

doi:10.3799/dqkx.2016.008

# 四川乌斯河铅锌矿床成矿流体特征及 TSR 作用初探

熊索菲<sup>1,2</sup>, 姚书振<sup>1\*</sup>, 宫勇军<sup>1</sup>, 谭满堂<sup>3</sup>, 曾国平<sup>1</sup>, 王伟<sup>1</sup>

1. 中国地质大学资源学院, 湖北武汉 430074

2. 中国地质大学紧缺矿产资源勘查协同创新中心, 湖北武汉 430074

3. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 湖北武汉 430200

**摘要:** 四川乌斯河铅锌矿床是赋存于震旦系灯影组白云岩中的大型铅锌矿床。本次研究结合最新的野外地质现象发现该矿床除存在前人所强调的沉积成矿作用以外,热液成矿作用非常明显。对该矿床流体包裹体进行细致的岩相学、显微测温和激光拉曼研究,揭示成矿流体特征,并探讨成矿机制。研究结果显示该矿床包裹体类型较为单一,以气液两相为主,均一温度主要集中于120~260℃,平均盐度为10.0% NaCl eqv,压力为32~68 MPa,成矿流体为中-低温、中等盐度。激光拉曼测试显示包裹体气相成分含有CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>,为多元共存的流体体系。在热驱动下(120~260℃),流体混合作用提供了物质基础(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、催化剂(Mg<sup>2+</sup>)和还原剂(有机质、CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>S)促使硫酸盐热化学还原反应(TSR)启动。TSR反应过程中流体pH发生变化,进一步促进了金属硫化物沉淀。

**关键词:** 成矿流体; 流体包裹体; 铅锌矿; TSR作用; 地球化学。

中图分类号: P588.12; P595; P597

文章编号: 1000-2383(2016)01-0105-16

收稿日期: 2015-09-29

## Ore-Forming Fluid and Thermochemical Sulfate Reduction in the Wusihe Lead-Zinc Deposit, Sichuan Province, China

Xiong Suofei<sup>1,2</sup>, Yao Shuzhen<sup>1\*</sup>, Gong Yongjun<sup>1</sup>, Tan Mantang<sup>3</sup>, Zeng Guoping<sup>1</sup>, Wang Wei<sup>1</sup>

1. Faculty of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Collaborative Innovation Center for Exploration of Strategic Mineral Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

3. Wuhan Center, China Geological Survey, Wuhan 430200, China

**Abstract:** The Wusihe lead-zinc deposit, hosted in the Dengying Formation, is a large lead-zinc deposit in the Sichuan Province, China. The previous research noted the Wusihe deposit was classified as a sediment-hosted stratiform lead-zinc deposit. However, our field survey result suggests that hydrothermal ore-forming processes are crucial to lead-zinc mineralization. In this paper, we present a detailed petrographic, microthermometric and laser Raman spectroscopy study of fluid inclusions from the Wusihe deposit reveals the characteristics of ore-forming fluids and mineralization mechanism. Primary fluid inclusions (FIs) in dolomite, quartz, calcite, fluorite and sphalerite are mainly two phases (L+V type). Microthermometric data show the homogenization temperatures range from 120 °C to 260 °C, and the average of salinity is 10.0% NaCl eqv. The estimated trapping pressures are 32 MPa to 68 MPa. The laser Raman spectroscopy shows that the gas components have a certain amount of CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. The mixed ore-forming fluids offer heat, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and Mg<sup>2+</sup> to provoke the thermochemical sulfate reduction (TSR). The TSR could be a key factor for sulfur source and H<sup>+</sup>. The change of pH value leads to the precipitation of metallogenetic elements.

**Key words:** ore-forming fluid; fluid inclusions; lead-zinc deposit; thermochemical sulfate reduction; geochemistry.

---

基金项目: 中国地质调查局项目(No.12120113094200)。

作者简介: 熊索菲(1986—),女,博士,矿物学、岩石学、矿床学专业。E-mail: sophie\_0913@foxmail.com

\* 通讯作者: 姚书振, E-mail: szyao@cug.edu.cn

引用格式: 熊索菲, 姚书振, 宫勇军, 等, 2016. 四川乌斯河铅锌矿床成矿流体特征及 TSR 作用初探. 地球科学, 41(1): 105—120.

## 0 引言

扬子地块西缘是中国著名的铅锌矿成矿带(图 1),在四川省大渡河谷沿岸发育一个延伸可达 50 km 的大型层状铅锌矿带,整个矿带铅锌资源量达 1 000 万 t 以上,乌斯河铅锌矿床是本矿带中的大型铅锌矿床(图 1 和图 2),资源量可达 370 万 t(林方成,2005a)。前人(林方成,2005b;李同柱,2007;郑绪忠,2012)对本矿床的研究主要集中于矿床地质特征、岩石地球化学和同位素地球化学等方面,强调热水沉积作用为主要成矿机制。尽管乌斯河铅锌矿床赋存于新元古代麦地坪组和筇竹寺组中,但本次野外调查发现该矿床热液成矿作用明显,并且富含有机质。矿物中流体包裹体的研究是矿床学研究的重

