

李堃, 吴昌雄, 汤朝阳, 等. 湘西黔东南地区铅锌矿床C、O同位素地球化学特征及其对成矿过程的指示[J]. 中国地质, 2014, 41(5): 1608-1619.
Li Kun, Wu Changxiong, Tang Chaoyang, et al. Carbon and oxygen isotopes of Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou Provinces and their implications for the ore-forming process[J]. Geology in China, 2014, 41(5): 1608-1619(in Chinese with English abstract).

湘西黔东南地区铅锌矿床C、O同位素地球化学特征及其对成矿过程的指示

李堃^{1,2} 吴昌雄³ 汤朝阳² 段其发² 于玉帅²

(1.中国地质大学(武汉)资源学院,湖北武汉430074;2.中国地质调查局武汉地质调查中心,湖北武汉430205;
3.湖北省地质调查院,湖北武汉430034)

摘要:近年来湘西黔东南地区铅锌矿产勘查成果显著,已发现矿床(点)200余处,铅锌矿主要产于寒武系—奥陶系碳酸盐岩地层中。通过对该地区典型铅锌矿床碳酸盐围岩和成矿期方解石的C、O同位素组成分析,结果表明:碳酸盐围岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值(-1.16‰~1.70‰,均值0.51‰)和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值(18.56‰~22.42‰,均值21.04‰)变化范围较小,组成相对均一,在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图上投影点位于海相碳酸盐岩区;而成矿期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值(-5.80‰~0.42‰,均值-1.18‰)比围岩略低, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值(12.96‰~23.05‰,均值18.36‰)有明显的下降,在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图上投影点主要位于上地幔区和海相碳酸盐岩之间。根据C、O同位素组成特征并结合前人研究成果,认为成矿流体中的C主要来源于碳酸盐围岩,S来源于地层中的膏盐层,Pb、Zn主要来源于下寒武统牛蹄塘组地层,成矿流体是一种高盐度的低温热卤水,它与碳酸盐围岩的水-岩反应和降温的耦合作用是该地区成矿期方解石和矿石矿物沉淀的主要机制。

关键词:C、O同位素;方解石;成矿流体;铅锌矿床;湘西黔东南

中图分类号:P597;P611

文献标志码:A

文章编号:1000-3657(2014)05-1608-12

1 引言

扬子地台为大型克拉通碳酸盐发育地区,近几十年来在其周边及隆起边缘的碳酸盐地层中,陆续发现了许多铅锌矿床^[1]。湘西黔东南地区位于扬子地台东南缘,是中国重要铅锌资源战略接续区^[2],该地区已发现铅锌矿床(点)200余处^[3-6],大致呈NNE向带状展布,其中包括了湖南花垣超大型铅锌矿床。据2011年11月花垣铅锌矿床最新勘探成果,该矿床远景储量为1800万t,通过地球化学块体估值法计算,整个湘西黔东南地区预测资源量在3000万t以上^[7],资源潜力巨

大。虽然该地区铅锌矿床的研究已有几十年的历史,但关于其成矿流体、成矿物质来源及矿床成因的认识仍然存在较多争议,大致可以分为2种观点:一种认为该地区铅锌矿床为沉积成岩矿床类型^[8-11],成矿物质来源于赋矿地层本身,矿床在早期成岩阶段就已形成,而在后期又经过了构造或热液的叠加改造,故有人也称“沉积改造型”;另一种则认为铅锌矿床为浅成低温热液矿床^[4-6,12-15],矿床形成时间晚于围岩,与典型的MVT型^[16,17]铅锌矿床类似。导致对该地区铅锌矿成矿机制问题存在很大分歧的一个主要原因是对于矿床成矿流体的性质和来源认识模糊。

收稿日期:2013-09-23;改回日期:2014-04-22

基金项目:中国地质调查局项目(1212011120790和1212011121100)联合资助。

作者简介:李堃,男,1983年生,助理研究员,博士生,主要从事矿床学与成矿预测研究;E-mail:likungeo@gmail.com。

矿床的碳酸盐稳定同位素的研究不仅可以揭示成矿流体性质和来源,也可以为矿石和脉石碳酸盐沉积机制、成矿流体化学演化、流体混合与水-岩作用过程提供重要信息^[18-21]。方解石是该地区铅锌矿床最为主要的脉石矿物,其形成贯穿于成矿过程始终,并与闪锌矿、方铅矿和黄铁矿等矿石矿物紧密共生。本文通过研究湘西黔东地区典型铅锌矿床成矿期方解石的C、O同位素组成,并与碳酸盐围岩进行对比,探讨了成矿流体的性质、来源及演化,这有助于深入了解该地区铅锌矿床的成矿机制。

2 区域地质背景

湘西黔东地区位于扬子地块东南缘与江南地块西侧的加里东期边缘褶皱带上^[3,5,8](图1)。该地区在震旦纪至早古生代为扬子板块东南缘的被动大陆边缘,北东向湘黔断裂带的同生活动造成明显的南东倾的边缘斜坡带,斜坡带以西为浅水碳酸盐台地,以东为深水盆地^[12]。加里东运动所产生的向NW的逆冲推覆作用,导致边缘褶皱带隆起形成江南古陆,其西侧形成若干由北东向的逆冲断裂和褶皱组成的边缘褶皱带^[12]。海西-印支运动表现比较微弱,而燕山运动表现出构造发展的继承性,使早期构造进一步强化并趋于复杂,形成一系列北东向的断陷盆地^[8]。区内有一条贯穿全区的湘黔断裂带^[22],其宽40~60 km,延长近300 km,由一系列NE-NEE向弧形大断裂组成,它控制了区内铅锌矿床的形成和展布。区内岩浆活动不发育,仅见湖南古丈板溪群中零星出露的辉绿岩,以及贵州镇远寒武纪地层中的金伯利岩和钾镁煌斑岩^[3,11]。该地区除泥盆系、石炭系部分地区缺失外,各时代地层均有出露,尤其是下古生界沉积厚度达4000余米,其中碳酸盐岩厚达1800余米^[9],为本区铅锌矿主要的赋矿地层。

3 矿床地质特征

湘西黔东地区典型铅锌矿床主要有花垣、凤凰茶田、松桃嗅脑、铜仁卜口厂、都匀牛角塘等^[3,7,8,11],除了花垣为大型铅锌矿床外,其他主要以中小型为主(图1)。这些矿床主要分布于加里东期形成的边缘褶皱断裂带中,它们由一组NNE-NE向逆冲断裂及平缓褶皱组成,受断裂控制极为明显。铅锌矿赋

存于寒武系—奥陶系多个层位中^[4,6],大部分矿床产于下寒武统清虚洞组(花垣、嗅脑),其次为中寒武统敖溪组(茶田、敖溪)和下奥陶统南津关组、分乡组、红花园组(龙山、永顺)。下寒武统清虚洞组按岩性及岩相可分为5段(图2)^[12,23,24],自上而下依次为:白云岩段(C_1q^5)、鲕粒灰岩段(C_1q^4)、藻灰岩段(C_1q^3)、泥晶灰岩段(C_1q^2)和条带灰岩段(C_1q^1)。其中,清虚洞组的藻灰岩段(C_1q^3)为区内主要含矿层位^[4,12,23],岩性为深灰色厚层状藻灰岩夹粉晶灰岩,藻屑灰岩及斑块状云化灰岩,灰-浅灰色厚层细-中砂屑灰岩、含藻云质灰岩;鲕粒灰岩段(C_1q^4)为区内次要含矿层位,岩性为藻球粒不等晶灰岩、亮晶含鲕粒碎屑灰岩等。

