

四川天宝山大型铅锌矿床成矿流体及同位素地球化学*

杨清¹, 张均¹, 王健¹, 仲文斌², 刘文浩¹

(1 中国地质大学资源学院, 湖北 武汉 430074; 2 中国建筑材料工业地质勘查中心广西总队, 广西 桂林 541001)

摘要 天宝山铅锌矿床位于扬子地块西南缘小江-甘洛断裂带和箐河-程海断裂带之间, 是川滇黔多金属成矿带川西南地区重要的大型铅锌矿床。根据矿床流体包裹体岩相观察发现, 天宝山铅锌矿床流体包裹体类型简单, 主要为富液相包裹体, 气相分数较小, 少量纯液相包裹体。显微测温工作表明主成矿阶段流体温度峰值在 110~140℃之间, $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 集中于 10%~14%, 整体具有中低温、中低盐度特征, 少部分流体包裹体 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 2%~6%, 显示少量低盐度流体的混入。群体包裹体成分分析表明各期流体成分相似, 液相为 $\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ 型流体, 气相主要为 H_2O 、 CO_2 , 并有部分的 H_2 、 CO 及 CH_4 还原性气体。对以上流体包裹体成分数据分析发现成矿流体主要源于盆地热卤水, 存在部分大气降水的参与。此外, C、O 同位素、流体包裹体 H、O 同位素及硫化物 S 同位素组成表明, 成矿流体除盆地卤水和大气降水来源外, 还存在变质水及有机质流体来源, 成矿还原硫主要来自灯影组硫酸盐和深源硫的混合。

关键词 地球化学; 同位素地球化学; 流体成分; 铅锌矿; 天宝山

中图分类号: P618.42; P618.43

文献标志码: A

Ore-forming fluid and isotope geochemistry of Tianbaoshan large carbonate-hosted Pb-Zn deposit in Sichuan Province

YANG Qing¹, ZHANG Jun¹, WANG Jian¹, ZHONG WenBin² and LIU WenHao¹

(1 Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2 Guangxi Branch, China National Geological Exploration Center of Building Material Industry, Guilin 541001, Guangxi, China)

Abstract

The Tianbaoshan Pb-Zn deposit, located between Xiaojiang-Ganluo fault and Qinghe-Chenghai fault at the southwest rim of Yangtze Block, is one of the most important Pb-Zn deposits in the Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province. According to the fluid inclusion petrography, the main fluid inclusions in the main ore-forming stage of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit are liquid-rich inclusions with low ratio of gas phase to fluid phase together with a small amount of pure liquid inclusions. The results of microscopic temperature measurement show that, at the main ore-forming stage, the fluid inclusions homogenization peak temperature is from 110℃ to 140℃, the salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ is concentrated between 10% and 14%, with middle-low temperature and middle-low characteristics; a small percentage of salinity $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ is concentrated between 2% and 6%, indicating the incorporation of low salinity fluids. The composition analysis of fluid inclusion groups shows that the fluid compositions are similar in each stage, the liquid part of ore-forming fluid belongs to $\text{Na}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{Cl}^-$ system

* 本文为地质调查项目(编号: 12120114019701)资助成果

第一作者简介 杨清, 男, 1992年生, 硕士研究生, 矿产普查与勘探专业。Email: yangqingcug@foxmail.com

** 通讯作者 张均, 男, 1956年生, 教授, 博士生导师, 主要从事成矿规律与成矿预测方面研究工作。Email: zhangjun@cug.edu.cn

收稿日期 2017-05-05; 改回日期 2018-05-01。秦思婷编辑。

and the gas compositions of fluid inclusion groups are mainly H_2O , CO_2 , with a small amount of H_2 , CO and CH_4 reducing gas. An analysis of the above data shows that the fluids were derived mainly from basin brine, together with some meteoric water. In addition, carbon and oxygen isotopes, hydrogen and oxygen isotopic composition of fluid inclusions and sulfide sulfur isotope composition show that the ore-forming fluids were mainly sourced from brine and atmospheric precipitation in the basin, with the addition of metamorphic water and a small amount of organic matter, and that ore-forming reduced sulfur was mainly derived from Dengying Formation and the deep source.

Key words: geochemistry, isotope geochemistry, ore-forming fluid, lead-zinc deposits, Tianbaoshan Mountain

川滇黔铅锌多金属成矿域是中国重要的铅锌银等金属产地,该地区矿床多沿深大断裂呈带状分布,主要赋矿层位为震旦系灯影组和石炭系碳酸盐岩,具有明显后生热液充填成矿特征。天宝山铅锌矿床位于扬子准地台西南缘,是川滇黔多金属成矿域重要的大型铅锌矿床之一,其Pb+Zn储量超过2.5 Mt。前人针对天宝山铅锌矿床做了大量的矿床微量元素及部分同位素地球化学研究工作,但对天宝山铅锌矿床成矿流体及成矿物质来源缺乏系统研究,还存在较多的争议。王小春(1990)提出成矿流体非岩浆水来源,并与碳酸盐岩地区渗滤雨水相似。喻磊(2014)和余冲等(2015)通过对早期石英或共生方解石流体包裹体研究,分别认为成矿流体为地下热卤水、深源流体和海水碳酸盐岩流体的混合流体和降水形成的地下热卤水,研究方法主要为显微测温,少有流体包裹体的成分分析,缺乏直接针对闪锌矿流体包裹体的研究。对于成矿物质来源,成矿金属主要存在基底来源(余冲等,2015;叶霖等,2016)、沉积地层来源(高建国等,1999;何承真等,2016;喻磊,2014)以及混合来源(王小春,1992;王乾,2008;何承真等,2016)3种;成矿还原硫主要有赋矿地层来源(王乾,2013;何承真等,2016)、岩浆来源(寇林林等,2015)及混合来源(王小春,1992)。对于天宝山铅锌矿床的成矿流体及成矿物质来源以及成矿机制没有形成一个统一的认识,导致这种认识不足的主要因素就是缺乏成矿流体性质、来源以及成矿物质来源的系统研究。基于流体成分和同位素分析对揭示地质流体的性质、流体演化规律以及对于确定成矿物质来源和成矿机制的重要意义(唐永永等,2011;秦臻等,2012),本文在总结前人研究基础上,进行了成矿期次的野外脉体划分及矿物生长顺序的显微鉴定,并以此为基础,开展了闪锌矿及热水方解石的流体包裹体显微测温及流体成分分析,结合C-H-O及S同位素分

析,进一步系统的探讨了天宝山铅锌矿床流体性质、成矿流体来源和成矿物质来源。

1 矿床地质背景

天宝山大型铅锌矿床位于四川省会理县境内,该地区大地构造位置地处扬子克拉通西南缘,为冈瓦纳古陆和劳亚古陆的过渡带,其北与秦岭褶皱带、松潘-甘孜褶皱带相接,西南邻近三江造山带,东南紧靠华南褶皱系(图1a),矿床靠近安宁河深大断裂在该地区的分支益门断裂(F_1)之西侧(图1b)。

矿区地层出露较为简单,从古到新出露中元古代前震旦系会理群天宝山组黄色-黄褐色绢云母千枚岩、泥沙质板岩等,倾向NE向,倾角 60° ,主要分布于矿区西北侧;上震旦统灯影组结晶白云岩,分布广泛;中寒武统西王庙组灰绿色、黄褐色砂岩,底部见星点状黄铁矿及黄铜矿,分布于矿区西北部;上三叠统白果湾组陆相碎屑岩,成分复杂;第四系残坡积物等,分布零星。灯影组中段结晶白云岩地层是本区重要的含矿围岩,地层走向近EW向,倾向变化较大,倾角一般 $20^\circ\sim 30^\circ$ 。矿区构造以断裂为主,主要有 F_1 、 F_2 、 F_3 (图1)。 F_1 属于益门断裂,是安宁河主干断裂在矿区内的分支断裂,而区域上川滇黔地区铅锌矿床的分布主要受小江断裂、安宁河断裂、金河-箐河断裂和绿汁江断裂等深大断裂的控制(柳贺昌等,1999;张长青,2008)。 F_1 断裂走向NNW向,倾向SW向,断裂性质表现为压性逆断层,部分辉绿岩沿其分布,控制着白果湾组地层的展布,并切割沙沟背斜、向斜,为天宝山铅锌矿床的导矿、容矿构造(图1); F_2 断裂是受 F_1 断裂控制的次一级断裂,为NWW向隐伏角砾岩带,断裂总体南倾,局部北倾,倾角大于 80° ,受东西向挤压应力作用具有宽大的破碎带,成为成矿热液的良好通道和沉淀场所,为容矿构造,控制着天宝山铅锌矿的矿体分布; F_3 长约1000 m,走

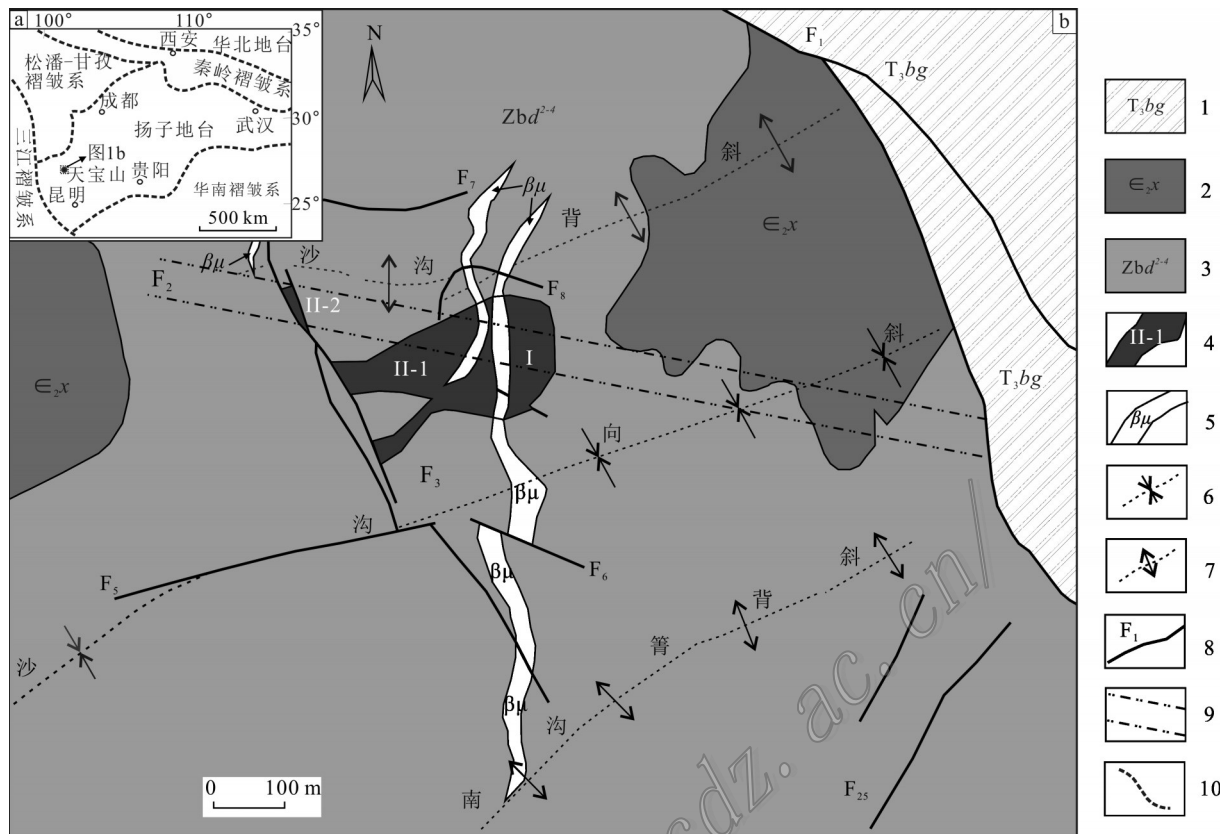


图1 天宝山铅锌矿床大地构造位置图(a)及地质简图(b)(据王小春,1992修改)

1—上三叠统白果湾组碎屑岩;2—中寒武统西王庙组砂岩;3—上震旦统灯影组白云岩;4—矿体;5—辉绿岩脉;
6—向斜;7—背斜;8—断层及编号;9—隐伏破碎带 F_2 示意位置;10—构造单元界线

Fig. 1 Geotectonic positions (a) and geological sketch map (b) of the Tianbaoshan lead-zinc deposit(modified after Wang, 1992)

1—Upper Triassic Baiguowan Formation clastic rock; 2—Middle Cambrian Xiwangmiao Formation sandstone; 3—Upper Sinian
Dengying Formation dolomite; 4—Orebody; 5—Diabase dike; 6—Syncline; 7—Anticline; 8—Fault and its serial number;
9—General location of concealed brecciated fracture zone F_2 ; 9—Boundary of tectonic unit