要内容,不同类型的金属矿床具有其典型的成矿流体特征(Wilkinson, 2001; 卢焕章等,2004; 熊索菲等,2014),但本矿床的流体包裹体相关研究较为匮乏。有机流体与铅锌矿之间是否存在耦合关系一直是学者们研究的热点(Anderson, 1991; Leach *et al.*, 2005; 吴越等,2013)。硫酸盐热化学还原反应(thermochemical sulfate reduction, TSR)是含 H<sub>2</sub>S 天然气形成的重要途径(Goldhaber and Orr, 1995; Worden *et al.*, 1995; 朱光有等,2005; 张水昌等,2012),也能为金属矿床的形成提供还原硫(Anderson, 1975; Ghazban *et al.*, 1990; Jochum, 2000; Machel, 2001)。TSR 作用除了表现出来一些判识标志(如反应生成 H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub> 和沥青),在成矿流体中也会存在记录。笔者选取乌斯河矿床为研究对象,结合第一手最新的野外地质资料,按照成矿期和成矿阶

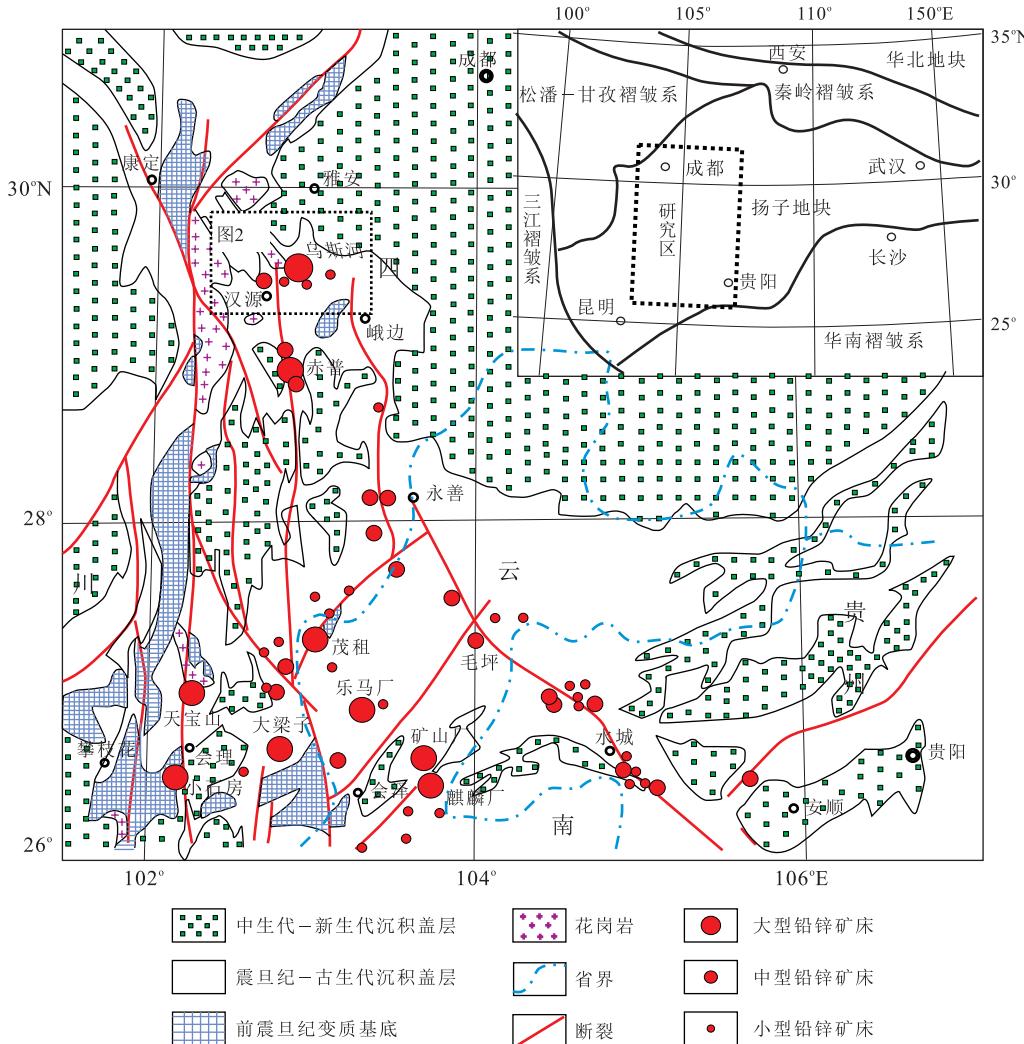


图 1 扬子地块西缘铅锌矿床分布略图

Fig.1 Regional geological and distribution map of lead-zinc deposits on western margin of the Yangtze block  
据成都地质矿产研究所(2003).云贵川渝 1:250 万地质图,略有简化

段进行系统划分,对流体包裹体进行系统的岩相学和显微测温研究,估算成矿压力,总结流体特征,并探讨 TSR 作用与成矿的关系。

## 1 区域和矿床地质

研究区的大地构造位置位于扬子地块西缘康滇地轴,地层主要包括变质基底和沉积盖层,其中沉积盖层由古生代、中生代和新生代的沉积岩组成,沉积盖层与基底呈角度不整合接触,不同地层之间呈整合或平行不整合接触,花岗岩主要分布于研究区的东北部。该区域断裂构造发育,主要发育一系列 SN 向断裂、NE 向断裂及 NW 向断裂。研究区内铅锌矿分布具有成群出现的特点,主要赋存于碳酸盐岩中。迄今为止,发现的大型铅锌矿床有赤普、矿山厂、麒麟厂、大梁子、天宝山、茂租、乌斯河等,而中、小型矿床及矿化点共计有四百多处(图 1)。在康滇地轴北段,沿大渡河从东往西分布有牛心山、宝水溪、中溪坪、核桃坪、深溪坪、乌斯河等铅锌矿床(矿点),这些矿床均赋存于上震旦统一下寒武统地层中,构成达 50 km 的大型层状铅锌矿带(图 2)。

