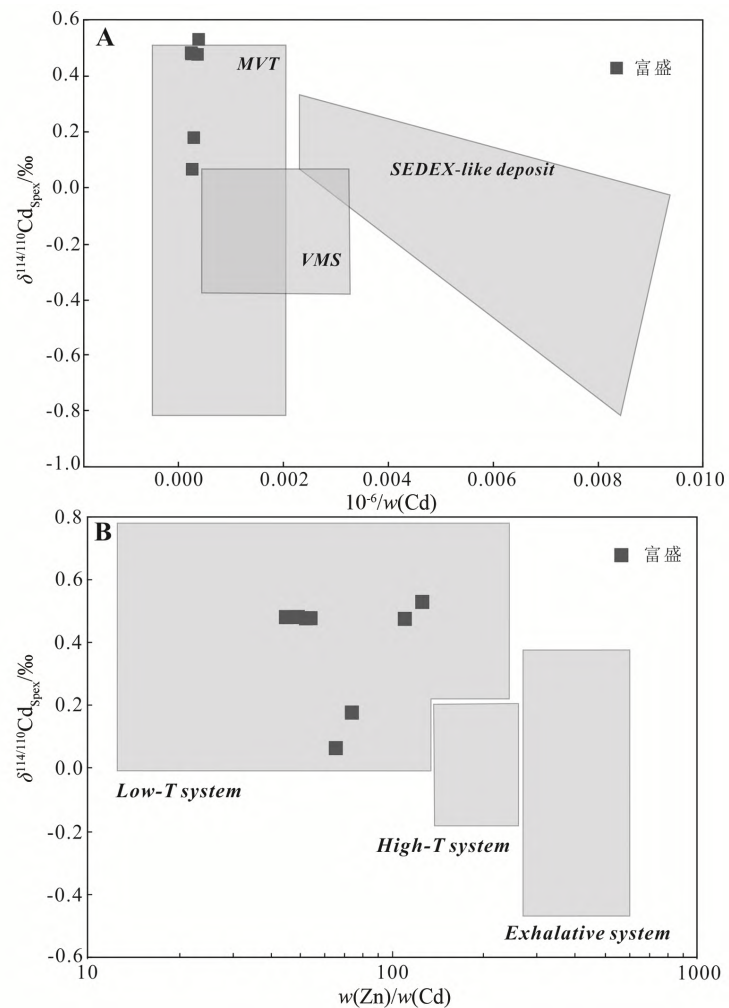


图8 富盛铅锌矿床闪锌矿的镉含量与镉同位素比值 (A, $1/\text{Cd}-\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Spex}}$)、锌/镉含量比与镉同位素比值 (B, $\text{Zn}/\text{Cd}-\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{Spex}}$) 分布图^[8,40]
Fig. 8. Plots of $1/\text{Cd}$ contents versus Cd isotopic compositions (A) and Zn/Cd ratios versus Cd isotopic compositions (B) for sphalerites from the studied Fusheng Pb-Zn deposit.

5 结 论

本文通过对富盛铅锌矿床闪锌矿的 S、Pb、Zn、Cd 同位素研究, 结合前人对川滇黔铅锌矿床已有研究成果, 得到如下结论:

1) S 同位素特征显示, 富盛铅锌矿床的硫主要来源于沉积地层中的蒸发岩或海水硫酸盐岩的热化学还原作用。

2) Pb、Zn 同位素特征显示, 富盛铅锌矿床的铅和锌主要来源于元古界基底地层, 但不排除有少部分锌来源于震旦系-二叠系地层沉积岩。

3) Cd 同位素特征显示, 富盛铅锌矿床应属于 MVT 铅锌矿床, 其成矿物质来源、矿床成因及成矿模式均可对比 MVT 铅锌矿床来解释。

致 谢: 感谢曲靖富盛铅锌矿有限公司相关技术人员对采样工作的大力支持和帮助, 感谢课题组成员们的辛勤努力与付出, 特别对审稿专家给本文提出的富有建设性的修改意见和建议表示衷心的感谢!