向NW向,为成矿后构造,其余成矿后构造还包括SN向 F_3 、 F_{30} 、 F_{33} 以及产状变化的 F_7 、 F_8 等断裂。此外,还有部分NE向、NW向次级断裂以及EW向、SN向及NW向节理。矿区褶皱主要为天宝山向斜,褶皱轴向NEE向,北翼倾角约 $30^\circ\sim 50^\circ$,南翼倾角约 $20^\circ\sim 30^\circ$,其余褶皱主要有沙沟背斜、向斜以及南沟管背斜。

矿区岩浆活动较弱,主要有广泛分布的侏罗纪辉绿岩、矿区南部龙帚山一带二叠纪峨眉山玄武岩以及矿区东北部晋宁期花岗岩(张长青,2008;王瑞等,2012)。辉绿岩侵入体可分为近SN向和NW向2组,以近南北向者为主,切割早期矿体,为成矿后期侵入体,与主要铅锌成矿作用无关,可能对局部小范围富集有一定的促进作用。

天宝山铅锌矿床被辉绿岩脉切割形成I号和II号矿体,其中II号矿体又被成矿后断裂 F_3 错断为II-1和II-2矿体。I号矿体全为氧化矿,已采空。II号矿体为矿区主要矿体,矿体总体走向东西向,东厚西薄,由东向西逐渐减小分岔并尖灭,构成一楔形体。矿体东西方向长约285 m,矿体最厚度143.65 m,最薄10.54 m,平均水平厚度69.36 m,垂直延深300 m以上。矿体总的形态则为一厚度巨大、陡倾,向下作简单分枝的筒状矿体,东厚西薄,上部较厚,下部变薄,整体具有呈东西向展布的特征。天宝山铅锌矿床产于破碎带中,铅锌矿化主要充填于灯影组白云岩角砾间隙,矿化类型主要为块状矿化、角砾岩型矿化和脉状、网脉状矿化等(图2a~d)。角砾状矿化最为常见,主要为棕褐色闪锌矿胶结灰白色、灰黑色

白云岩角砾,见少量方铅矿,矿物组合较为单一,具有一次性成矿热液活动特征;块状矿化在矿体中部较为常见。另外,网脉状矿化、角砾岩矿化与块状矿化存在自矿体边缘向中部渐变过渡关系,矿体外围为白云岩,富矿中心为块状、角砾岩型矿化,两侧为网脉状、细脉浸染状矿化的对称分布特征。

矿物组成较为简单,金属矿物主要为闪锌矿,其次为方铅矿、黄铁矿、黄铜矿;非金属矿物主要为方解石、白云石、石英。次生矿物主要是黄铜矿、闪锌矿、方铅矿被氧化为的异极矿、菱锌矿、白铅矿等。典型的矿石结构主要有自形-半自形粒状结构、他形晶粒结构、交代残余结构、骸晶结构、共结边结构和乳浊状结构等。矿石构造以角砾状构造、网脉状构造、致密块状构造为主,其次是细脉浸染状构造,星

点状构造、晶洞构造。

早期闪锌矿多褐色、棕褐色、浅棕褐色粒状、不规则状,与方铅矿共生,多呈脉状产出(图3b~i),晚期浅棕褐色细脉状闪锌矿穿插早期褐色、棕褐色闪锌矿(图3e、f),部分闪锌矿边部被方铅矿交代(图3c),少量闪锌矿与黄铜矿呈共生关系,闪锌矿中分布乳滴状黄铜矿,形成闪锌矿中黄铜矿“病毒”结构或乳浊状结构(图3d),也存在部分闪锌矿交代充填黄铜矿(图3g)。方铅矿与闪锌矿一样多呈粒状、脉状或不规则状(图3b、c),部分与白云岩裂隙中的闪锌矿共同交代白云石形成细小港湾状(图3b),少数方铅矿呈乳滴状分布于闪锌矿中(图3d)。矿床中黄铁矿主要见2期,早期黄铁矿多呈他形粒状,粒径多大于20 μm ,被方铅矿、闪锌矿或石英包裹(图3i);晚

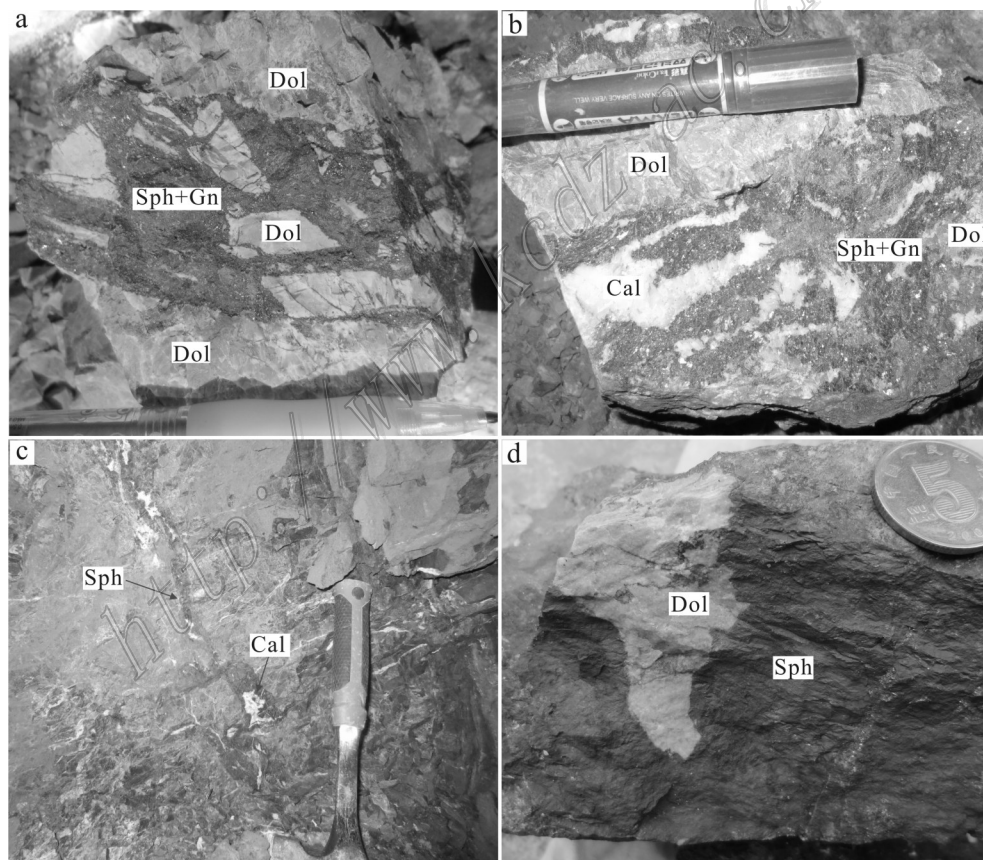


图2 天宝山铅锌矿典型矿石、矿化类型照片

a. 角砾状矿化;b. 块状铅锌矿石,以及共生方解石;c. 灰黑色白云岩中脉状矿化;d. 块状矿石,白云石角砾具明显溶蚀现象

Dol—白云石;Cal—方解石;Sph—闪锌矿;Gn—方铅矿

Fig. 2 Typical photos of ore and mineralization in the Tianbaoshan lead-zinc deposit

a. Brecciated mineralization; b. Massive lead-zinc ore, with coexisting calcite; c. Vein mineralization in grayish black dolomite; d. Massive ore, obvious dissolution phenomenon in dolomite breccia

Dol—Dolomite; Cal—Calcite; Sph—Sphalerite; Gn—Galena

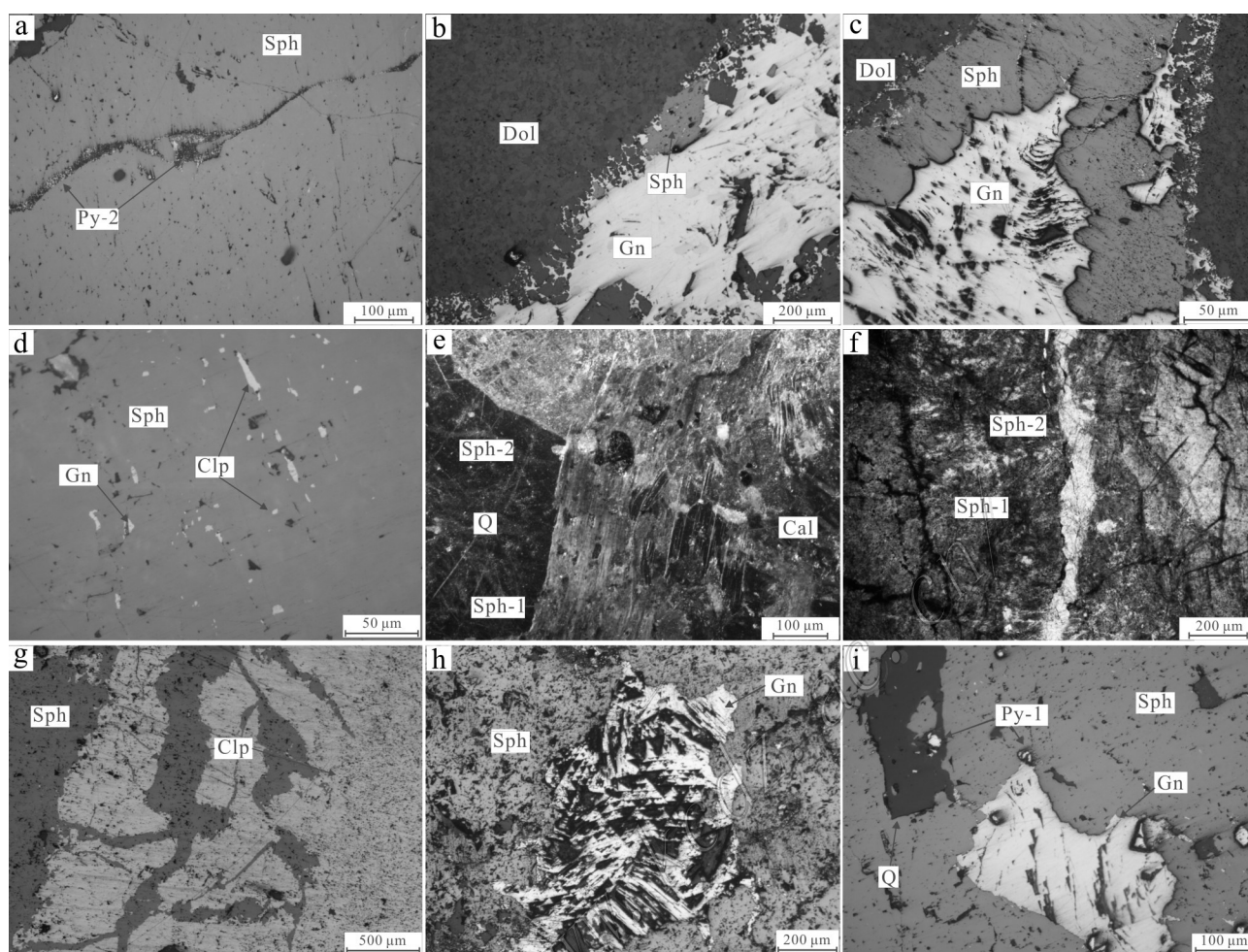


图3 天宝山铅锌矿床典型矿相照片

- a. 黄铁矿细脉穿插闪锌矿; b. 闪锌矿和方铅矿交代白云石; c. 方铅矿交代闪锌矿和白云石; d. 闪锌矿中定向乳滴状黄铜矿;
e. 内反射光下棕黑色闪锌矿与浅棕黄色闪锌矿; f. 浅棕黄色闪锌矿穿插棕黑色闪锌矿; g. 闪锌矿交代黄铜矿;
h. 方铅矿的揉皱结构; i. 与闪锌矿共生的方铅矿

Dol—白云石; Cal—方解石; Sph—闪锌矿; Sph-1—第一阶段闪锌矿; Sph-2—第二阶段闪锌矿; Gn—方铅矿;
Py—黄铁矿; Py-1—第一阶段黄铁矿; Py-2—第二阶段黄铁矿; Clp—黄铜矿

Fig. 3 Typical ore microscopic photos of the Tianbaoshan lead-zinc deposit

- a. Veinlet pyrite crosscutting sphalerite; b. Replacement of dolomite by sphalerite and galena; c. Replacement of dolomite and sphalerite by galena; d. Directional droplike chalcopyrite in sphalerite; e. Internal reflected light image of brown black sphalerite(Sph-1) and light brown yellow sphalerite(Sph-2); f. Veinlet Sph-1 crosscutting Sph-2; g. Replacement of chalcopyrite by sphalerite; h. Crumple structure of galena; i. Galena coexisting with sphalerite