乌斯河铅锌矿床地处雅安市汉源县,位于大渡河谷北岸,是大渡河铅锌矿带中一个正在开采的大

型铅锌矿床。矿区出露地层主要有中元古界峨边群变质岩、南华系苏雄组陆相火山岩和碎屑岩、上震旦统观音崖组碎屑岩—灯影组白云岩、寒武系碎屑岩和碳酸盐岩、奥陶系一二叠系碎屑岩和碳酸盐岩以及第四系(图 2)。主要含矿地层为震旦系灯影组第三岩性段(麦地坪段),其次为寒武系筇竹寺组,其中麦地坪段厚 37~67 m,为含磷和硅质条带白云岩,筇竹寺组厚约 450 m,为滨海相碎屑岩和碳酸盐岩,二者呈平行不整合接触(郑绪忠,2012)。矿区内的控矿构造为万里村向斜和王帽山断裂,万里村向斜轴向近南北,东翼岩层倾角为 5°~16°,西翼岩层倾角为 4°~22°,倾伏角约 10°。在矿区北西部发育有王帽山逆断层,走向北东(图 2),倾角为 65°~70°,在矿区坑道内还发现有一些小型断层。

## 2 矿化特征、成矿期成矿阶段划分

矿床受万里村向斜控制,矿体产状与地层产状基本一致,呈似层状或透镜状顺层,连续或断续产出。矿体横向延伸规模较大,连续性较好,矿体长度几米至几百米不等,地表露头连续可达 6 000 m 以上,在西部被王帽山逆断层错断(图 2)。前人研究工作针对麦地坪上矿段开展,现阶段的开采工作已

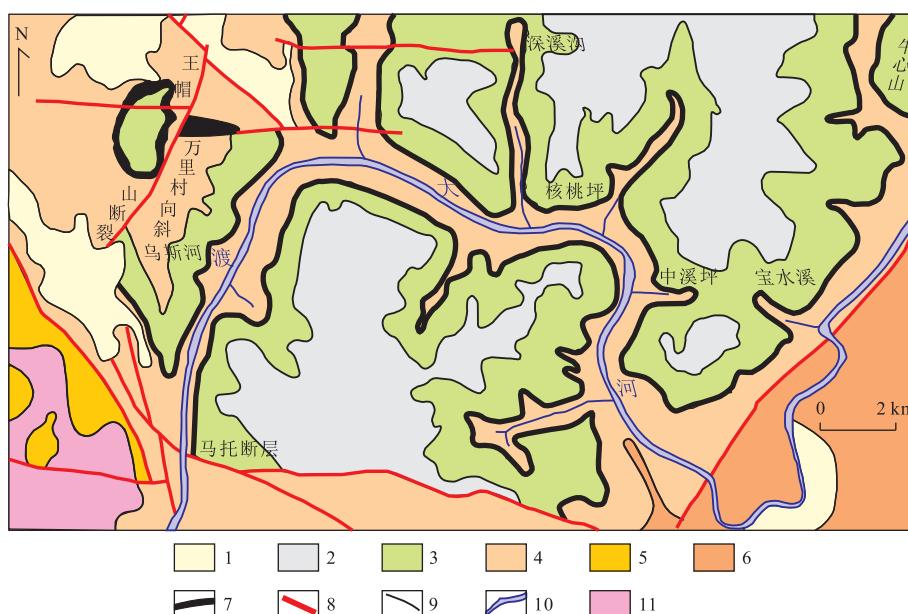


图 2 乌斯河铅锌矿床地质简图

Fig.2 Geological sketch of the Wusihe lead-zinc deposit

1.第四系;2.奥陶系一二叠系碎屑岩、碳酸盐岩;3.寒武系碎屑岩、碳酸盐岩;4.上震旦统观音崖组碎屑岩—灯影组白云岩;5.南华系苏雄组陆相火山岩、碎屑岩;6.中元古界峨边群变质岩;7.铅锌矿(化)层;8.断层;9.地质界线;10.河流;11.晋宁期花岗岩;据四川地矿局 207 地质队(2006)略有修改

经在下寒武统筇竹寺组底部和震旦系灯影组中上部(包括麦地坪上矿段和下矿段)进行,其矿化特征存在一定的区别,从上往下详述如下:

(1)下寒武统筇竹寺组,主要可见顺层和切层的脉状矿化,矿石矿物主要为方铅矿,其次为闪锌矿,围岩为黑色粘土岩和泥质粉砂岩.热液期形成的矿脉主要有两种产状:一种是顺层分布的方铅矿脉;另一种是切层的多金属硫化脉,其产状较多变.两种矿脉在空间上相连,矿脉的交叉部位有膨大现象.

(2)灯影组麦地坪上矿段,围岩是深灰色中厚层状白云岩和灰黑色含泥炭质白云岩,铅锌矿体主要呈似层状和透镜状产出.矿体厚度、品位的稳定性和连续性较好,厚度为 6.32~16.33 m(平均值为 12.30 m)(李同柱,2007).矿石矿物以闪锌矿为主,方铅矿次之.在构造裂隙或者层间破碎带发育处,矿体厚度变大,且矿石品位也明显变富.