参 考 文 献:

- [1] 吕豫辉, 韩润生, 任涛, 等. 滇东北矿集区云南富乐厂铅锌矿区断裂构造控矿特征及其与成矿的关系[J]. 现代地质, 2015, 29(3): 563-575.
- [2] 吕召俊. 云南富源县富盛铅锌矿特征及构造控矿因素[J]. 云南地质, 2019, 38(4): 426-430.
- [3] 洪明春, 朱勋帅, 李华明. 云南富源县富盛铅锌矿地质特征及成因浅析[J]. 世界有色金属, 2020(4): 109+111.
- [4] 马美娟. 滇东北富乐厂铅锌矿床地球化学及找矿方向研究[D]. 昆明理工大学, 2015.
- [5] 李珍立. 云南富乐铅锌矿床成矿地质地球化学及找矿方向[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2016.
- [6] 司荣军. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2005.
- [7] MARÉCHAL C N, TÉLOUK P, ALBARÈDE F. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chem Geol, 1999, 156: 251-273.
- [8] WEN H J, ZHU C W, ZHANG Y X, et al. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits[J]. Sci Rep, 2016, 6(1): 25273.
- [9] ROBINSON B W, KUSAKABE M. Quantitative preparation of sulfur dioxide for $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ analyses from sulfides by combustion with cuprous oxide[J]. Anal Chem, 1975, 47(7): 1179-1181.
- [10] ZHU C W, WEN H J, ZHANG Y X, et al. Cadmium and sulfur isotopic compositions of the Tianbaoshan Zn-Pb-Cd deposit, Sichuan Province, China[J]. Ore Geol Rev, 2016, 76: 152-162.
- [11] BELSHAW N S, FREEDMAN P A, O'NIONS R K, et al. A new variable dispersion double-focusing plasma mass spectrometer with performance illustrated for Pb isotopes[J]. Int. J. Mass Spectrom, 1998, 181: 51-58.
- [12] ZHOU J X, GAO J G, CHEN D, et al. Ore genesis of the Tianbaoshan carbonate hosted Pb-Zn deposit, Southwest China: geologic and isotopic (C-H-O-S-Pb) evidence[J]. Int Geol Rev, 2013, 55: 1300-1310.
- [13] ZHOU J X, HUANG Z L, BAO G P. Geological and sulfur-lead-strontium isotopic studies of the Shaojiwan Pb-Zn deposit, southwest China: implications for the origin of hydrothermal fluids[J]. J Geochem Explor, 2013, 128: 51-61.
- [14] ZHOU J X, HUANG Z L, YAN Z F. The origin of the Maozu carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China: constrained by C-O-S-Pb isotopic compositions and Sm-Nd isotopic age[J]. J Asian Earth Sci, 2013, 73: 39-47.
- [15] ZHOU J X, HUANG Z L, ZHOU M F, et al. Constraints of C-O-S-Pb isotope compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China[J]. Ore Geol Rev, 2013, 53: 77-92.
- [16] GAO Z F, ZHU X K, SUN J, et al. Spatial evolution of Zn-Fe-Pb isotopes of sphalerite within a single ore body: A case study from the Dongshengmiao ore deposit, Inner Mongolia, China[J]. Miner Deposita, 2018, 53: 55-65.
- [17] 唐索寒, 朱祥坤, 李津, 等. 用于多接收器等离子体质谱测定的铁铜锌同位素标准溶液研制[J]. 岩矿测试, 2016, 35(2): 127-133.
- [18] ABOUCHAMI W, GALER S J G, HORNER T J, et al. A common reference material for cadmium isotope studies - NIST SRM 3108[J]. Geostand Geoanal Res, 2013, 37(1): 5-17.
- [19] ZHANG Y X, WEN H J, ZHU C W, et al. Cd isotope fractionation during simulated and natural weathering[J]. Environ Pollut, 2016, 216: 9-17.
- [20] 许冲. 硫、铅、锌、镉同位素对川滇地区铅锌矿床成矿物质来源及运移的指示[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2019.
- [21] 崔银亮, 周家喜, 黄智龙, 等. 云南富乐铅锌矿床地质、地球化学及成因[J]. 岩石学报, 2018, 34(1): 194-206.
- [22] OHMOTO H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Econ Geol, 1972, 67(5): 551-579.