Dol—Dolomite; Cal—Calcite; Sph—Sphalerite; Sph-1—Stage 1 sphalerite; Sph-2—Stage 2 sphalerite; Gn—Galena;

Py—Pyrite; Py-1—Stage 1 pyrite; Py-2—Stage 2 pyrite; Clp—Chalcopyrite

期黄铁矿粒度较小,多在 $3\mu\text{m}$ 以下,呈脉状集合体穿插闪锌矿(图3a)。矿区围岩蚀变整体具有蚀变面积较小的特征,早期主要为硅化,后期叠加碳酸盐化,萤石化、重晶石化少见。

天宝山铅锌矿床探明储量大于250万吨,矿体平均Pb品位1.51%,Zn平均品位10.09%,且 $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Pb})$

比值为0.88, $\text{Zn}>\text{Pb}$ 。根据野外对矿脉的穿插关系和矿物组合特征观察分析,结合室内光学显微镜下光薄片的鉴定,总结矿石结构构造和矿物穿插关系,总体可以将该矿床成矿过程划分为沉积成岩期、热液成矿期和次生富集期,其中热液成矿期又可以划分为3个成矿阶段(图4):黄铁矿-石英-闪锌矿阶段(I),该阶

段闪锌矿主要为棕黑色闪锌矿;黄铜矿-方铅矿-闪锌矿-方解石阶段(Ⅱ),为闪锌矿矿化的主要阶段,闪锌矿多为棕褐色;闪锌矿-白云石-方解石阶段(Ⅲ),多为浅棕色闪锌矿,呈脉状穿插早期闪锌矿。

2 样品及分析方法

流体包裹体样品主要采自天宝山铅锌矿床 2064 中段到 1964 中段矿体的不同部位、结构、构造的矿石 15 件制成包裹体片,样品包括 Pb+Zn 质量分数大于 20% 的脉状、块状、角砾状矿石以及脉石矿物。观测包裹体片的岩相学特征的设备为 OLYMPUS 显微镜,可观测到原生包裹体边界较清晰,其形态特征如图 5 所示。流体包裹体成分分析样品选取了天宝山铅锌矿床各成矿阶段的闪锌矿和方解石作为主要流体成分测试对象。C、H、O 同位素样品主要为第六中段和第八中段的热液方解石及白云石,方解石在块状铅锌矿石中呈团块状产出,比矿石中闪锌矿形成时间略晚,白云石为相距矿体不同距离的白云岩和蚀变白云岩;S 同位素样品选自 2064 中段块状黄铜矿。

对这些包裹体进行包裹体显微温度测定,使用 Linkam THMSG 600 型冷-热台对闪锌矿中的流体包裹体进行显微测温分析,仪器的测定温度范围为-196~500℃,测试误差<1℃。冰点及均一温度的测定:冰点测试时先将温度降到-60~-80℃,然后缓慢升温,控制在 10~15℃/min,在>-30℃时控制在 3℃/min 以下,在冰点附近时升温速率<0.5℃/min;均一温度测定时先以 10℃/min 的速度加热,当包裹体

中气泡快速变小且跳动时,以 1~3℃/min 加热,在相变温度附近升温速率<1℃/min。所测的 91 个闪锌矿气液相包裹体中,均一温度都不高于 400.0℃,都均一到液相。

流体包裹体群体成分分析是在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成,其中样品液相成分是由核工业北京地质研究院分析测试研究中心的 DIONEX-500 离子色谱仪测定,测定的室温控制在 20℃,湿度控制在 20%,采取分阶段爆裂,先在 350~400℃条件下爆裂,消除可能存在的次生包裹体;再于 450~550℃的原生包裹体的爆裂条件下,爆裂 10 min 后测定,检测的离子为 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、F⁻、NO₃⁻。样品气相成分是由核工业北京地质研究院分析测试研究中心的欧光习老师采用 PE Clarus600 仪器测定,通过 TCD 检测器获得测定数据,工作室温控制在 20℃,采取分阶段爆裂,先在 350~400℃条件下爆裂,消除存在的次生包裹体;再于 550~450℃的原生包裹体的爆裂条件下,爆裂 5 min,以 Ar₂ 气为载体,载气流速为 25 mL/min,载气压力为 100 kPa,柱箱温度为 120℃,热导检测器温度为 150℃条件下测定,检测的成分为 H₂O、CO₂、H₂、N₂、CO、CH₄。

C、H、O 同位素测试分析在中国中科院地质与地球物理研究所稳定同位素地球化学实验室 MAT-252 型质谱仪上进行,样品经破碎筛选后,在双目镜下分别挑选出 7 g 以上纯度>99%、粒度 40~80 目的单矿物,送样进行处理。 δD_{H_2O} 的测定采用 Zn 还原法:用爆裂获得的单矿物的包裹体水,置于 400℃条件下与 Zn 粒反应生成 H₂,用质谱法分析其 H 同位素组

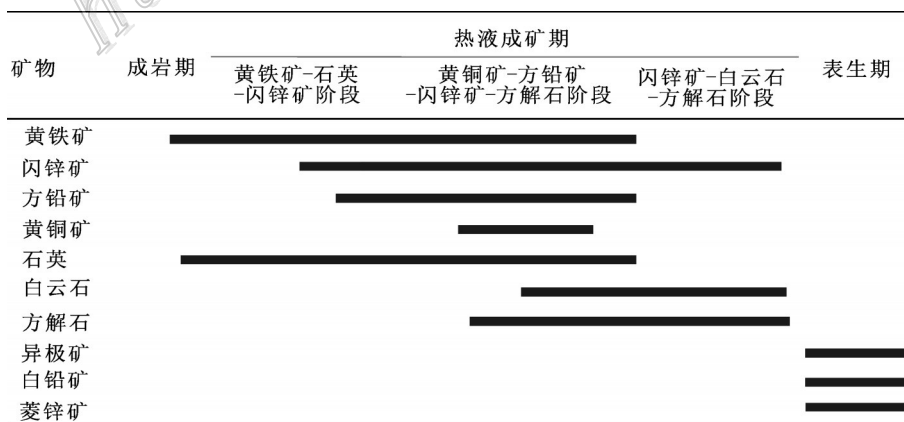


图 4 天宝山铅锌矿床矿物生长顺序图

Fig. 4 Mineral growth sequence in the Tianbaoshan Pb-Zn deposit

成; $\delta^{18}\text{O}$ 的测定采用 BrF_5 平衡法:将单矿物置于450~550℃条件下与 BrF_5 反应约2 h,再将生成的 O_2 通过与石墨棒反应转化为 CO_2 ,采用质谱法分析其氧同位素组成。测定的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 均以SMOW为标准,分析精度 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 $\pm 2\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}$ 为 $\pm 0.2\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}$ 样品采用磷酸法进行制样,测试精度为0.2‰, $\delta^{13}\text{C}$ 以PDB为标准, $\delta^{18}\text{O}$ 分别以PDB和SMOW为标准,采用公式 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03091 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.91$ (Coplen et al., 1983) 计算 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 。

S同位素测试分析是在核工业地质研究院分析测试研究中心完成,样品经破碎后在双目镜下分别挑选出1 g以上纯度>99%、粒度40~60目的单矿物,研磨到200目以下,送样进行测试分析。硫化物(黄铜矿)以能够完全反应的比例与 Cu_2O 和 V_2O_5 氧化剂混合,置于 1.0×10^{-2} Pa的真空条件下升温至980℃恒温进行反应,使硫化物中的硫转化为 SO_2 ,用液氮冷冻剂收集并纯化 SO_2 ,用气体同位素质谱仪Delta V Plus分析 SO_2 中的S同位素组成,分

析仪器型号为MAT-251。测试结果采用美国亚利桑那州迪亚布洛峡谷铁陨石中的陨硫铁(CDT)进行标准化,采用硫化银国家标准GBW-04414(硫化物 $\delta^{34}\text{S} = -0.02\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$)和GBW-04415(硫化物 $\delta^{34}\text{S} = 11.36\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$)作为S同位素标准参考物质,分析精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

3 测试结果

3.1 流体包裹体岩相学及显微测温

天宝山铅锌矿床各成矿阶段闪锌矿以及方解石流体包裹体具有相似特征,含量较少,主要为富液相流体包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{V}_{\text{CO}_2}$) (图5a~e),可见少量纯液相包裹体($\text{L}_{\text{H}_2\text{O}}$) (图5f),富气相和纯气相流体包裹体未发现。包裹体形态多为椭圆形、负晶型和不规则状,大小多在2~8 μm ,少数可达8~12 μm ,气相分数较低,主要集中在5%~20%。包裹体主要以孤立包裹体产出,其次为群体包裹体或沿生长带产出,观测

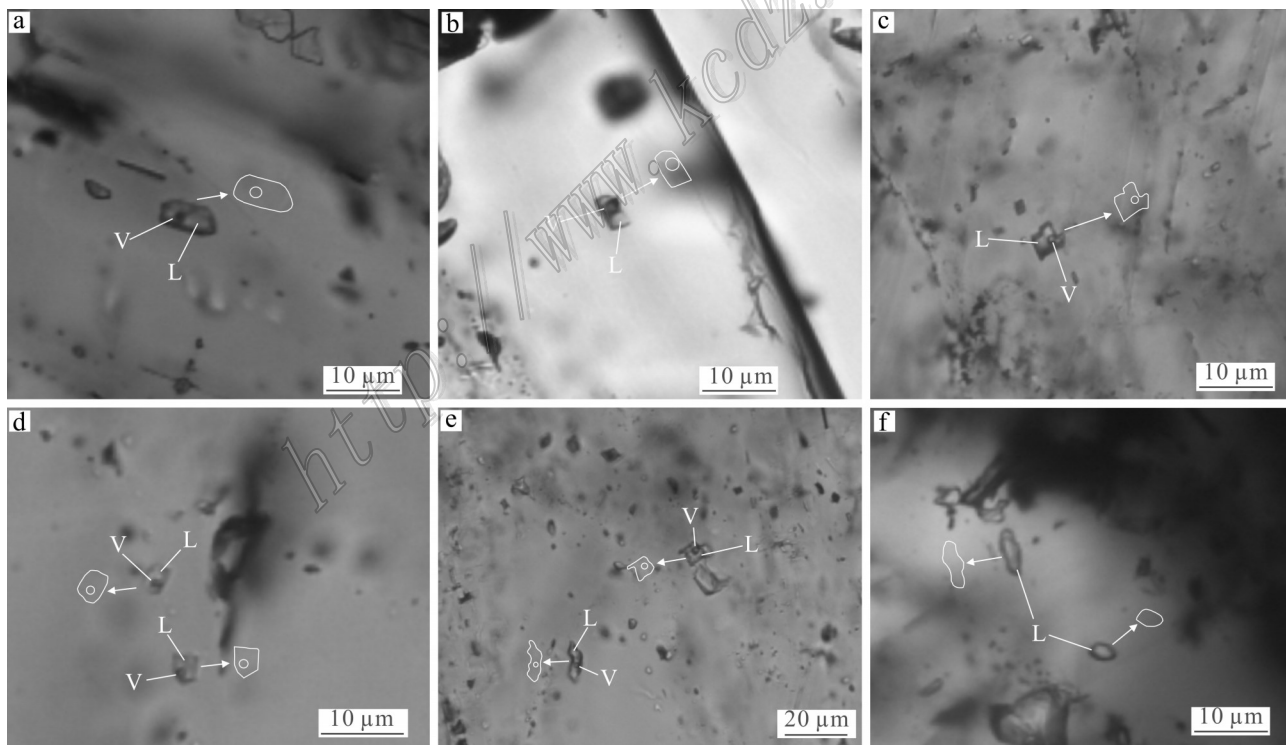


图5 天宝山铅锌矿流体包裹体岩相照片

a, b. 闪锌矿内的富液相流体包裹体; c~e. 方解石内的富液相流体包裹体; f. 闪锌矿内纯液相流体包裹体
L—流体包裹体液相; V—流体包裹体气相

Fig. 5 Microphotographs of the fluid inclusions from Tianbaoshan lead-zinc deposit

a, b. Liquid-rich inclusions in sphalerite; c~e. Liquid-rich inclusions in calcite; f. Pure liquid inclusions in sphalerite
L—Liquid in fluid inclusion; V—Vapor in fluid inclusion

到的包裹体以原生包裹体为主,次生包裹体、假次生包裹体较少。

天宝山矿区内不同成矿阶段矿物共生组合中的闪锌矿中流体包裹体以及脉状、团块状方解石中的流体包裹体进行较详细的显微测温,结果见表 1 和图 6、图 7,分述如下:

第 I 阶段 该阶段闪锌矿颜色较深,为棕黑色,透光性差,流体包裹体气液相边界模糊,难于测试,仅于 3 个测温片中测得 18 个数据以作参考,其中均一温度介于 136.9~273.0℃ 之间,冰点介于 -17.8~-5.9℃,对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围 9.08%~20.82%。

第 II 阶段 该阶段为天宝山铅锌矿主成矿阶段,闪锌矿和方解石中流体包裹体较多,闪锌矿和共生方解石的流体包裹体均一温度为 101.8~223.4℃,变化范围较大,峰值集中在 110~140℃ (图 6a),较第 I 阶段温度偏低,具中低温特征,代表了主成矿阶段流体的温度范畴,只有少数闪锌矿的均一温度高于 200℃,具有中温特征。冰点范围 -18.6~-1.9℃,对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围 3.23%~21.40%,峰值在 10%~14%,少部分盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 集中于 2%~6% (图 6b)。

第 III 阶段 该阶段方解石流体包裹体较多,而闪锌矿流体包裹体较少。闪锌矿和方解石流体包裹体均一温度介于 87.1~138.5℃,峰值介于 100~120℃ (图 6a),比前 2 个阶段温度低;冰点介于 -19.4~-2.2℃,对应盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 范围 3.71%~21.96%,峰值为 5%~10% (图 6b)。

3.2 流体包裹体气液相成分

流体包裹体气相组分及液相组分分析结果见表 2 和表 3。

液相成分从表 2 可以看出,天宝山矿床成矿流体包裹体液相成分主要有 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 、 F^{-} 、 NO_3^{-} ,液相阳离子以 Na^{+} 、 Ca^{2+} 为主,其次含量较少的是 Mg^{2+} 、 K^{+} , Mg^{2+} 离子组分含量大于 K^{+} 离子;阴离子主要为 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} ,其次是 F^{-} 、 NO_3^{-} 含

量很低,因此天宝山铅锌矿床成矿流体主要为 Na^{+} - Ca^{2+} - SO_4^{2-} - Cl^{-} 型流体。 $\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$ 比值主要介于 6.52~35.27 (仅 1 个样品为 6.52,小于 10), $\text{Na}^{+}/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值介于 0.62~1.74 (图 8), $\text{Cl}^{-}/\text{F}^{-}$ 比值范围为 10.41~326.31。

气相成分从表 3 可知,天宝山铅锌矿成矿流体气相成分以 H_2O 为主,含量较高,其次是 CO_2 、 H_2 和 CO 气体也有一定的含量,另外还检测出 CH_4 。整体上 H_2O 的气体摩尔分数范围变化在 68.81%~85.41% 之间,其次是 CO_2 ,表明成矿流体气相组分简单,并且主要为富 H_2O 和 CO_2 的气相体系。 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 比值介于 2.12~5.89,气体氧化还原参数 $R(R=(\text{CH}_4+\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2)$ 值变化范围为 0.001~0.016。

3.3 C、O 同位素组成

由表 4 可知,天宝山铅锌矿热液方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值变化不大,平均在 -1.6‰ 左右, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值在 12.9‰~15.2‰ 之间,极差 2.3‰,平均值 14.4‰;2 种围岩白云岩 C、O 同位素变化比较大,其中灯影组灰白色白云岩为未蚀变白云岩,其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分别为 1.9‰ 和 23.9‰,表现为海相碳酸盐岩地层特征,并在区域灯影组碳酸盐 C、O 同位素范围内;发生硅化的灯影组灰黑色白云岩 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值分别 -1.8‰ 和 16.6‰,介于热液方解石与灰白色白云岩之间,其 C 同位素值与热液方解石相近, $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 值比热液方解石稍大,表现为轻微的氧同位素“漂移”(图 9)。

3.4 H、O 同位素组成

从表 4 及图 10 可见,天宝山铅锌矿 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值相对较均一,变化范围为 -1.9‰~0.8‰ 之间,极差为 2.7‰,平均值 -0.5‰; $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值变化较大,变化范围 -58.1‰~-19.3‰,平均值 -38.2‰,极差为 38.8‰,具有显著的 H 同位素垂向“漂移”。

3.5 S 同位素组成

天宝山铅锌矿硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 测试结果如表 5 及图

表 1 天宝山铅锌矿床流体包裹体显微测温结果

Table 1 Thermometric experimental data of fluid inclusion for the Tianbaoshan lead-zinc deposit

成矿阶段	编号	主矿物	个数/个	均一温度/℃	冰点/℃	$w(\text{NaCl}_{\text{eq}})/\%$	密度/(g/cm ³)
I	D1	闪锌矿	18	136.9~273.0	-17.8~-5.9	9.08~20.82	0.83~0.91
II	D2-1	闪锌矿	57	101.8~223.4	-14.4~-1.9	3.23~18.13	0.88~0.95
II	D2-2	方解石	25	102.6~155.8	-18.6~-4.1	6.59~21.40	0.91~0.94
III	D3-3	闪锌矿	23	97.8~131.5	-19.4~-2.2	3.71~21.96	0.92~0.95
III	D3-4	方解石	30	87.1~138.5	-13.9~-4.2	6.74~17.70	0.91~0.96

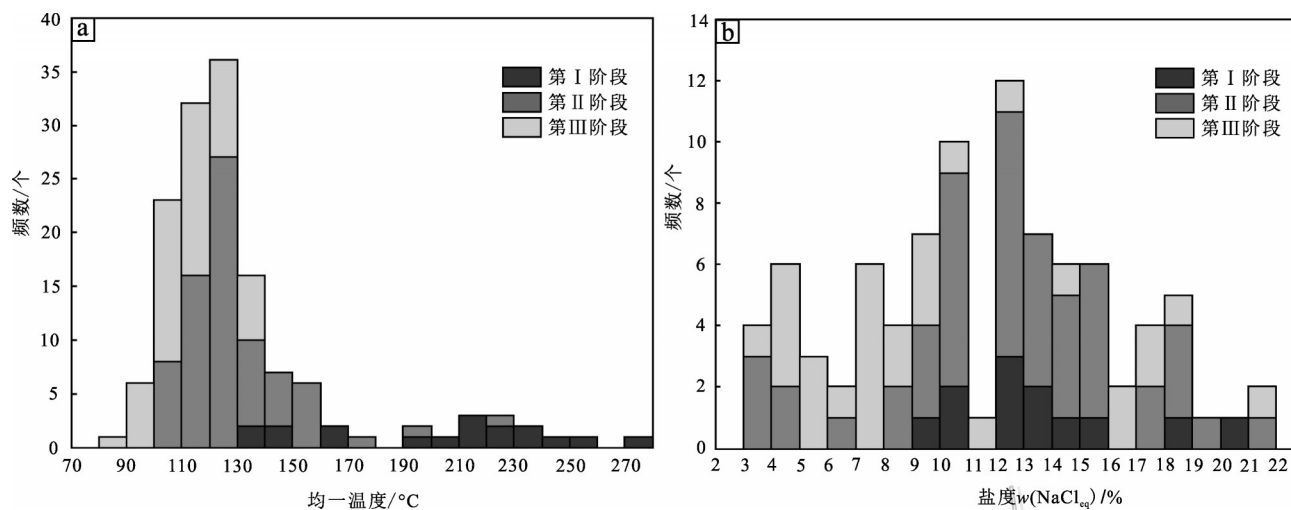


图6 天宝山Pb-Zn矿床流体包裹体均一温度和盐度直方图

Fig. 6 Histograms of homogenization temperatures and salinities of fluid inclusions at different stages of the Tianbaoshan lead-zinc deposit

11所示。 $\delta^{34}\text{S}$ 值整体分布范围较宽,分布范围 -0.4‰ ~ 11.6‰ ,极差 12.0‰ 。样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布较为集中,整体具有单峰特征, $\delta^{34}\text{S}$ 值集中于 0‰ ~ 6‰ 。其中,黄铁矿S同位素分布比较分散,2个测试样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 5.3‰ 、 11.6‰ ,极差 6.3‰ ,平均值 8.5‰ ;闪锌矿、方铅矿和黄铁矿样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布较为集中,闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围 3.3‰ ~ 5.0‰ ,集中于 3‰ ~ 5‰ ,极差 1.7‰ ,平均值 4.6‰ ;方铅矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布范围 -0.4‰ ~ 6.3‰ ,集中于 0‰ ~ 2‰ ,极差 6.7‰ ,平均

值 1.3‰ ;3件黄铜矿样品 $\delta^{34}\text{S}$ 值十分集中,分别为 4.5‰ 、 4.6‰ 、 4.7‰ ,平均 4.6‰ 。整体上, $\delta^{34}\text{S}$ 值表现为黄铁矿>闪锌矿>黄铜矿>方铅矿。

4 讨论

4.1 成矿流体性质

天宝山铅锌矿床闪锌矿、方解石流体包裹体以富气相包裹体为主,气相分数相似,少量为纯液相包

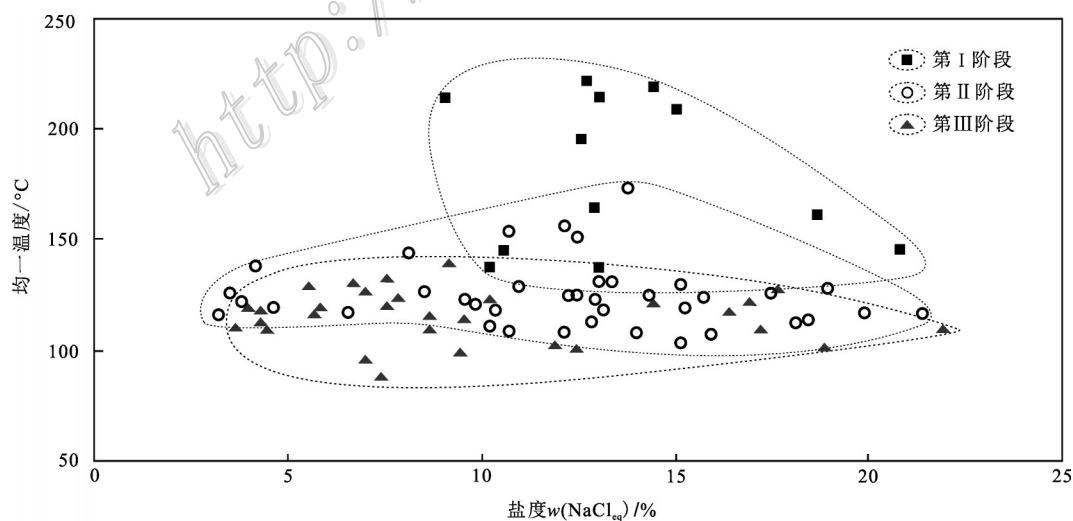


图7 天宝山铅锌矿床流体包裹体均一温度-盐度关系图

Fig. 7 Diagram of homogenization temperatures versus salinities of fluid inclusions from the Tianbaoshan lead-zinc deposit

表 2 天宝山矿床流体包裹体液相成分分析数据

Table 2 Liquid composition of fluid inclusions in the Tianbaoshan lead-zinc deposit

编号	矿物	$w(\text{液相成分})/10^{-6}$								参数计算(摩尔比值)			
		K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺ /K ⁺	Na ⁺ /(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)	Cl ⁻ /F ⁻	SO ₄ ²⁻ /Cl ⁻
T8-10	块状闪锌矿	2.489	46.05	30.55	14.71	0.1290	78.65	147.4	0.3134	31.37	1.45	326.31	422.54
T8-11	块状闪锌矿	2.764	57.49	35.61	13.15	0.3637	97.32	185.4	0.2176	35.27	1.74	143.21	188.51
T7-13	角砾型闪锌矿	1.39	19.98	22.32	15.72	0.2007	32.17	138.3	0.4075	24.37	0.72	85.79	254.82
T2114-1	方解石	0.755	8.242	19.80	2.11	0.4734	15.47	5.739	0.2298	18.51	0.62	17.49	4.48
TB049*	棕黑色闪锌矿	2.6	10	83.4	28.3	2.9	56.4	/	/	6.52	1.33	10.41	/

注:*据王小春,1992;“/”表示达不到检测限或未检出。

裹体。天宝山铅锌矿各成矿阶段矿物共生组合中闪锌矿、方解石流体包裹体第 I 阶段流体包裹体均一温度介于 136.9~273.0℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 峰值为 10%~14%,具有中温-中低温、中等盐度特征,流体密度介于 0.83~0.91 g/cm³;第 II 阶段流体为主成矿阶段流体,流体包裹体均一温度介于 101.8~223.4℃,盐度峰值区间略低于第 I 阶段,具中-低温(峰值 110~140℃)、中-低盐度特征,流体密度介于 0.88~0.95 g/cm³;第 III 阶段流体包裹体均一温度介于 87.1~138.5℃,盐度 $w(\text{NaCl}_{\text{eq}})$ 为 5%~10%,具低温(峰值 100~120℃)、中低盐度特征,流体密度介于 0.91~0.96 g/cm³。流体自早期第 I 阶段到晚期第 III 阶段成矿温度、盐度以及流体密度都呈逐渐降低趋势。