(3)灯影组麦地坪下矿段,由灰色中厚层状白云岩、浅灰薄层状硅质岩及硅化白云岩组成.铅锌矿化比上矿段稍弱,但硅化和白云石化强烈.矿体厚度、品位的稳定性和连续性均较差,局部出现透镜状矿体.矿化带厚度为 10.91~19.77 m(平均值为 14.10 m)(李同柱,2007).

乌斯河铅锌矿床可以分为两个成矿期:沉积期和热液期,成矿主要发生在热液期.沉积期形成的矿

石(图 3a)以纹层状、条带状和浸染状构造为代表.热液期的多金属硫化物切穿沉积期所形成的纹层状矿石,也可见热液期多金属硫化物将沉积期形成的纹层状矿石角砾胶结(图 3b).热液期形成的矿石还可见块状构造(图 3c)和脉状构造(图 3d).矿区东部的筇竹寺组与灯影组接触带发育一个角砾岩带,宽数米至十余米,内部发育压性片理和断层泥,亦发育发生角砾状矿化.矿床中,沥青与矿化关系较为密切,在矿区东部常见沥青呈液滴状、圆球状分布于麦地坪组矿化脉内,直径为 5~20 mm,在矿区西部则主要产于石英晶洞内或石英+方解石脉密切共生(图 3e),或呈沥青脉体(图 3f).

矿石结构主要有草莓状结构,自形一半自形粒状结构、他形粒状结构、骸晶结构、尖角状结构、港湾—孤岛状结构、细脉状结构、包含结构以及填隙结构.主要金属矿物有闪锌矿、方铅矿、黄铁矿,其次为硫镉矿、磁黄铁矿、褐铁矿、菱锌矿和异极矿.脉石矿物有白云石、石英、长石、方解石、云母、重晶石、沥青等.根据矿物共生组合及脉的穿插关系,可以将热液期分为 4 个成矿阶段:

(I) 磁黄铁矿—黄铁矿—闪锌矿阶段:黄铁矿在该阶段呈自形一半自形粒状;闪锌矿为中粒他形粒状,与白云石共生,可见闪锌矿沿早期自形一半自形黄铁矿颗粒间隙及裂隙交代,使黄铁矿呈骸晶结

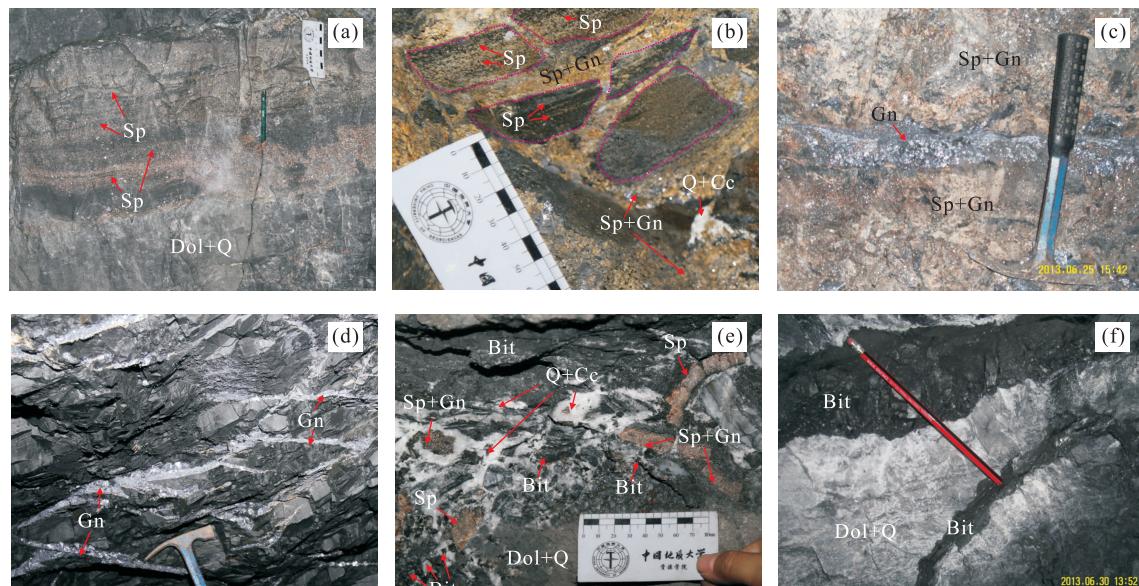


图 3 不同成矿期成矿阶段野外照片

Fig.3 Photographs showing different stages of the Wusihe deposit

a.沉积期形成的纹层一条带状矿石;b.热液期多金属硫化物将沉积期形成的纹层状矿石角砾胶结;c.热液期第Ⅱ阶段形成的矿石被第Ⅲ阶段的方铅矿脉切穿;d.第Ⅲ阶段切层和顺层的方铅矿脉;e.热液期第Ⅱ、Ⅲ阶段形成的矿脉破碎后,呈角砾状,被第Ⅳ阶段沥青+方解石+石英胶结;f.热液期第Ⅳ阶段的沥青粗脉;Bit.沥青;Cc.方解石;Dol.白云石;Gn.方铅矿;Py.黄铁矿;Q.石英;Sp.闪锌矿

构;磁黄铁矿少量,呈尖角状交代黄铁矿。

(Ⅱ)沥青—黄铁矿一方铅矿—闪锌矿阶段:为闪锌矿的主要形成阶段(图 3c),硫化物包括闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和硫镉矿等,含少量的沥青、方解石和石英。由于热液叠加作用本阶段形成闪锌矿和方铅矿颗粒较粗大。