矿体形态主要以层状、似层状和透镜状为主,其次为脉状、网脉状。矿体规模大小差异较大,层状、似层状矿体与围岩产状基本一致,偶尔亦有穿层现象。矿体走向延伸通常在800~3000 m以上,矿体平均厚度1~3 m,少数5~10 m^[6,11]。矿石组比较简单,主要以Zn为主,其次为Pb、Hg,以及伴生的Cd、Ag。其中Cd与Zn的关系密切,如都匀牛角塘铅锌矿的Cd储量已达到大型规模,Cd主要以类质同象的方式赋存于闪锌矿的晶格中^[25]。花垣李梅矿区勘探结果表明,矿石品位平均Zn为3.48%,Pb为0.22%,Zn/(Pb+Zn)为0.94^[6]。

矿石矿物以淡黄色和棕黄色闪锌矿为主,其次为方铅矿、黄铁矿。脉石矿物以方解石、白云石为主,其次为重晶石、极少量的萤石和微量沥青。方解石常常呈条带状或团块状,与铅锌矿石密切共生(图3)。矿石结构以自形-他形晶粒结构为主,此外还有充填或填隙结构、交代结构。闪锌矿以细中粒为主,方铅矿结晶粗大,而黄铁矿主要呈细粒及微细浸染状分布于闪锌矿与围岩接触面附近。矿石构造有浸染状、细粒斑点状、环带状、斑块状及网脉状。围岩蚀变以方解石化、白云石化、硅化为主,其次为重晶石化、黄铁矿化、萤石化、沥青化及退色化。

4 样品采集及测试方法

方解石是该地区铅锌矿床最为重要的脉石矿物,本次研究重点采集了花垣渔塘、松桃嗅脑、松桃水源3个矿床的与铅锌矿石紧密共生的方解石样品分别7件、2件和6件,同时也采集了松桃嗅脑和铜

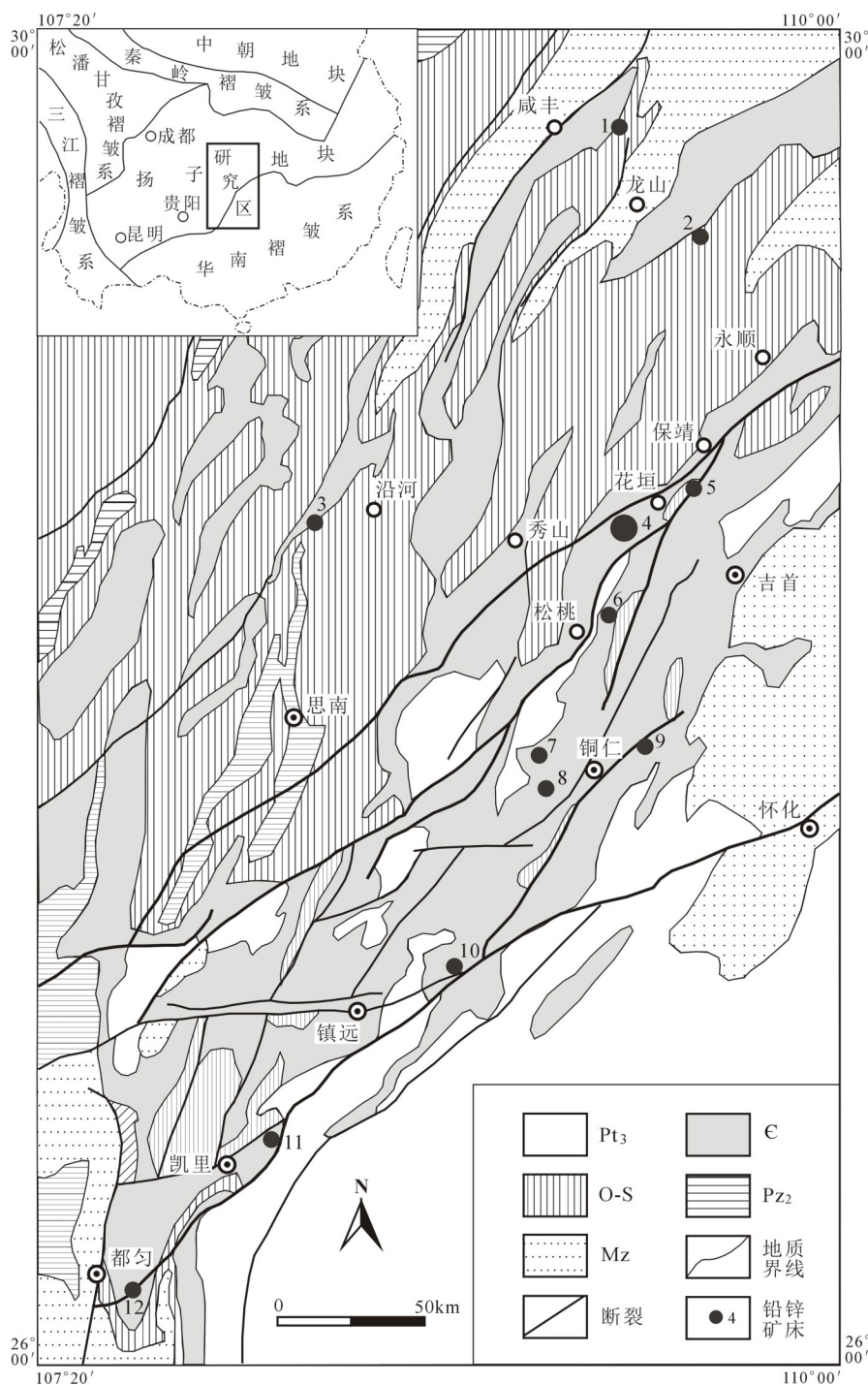


图1 湘西黔东地区区域地质略图(据①修改)

Pt₃—新元古界; C—寒武系; O—S—奥陶系与志留系; Pz₂—上古生界; Mz—中生界
 铅锌矿床名称: 1—咸丰埃山; 2—龙江山家垭; 3—沿河三角塘; 4—花垣; 5—保靖敖溪; 6—松桃嗅脑; 7—铜仁卜口场; 8—铜仁塘边坡;
 9—凤凰茶田; 10—镇远关口; 11—凯里柏松; 12—都匀牛角塘

Fig.1 Geological sketch map of western Hunan and eastern Guizhou (modified after reference ①)

Pt₃—Neoproterozoic; C—Cambrian; O—S—Ordovician and Silurian; Pz₂—Upper Palaeozoic; Mz—Mesozoic
 Name of Pb—Zn deposit: 1—Aishan; 2—Jiangjiaya; 3—Sanjiaotang; 4—Huayuan; 5—Aoxi; 6—Xiunao; 7—Bukouchang; 8—Tangbianpo; 9—Chatian;
 10—Guankou; 11—Bosong; 12—Nuijiaotang

①中国地质调查局发展研究中心. 中华人民共和国1:250万数字地质图空间数据库. 2001.