- [23] OHMOTO H, GOLDBERGER M B. Sulfur and carbon isotopes[M]//Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. third ed. New York: Wiley, 1997: 517-611.
- [24] OHMOTO H, RYE R O. Isotopes of sulfur and carbon[J]. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 1979: 509-567.
- [25] SEAL R R. Sulfur isotope geochemistry of sulfide minerals[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2006, 61: 633-677.
- [26] CLAYTON R N. Isotopic thermometry[M]//Newton RC, et al. *Thermodynamics of Minerals and Melts*. New York: Springer Verlag, 1981: 85-109.
- [27] 任涛, 周家喜, 王蝶, 等. 滇东北富乐铅锌矿床微量元素和 S-Pb 同位素地球化学研究[J]. *岩石学报*, 2019, 35(11): 3493-3505.
- [28] CHAUSSIDON M, ALBARÈDE F, SHEPPARD S M F. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of microsulphide inclusions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 92(2): 144-156.
- [29] 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因—兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [30] CLAYPOOL G E, HOLSER W T, KAPLAN I R, et al. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation[J]. *Chem Geol*, 1980, 28:199-260.
- [31] 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: 184-196.
- [32] OHMOTO H. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 1986, 16(1): 491-559.
- [33] JORGENSEN B B, ISAKSEN M F, JANNASCH H W. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep-sea hydrothermal vent sediments[J]. *Science*, 1992, 258(5089): 1756-1757.
- [34] OHMOTO HIROSHI, KAISER C J, GEER K A. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits[J]. *Stable isotopes and fluid processes in mineralization*, 1990, 23: 70-120.
- [35] 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]. *Econ Geol*, 2008, 103(4): 783-799
- [36] ZHOU J X, HUANG Z L, GAO J G, et al. Geological and C-O-S-Pb-Sr isotopic constraints on the origin of the Qingshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China[J]. *Int Geol Rev*, 2013, 55: 904-916.
- [37] ZHENG M H, WANG X C. Genesis of the Daliangzi Pb-Zn deposit in Sichuan, China[J]. *Econ Geol*, 1991, 86(4): 831-846.
- [38] WU T, HUANG Z L, HE Y F, et al. Metal source and ore-forming process of the Maoping carbonate-hosted Pb-Zn deposit in Yunnan, SW China: Evidence from deposit geology and sphalerite Pb-Zn-Cd isotopes[J]. *Ore Geol Rev*, 2021, 135(36): 104214.
- [39] 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 分散元素地球化学及成矿机制[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [40] ZHU C W, WEN H J, ZHANG Y X, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China[J]. *Sci China Earth Sci*, 2013, 56(12): 2056-2065.
- [41] SCHWARTZ M O. Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element[J]. *Int Geol Rev*, 2000, 42(5): 445-469.
- [42] YANG J L, LI Y B, LIU S Q, et al. Theoretical calculations of Cd isotope fractionation in hydrothermal fluids[J]. *Chem Geol*, 2015, 391: 74-82.
- [43] ZHU C W, WEN H J, ZHANG Y X, et al. Isotopic geochemistry of cadmium: a review[J]. *Acta Geol Sin Engl*, 2015, 89(6): 2048-2057.
- [44] WILKINSON J J, WEISS D, MASON T, et al. Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field[J]. *Econ Geol*, 2005, 100(3): 583-590.
- [45] ZHOU J X, HUANG Z L, LV Z C, et al. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China[J]. *Ore Geol Rev*, 2014, 63: 209-225.
- [46] ZHOU J X, HUANG Z L, ZHOU M F, et al. Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, southwest China[J]. *Ore Geol Rev*, 2014, 58: 41-54.
- [47] MASON T F, WEISS D J, CHAPMAN J B, et al. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulfide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia[J]. *Chem Geol*, 2005, 221: 170-187.
- [48] JOHN S, ROUXEL O, CRADDOCK P, et al. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2007, 269(1): 17-28.
- [49] TOUTAIN J P, SONKE J, MUNOZ M, et al. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano[J]. *Chem Geol*, 2008, 253: 74-82.
- [50] KELLEY K D, WILKINSON J J, CHAPMAN J B, et al. Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the Red Dog district, Northern Alaska[J]. *Econ Geol*, 2009, 104(6): 767-773.
- [51] GAGNEVIN D, BOYCE A J, BARRIE C D, et al. Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 88: 183-198.
- [52] XU C, ZHONG H, HU R Z, et al. Sources and ore-forming fluid pathways of carbonate-hosted Pb-Zn deposits in Southwest China: implications of Pb-Zn-S-Cd isotopic compositions[J]. *Miner Deposita*, 2020, 55(3): 491-513.
- [53] SIVRY Y, RIOTTE J, SONKE J, et al. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters the Riou Mort-Lot river system[J]. *Chem Geol*, 2008, 255(3): 295-304.
- [54] DEKOV V M, CUADROS J, KAMENOV G D. Metalliferous sediments from the HMS Challenger voyage (1872-1876) [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74(17): 5019-5038.