(Ⅲ)闪锌矿一方铅矿阶段:为方铅矿形成的主要阶段(图 3c,3d),黄铁矿和闪锌矿少量。本阶段生成粗颗粒的自形方铅矿和深棕红色的闪锌矿,脉石矿物为石英、方解石、萤石和重晶石等。本阶段脉体往往穿切第Ⅱ阶段的多金属硫化物(图 3b)。

(Ⅳ)沥青—石英一方解石阶段:本阶段为成矿晚阶段,矿物组合为方解石、石英和沥青(图 3e),方解石和石英颗粒自形、粗大,在局部地段胶结早期矿石的角砾(图 3e)。与第Ⅱ阶段沥青相比较,本阶段沥青产出量较大,在筇竹寺组可见宽度为 10~20 cm 的沥青脉(图 3f)或者直径达到 20 cm 的沥青团块。

### 3 流体包裹体特征

#### 3.1 样品采集及研究方法

此次研究样品分别采自赋存于下寒武统筇竹寺组底部和震旦系灯影组中上部(包括麦地坪上矿段和下矿段)的矿体。采样位置为矿区的 5 采区、7 采区、8 采区、PD16 和 PD12。所采样品涵盖沉积期和热液期的各个成矿阶段,根据矿石结构构造特征、矿物共生组合及脉的穿插关系,区分出成矿期和成矿阶段,然后制备包裹体测温片 29 片。经包裹体岩相学观察后,选取合适的流体包裹体进行激光拉曼分析及显微测温研究。流体包裹体的岩相学观察在中国地质大学(武汉)资源学院成矿流体实验室完成,所用显微镜为德国 ZEISS 公司生产的 Zeiss TR 型号的显微镜,放大倍数为 100~500 倍。激光拉曼测试和显微测温研究在中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室内完成。显微测温实验所用的冷热台是 Linkam THMS 600 型冷热台,其温度控制范围为 -196~+600 °C,其中在 -120~-70 °C 范围内的测定误差控制在 ±0.5 °C,-70~+100 °C 范围内的测定误差控制在 ±0.2 °C,100~500 °C 范围内的测定误差控制在 ±2 °C。实验前,用美国 FLUID INC 公司的人工合成流体包裹体标准样品对冷热台进行校正,确保实验数据的精确性。激光拉曼使用 Renishaw RM-1000 型激光拉曼光谱仪,光源为 514.5 nm 氖离子激光器,狭缝为 25 μm,

曝光时间为 30 s,扫描范围为 1 000~3 800 cm<sup>-1</sup>。

本矿床的包裹体类型主要为气液两相包裹体(L+V型),其盐度是利用冰点数据,根据 Hall *et al.*(1988)和卢焕章(2004)等的经验公式计算得到。流体密度( $\rho$ )则是利用测得的均一温度( $T_h$ )和结合盐度数据(W),应用刘斌和段光贤(1987)的经验公式: $\rho = A + BT_h + CT_h^2$ 求得;其中 A、B、C 均为无量纲参数,  $A = A_0 + A_1 W + A_2 W^2$ ,  $B = B_0 + B_1 W + B_2 W^2$ ,  $C = C_0 + C_1 W + C_2 W^2$ 。

#### 3.2 流体包裹体岩相学特征

各成矿期成矿阶段的白云石、石英、萤石、方解石和闪锌矿内包裹体发育良好(图 4a~4e),原生包裹体的体积一般(4~16 μm),形态呈负晶形、椭圆形、圆形、矩形和不规则,次生流体包裹体也较发育,一般以圆形和不规则为主,其体积较小(1~6 μm)(图 4b)。在室温 20 °C 条件下,根据包裹体的相态类型,流体包裹体可以分为气液两相包裹体(L+V型)(图 4a~4e),也可见到少量纯气相包裹体(V型)(图 4f)。L+V 型包裹体是本矿床出现最为广泛的包裹体类型,在闪锌矿、白云石、石英、萤石和方解石内均有发育,可达到所有包裹体总数的 95%。

沉积期生成的纹层状矿石中白云石内包裹体,一般为负晶形和椭圆形,大小集中于 3~8 μm,闪锌矿内虽然存在原生包裹体,但闪锌矿结晶程度较差,包裹体气相与液相边界并不清晰。热液期包裹体发育良好,其中第Ⅰ成矿阶段主要发育有白云石、黄铁矿和闪锌矿,闪锌矿颜色主要为浅棕色,闪锌矿中包裹体以椭圆形为主,白云石内包裹体发育,大小为 6~16 μm,以矩形和椭圆形为主(图 4a)。热液期第Ⅱ成矿阶段闪锌矿可见浅黄—浅黄白相间的生长环带,原生包裹体沿着生长环带发育,较晚阶段的包裹体呈线状穿生长环带(图 4b)。热液期第Ⅲ成矿阶段闪锌矿颜色为深褐—红褐色,其内部原生包裹体丰富,主要为椭圆形和圆形,长轴方向一致,呈定向排列,包裹体大小可达到 20 μm(图 4c)。

#### 3.3 流体包裹体显微测温研究

本次测试涵盖两个成矿期,沉积期和热液期。沉积期选取纹层状矿石,对白云石、石英及闪锌矿进行显微测温研究。沉积期闪锌矿颗粒较小,闪锌矿内包裹体形态主要为椭圆形,白云石内包裹体较发育。沉积期测温数据显示(表 1),白云石内包裹体的初熔温度为 -33.8 °C,闪锌矿内包裹体的初熔温度为 -21.6~-19.1 °C。白云石、石英及闪锌矿包裹体均一温度集中于 140~220 °C(图 5a),盐度范围为