系	统	组	段	厚度/m	柱状图	岩性	沉积相	矿化
寒武系	中统	高台组	E_{2g}			灰白色中薄层状泥质白云岩	潮上相	
			E_{1q^5}	7~120		灰白色厚层纹层状白云岩	潮坪相	
	下组	清虚洞	E_{1q^4}	6~70		灰白色厚层状亮晶鲕粒灰岩、碎屑灰岩	台缘浅滩相	次要Pb、Zn赋矿层位
			E_{1q^3}	8~215		灰白色厚层状藻灰岩、藻屑砂屑灰岩	礁间通道相	主要Pb、Zn赋矿层位
			E_{1q^2}	10~50		灰-灰绿色中厚层状砂屑泥晶灰岩	上缓坡相	
			E_{1q^1}	50~100		深灰色中薄层状泥质条带灰岩	下缓坡相	
			石牌组	E_{1s}	160~200		灰色-灰绿色中薄层状泥质粉砂岩	陆棚相
	牛蹄塘组	E_{1n}	250		黑色薄层状含碳质页岩	深水陆棚-盆地相	Ni、Mo、V等多元素富集层	
震旦系	上统	灯影组	Z_2dy			灰黑色薄层状硅质白云岩	盆地相	

图2 湘西黔东地区下寒武统地层柱状图(据文献[24]修改)

Fig.2 Stratigraphic column of lower Cambrian in western Hunan and eastern Guizhou (modified after reference [24])

仁塘边坡2个铅锌矿床围岩的碳酸盐岩样品分别6件和5件。方解石样品主要为团块状和脉状,颜色呈浅灰色、半透明和乳白色。围岩样品选择的是新鲜未蚀变的碳酸盐岩,岩性为泥晶灰岩、砾屑灰岩、藻灰岩、白云质灰岩以及泥晶白云岩等。

样品处理方法为首先将样品粉碎至100目,在双目镜下挑选方解石单矿物,重复二次挑选,确保方解石纯度高于98%。挑选的单矿物在研钵中研磨成粉末,过200目筛后在烘箱中烘干,然后在真空系统中于25℃与100%的正磷酸反应24h,获得的CO₂气体在武汉地质调查中心同位素实验室的MAT-251质谱仪进行质谱同位素分析,测试C、O同位素组成。分析结果用PDB标准表示,精度为0.2‰。为了便于比较,O同位素用Friedman等^[20]的平衡方程, $\delta^{18}O_{V-SMOW} = 1.03086 \delta^{18}O_{V-PDB} + 30.86$,转换成以SMOW标准表示。

5 测试结果

5.1 碳酸盐围岩的C、O同位素组成

湘西黔东地区近矿碳酸盐围岩的C、O同位素组成分析结果见表1,其中包含了部分前人测试结果,以便比较分析。花垣李梅矿区铅锌矿围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 均值为0.38‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 均值为21.78‰。龙山洛塔铅锌矿围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 均值为-0.15‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 均值为20.21‰。松桃嗅脑铅锌矿围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 均值为0.60‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 均值为21.05‰。松桃水源-代董铅锌矿围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 均值为1.10‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 均值为21.20‰。铜仁塘边坡铅锌矿围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 均值为0.83‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 均值为21.65‰。都匀牛角塘铅锌矿围岩的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 均值为0.37‰, $\delta^{18}O_{SMOW}$ 均值为20.51‰。

把上述6个不同铅锌矿床碳酸盐围岩的C、O同

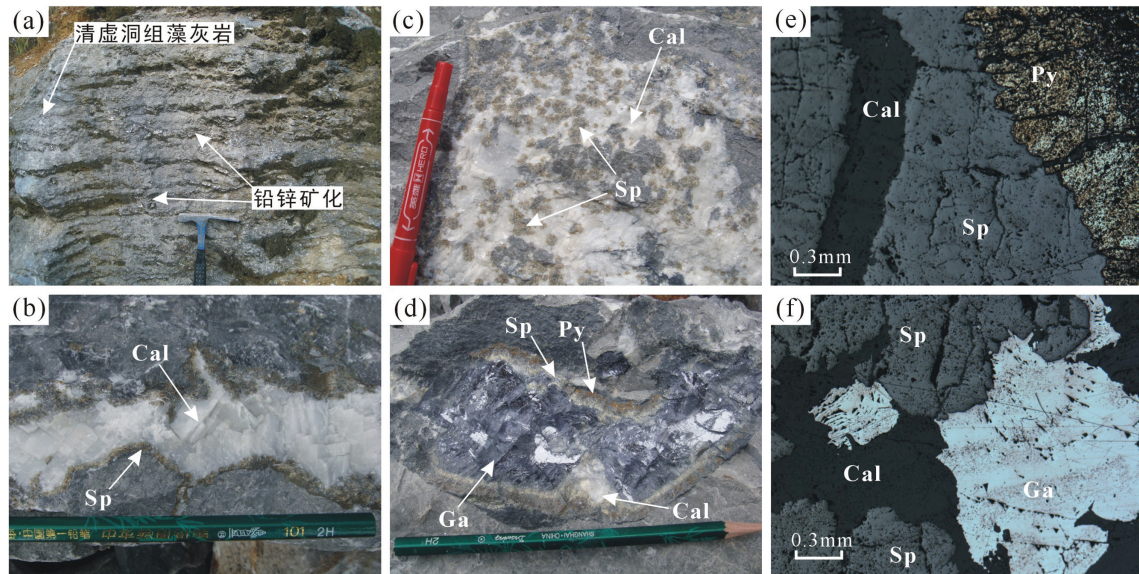


图3 湘西黔东地区铅锌矿床矿物组成特征

a—清虚洞组藻灰岩中的铅锌矿化;b—闪锌矿沿方解石脉两侧分布;c—闪锌矿呈细粒斑点状分布于方解石中;d—闪锌矿和黄铁矿呈环带状分布于方铅矿边缘;e—方解石细脉与黄铁矿分布于闪锌矿中(反射光);f—方铅矿、闪锌矿与方解石紧密共生(反射光);
矿物缩写:Ga—方铅矿;Sp—闪锌矿;Py—黄铁矿;Cal—方解石

Fig.3 Mineral characteristics of Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou

a—Lead-zinc mineralization in algal limestone of Qingxudong Formation; b—Sphalerite distributed on the sides of calcite vein; c—Mottling sphalerite in calcite; d—Sphalerite and pyrite circle along the galena edge; e—Calcite vein and pyrite in sphalerite (under reflected light); f—Galena, sphalerite and calcite accrete (under reflected light);
Mineral abbreviations: Ga—Galena; Sp—Sphalerite; Py—Pyrite; Cal—Calcite

位素数据统计可以看出, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值主要以正值为主,其值介于 -1.16‰ ~ 1.70‰ 、均值 0.51‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值介于 18.56‰ ~ 22.42‰ 、均值 21.04‰ 。不同矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值差别较小,变化范围也较小,组成相对均一。

5.2 成矿期方解石的C、O同位素组成

湘西黔东地区典型铅锌矿床成矿期方解石的C、O同位素组成分析结果见表2,其中包含了部分前人测试结果以便比较分析,统计后可见以下特征:

(1)花垣李梅矿区铅锌矿成矿期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 -0.60‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 21.52‰ 。花垣渔塘矿区铅锌矿成矿期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 -1.81‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 17.80‰ 。凤凰茶田汞锌矿成矿期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 -1.33‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 18.76‰ 。松桃嗅脑铅锌矿成矿期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 0.05‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 17.57‰ 。松桃水源—代董铅锌矿成矿期方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 -1.10‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 15.99‰ 。

(2)5个矿床的成矿期方解石的C、O同位素组成与围岩有明显的差别, $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值比围岩略低,除了松桃嗅脑的一个样品外,其他全部为负值,其值介于 -5.80‰ ~ 0.42‰ 、均值为 -1.18‰ ;而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值比围岩有明显的下降,变化范围较大,其值介于 12.96‰ ~ 23.05‰ 、均值为 18.36‰ 。

(3)表1中的样品L16-4、SY-2和NJT-1均为与矿化无关的方解石,其C、O同位素组成(3个样品统计后 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 均值为 0.58‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 均值为 21.91‰)与围岩相近,而比成矿期方解石C、O同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 平均值为 -1.10‰ , $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 平均值为 18.36‰)明显要高。

6 讨论

6.1 成矿流体中C的来源与演化

在自然界几个主要碳储库中,有机物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 平均值为 -27‰ ^[30],火成岩、岩浆系统的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -3‰ ~ -30‰ ^[31],地幔的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 -5‰ ~ -7‰ ^[31],

表1 湘西黔东地区典型铅锌矿床碳酸盐围岩的C、O同位素组成(‰)

Table 1 C and O isotopic compositions (‰) of carbonate rocks from Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou

采样地点	样品编号	岩性描述	分析矿物	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	数据来源
花垣李梅	L16-4	无矿化藻灰岩斑块状方解石	全岩	0.29	22.06	[27]
	L16-6	无蚀变藻灰岩	全岩	0.46	21.49	[27]
龙山洛塔	Ht1	粉细晶灰岩	全岩	-0.02	20.99	[5]
	Ht2	含矿硅化灰岩	全岩	0.02	21.06	[5]
	Ht3	灰色粗晶灰岩	全岩	-0.48	18.56	[5]
	Ht5	深灰色粉晶灰岩	全岩	-0.13	20.23	[5]
松桃嗅脑	BBZ-B4	含生物微晶灰岩	全岩	0.71	22.11	本文
	BBZ-B8	白云质灰岩	全岩	1.45	22.42	本文
	BBZ-B16	细晶灰岩	全岩	0.73	21.95	本文
	BBZ-B22	细晶灰岩	全岩	0.33	19.63	本文
	BBZ-B24	碎屑灰岩	全岩	0.60	20.51	本文
松桃水源-代董	BBZ-B40	细晶白云岩	全岩	-0.25	19.68	本文
	SY-1	藻绵层灰岩	全岩	0.55	19.45	[28]
	SY-2	早期胶结纤维状方解石	全岩	1.64	22.95	[28]
铜仁塘边坡	TBP-B2	泥质条带灰岩	全岩	1.70	21.02	本文
	TBP-B4	泥晶灰岩	全岩	-1.16	20.57	本文
	TBP-B7	灰白色厚层状灰岩	全岩	1.34	22.52	本文
	TBP-B8	灰白色灰岩	全岩	1.07	22.25	本文
	TBP-B9	灰黑色厚层状灰岩	全岩	1.22	21.89	本文
都匀牛角塘	NJT-1	无矿化灰岩中的泥微晶方解石	全岩	-0.18	20.72	[28]
	NJT-2	早期溶孔中充填白云岩	全岩	0.43	20.19	[28]
	NJT-3	深埋藏孔缝中充填的白云岩	全岩	0.87	20.63	[28]

典型海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $\pm 2\%$, 且在成岩过程中基本保持不变^[32]。湘西黔东地区铅锌矿碳酸盐围岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值介于 -1.16% ~ 1.45% 、均值 0.65% , 在典型海相碳酸盐岩的范围。本区凤凰一带中寒武统敖溪组上部碳酸盐岩 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值平均为 22.47% ^[33], 这与本文中湘西黔东地区碳酸盐围岩(主要为下寒武统清虚洞组)的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 平均值 21.68% 差别不大。在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图(图4)上, 本区近矿碳酸盐围岩C、O同位素组成投点主要落在海相碳酸盐岩的范围。因此, 本区的未蚀变碳酸盐围岩为典型的海相沉积成因碳酸盐岩, 与其地质特征相符。

在碳酸盐矿物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图解中, C、O同位素组成主要可分为3个源区: 上地幔区、海相碳酸盐岩区、沉积有机物区。图4中用箭头标出了从这3个源区经不同作用过程产生C时, 其同位素组成的变化趋势^[34,35]。湘西黔东地区铅锌矿成矿期

方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 投影点主要位于上地幔区和海相碳酸盐岩之间, 并且投影点呈近水平分布, 略低于围岩碳酸盐岩。C、O同位素这种近水平分布形式可能与2个原因有关^[18,20,25], 即: ① CO_2 的脱气作用; ② 流体与围岩之间的水-岩反应。如果C、O同位素的这种分布形式是由 CO_2 的脱气作用所致, 则该作用对流体的O同位素组成的影响并不明显, 而对C同位素组成的影响是显著的^[20]。显然, 这与表2中的测试结果不符。另外, 从前人对该地区成矿期方解石的流体包裹体测温表明^[5,12], 大部分温度在 $90\sim 200^\circ\text{C}$, 也未发现有流体沸腾的迹象, 并且气相组分 CO_2 含量很低, 因而排除 CO_2 的去气作用对C、O同位素组成的影响。海相碳酸盐岩的溶解作用是通过流体与围岩之间的水-岩反应, 造成 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 呈线性相关趋势, 在热液流体中, 方解石的溶解度随温度的降低而升高, 随压力的降低而降低^[36], 而在封闭体系中的单纯冷却不能使方解石