- [55] 何承真, 肖朝益, 温汉捷, 等. 四川天宝山铅锌矿床的锌-硫同位素组成及成矿物质来源[J]. 岩石学报: 2016, 32(11): 3394-3406.
- [56] 何承真. 四川天宝山铅锌矿床的锌-硫同位素组成及成矿物质来源[D]. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所, 2017.
- [57] MARÉCHAL C N, NICOLAS E, DOUCHET C, et al. Abundance of zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer[J]. *Geochem Geophys Geosyst*, 2000, 1(5).
- [58] LITTLE S H, VANCE D, MCMANUS J, et al. Key role of continental margin sediments in the oceanic mass balance of Zn and Zn isotopes[J]. *Geol*, 2016, 44(4): 207-210.
- [59] LV Y W, LIU S A, ZHU J M, et al. Copper and zinc isotope fractionation during deposition and weathering of highly metalliferous black shales in Central China[J]. *Chem Geol*, 2016, 445: 24-35.
- [60] CHEN H, SAVAGE P S, TENG F Z, et al. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2013, 369: 34-42.
- [61] PICHAT S, DOUCHET C, ALBARÈDE F. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka[J]. *Earth Planet Sci Lett*, 2003, 210(1): 167-178.
- [62] DUAN J L, TANG J X, LIN B. Zinc and lead isotope signatures of the Zhaxikang Pb-Zn deposit, South Tibet: Implications for the source of the ore-forming metals[J]. *Ore Geol Rev*, 2016, 78: 58-68.
- [63] LI X H, WANG J Q, CHU F Y, et al. Zn isotopes in hydrothermal sulfides and their oxidation products along the south mid-Atlantic ridge: evidence of hydrothermal fluid deposition[J]. *Geo-Mar Lett*, 2018, 38(2): 131-138.
- [64] 蒋少涌, 陆建军, 顾连兴, 等. 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[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2001, 4: 431-433.
- [65] ALBARÈDE F. The stable isotope geochemistry of copper and zinc[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2004, 55: 409-427.
- [66] PAŠAVA J, TORNOS F, CHRÁSTNÝ V. Zinc and sulfur isotope variation in sphalerite from carbonate-hosted zinc deposits, Cantabria, Spain[J]. *Mineralium Deposita*, 2014, 49(7): 797-807.
- [67] ZHOU J X, LUO K, LI B, et al. Geological and isotopic constraints on the origin of the Anle carbonate-hosted Zn-Pb deposit in northwestern Yunnan Province, SW China[J]. *Ore Geol Rev*, 2016, 74: 88-100.
- [68] HU R Z, ZHOU M F. Multiple Mesozoic mineralization events in South China – an introduction to the thematic issue[J]. *Miner Deposita*, 2012, 47(6): 579-588.
- [69] 胡瑞忠, 陈伟, 毕献武, 等. 扬子克拉通前寒武纪基底对中生代大面积低温成矿的制约[J]. 地学前缘, 2020, 27(2): 137-150.
- [70] CAI J X, ZHANG K J. A new model for the Indochina and South China collision during the Late Permian to the Middle Triassic[J]. *Tectonophysics*, 2008, 467(1): 35-43.
- [71] WANG C M, DENG J, CARRANZA E J M, et al. Nature, diversity and temporal-spatial distributions of sediment-hosted Pb-Zn deposits in China[J]. *Ore Geol Rev*, 2014, 56: 327-351.
- [72] HOGGARD M J, CZARNOŃA K, RICHARDS F D, et al. Global distribution of sediment-hosted metals controlled by craton edge stability[J]. *Nature Geosci*, 2020, 13(7): 504-510.
- [73] 钟宏, 宋谢炎, 黄智龙, 等. 近十年来中国矿床地球化学研究进展简述[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2021, 40(04): 819-844+1001.
- [74] LUO K, ZHOU J X, HUANG Z L, et al. New insights into the origin of early Cambrian carbonate hosted Pb-Zn deposits in South China: A case study of the Maliping Pb-Zn deposit[J]. *Gondwana Research*, 2019, 70: 88-103.