由流体包裹体成分分析得出,成矿流体阳离子主要包含 Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺,以 Na⁺、Ca²⁺ 为主,其次为 Mg²⁺、K⁺,阴离子主要为 SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻、NO₃⁻ 以 SO₄²⁻、Cl⁻ 为主,含少量 F⁻、NO₃⁻,为 Na⁺-Ca²⁺-SO₄²⁻-Cl⁻ 型流体。由表 2 可以看出,由早阶段闪锌矿到晚阶段方解石 Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻ 都有不同程度的减少,而 Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺ 的减少最主要的原因可能是与围岩硅化和白云岩化蚀变有关,成矿热液与围岩发生水岩反应造成成矿热液由早期到晚期 Ca²⁺、Na⁺、

Mg²⁺ 的减少,方解石的形成也可能造成 Ca²⁺ 的减少,而 SO₄²⁻ 浓度由在闪锌矿中的 138.3×10⁻⁶,到方解石中的 5.7×10⁻⁶ 的极大变化,从阴阳离子的总价态平衡上看又存在较大的误差,所以造成 SO₄²⁻ 减少的原因可能存在测试过程中样品闪锌矿中硫的混入,因为测试中包裹体的爆裂条件为 550~450℃,有可能造成样品闪锌矿中硫的混入,但是仍然存在高浓度(约 70×10⁻⁶)的 SO₄²⁻,这些 SO₄²⁻ 与有机质发生热化学还原生成 S²⁻,造成流体中 SO₄²⁻ 自早到晚浓度的降低。成矿流体气相主要为 H₂O 和 CO₂,少量的 H₂、CO 及 CH₄ 还原性气体,并且这些还原性气体浓度在成矿晚阶段较早阶段有较大幅度的增加,暗示着成矿作用发生于弱还原环境中并呈逐渐增强的趋势。

4.2 成矿流体来源

成矿热液中的某些组分含量及其比值变化(Na⁺/K⁺ 比值、Na⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺) 比值)可以判断成矿流体的来源及成因(Roedder, 1972; Roedder et al., 1980; 王莉娟等, 2009; 刘敏等, 2009)。其中,岩浆热液的 Na⁺/K⁺ 比值一般小于 1,而被更多数学者接受的典型岩浆成因范围是 Na⁺/K⁺ 比值小于 2,且 Na⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺) 比值大于 4;典型盆地热卤水成因的 Na⁺/K⁺ 比值则要大于 10,以及 Na⁺/(Ca²⁺+Mg²⁺) 比值

表 3 天宝山矿床流体包裹体气相成分分析数据

Table 3 Vapor composition of fluid inclusions in the Tianbaoshan lead-zinc deposit

编号	矿物	$w(\text{气相成分})/(\mu\text{L/g})$							$x(\text{B})/\%$						参数计算	
		H ₂ O	CO ₂	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	H ₂	N ₂	CO	CH ₄	H ₂ O/ CO ₂	R	
T7-13	角砾型闪锌矿	179.2	80.99	0.0499	0.1343	0.0410	/	68.81	31.10	0.02	0.05	0.02	/	2.12	0.001	
T8-10	块状闪锌矿	234.3	54.22	0.0644	0.1569	/	0.0279	81.14	18.78	0.02	0.05	/	0.01	4.32	0.002	
T8-11	块状闪锌矿	272.7	46.32	0.0579	0.1787	0.0435	/	85.41	14.51	0.02	0.06	0.01	/	5.89	0.002	
T2114-1	方解石	157.1	32.90	0.3582	0.4421	0.0613	0.1053	82.27	17.23	0.19	0.23	0.03	0.06	4.78	0.016	

注: $R=(\text{CH}_4+\text{CO}+\text{H}_2)/\text{CO}_2$;“/”表示达不到检测限或未检出。

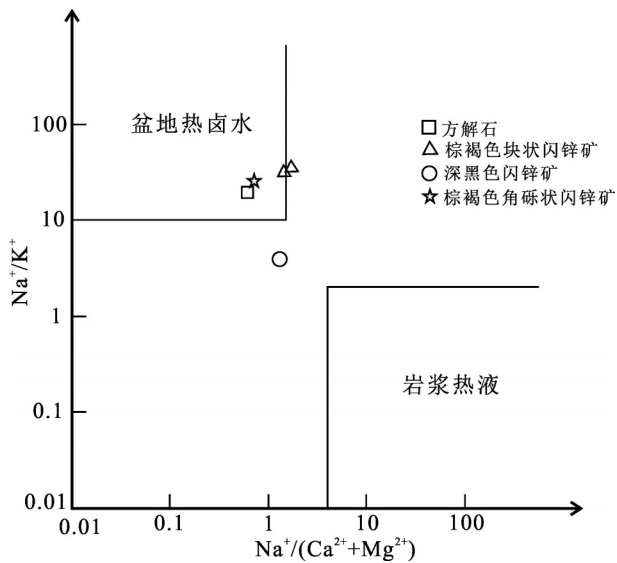


图8 天宝山成矿流体成分的 $\text{Na}^+/\text{K}^+-\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 图解

Fig. 8 $\text{Na}^+/\text{K}^+-\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ diagram of ore-forming fluid in the Tianbaoshan lead-zinc deposit

要小于1.5;离子比值范围介于二者之间的矿床一般被认为是有大气降水参与的改造型热液成因。将测得的 Na^+/K^+ 比值和 $\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 比值进行 $\text{Na}^+/\text{K}^+-\text{Na}^+/(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ 图解投点,如图8所示,除一个

深黑色闪锌矿落于典型岩浆成因与典型盆地热卤水成因之间,显示大气降水参与的改造型热液成因外,其余投影点全部分布于盆地热卤水区域,暗示着天宝山铅锌矿床成矿流体为典型盆地热卤水来源,并存在部分大气降水的参与。

热液方解石的C、O同位素组成是示踪成矿流体来源的有效手段(黄智龙等,2004;周家喜等,2012a;2012b;Zhou et al.,2013a)。通常,成矿热液中的碳有幔源岩浆($-8.0\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -3.0\text{‰}$, $+6.0\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} < +10.0\text{‰}$, Taylor et al., 1967; Hoefs, 1987)、海相碳酸盐岩($-4.0\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < +4.0\text{‰}$, $+20.0\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} < +30.0\text{‰}$, Veizer et al., 1976)以及沉积物中的有机碳($-30.0\text{‰} < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -10.0\text{‰}$, $+24.0\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} < +30.0\text{‰}$, 刘建明等,1997)三大主要来源。天宝山铅锌矿床热液方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ 值比碳酸岩和沉积岩有机物高(图9),未蚀变白云岩在图9中投点仍位于海相碳酸盐岩和灯影组碳酸盐岩范围内(Veizer et al., 1976; 徐新煌等,1996; 柳贺昌等,1999; 毛德明,2000; 黄智龙等,2004; 吴越,2013; 余光模等2010),而蚀变白云岩和热液方解石C、O同位素组成与川滇黔其他铅锌矿床C、O同位素组成(徐新煌等,1996; 黄智龙等,2004; 金中国等,2007; 2009; 郭欣,2012; 周家喜等,2012a; 吴越,2013; Zhou et al., 2013b; 2013c; 2014)具有相似特征,表现

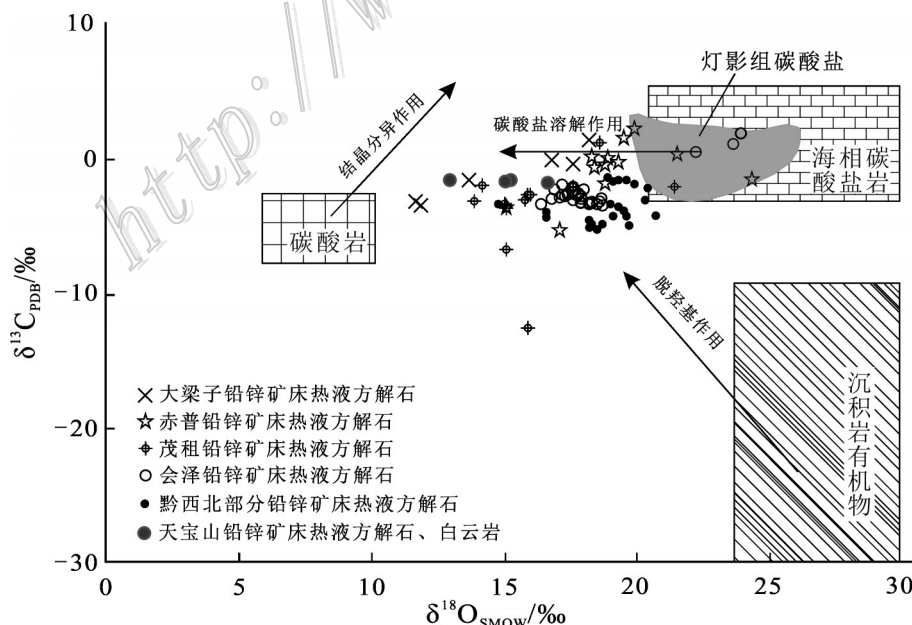


图9 天宝山铅锌矿床 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图解(底图据刘建明等,1997)

Fig. 9 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ plots of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit (base map after Liu et al., 1997)

表 4 天宝山矿床 C、H、O 同位素

Table 4 Carbon, hydrogen and oxygen isotopic composition of the Tianbaoshan lead-zinc deposit

样品	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}/\text{‰}$	平均值	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	平均值	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	平均值	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$	平均值	资料来源
硅化白云岩	-1.8		16.6						本文
白云岩	1.9		23.9						本文
闪锌矿					-47.6		-1.9		王小春(1992)
	-1.6		12.9		-58.1		-1.4		本文
热液方解石	-1.6	-1.63	15.2	14.4	-19.3	-35.0	0.8	0	本文
	-1.7		15		-27.7		0.6		本文

出明显的海相碳酸盐岩溶解形成的特征,所以笔者认为成矿流体中的 C、O 是由海相碳酸盐岩溶解作用形成,而碳酸岩和沉积岩有机物并没有为成矿流体提供大量的碳。另外,所得数据点具有明显的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 逐渐减小特征,并且比会泽、赤普及黔西北部分矿床具有更低的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$, 暗示一个贫 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 源区的存在。

对于天宝山这种明显的后期热液脉充填形成的矿床,成矿热液流体的 H、O 同位素研究能较好的示踪成矿流体来源和演化特征。在天宝山铅锌矿 δD - $\delta^{18}\text{O}$ 关系图(图 10)中,无论是闪锌矿还是热液方解

石, H、O 同位素都位于变质水和大气降水线之间,并靠近大气降水线,显示其大气降水和变质水混合来源特征。天宝山铅锌矿床 $\delta^{18}\text{O}$ 不存在较大的横向漂移,而 $\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值显著出极大的垂向漂移特征,这点与大梁子、茂租铅锌矿床 $\delta^{18}\text{O}$ (闕梅英等, 1993; 柳贺昌等, 1999) 值存在较大横向漂移不同,而与赤普铅锌矿床 δD - $\delta^{18}\text{O}$ (吴越, 2013) 值的特点具有相似性。虽然天宝山铅锌矿床 δD 变化范围较赤普偏小,也没有显示明显分布于有机质流体中的数据特征,但都具有相似的变化特征。赤普铅锌矿床可见明显的有机质参与成矿的特征(吴越, 2013), 推测导致天宝山成