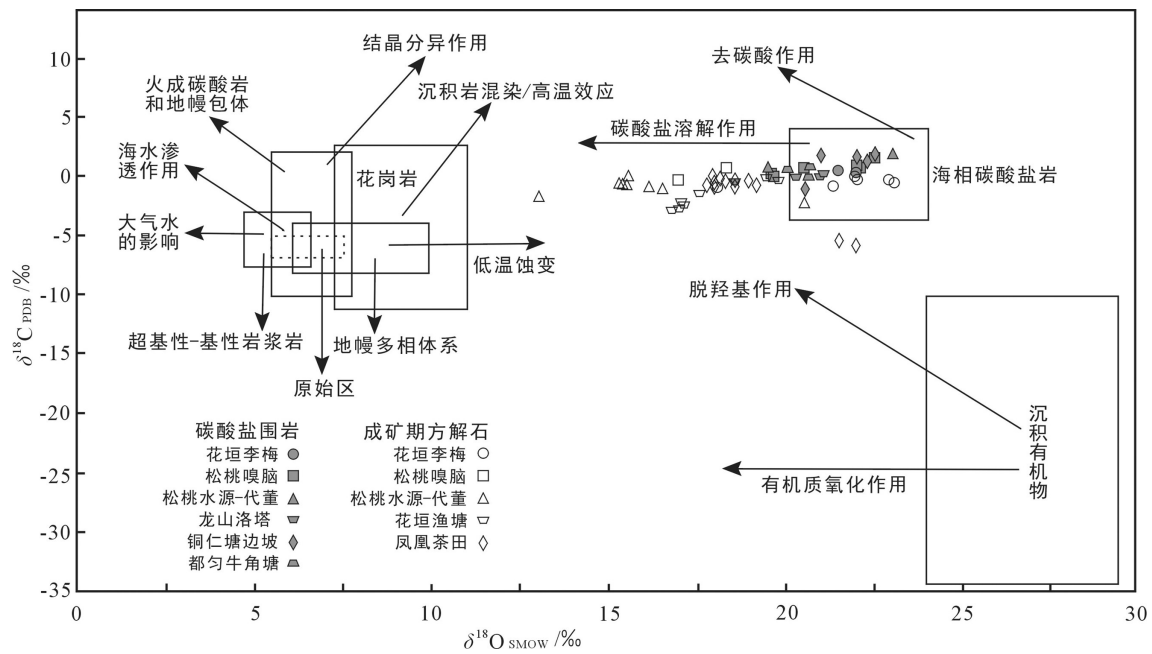


图4 湘西黔东地区铅锌矿床碳酸盐围岩与成矿期方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图(底图据文献[34, 35])

Fig.4 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ diagram of the carbonate rocks and calcite of Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou (modified after references [34, 35])

从热液流体中沉淀^[34,35]。因此,湘西黔东地区铅锌矿床成矿期方解石的沉淀应该是由成矿流体与碳酸盐围岩的水-岩反应和降温的耦合作用所致,成矿流体中的C主要来源于碳酸盐围岩,是碳酸盐溶解作用形成的。

6.2 C、O同位素组成对成矿流体演化的指示

众所周知,自然界中天然水富集¹²C、¹⁶O等轻同位素而贫重同位素,尤其是¹⁸O的含量特别低,而沉积碳酸盐岩则富含¹³C、¹⁸O等重同位素。前人对花垣铅锌矿方解石、萤石、重晶石和闪锌矿中的包裹体研究认为,成矿流体的平均盐度(NaCl eqv)为26%,温度为90~200℃,是一种高盐度的低温CO₂-H₂O-NaCl型热卤水^[5,12]。另外,刘文均等^[12]从矿石及脉石矿物的液态包裹体中,直接测定的成矿流体的H、O同位素组成分析结果表明(表3),成矿流体主要来源于建造水,即沿深断裂下渗的古海水及地层封存水,并且在 $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ 图上(图5)呈现与雨水线斜交的线性关系,说明在成矿晚期有大气水的加入。以上结果均说明成矿流体相对集中较多的轻同位素,那么亏¹⁸O的成矿流体与围岩地层的水-岩

反应中,反复与碳酸盐围岩进行同位素交换,结果就导致在成矿期沉淀的方解石中¹³C、¹⁸O逐渐减低,这也是表1中与矿化无关的方解石(样品L16-4、SY-2和NJT-1)的¹³C、¹⁸O值都比表2中成矿期方解石高的原因。因此,虽然湘西黔东地区铅锌矿床产出位置严格受地层层位控制,矿体形态也主要以层状或似层状为主,但是结合该地区典型矿物组成特征和成矿流体分析均表明,铅锌矿并不是在成岩阶段形成的,矿石的沉淀明显要晚于围岩,成矿流体与围岩的水-岩反应才是导致湘西黔东地区成矿期方解石和矿石矿物沉淀的主要机制。

6.3 成矿物质来源探讨

前人对湘西黔东地区典型铅锌矿床金属硫化物的S同位素研究结果显示(表4): $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围为19.10‰~31.33‰,均值为25.84‰,以富含重硫为主,与寒武系的海相蒸发岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近,推断S来源于铅锌矿层上覆的中上寒武统海相蒸发白云岩中的膏盐。该地区铅锌矿床普遍有沥青发现^[13],主要呈粒状、鳞片状,或产于方解石或白云石的晶洞中,研究认为该矿床的成矿过程中有大量有机质

表2 湘西黔东地区典型铅锌矿床成矿期方解石的C、O同位素组成(‰)

Table 2 C and O isotopic compositions of calcites from Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou

采样地点	样品编号	样品特征	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	数据来源
花垣李梅	H1-2	含矿围岩中脉状方解石	-0.99	18.03	[27]
	H2-3	矿石中斑块状方解石	-0.97	21.30	[27]
	H5-7	矿石中大型脉状方解石	-0.73	22.00	[27]
	H1-1	矿石中网脉方解石	-0.57	23.05	[27]
	H3-5	浸染状矿石斑块方解石	-0.30	22.81	[27]
	K3a-1	球粒状矿石方解石	-0.05	21.95	[27]
	HYYT-01	团块状方解石	-2.98	16.71	本文
花垣渔塘	HYYT-02	脉状方解石	-0.18	19.73	本文
	HYYT-03	脉状方解石	-2.34	17.03	本文
	HYYT-04	团块状方解石	-0.21	19.58	本文
	HYYT-05	团块状方解石	-2.97	16.97	本文
	HYYT-06	团块状方解石	-2.42	17.08	本文
	HYYT-07	脉状方解石	-1.59	17.52	本文
	凤凰茶田	CHT-19-3	方解石	-0.80	18.50
CHT-19-4		方解石	-0.60	18.50	[29]
CHT-19-5		方解石	-0.40	18.30	[29]
CHT-19-6		方解石	-0.60	18.50	[29]
CHT-20-1		方解石	-1.00	17.90	[29]
CHT-20-2		方解石	-0.60	17.80	[29]
CHT-20-6		方解石	-0.10	17.90	[29]
CHT-20-7		方解石	-1.00	17.70	[29]
CHT-20-8		方解石	-0.70	17.90	[29]
CHT-25-1		方解石	-0.40	18.10	[29]
CHT-25-2		方解石	-5.80	22.00	[29]
CHT-25-3		方解石	-5.30	21.50	[29]
CHT-25-4		方解石	-0.40	18.80	[29]
CHT-25-5		方解石	-0.90	19.20	[29]
松桃嗅脑		BBZ-B11	矿石中细晶团块状方解石	0.42	18.25
	BBZ-B12	矿石中细晶团块状方解石	-0.32	16.89	本文
松桃水源代董	STSY-01	团块状方解石	-1.10	16.15	本文
	STSY-02	团块状方解石	-1.23	16.49	本文
	STSY-04	脉状方解石	-0.10	15.54	本文
	STSY-05	团块状方解石	-0.72	15.35	本文
	STSY-06	脉状方解石	-0.82	15.52	本文
	STSY-07	团块状方解石	-0.80	15.41	本文
	SY-3	粗晶方解石	-2.37	20.51	[28]
SY-4	粗晶方解石	-1.67	12.96	[28]	

表3 花垣铅锌矿床成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 同位素组成(‰)
Table 3 H and O isotopic composition of ore-forming fluids
in the Huayuan Pb-Zn ore deposit (‰)