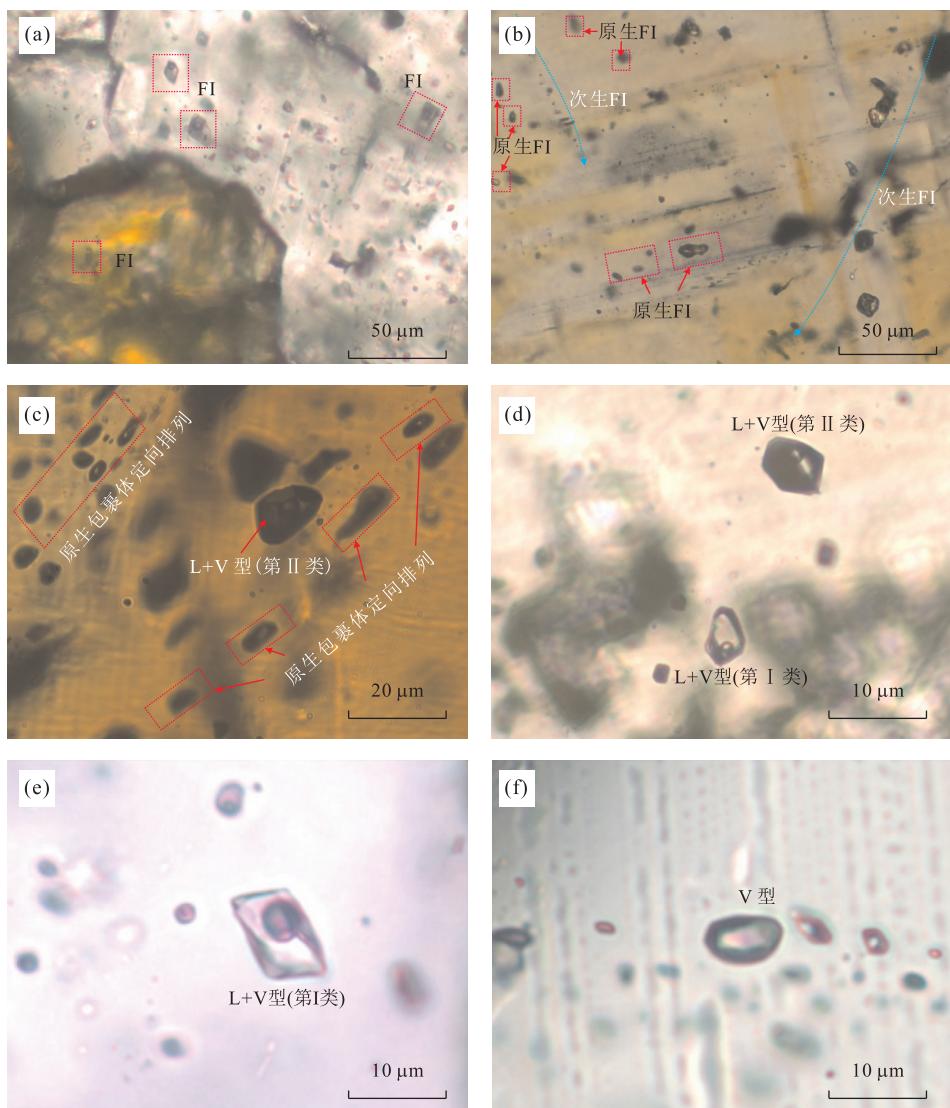


图 4 乌斯河矿床流体包裹体特征

Fig.4 Photomicrographs of fluid inclusions in the Wusihé deposit

a.热液期第Ⅰ阶段的闪锌矿和白云石中包裹体发育;b.热液期第Ⅱ阶段,浅黄—浅黄白相间闪锌矿发育生长环带,L+V型原生流体包裹体沿生长环带发育,次生包裹体呈线状切穿生长环带;c.热液期第Ⅲ阶段,红棕色闪锌矿内部发育有定向排列的L+V型流体包裹体;d.热液期第Ⅲ阶段方解石内两种成分不同的L+V型;e.热液期第Ⅲ阶段,淡紫色萤石内的L+V型流体包裹体,包裹体颜色为无色透明,边缘清晰;f.热液期第Ⅱ阶段石英中的V型流体包裹体

(3.6~14.8)% NaCl eqv(图 5b),平均盐度为 9.3% NaCl eqv.其中,闪锌矿内包裹体均一温度范围从 132~223 °C(平均值为 183 °C),冰点为 -10.8~-4.1 °C,盐度范围为(6.5~14.8)% NaCl eqv,密度为 0.91~1.03 g/cm<sup>3</sup>.