表 5 天宝山铅锌矿床 S 同位素

Table 5 Sulfur isotopic composition of the Tianbaoshan lead-zinc deposit

样品号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	样品号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	样品号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	样品号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
TB612-01	闪锌矿	3.3	628-3	闪锌矿	4.5	TBS-16-1	闪锌矿	4.3	TB14	方铅矿	1.0
TB612-02	闪锌矿	3.7	628-1	闪锌矿	4.1	TBS-16-2	闪锌矿	4.4	TB17	方铅矿	0.9
TBP1-13	闪锌矿	4.0	628-5	闪锌矿	4.8	TBS-16-3	闪锌矿	4.9	628-6	方铅矿	6.3
TBP2-09	闪锌矿	4.6	629-3	闪锌矿	4.2	TBS-16-4	闪锌矿	4.8	628-8	方铅矿	1.1
TBP1-07	闪锌矿	5.7	629-1	闪锌矿	4.6	TBS-17-2	闪锌矿	4.7	628-2	方铅矿	1.5
TBP1-09	闪锌矿	5.0	630-3	闪锌矿	4.7	TBS-17-3	闪锌矿	4.7	628-4	方铅矿	1.8
TBP1-10	闪锌矿	4.8	630-9	闪锌矿	4.4	TB612-02	方铅矿	0.2	629-4	方铅矿	0.6
TBP1-11	闪锌矿	4.1	630-1	闪锌矿	4.4	TBP1-10	方铅矿	1.4	629-2	方铅矿	1.1
TBP1-11-1	闪锌矿	4.9	630-5	闪锌矿	4.6	TBP1-11	方铅矿	-0.4	830-2	方铅矿	1.8
TBP2-06	闪锌矿	4.3	631-1	闪锌矿	4.2	TBP1-11-1	方铅矿	-0.1	830-6	方铅矿	3.4
TB02	闪锌矿	3.9	631-2	闪锌矿	7.5	TBP1-12	方铅矿	0.7	830-4	方铅矿	2.6
TB12	闪锌矿	4.7	830-1	闪锌矿	3.9	TBP2-04	方铅矿	0.0	T5-4	黄铜矿	4.6
TB14	闪锌矿	3.9	830-5	闪锌矿	4.9	TBP2-06	方铅矿	0.1	T7-20	黄铜矿	4.5
TB15	闪锌矿	4.3	830-3	闪锌矿	4.6	TB105	方铅矿	1.1	T7-27	黄铜矿	4.7
TB17	闪锌矿	3.7	TBS-14-2	闪锌矿	4.2	TB02	方铅矿	0.7	TB101	黄铁矿	5.3
TB19	闪锌矿	4.7	TBS-14-3	闪锌矿	4.7	TB02	方铅矿	0.4	TBW-1	黄铁矿	11.6
627-1	闪锌矿	8.1	TBS-14-4	闪锌矿	4.7	TB12	方铅矿	1.3			

注:闪锌矿、方铅矿及黄铁矿数据来源于王小春(1992)、王乾(2004;2008)和何承真等(2016),其余为本文所测。

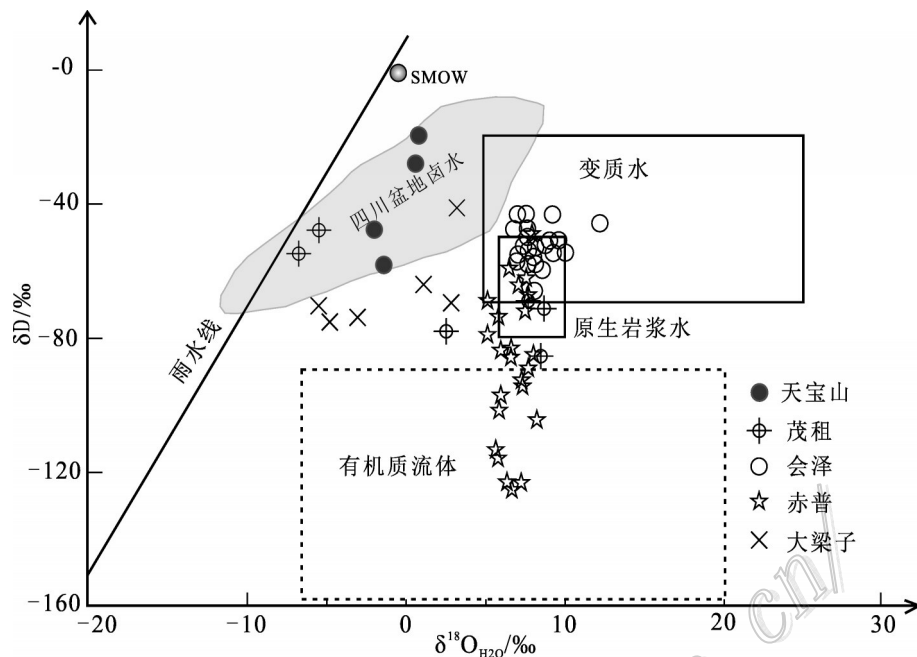


图10 天宝山铅锌矿床 δD - $\delta^{18}O_{H_2O}$ 图解(底图据 Taylor, 1974)

Fig. 10 δD - $\delta^{18}O_{H_2O}$ plots of the Tianbaoshan lead-zinc deposit (based map after Taylor, 1974)

矿流体的H同位素较大的垂向“漂移”的原因可能是成矿过程部分有机质的氢(δD_{H_2O})的参与。结合四川盆地现代热卤水H、O同位素研究(林耀庭等1997;2001),发现天宝山H、O同位素投点都位于四川盆地热卤水范围内,虽然这不说明天宝山铅锌矿成矿流体来源为四川盆地热卤水,但可以表明天宝山铅锌矿矿床流体来源具有为盆地热卤水特征,并可能有部分有机质流体的参与,这点与流体包裹体成分分析结果和主成矿阶段矿物中穿插的热变沥青(王小春,1992)现象相一致。

4.3 成矿流体演化

根据本文对矿石矿物闪锌矿包裹体温度、成分及稳定同位素组成及前人(王小春,1992;喻磊,2014)石英流体包裹体中的研究,可以概略讨论天宝山铅锌矿热液成矿期从早到晚各阶段成矿流体演化特征。成矿流体自早到晚温度变化较小,但总体呈下降趋势(图7),盐度在早阶段显示中等盐度特征,而在中、晚阶段显示中等盐度与低盐度共存特征,流体密度较为均一,I阶段比II、III阶段略低。

黄铁矿-石英-闪锌矿阶段(I) 主要发育富液两相包裹体及纯液相包裹体,这与川滇黔地区其他铅锌矿床具有相似性。由于该阶段闪锌矿颜色较深,难于测试流体包裹体均一温度,仅以所测少量数

据作参考。该阶段闪锌矿流体包裹体均一温度介于136.9~273.0℃,峰值210~220℃,与喻磊(2014)所测石英流体包裹体均一温度(范围145~270℃,峰值202℃)相似,冰点介于-17.8~-5.9℃,盐度 $w(NaCl_{eq})$ 范围为9.08%~20.82%,峰值介于10%~14%,流体密度集中在0.83~0.91 g/cm³。显示流体具有中温-中低温、中等盐度及低密度特征。早阶段棕黑色闪锌矿流体包裹体成分分析表明,成矿早期流体富Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻及SO₄²⁻离子,通过流体离子特征分析表明该阶段成矿流体主要来源于变质水及大气降水的混合流体。

黄铜矿-方铅矿-闪锌矿-方解石阶段(II) 为天宝山铅锌矿矿化的主要阶段,闪锌矿多为棕褐色。该阶段流体包裹体主要为富液两相包裹体,闪锌矿及共生热液方解石流体包裹体均一温度范围为101.8~223.4℃,盐度 $w(NaCl_{eq})$ 主要集中于10%~14%之间,与第I阶段流体具有相似性,少部分集中于2%~6%之间,密度较为均一,变化范围为0.88~0.95 g/cm³,属于中-低温、中-低盐度、中等偏高密度的成矿流体。闪锌矿流体包裹体成分分析表明,该阶段成矿流体富Ca²⁺、Na⁺、Cl⁻及SO₄²⁻离子,结合H、O同位素分析成矿流体主要来源于盆地热卤水,并有部分大气降水的参与,较晚阶段具有更加低的

δD_{H_2O} ,显示流体中有更多的有机质。

闪锌矿-白云石-方解石阶段(Ⅲ) 多为浅棕色闪锌矿,脉状穿插早期闪锌矿。该阶段流体闪锌矿包裹体发育较少,与第Ⅰ阶段闪锌矿流体包裹体发育程度具有相似性,方解石中发育富液两相及纯液相流体包裹体。该阶段流体包裹体均一温度介于87.1~138.5℃,峰值介于100~120℃;冰点介于-19.4~-2.2℃,对应盐度 $w(NaCl_{eq})$ 范围3.71%~21.96%,峰值在5%~10%之间,流体密度介于0.91~0.96 g/cm³,流体包裹体均一温度和盐度较前两阶段偏低,同时流体 SO_4^{2-} 离子大量减少,暗示 SO_4^{2-} 在主成矿阶段(Ⅱ)经热化学还原消耗生成还原S,并与金属离子结合沉淀形成矿床。流体包裹体成分分析显示成矿流体虽然还是盆地热卤水来源,但在图10中显示更加靠近雨水线,暗示较多大气降水的参与。

流体包裹体均一温度、成分显示自早到晚成矿温度逐渐下降, SO_4^{2-} 离子浓度也呈下降趋势,气相还原性气体在整个成矿期都有存在,主成矿阶段矿物见穿插的热变沥青(王小春,1992),显示成矿环境具弱还原性特征,暗示硫酸根离子可能与还原性有机质发生热化学还原反应,产生还原硫与金属发生反应沉淀成矿。在早期黄铁矿-石英-闪锌矿阶段(Ⅰ)中温-中低温、低盐度变质水和大气降水混合流体,据有较低的Na/Ca比值及高浓度的 SO_4^{2-} 离子,及石英流体包裹体少量的还原性气体(王小春,1992;喻磊,2004),暗示部分还原硫在该阶段通过硫酸盐热化学还原反应生成,形成少量早期硫化物自流体中沉淀出来。主要金属矿物沉淀阶段(Ⅱ),显示高Na/Ca比值及高浓度的 SO_4^{2-} 离子,这一阶段浅层有机质流体增多,硫酸盐热化学还原反应加强,为成矿提供了充足的还原硫,为主成矿阶段。到闪锌矿-白云石-方解石阶段(Ⅲ),显示较低的Na/Ca比值及低浓度的 SO_4^{2-} 离子,暗示浅层有机质流体以及硫酸盐提供的减少,同时成矿温度降低是硫酸盐热化学还原反应减弱,为成矿最后阶段,沉淀少量浅色闪锌矿。

4.4 成矿机制

矿床的形成机制主要围绕成矿物质来源、流体组成特征、流体运移模式以及金属沉淀机制等方面展开。铅锌矿床成矿物质来源主要包括成矿金属来源和还原硫来源,分析S同位素和Pb同位素组成是探讨矿床成矿物质硫的来源,并探讨矿床成矿机制

最直接的方法。天宝山铅锌矿床Pb同位素变化较大: $^{206}Pb/^{204}Pb$ 为18.11~19.88, $^{207}Pb/^{204}Pb$ 为15.514~17.18, $^{208}Pb/^{204}Pb$ 为38.032~41.810之间(王小春,1992;李发源,2003;王乾,2008),显示天宝山铅锌矿床铅来源主要是上地壳的造山带,据何承真等(2016)Zn同位素分析显示Zn具有沉积地层及基地地层混合来源特征,说明天宝山铅锌矿床金属主要为上地壳沉积地层及基地混合来源。总的来看,矿床中硫化物硫的来源主要分为地幔硫、地壳硫和混合硫3种,地幔硫变化范围小且 $\delta^{34}S$ 值接近0;地壳硫由于复杂的环境,变化范围较大,海相硫酸盐富 $\delta^{34}S$,而生物成因硫富 ^{32}S 、贫 ^{34}S ;混合硫主要是地壳物质与地幔来源物质混合形成。天宝山铅锌矿床硫化物 $\delta^{34}S$ 值分布范围主要集中于0~6‰,变化范围狭窄,呈塔式分布(图11),体现一个深源S同位素特征,与川滇黔成矿域内会泽、大梁子及黔西北铅锌矿床硫化物中来源于硫酸盐地层热化学硫酸盐还原作用的S同位素组成($\delta^{34}S$ 集中于10‰~20‰)有较大差异(袁波等,2014;黄智龙等,2004;李文博等,2006)。但是自部分硫化物 $\delta^{34}S$ 分布于10‰左右分析,并不能排除还原硫的赋矿地层硫酸盐的来源,所以在此有必要讨论天宝山铅锌矿床中还原硫是否可能来自海相硫酸盐的还原作用。

海相硫酸盐还原作用分为细菌还原作用(BSR)和热化学还原作用2种(TSR),细菌还原作用要求温度最好在110℃以内,且产生的S同位素较为分散,这两点都与天宝山铅锌矿床成矿温度和S同位素分布特征不符。朱光有等(2014)通过对全球各时代地层硫酸盐及硫化氢硫同位素的分布特征,揭示了TSR作用产生的S同位素分馏不会大于15‰,且分馏值多集中于10‰附近。天宝山铅锌矿床区及外围缺少奥陶纪到石炭纪地层及其中分布的膏盐层,所以天宝山铅锌矿床硫来源不可能与会泽、黔西北等铅锌矿床相同。灯影组中硫酸盐 $\delta^{34}S$ 值变化区间为20‰~38‰(张同钢等,2004),流体包裹体成分中高浓度硫酸根离子的存在也证明赋矿地层可能提供了成矿硫,硫酸盐通过热化学还原作用产生的 $\delta^{34}S$ 范围5‰~23‰,而本文中大多数硫化物 $\delta^{34}S$ 值(0~6‰)小于这一范围,所以天宝山铅锌矿床硫化物硫不可能完全来自灯影组中硫酸盐TSR作用。深源硫形成的热液硫化物 $\delta^{34}S$ 值一般都偏低,Richardson等(1988)分析了Deardorff热液矿床的闪锌矿,认为其集中且低的 $\delta^{34}S$ 值分布范围(4.0‰~8.9‰)暗示一个