成矿期	样号	矿物	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta\text{D}_{\text{SMOW}}$	数据来源
早中期	H-50	闪锌矿	3.8	-46	[12]
	N ₃ S	闪锌矿	20.6	-43	[12]
	Y ₁₀ S	闪锌矿	21.0	-45	[12]
	YY ₁₀ C	方解石	16.4	-16	[12]
	H-51	萤石	7.1	-36	[12]
	H-61	重晶石	2.1	-54	[12]
晚期	H-62	方解石	1.2	-48	[12]
	Y11C	方解石	-1.7	-29	[12]
	N ₂ B	重晶石	-5.6	-43	[12]
	Y ₈ M	白云石	2.7	-22	[12]

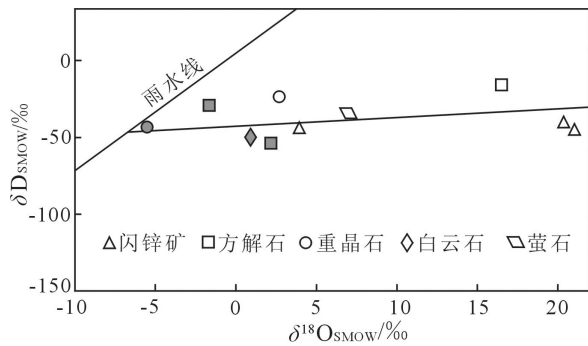


图5 花垣铅锌矿床成矿流体 $\delta^{18}\text{O}$ - δD 图(据文献[12]修改)
图中空心图例为早中期,实心图例为晚期

Fig.5 $\delta^{18}\text{O}$ - δD diagram of ore-forming fluids of the
Huayuan Pb-Zn ore deposit (modified after reference [12])
Hollow illustration and solid illustration refer to early-middle stage
and late stage respectively

存在并参与成矿作用^[13-15],这些有机质与膏盐层发生硫酸盐热化学还原反应(TSR)^[38],为硫化矿石提供了丰富的 H_2S 来源。在湘西黔东地区出露的岩石地层中,较高的Pb、Zn丰度值出现在赋矿围岩以下地层,即下寒武统石牌组和牛蹄塘组,而赋矿围岩的Pb、Zn丰度值仅相当于本区的背景值或略低于背景值^[3,4],由此推断本区赋矿地层(下寒武统清虚洞组、中寒武统敖溪组和下奥陶统南津关组)并不是矿源层,Pb、Zn成矿物质有可能来源于石牌组以下的震旦系—寒武系的黑色页岩,尤其是下寒武统牛蹄塘组这套“多元素富集层”^[39,40]中。

结合该地区的流体包裹体和本文的C、O同位素研究,湘西黔东地区铅锌矿床成矿过程可总结为:随着加里东运动所产生的向北西的逆冲推覆作用,破坏了沿深断裂下渗的古海水及地层封存水的平衡,并由于地热梯度加热升温而成为中-高盐度

表4 湘西黔东地区典型铅锌矿床S同位素组成
Table 4 Sulfur isotopic compositions of Pb-Zn ore
deposits in western Hunan and eastern Guizhou

矿床名称	测定矿物	测试数	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$		数据来源
			变化范围	均值	
花垣李梅	黄铁矿	1		25.70	[9]
	方铅矿	6	22.46~26.37	25.22	[9]
	闪锌矿	6	20.30~31.33	28.35	[9]
凤凰茶田	闪锌矿	2	21.74~21.75	21.75	[8]
松桃嗅脑	黄铁矿	3	26.30~29.90	27.53	[37]
	方铅矿	4	19.10~28.50	21.91	[37]
	闪锌矿	3	28.00~28.50	28.23	[37]
铜仁卜口场	方铅矿	4	20.95~24.93	22.29	[37]
	闪锌矿	4	24.39~29.31	27.84	[37]
都匀牛角塘	黄铁矿	3	22.76~29.04	26.87	[25]
	方铅矿	2	26.23~28.88	27.56	[25]
	闪锌矿	11	24.12~29.81	26.85	[25]

的热卤水,热卤水在沿断裂带上升的过程中,萃取下寒武统牛蹄塘组中的Pb、Zn成矿物质,这些富含金属物质的成矿流体与有机质参与的硫酸盐热化学反应所产生的 H_2S 结合,沉淀出金属硫化物,并由于含矿层下部和上部的泥质灰岩、页岩和泥晶白云岩所形成的良好的地球化学障,在孔隙度较大的藻灰岩和鲕粒灰岩中富集成矿。

7 结 论

湘西黔东地区典型铅锌矿床方解石及其碳酸盐围岩的C、O同位素研究表明,铅锌矿围岩为典型的海相沉积成因碳酸盐岩,成矿期方解石中的C主要来源于碳酸盐围岩,是碳酸盐溶解作用形成的。综合分析认为,该地区铅锌矿床并不是在成岩阶段形成的,矿石的沉淀明显要晚于围岩,成矿流体与围岩的水-岩反应才是导致湘西黔东地区成矿期方解石和矿石矿物沉淀的主要机制。

致谢:武汉地质调查中心戴平云教授级高工、赵武强和金世超工程师在野外工作中给予了很大帮助,中国地质大学(武汉)赵新福教授在本文写作过程中提出了宝贵建议,匿名审稿专家和编辑部杨艳老师对本文提出了很多建设性意见并作了细心的修改,在此一并表示衷心的感谢。

参考文献(References):