热液期的测试涵盖 4 个成矿阶段:第Ⅰ成矿阶段,选取闪锌矿、白云石和石英进行测温,本阶段的闪锌矿颜色为浅棕色(图 4a);第Ⅱ成矿阶段,为闪锌矿形成的主成矿阶段,本阶段的闪锌矿主要可见浅黄—浅黄白色相间的生长环带(图 4b),选取闪锌矿、白云石和石英进行测温;第Ⅲ成矿阶段是方铅矿

形成的主成矿阶段,选取与方铅矿共生的闪锌矿、石英、方解石和萤石进行测温,本阶段的闪锌矿为红棕色—红褐色(图 4c);第Ⅳ成矿阶段选取石英和方解石进行测温。

第Ⅱ阶段的测温数据(表 1)显示,白云石内包裹体的初熔温度为 -41.6 °C,闪锌矿内的包裹体初熔温度为 -23.8~-17.8 °C.白云石、石英及闪锌矿包裹体均一温度集中于 220~280 °C(图 5c),冰点为 -18.9~-3.3 °C,盐度范围为(5.4~21.6)% NaCl eqv(图 5d),平均盐度为 12.0% NaCl eqv.其中,闪锌矿内包裹体均一温度范围从 217~282 °C(平均值为 250 °C),冰点

表 1 各成矿阶段流体包裹体显微测温数据

Table 1 Summary of fluid inclusion data from each stage of mineralization

成矿期成矿阶段(测试个数)	寄主矿物	初熔温度(℃)	均一温度(℃)	冰点(℃)	盐度(‰ NaCl eqv)	密度(g/cm <sup>3</sup> )
沉积期 n=36	白云石	-33.8	181~221	-6.5~-2.9	3.6~9.9	0.90~0.97
	闪锌矿	-21.6~-19.1	132~223	-10.8~-4.1	6.5~14.8	0.91~1.02
	石英		191~194	/	/	/
热液期 n=73	白云石	-41.6	216~266	-8.7~-7.2	10.7~12.5	0.87~0.93
	石英	-16.3	203~291	-18.9~-4.2	6.7~21.6	0.84~0.97
	闪锌矿	-23.8~-17.8	217~282	-10.3~-3.3	5.4~14.3	0.79~0.90
	Ⅰ n=79	石英	178~269	-9.0~-2.5	4.2~12.9	0.85~0.96
	闪锌矿	-25.1~-19.7	168~238	-9.1~-4.3	6.9~13.0	0.87~0.98
	Ⅲ n=65	萤石	159~227	-9.2~-3.9	6.3~14.0	0.94~1.00
Ⅳ n=35	闪锌矿	-25.4~-20.6	133~211	-19.2~-4.8	7.6~21.8	0.92~1.07
	方解石		208~218	-14.5~-10.1	14.0~18.2	0.96~0.99
	石英		154~229	-8.2~-5.0	7.9~11.9	0.91~0.97
	Ⅳ n=35	石英	-18.1	141~199	-10.4~-1.6	2.7~14.4
	方解石	-22.4	102~197	-13.5~-3.0	5.0~15.2	0.89~1.02

为-10.3~-3.3 ℃,盐度范围为(5.4~14.3)‰ NaCl eqv,密度为0.79~0.90 g/cm<sup>3</sup>.

第Ⅱ阶段的测温数据(表1)显示,闪锌矿包裹体的初熔温度为-25.1~-19.7 ℃,石英及闪锌矿包裹体均一温度集中于180~240 ℃(图5e),冰点为-9.1~-2.5 ℃,盐度范围为(4.2~13.0)‰ NaCl eqv,盐度范围为9.1‰ NaCl eqv(图5f),平均盐度为12.0‰ NaCl eqv.其中,闪锌矿内包裹体均一温度范围为168~238 ℃(平均值为207 ℃),冰点为-9.1~-4.3 ℃,盐度范围为(6.9~13.0)‰ NaCl eqv,密度为0.87~0.98 g/cm<sup>3</sup>.

第Ⅲ阶段的测温数据(表1)显示,闪锌矿内包裹体初熔温度为-25.4~-20.6 ℃.方解石、石英、萤石及闪锌矿包裹体均一温度集中于140~220 ℃(图5g),冰点为-19.2~-3.9 ℃,盐度范围为(6.3~21.8)‰ NaCl eqv(图5h),平均盐度为12.9‰ NaCl eqv.其中,闪锌矿内包裹体均一温度范围为133~211 ℃(平均值为172 ℃),冰点为-19.2~-4.8 ℃,盐度范围为(7.6~21.8)‰ NaCl eqv,密度为0.92~1.07 g/cm<sup>3</sup>.

第Ⅳ阶段的测温数据(表1)显示,石英内包裹体初熔温度为-18.1 ℃,方解石内包裹体初熔温度为-22.4 ℃.石英和方解石包裹体均一温度集中于120~200 ℃(图5i),冰点为-13.5~-3.0 ℃,盐度范围为(2.7~15.2)‰ NaCl eqv(图5j),平均盐度为10.0‰ NaCl eqv,密度为0.89~1.02 g/cm<sup>3</sup>.

### 3.4 激光拉曼研究

激光拉曼光谱是一种研究物质分子结构的微观分析技术,在各类型矿床中广泛应用(何谋春和张志

坚,2001;卢焕章等,2004).乌斯河铅锌矿床中包裹体在室温下的相态类型较为单一,主要为L+V型,但经过激光拉曼鉴定发现,包裹体的成分丰富,存在两个亚类(I和II型).I型气液两相包裹体,气泡边界清晰,基本为透明无色(图4d),经激光拉曼鉴定,主要成分为H<sub>2</sub>O;II型气液两相包裹体为黑色,气泡边缘粗黑(图4c,4d),除含H<sub>2</sub>O,还含有其他成分,如:CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(详见图6和表2).