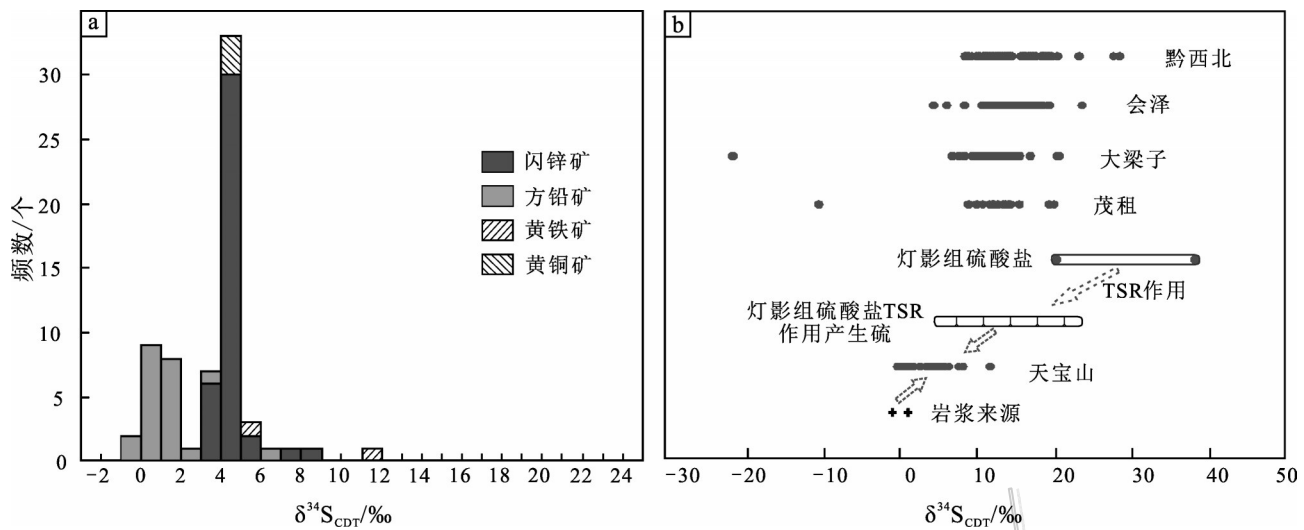


图11 天宝山铅锌矿床S同位素组成特征图

a. 天宝山铅锌矿床S同位素组成直方图;b. 天宝山铅锌矿与黔西北、会泽、大梁子、茂租铅锌矿床、灯影组碳酸盐和岩浆来源S同位素组成对比图

Fig.11 Sulfur isotopic characteristic diagram of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit

a. Sulfur isotopic histogram of Tianbaoshan Pb-Zn deposit; b. Comparison chart of sulfur isotopic values between Tianbaoshan deposit and northwest Guizhou, Huize, Daliangzi, Maozu deposit, Dengying Formation carbonate and magma source

深源来源硫;滇东北金沙厂铅锌矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 集中分布在4‰~8‰之间,白俊豪等(2013)认为其还原硫主要来自深源岩浆,这些都佐证了川滇黔地区铅锌矿深源硫的存在。因此,天宝山铅锌矿床中硫元素的可能来源是灯影组中硫酸盐热化学还原作用和深源地幔硫的混合。

综上所述,结合王小春(1992)和张长青(2008)关于该地区Pb同位素模式年龄和闪锌矿Rb-Sr同位素测年(270~370 Ma)的研究,天宝山铅锌矿床成矿机制可描述如下:在前震旦纪昆阳、会理群变质基底形成以后,转入被动大陆边缘沉积环境的扬子地台地区在震旦纪沉积厚逾千米的并富含膏盐的灯影组白云岩地层。泥盆纪到二叠纪发育区域上的沿南北向的张性或张扭性断裂。由于该地区缺少上寒武统一二叠系沉积地层,说明在此期间该地区地壳处于抬升剥蚀阶段,这就可能使得来自大量盆地卤水、大气降水和建造水的混合流体发生迁移,流经灯影组和基底地层,沿途萃取震旦系灯影组中金属元素及硫酸盐和基底地层中的成矿金属及其他微量元素,金属Pb和Zn以氯配合物(王小春,1990)形式迁移,同时可能存在部分深源地幔硫的加入,以硫氢配合物($\text{Zn}(\text{HS})_2$)的形式存在迁移;在晚泥盆世一早二叠世(270~370 Ma)发育区域上的沿南北向的张性或

张扭性断裂,在天宝山矿区表现为 F_2 破碎角砾岩带,成矿流体在有利构造部位与含有足够有机质的流体发生混合作用,同时来自灯影组的硫酸盐经热化学还原反应产生大量的还原硫,使流体中运移的金属卸载、沉淀形成矿床。

5 结 论

(1)天宝山铅锌矿床为典型的后期热液充填铅锌矿,热液成矿期分为黄铁矿-石英-闪锌矿阶段(I)、黄铜矿-方铅矿-闪锌矿-方解石阶段(II)和闪锌矿-白云石-方解石阶段(III),各阶段流体包裹体具有相似的岩相学特征,主要为富液相包裹体,少量纯液相包裹体,其中,第I阶段流体包裹体均一温度介于136.9~273.0℃,具有中温-中低温、中等盐度特征;第II阶段流体为主成矿阶段流体,流体包裹体均一温度介于101.8~223.4℃,具中-低温(峰值110~140℃)、中-低盐度特征;第III阶段流体包裹体均一温度介于87.1~138.5℃,具低温(峰值100~120℃)、低盐度特征。由以上结果揭示成矿流体自早期第I阶段到晚期第III阶段温度、盐度以及流体密度都呈逐渐降低的演化趋势,而矿床后期增加的 CH_4 显示流体的弱还原性逐渐增强。

(2)成矿流体气相成分主要为 H_2O , 其次为 CO_2 , 含有部分 CH_4 、 CO 等还原性气体;液相成分以 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 为主, 其次为 Mg^{2+} 、 F^- 等, 为 Na^+ - Ca^{2+} - SO_4^{2-} - Cl^- 型流体。结合 C、O、H 同位素示踪分析, 成矿流体主要为盆地热卤水来源, 并有部分来源于碳酸盐岩地层和大气降水。

(3)S 同位素指示成矿还原硫来源主要来自震旦系灯影组硫酸盐热化学还原作用和深源地幔硫的混染主要, 而天宝山铅锌矿床的成矿机制概况为富还原剂(还原性)的成矿流体与富硫酸盐(氧化性)的运载体成矿金属(Pb、Zn 等)的流体发生混合作用导致金属沉淀形成矿床。

References

- Bai J H, Huang Z L, Zhu D, Yan Z F, Luo T Y and Zhou J X. 2013. Characteristics of sulfur isotope geochemistry of Jinshachang Pb-Zn deposit in Yunnan Province, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(2): 256-264(in Chinese with English abstract).
- Coplen T B, Kendall C and Hopple J. 1983. Comparison of stable isotope reference samples[J]. *Nature*, 302: 236-238.
- Gao J G and Luo J Q. 1999. Contrasting analysis on the ore forming process of east and west ore body of Huili Pb-Zn deposit, Kunming[J]. *Journal of Kunming University of Technology*, 24(1): 94-100(in Chinese with English abstract).
- Guo X. 2011. Mineralization and metallogenic pattern of lead-zinc deposits in northeast Yunnan(dissertation for doctor degree)[D]. Supervisor: Du Y S. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Guo X. 2012. Mineralization and metallogenic pattern of lead-zinc deposits in northeast Yunnan(dissertation for doctor degree)[D]. Supervisor: Du Y S. Beijing: China University of Geosciences(in Chinese with English abstract).
- He C Z, Xiao C Y, Wen H J, Zhou T, Zhu C W and Fan H F. 2016. Zn-S isotopic compositions of the Tianbaoshan carbonate hosted Pb-Zn deposit in Sichuan, China: Implications for source of ore components[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3394-3406.
- Hoefs J. 1987. Stable isotope geochemistry, 3rd edition[M]. Berlin: Springer-Verlag.
- Huang Z L, Li W B, Chen J, Xu D R, Han R S and Liu C Q. 2004. Carbon and oxygen isotope geochemistry of the Huize super-large Pb-Zn ore deposits in Yunnan Province[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 28(1):53-59(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G, Zhang L W and Ye J. 2007. Ore-forming materials source of lead-zinc deposits in the northwest Guizhou[J]. *Geology and Prospecting*, 43(6):32-35(in Chinese with English abstract).
- Jin Z G and Huang Z L. 2009. Lead-zinc mineralization characteristics and exploration potential of the Yadu-Mangdong fault belt in northwestern Guizhou[J]. *Geology and Exploration*, 45(2): 20-26 (in Chinese with English abstract).
- Kou L L, Zhang S and Zhong K H. 2015. Geochemical differences between Daliangzi and Tianbaoshan lead-zinc deposits in Huili-Huidong area, Sichuan, China: Tectonic implication[J]. *Geology and Resources*, 24(1):26-32(in Chinese with English abstract).
- Li F Y. 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(dissertation for master degree)[D]. Supervisor: Gu X X. Kunming: Journal of Kunming University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Li W B, Huang Z L and Zhang G. 2006. Sources of the from Pb, S, C, H, O and Sr isotope geochemistry ore metals of the Huize ore field in Yunnan Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 7(10):2567-2580(in Chinese with English abstract).
- Lin Y T, Tang Q and Xiong S J. 1997. Geochemical characteristic and genetic classification of hydrogen-oxygen isotopes in brines in Sichuan Basin[J]. *Geology-Geochemistry*, (4):20-26(in Chinese with English abstract).
- Lin Y T, Xiong S J and Song H B. 2001. Hydrogen and oxygen isotope compositions and their significance of genetic classification of brines in Sichuan Basin[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 21(3): 153-158(in Chinese with English abstract).
- Liu H C and Lin W D. 1999. Study on the regularity for Ag, Zn, Pb ore deposits formation in northeast Yunnan Province[M]. Kunming: Yunnan University Press. 1-300 (in Chinese).
- Liu J M, Liu J J and Gu X X. 1997. Basin fluids and their related ore deposits[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 16(4):54-65(in Chinese with English abstract).
- Liu M, Zhang Z H, Wang Y Q, Guo X J and Chen W S. 2009. Fluid inclusion characteristics and mineralization of Dadonggou Pb-Zn ore deposit in Altay, Xinjiang[J]. *Mineral Deposits*, 28(3):282-296 (in Chinese with English abstract).
- Mao D M. 2000. Oxygen and carbon isotope in Guizhou Tianqiao Pb-Zn deposit[J]. *Journal of Guizhou University of Technology(Natural Science Edition)*, 25(1):1-5(in Chinese with English abstract).