- [1] 芮宗瑶, 叶锦华, 张立生, 等. 扬子克拉通周边及其隆起边缘的铅锌矿床[J]. 中国地质, 2004, 31(4): 337-346.
Rui Zongyao, Ye Jinhua, Zhang Lisheng, et al. Pb-Zn deposits on the perimeter of the Yangtze craton and on the margins of its uplifts[J]. *Geology in China*, 2004, 31(4): 337-346 (in Chinese with English abstract).
- [2] 张长青, 芮宗瑶, 陈毓川, 等. 中国铅锌矿资源潜力和主要战略接续区[J]. 中国地质, 2013, 40(1): 248-272.
Zhang Changqing, Rui Zhongyao, Chen Yuchuan, et al. The main successive strategic bases of resources for Pb-Zn deposits in China[J]. *Geology in China*, 2013, 40(1): 248-272 (in Chinese with English abstract).
- [3] 李宗发. 湘西黔东地区铅锌矿成因初步探讨[J]. 贵州地质, 1991, 29(4): 363-371.
Li Zongfa. A preliminary discussion on the origin of Pb-Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 1991, 29(4): 363-371 (in Chinese with English abstract).
- [4] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床的地质特征及找矿标志[J]. 地质通报, 2007, 26(7): 899-908.
Yang Shaoxiang, Lao Ketong. Geological characteristics and ore indicators of lead-zinc deposits in northwestern Hunan, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2007, 26(7): 899-908 (in Chinese with English abstract).
- [5] 杨绍祥, 劳可通. 湘西北铅锌矿床碳氢氧同位素特征及成矿环境分析[J]. 矿床地质, 2007, 26(3): 330-340.
Yang Shaoxiang, Lao Ketong. A tentative discussion on genesis of lead-zinc deposits in northwest Hunan[J]. *Mineral Deposits*, 2007, 26(3): 330-340 (in Chinese with English abstract).
- [6] 钟九思, 毛昌明. 湘西北密西西比河谷型铅锌矿床特征及成矿机制探讨[J]. 国土资源导刊, 2007, 4(6): 52-56.
Zhong Jiushi, Mao Changming. Discussion on the geological characteristics and ore-forming mechanism of MVT deposits in northwestern Hunan, China[J]. *Land & Resources Herald*, 2007, 4(6): 52-56 (in Chinese).
- [7] 李堃, 刘凯, 汤朝阳, 等. 湘西黔东地区 Zn 地球化学块体特征及锌资源潜力估算[J]. 中国地质, 2013, 40(4): 1270-1277.
Li Kun, Liu Kai, Tang Chaoyang, et al. Characteristics of zinc geochemical blocks and assessment of zinc resource potential in western Hunan and eastern Guizhou Province[J]. *Geology in China*, 2013, 40(4): 1270-1277 (in Chinese with English abstract).
- [8] 包正相. 湘西黔东汞铅锌矿床的成矿作用与形成机理[J]. 桂林冶金地质学院学报, 1987, 7(3): 159-170.
Bao Zhengxiang. Metallogenic mechanism of mercury-lead-zinc deposits in western Hunan and eastern Guizhou[J]. *Journal of Guilin College of Geology*, 1987, (3): 159-170 (in Chinese with English abstract).
- [9] 罗卫, 尹展, 孔令, 等. 花垣李梅铅锌矿集区地质特征及矿床成因探讨[J]. 地质调查与研究, 2009, 33(3): 194-202.
Luo Wei, Yin Zhan, Kong Ling, et al. Discussion on the geological features and genesis of the Limei Pb-Zn ore concentration belt in north-western Hunan Province[J]. *Geological Survey and Research*, 2009, 33(3): 194-202 (in Chinese with English abstract).
- [10] 陈明辉, 胡祥昭, 鲍振襄, 等. 湖南鱼塘铅锌矿集中区地质特征及成矿问题讨论[J]. 地质与勘探, 2011, 47(2): 251-260.
Cheng Minghui, Hu Xiangzhao, Bao Zhengxiang, et al. Geological features and metallogenesis of the Yutang Pb-Zn ore concentration belt in Hunan Province[J]. *Geology and Exploration*, 2011, 47(2): 251-260 (in Chinese with English abstract).
- [11] 王华云. 黔东铅锌矿的成矿规律及成矿模式[J]. 贵州地质, 1996, 13(1): 7-23.
Wang Huayun. A genetic model for mineralization of the zinc-lead belts in eastern Guizhou[J]. *Guizhou Geology*, 1996, 13(1): 7-23 (in Chinese with English abstract).
- [12] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床成矿流体特征及动态[J]. 矿床地质, 2000, 19(2): 173-181.
Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Characteristics and movement of ore-forming fluids in the Huayuan lead-zinc deposit[J]. *Mineral Deposits*, 2000, 19(2): 173-181 (in Chinese with English abstract).
- [13] 刘文均, 郑荣才, 李元林, 等. 花垣铅锌矿床中沥青的初步研究—MVT 铅锌矿床有机地化研究(I)[J]. 沉积学报, 1999, 17(1): 19-23.
Liu Wenjun, Zheng Rongcai, Li Yuanlin, et al. Study of bitumen in the Huayuan lead-zinc deposit—Organic geochemistry study of MVT lead-zinc deposit(I) [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(1): 19-23 (in Chinese with English abstract).
- [14] 刘文均, 郑荣才. 花垣铅锌矿床包裹体气相组分研究—MVT 矿床有机成矿作用研究(II)[J]. 沉积学报, 1999, 17(4): 608-614.
Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Research of fluid inclusion gas composition in huayuan lead-zinc deposits—Organic-mineralization study of MVT lead-zinc deposits(II) [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 1999, 17(4): 608-614 (in Chinese with English abstract).
- [15] 刘文均, 卢家烂. 湘西下寒武统有机地化特征—MVT 铅锌矿床有机成矿作用研究(III)[J]. 沉积学报, 2000, 18(2): 290-296.
Liu Wenjun, Lu Jialan. Characteristics of organic geochemistry of lower Cambrian in western Hunan—Organic-mineralization study on MVT lead-zinc ore deposits(III) [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 2000, 18(2): 290-296 (in Chinese with English abstract).
- [16] David L Leach, Dwight Bradley, David Huston, et al. Sediment-hosted lead-zinc deposits in earth history[J]. *Economic Geology*, 2010, 105: 593-625.
- [17] 张长青, 余金杰, 毛景文, 等. 密西西比型(MVT)铅锌矿床研究进展[J]. 矿床地质, 2009, 28(2): 195-210.
Zhang Changqing, Yu Jinjie, Mao Jingwen, et al. Advances in the

- study of Mississippi Valley-type deposits[J]. *Mineral Deposits*, 2009, 28(2): 195–210.
- [18] Spangenberg J, Fontbote L, Sharp Z D, et al. Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc-lead deposits of the San Vicente district, central Peru: A quantitative modeling on mixing processes and CO₂ degassing[J]. *Chemical Geology*, 1996, 133(1/4): 289–315.
- [19] Zheng Y F. Carbon-oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcite during degassing of CO₂: A quantitative evaluation and application to Kushikino gold mining area in Japan[J]. *Mineralium Deposita*, 1990, 25: 246–250.
- [20] 郑永飞. 稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用[J]. *矿床地质*, 2001, 20(1): 57–70.
Zheng Yongfei. Theoretical modeling of stable isotope systems and its applications to geochemistry of Hydrothermal ore deposits[J]. *Mineral Deposits*, 2001, 20(1): 57–70 (in Chinese with English abstract).
- [21] 黄智龙, 李文博, 陈进, 等. 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*, 2004, 28(1): 53–59.
Huang Zhilong, Li Wenbo, Chen Jin, et al. Carbon and oxygen isotope geochemistry of the Huize superlarge Pb-Zn ore deposits in Yunnan province[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2004, 28(1): 53–59 (in Chinese with English abstract).
- [22] 刘文均. 湘黔断裂带的演化及其成矿作用特点[J]. *地质论评*, 1985, 31(3): 224–231.
Liu Wenjun. Evolution of Hunan-Guizhou fault zone and the features of mineralization[J]. *Geological Review*, 1985, 31(3): 224–231 (in Chinese with English abstract).
- [23] 汤朝阳, 邓峰, 李堃, 等. 湘西-黔东南地区寒武系清虚洞组地层特征与铅锌矿成矿关系[J]. *中国地质*, 2012, 39(4): 1034–1041.
Tang Chaoyang, Deng Feng, Li Kun, et al. Stratigraphic characteristics of the Cambrian Qingxudong Formation in relation to lead-zinc mineralization in western Hunan and eastern Guizhou area[J]. *Geology in China*, 2012, 39(4): 1034–1041 (in Chinese with English abstract).
- [24] Jens Schneider, Maria Boni, Fabio Lapponi, et al. Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the lower Cambrian of Hunan, south China: A radiogenic (Pb, Sr) isotope study[J]. *Economic Geology*, 2002, 97: 1815–1827.
- [25] 叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 贵州都匀牛角塘富镉锌矿同位素地球化学研究[J]. *矿物岩石*, 2005, 25(2): 70–74.
Ye Lin, Pan Ziping, Li Chaoyang, et al. Isotopic geochemical characters in Niujiaotang Cd rich zinc deposit, Duyun, Guizhou[J]. *J Mineral Petrol.*, 2005, 25(2): 70–74 (in Chinese with English abstract).
- [26] Friedman I and O'Neil J R. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest in data of geochemistry [C]// Fleischer M (eds.). *Geological Professional Paper*. 1977, 6th ed. 440.
- [27] 夏新阶, 舒见闻. 李梅锌矿床地质特征及其成因[J]. *大地构造与成矿学*, 1995, 19(3): 197–204.
Xia Xinjie, Shu Jianwen. Geologic characteristics and origin of the Limei zinc sulfide deposit[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 1995, 19(3): 197–204 (in Chinese with English abstract).
- [28] 王华云. 贵州铅锌矿的地球化学特征[J]. *贵州地质*, 1993, 10(4): 272–290.
Wang Huayun. Geochemistry of Pb-Zn mineralization in Guizhou[J]. *Geology of Guizhou*, 1993, 10(4): 272–290 (in Chinese with English abstract).
- [29] 王加昇, 温汉捷, 石少华. 湘黔汞矿带脉石矿物方解石稀土元素、碳氧同位素特征及其指示意义[J]. *矿物学报*, 2010, 30(2): 185–193.
Wang Jiasheng, Wen Hanjie, Shi Shaohua. Characteristics and implications of REE, carbon and oxygen isotopes of hydrothermal calcite from the mercury metallogenic belt in Hunan and Guizhou provinces, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2010, 30(2): 185–193 (in Chinese with English abstract).
- [30] Schidlowski M. Beginning of terrestrial life problems of early record and implications for extraterrestrial scenarios[J]. *Instruments, Methods, and Missions for Astrobiology*, SPIE 3441, 1998: 149–157.
- [31] Hoefs J. *Stable Isotope Geochemistry*[M]. Berlin: Springer Verlag. 4th ed. 1997.
- [32] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
Zheng Yongfei, Chen Jiangfeng. *Stable Isotope Geochemistry* [M]. Beijing: Science Press, 2000 (in Chinese).
- [33] 王云华. 湘黔边境地区层控汞矿的成因研究[C]//严均平, 主编. 贵州汞矿地质. 北京: 地质出版社, 1989: 99–182.
Wang Yunhua. Study on the origin of stratabound mercury deposits in broader area of Hunan and Guizhou Province[C]//Yan Junping (ed). *Guizhou Mercury Deposits Geology*, Beijing: Geological Publishing House, 1989: 99–182 (in Chinese).
- [34] 刘家军, 何明勤, 李志明, 等. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. *矿床地质*, 2004, 23(1): 1–10.
Liu Jiajun, He Mingqin, Li Zhiming, et al. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping basin of Yunnan province and its significance[J]. *Mineral Deposits*, 2004, 23(1): 1–10 (in Chinese with English abstract).
- [35] 周家喜, 黄智龙, 周国富, 等. 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*, 2012, 36(1): 93–101.
Zhou Jiayi, Huang Zhilong, Zhou Guofu, et al. C, O isotope and REE geochemistry of the hydrothermal calcites from the Tianqiao Pb-Zn ore deposit in NW Guizhou province, China[J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 2012, 36(1): 93–101 (in Chinese with English abstract).

- [36] Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*[M]. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons. 1997: 972.
- [37] 李宗发. 湘黔边境铅锌矿带硫铅同位素组成特征[J]. 贵州地质, 1992, 9(3): 246–254.
Li Zhongfa. S and Pb isotope form feature of lead–zinc ore–belt in the border of Guizhou–Hunan[J]. *Guizhou Geology*, 1992, 9(3): 246–254 (in Chinese with English abstract).
- [38] 刘文均, 郑荣才. 硫酸盐热化学还原反应与花垣铅锌矿床[J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(5): 456–464.
Liu Wenjun, Zheng Rongcai. Thermochemical sulfate reduction and Huyuan lead–zinc ore deposit[J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 30(5): 456–464 (in Chinese).
- [39] 李胜荣, 高振敏. 湘黔寒武系底部黑色岩系贵金属元素来源示踪[J]. 中国科学(D辑), 2000, 30(2): 169–174.
Li Shengrong, Gao Zhenmin. The source of noble metal of black rock series of lower Cambrian in Hunan–Guizhou provinces[J]. *Science in China (Series D)*, 2000, 30(2): 169–174 (in Chinese).
- [40] 王康年. 湘黔下寒武统黑色岩系“多元素富集层”地质特征及成因探讨[J]. 贵州地质, 2009, 26(2): 106–111.
Wang Kangnian. Geological characters and causation of multi–element concentration stratum of black rock series, lower Cambrian series in Hunan and Guizhou[J]. *Geology of Guizhou*, 2009, 26(2): 106–111 (in Chinese with English abstract).

Carbon and oxygen isotopes of Pb–Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou provinces and their implications for the ore–forming process

LI Kun^{1,2}, WU Chang–xiong³, TANG Chao–yang², DUAN Qi–fa², YU Yu–shuai²

(1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Wuhan Center of Geological Survey, CGS, Wuhan 430205, Hubei, China; 3. Hubei Institute of Geological Survey, Wuhan 430034, Hubei, China)

Abstract: Great progress has been made in recent years in prospecting for Pb–Zn ore deposits in western Hunan and eastern Guizhou provinces. There are more than two hundred Pb–Zn ore deposits hosted in the Cambrian and Ordovician strata. The authors carried out a systematic analysis of the carbon and oxygen isotopic compositions of carbonate wall rocks and hydrothermal calcites formed at the ore–forming stage. The results show that carbonate wall rocks have relatively homogeneous $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values (ranging from -1.16‰ to 1.70‰ , 0.51‰ on average) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values (ranging from 18.56‰ to 22.42‰ , 21.04‰ on average); in contrast, hydrothermal calcite has lower $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ value (ranging from -5.80‰ to 0.42‰ , -1.18‰ on average), and significantly declined $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ values (ranging from 12.96‰ to 23.05‰ , 18.36‰ on average). In the $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ vs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ diagram, the wall rocks are plotted in the marine carbonate rock area, and hydrothermal calcites are between marine carbonate rock and upper mantle. In combination with previous results, it is concluded that C of the ore–forming fluids was mainly derived from carbonate wall rocks, sulfur from sulfates in the sedimentary strata, and Pb and Zn from the rocks of lower Cambrian Niutitang Formation. The ore–forming fluids were higher salinity and lower temperature basin brines. Precipitation of ore minerals and hydrothermal calcites probably resulted from extensive fluid–rock interaction between ore–forming fluids and carbonate wall rocks in combination with corresponding decreasing temperature.

Key words: carbon and oxygen isotopes; calcite; ore–forming fluids; Pb–Zn ore deposit; western Hunan and eastern Guizhou

About the first author: LI Kun, male, born in 1983, assistant researcher, doctor candidate, engages in the study of minerogenetic regularity and prospecting; E–mail: likungeo@gmail.com.