- ral Science Edition), 29(2):8-11(in Chinese with English abstract).
- Qin Z, Dai X L and Deng X W. 2012. Fluid inclusions and stable isotopes of Qiushuwan copper-molybdenum deposit in East Qinling Orogenic Belt and their geological implications[J]. *Mineral Deposits*, 31(2): 323-336 (in Chinese with English abstract).
- Que M Y, Luo A P, Zhang L S, Qiu D M, Zhu T X, Zheng Z S, Shi W Y and Yao X K. 1993. Upper Sinian Lower Cambrian stratabound lead-zinc deposits in northeast Yunnan region[M]. Chengdu: Chengdu University of Science and Technology Press. 1-169 (in Chinese).
- Richardson C K, Rye R O and Wasserman M D. 1988. The chemical and thermal evolution of the fluids in the Cave-in-Rock fluor spar district, Illinois; stable isotope systematics at the Deardorff Mine[J]. *Econ. Geol.*, 83:765-783.
- Roedder E. 1972. Composition of fluid inclusions[A]. In: Fleischer M, ed. *Data of geochemistry*[M]. Sixth Edition. Washington, D C. Geological Survey Professional Paper 440-JJ.
- Roedder E and Bodnar R J. 1980. Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 8:263-301.
- Tang Y Y, Bi X W, He L P, Wu L Y, Feng C X, Zou Z C, Tao Y and Hu R Z. 2011. Geochemical characteristics of trace elements, fluid inclusions and carbon-oxygen isotopes of calcites in the Jinding Zn-Pb deposit, Lanping, China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 27(9): 2635-2645 (in Chinese with English abstract).
- Taylor H P. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problem of hydrothermal alteration and ore deposition[J]. *Econ. Geol.*, 69(6):843-883.
- Taylor J H P, Frechen J and Degens E T. 1967. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Alno district, Sweden[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31:407-430.
- Veizer J and Hoefs J. 1976. The nature of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ secular trends in sedimentary carbonate rocks[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(11):1387-1395.
- Wang L J, Peng Z G, Zhu X Y, Deng J N, Wang Y W and Zhu H P. 2009. Source and evolution of the Xitleshan sedimentary-exhalative lead-zinc system, Qinghai Province: Evidence from fluid inclusion and isotope geochemistry[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11):3007-3015(in Chinese with English abstract).
- Wang Q, Gu X X, Fu S H, Li F Y and Zhang M. 2004. Characteristics of sulfur isotope of Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Yunnan Province[A]. In: Liu J M, Gu X X and Chen J P, eds. *Mineralization theory and practice*[C]. Beijing: Science Press. 237-241(in Chinese).
- Wang Q. 2008. Enrichment regularity and mechanism of dispersed elements Cd, Ge and Ga of typical lead-zinc deposits in the eastern edge of Kangdian Axis(dissertation for doctor degree)[D]. Supervisor: Gu X X. Chengdu: Chengdu University of Technology (in Chinese with English abstract).
- Wang Q. 2013. Sulfur isotope characteristics of Tianbaoshan lead-zinc deposit in Sichuan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(S2): 168 (in Chinese).
- Wang R, Zhang C Q, Wu Y and Wei C. 2012. Discussion on the age of Diabase veins and relationship with mineralization of the Tianbaoshan carbonate hosted Pb-Zn deposit in Sichuan, China[J]. *Mineral Deposits*, 31(S1):449-450 (in Chinese).
- Wang X C. 1990. Discussion on the ore-forming physical chemical conditions of Tianbaoshan lead-zinc deposit in Sichuan[J]. *Acta Geologica Sichuan*, 10(1): 34-42(in Chinese).
- Wang X C. 1992. Genesis analysis of the Tianbaoshan Pb-Zn deposit[J]. *Journal of Chengdu College of Geology*, 19(3): 10-20 (in Chinese).
- Wu Y. 2013. The age and ore-forming process of MVT deposits in the boundary area of Sichuan-Yunnan-Guizhou Provinces, southwest China(dissertation for doctor degree)[D]. Supervisor: Mao J W. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Xu X H, Long X R, Wen C Q and Liu W Z. 1996. Study on the source of ore-forming material of the Chipu lead-zinc ore deposit, Sichuan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 16(3): 54-59 (in Chinese with English abstract).
- Ye L, Li Z L, Hu Y S, Huang Z L, Zhou J X, Fan H F and Danyushevskiy L. 2016. Trace elements in sulfide from the Tianbaoshan Pb-Zn deposit, Sichuan Province, China: A LA-ICPMS study[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(11): 3377-3393 (in Chinese with English abstract).
- Yu C, Wei M L and Hu G C. 2015. The geochemical feature of fluid inclusion in Tianbaoshan Pb-Zn deposit of Huili, Sichuan[J]. *Yunnan Geology*, 34(4):531-538(in Chinese with English abstract).
- Yu G M, Liang B, Zhong C H, Hu L, Tang Z J and Ren Z D. 2010. Carbon and oxygen isotopic compositions of the Dengying Formation Maidiping member of Upper Sinian and Sinian-Cambrian boundary division in Ningnan area, western Panzhihua, Sichuan, China

- [J]. Geological Bulletin of China, 29(6):901-906(in Chinese with English abstract).
- Yu L. 2014. Brief study on the fluid inclusion characteristics and its genetic significance of Tianbaoshan Pb-Zn deposit in Huili County, Sichuan Province(dissertation for masterdegree) [D]. Supervisor: Mao X D. Chengdu: Chengdu University of Technology(in Chinese with English abstract).
- Yuan B, Mao J W, Yan X H, Wu Y, Zhang F and Zhao L L. 2014. Sources of metallogenic materials and metallogenic mechanism of Daliangzi ore field in Sichuan Province: Constraints from geochemistry of S, C, H, O, Sr isotope and traceelement in sphalerite[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(1): 209-220(in Chinese with English abstract).
- Zhang C Q. 2008. The genetic model of Mississippi Valley-type deposits in the boundary area of Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China(dissertation for doctordegree) [D]. Supervisor: Mao J W. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences (in Chinese with English abstract).
- Zhang T G, Chu X L, Zheng Q R, Feng L J and Huo W G. 2004. The sulfur and carbon isotopic records in carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform, China[J]. Acta Petrologica Sinica, 20(3):717-724(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Huang Z L, Gao J G and Wang T. 2012a. Sources of ore-forming metals and fluids, and mechanism of mineralization, Maozu largecarbonate-hosted lead-zinc deposit, northeast Yunnan Province[J]. Acta Mineralogica Sinica, 32(3): 62-69(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Huang Z L, Zhang G F and Ceng Q S. 2012b. C, O isotope and REE geochemistry of the hydrothermal calcites from the TianqiaoPb-Zn ore deposit in NW Guizhou Province, China[J]. Geotectonicaet Metallogenia, 36(1): 93-101(in Chinese with English abstract).
- Zhou J X, Huang Z L and Yan Z F. 2013a. The origin of the Maozu carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China: Constrained by C-O-S-Pb isotopic compositions and Sm-Nd isotopic age[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 73:39-47.
- Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, Li X B and Jin Z G. 2013b. 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 Geology Reviews, 53:77-92.
- Zhou J X, Huang Z L, Gao J G and Yan Z F. 2013c. Geological and C-O-S-Pb-Sr isotopic constraints on the origin of the Qingshan carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China[J]. International Geology Review, 55(7):904-916.
- Zhou J X, Huang Z L, Lü Z C, Zhu X K, Gao J G and Mirnejad H. 2014. Geology, isotope geochemistry and ore genesis of the Shanshulin carbonate-hosted Pb-Zn deposit, southwest China[J]. Ore Geology Reviews, 63:209-225.
- Zhu G Y, Fei A G, Zhao J and Liu C. 2014. Sulfur isotopic fractionation and mechanism for thermochemical sulfate reduction genetic H₂S[J]. Acta Petrologica Sinica, 30(12): 3772-3786(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 白俊豪, 黄智龙, 朱丹, 严再飞, 罗泰义, 周家喜. 2013. 云南金沙厂铅锌矿床硫同位素地球化学特征[J]. 矿物学报, 33(2): 256-264.
- 高建国, 罗江平. 1999. 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, 24(1): 94-100.
- 郭欣. 2011. 滇东北地区铅锌矿床成矿作用与成矿规律(博士论文)[D]. 导师: 杜杨松. 北京: 中国地质大学.
- 郭欣. 2012. 滇东北地区铅锌矿床成矿作用与成矿规律(博士论文)[D]. 导师: 杜杨松. 北京: 中国地质大学.
- 何承真, 肖朝益, 温汉捷, 周汀, 朱传威, 樊海峰. 2016. 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, 32(11): 3394-3406.
- 黄智龙, 李文博, 陈进, 许德如, 韩润生, 刘丛强. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床 C、O 同位素地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 28(1): 53-59.
- 金中国, 张伦尉, 叶静. 2007. 黔西北地区铅锌矿床成矿物质来源探讨[J]. 地质与勘探, 43(6):32-35.
- 金中国, 黄智龙. 2009. 黔西北湄都-蟒嘶断裂带铅锌成矿地质特征及找矿潜力分析[J]. 地质与勘探, 45(2):20-26.
- 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[J]. 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(硕士论文)[D]. 导师: 顾雪祥. 昆明: 昆明理工大学.
- 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[J]. 岩石学报, 7(10):2567-2580.
- 林耀庭, 唐庆, 熊淑君. 1997. 四川盆地卤水的氢氧同位素地球化学特征及其成因分类研究[J]. 地质地球化学, (4): 20-26.
- 林耀庭, 熊淑君, 宋鹤彬. 2001. 氢氧同位素习性及其在四川盆地卤水成因分类的研究[J]. 四川地质学报, 21(3): 153-158.

- 刘建明,刘家军,顾雪祥. 1997. 沉积盆地中的流体活动及其成矿作用[J]. 岩石矿物学杂志, 16(4):54-65.
- 刘敏,张作衡,王永强,郭旭吉,陈伟十. 2009. 新疆阿尔泰大东沟铅锌矿床流体包裹体特征及找矿作用[J]. 矿床地质, 28(3):282-296.
- 柳贺昌,林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明:云南大学出版社. 1-300.
- 毛德明. 2000. 贵州赫章天桥铅锌矿床围岩的氧、碳同位素研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 29(2):8-11.
- 秦臻,戴雪灵,邓湘伟. 2012. 东秦岭秋树湾铜铅矿流体包裹体和稳定同位素特征及其地质意义[J]. 矿床地质, 31(2):323-336.
- 阙梅英,罗安屏,张立生,仇定茂,朱同兴,张立生,郑在胜,师文耀,杨选康. 1993. 滇东北震旦一下寒武统层控铅锌矿[J]. 成都:成都科技大学出版社. 1-169.
- 唐永永,毕献武,和利平,武丽艳,冯彩霞,邹志超,陶琰,胡瑞忠. 2011. 兰坪金顶铅锌矿方解石微量元素、流体包裹体和碳-氧同位素地球化学特征研究[J]. 岩石学报, 27(9): 2635-2645.
- 王莉娟,彭志刚,祝新友,邓吉牛,王玉往,朱和平. 2009. 青海省锡铁山 Sedex 型铅锌矿床成矿流体来源及演化:流体包裹体及同位素地球化学证据[J]. 岩石学报, 25(11):3007-3015.
- 王乾,顾雪祥,付绍洪,李发源,章明. 2004. 四川天宝山铅锌矿床硫同位素地球化学特征[A]. 矿床学理论与实践[C]. 北京:科学出版社. 237-241.
- 王乾. 2008. 康滇地轴东缘典型铅锌矿床分散元素镉锗镓的富集规律及富集机制(博士论文)[D]. 导师:杜杨松. 成都:成都理工大学.
- 王乾. 2013. 四川天宝山铅锌矿床硫同位素特征研究[J]. 矿物学报, 33(S2): 168.
- 王瑞,张长青,吴越,魏成. 2012. 四川天宝山铅锌矿辉绿岩脉形成时代与成矿关系探讨[J]. 矿床地质, 31(S1):449-450.
- 王小春. 1990. 论四川天宝山铅锌矿床的成矿物理化学条件[J]. 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[J]. 成都地质学院学报, 19(3):10-20.
- 吴越. 2013. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床大规模成矿作用的时代与机制(博士论文)[D]. 导师:毛景文. 北京:中国地质大学.
- 徐新煌,龙训荣,温春齐,刘文周. 1996. 赤普铅锌矿床成矿物质来源研究[J]. 矿物岩石, 16(3):54-59.
- 叶霖,李珍立,胡宇思,黄智龙,周家喜,樊海峰, Danyushevskiy L. 2016. 四川天宝山铅锌矿床硫化物微量元素组成:LA-ICPMS 研究[J]. 岩石学报, 32(11):3377-3393.
- 余冲,魏美丽,胡广灿. 2015. 四川会理县天宝山铅锌矿流体包裹体地球化学特征[J]. 云南地质, 34(4):531-538.
- 余光模,梁斌,钟长洪,胡立,唐帧俊,任志栋. 2010. 攀西宁南地区上震旦统灯影组麦地坪段 C、O 同位素特征和震旦系/寒武系界线的划分[J]. 地质通报, 29(6):901-906.
- 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(硕士论文)[D]. 导师:毛晓东. 成都:成都理工大学.
- 袁波,毛景文,闫兴虎,吴越,张锋,赵亮亮. 2014. 四川大梁子铅锌矿成矿物质来源与成矿机制:硫、碳、氢、氧、锶同位素及闪锌矿微量元素制约[J]. 岩石学报, 30(1):209-220.
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模型(博士论文)[D]. 导师:毛景文. 北京:中国地质科学院.
- 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[J]. 岩石学报, 20(3):717-724.
- 周家喜,黄智龙,高建国,王涛. 2012a. 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, 32(3):62-69.
- 周家喜,黄智龙,周国富,曾乔松. 2012b. 黔西北天桥铅锌矿床热液方解石 C、O 同位素和 REE 地球化学[J]. 大地构造与成矿学, 36(1):93-101.
- 朱光有,费安国,赵杰,刘策. 2014. TSR 成因 H₂S 的硫同位素分馏特征与机制[J]. 岩石学报, 30(12):3772-3786.