灯影组麦地坪上矿段和下矿段均能检测出含有CH<sub>4</sub>,在灯影组麦地坪上矿段和角砾岩带的包裹体中还检测出含有N<sub>2</sub>,其中CH<sub>4</sub>特征峰值区间为2 912.3~2 915.9 cm<sup>-1</sup>,N<sub>2</sub>特征峰值区间为2 339.4~2 327.5 cm<sup>-1</sup>.闪锌矿包裹体中能检测出CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>(图6a)共存,特征峰值分别为2 914.8 cm<sup>-1</sup>和2 327.5 cm<sup>-1</sup>;C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O(图6b)共存,特征峰值分别为1 961.6 cm<sup>-1</sup>和3 386.9 cm<sup>-1</sup>.石英内包裹体检测出CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O共同存在(图6c),特征峰值分别为2 914.7 cm<sup>-1</sup>和3 544.3 cm<sup>-1</sup>;NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O共同存在(图6d),特征峰值分别为3 339.7 cm<sup>-1</sup>和3 618.2 cm<sup>-1</sup>.H<sub>2</sub>S还存于闪锌矿内包裹体中,特征峰值为2 614.4 cm<sup>-1</sup>(图6e).白云石的包裹体中还可检测出含有C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,特征峰值为2 975.2 cm<sup>-1</sup>(图6f).各成矿阶段内L+V型包裹体均可检测到含有CH<sub>4</sub>,特征峰值为2 912.3~2 914.8 cm<sup>-1</sup>;石英中的V型流体包裹体内也能检测到含有CH<sub>4</sub>,特征峰值为2 915.9 cm<sup>-1</sup>.

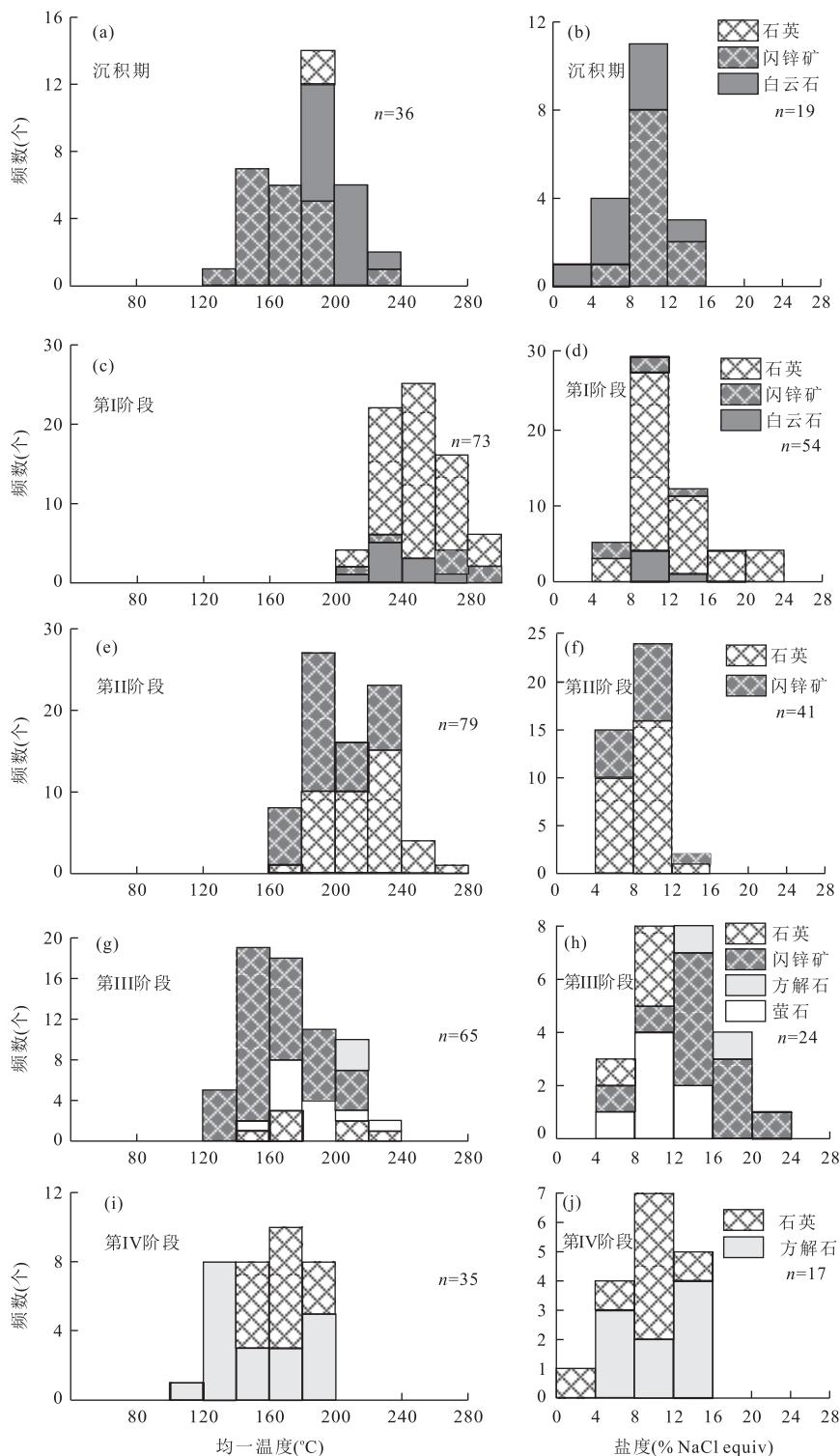


图 5 流体包裹体的均一温度—盐度直方图

Fig.5 Histograms of microthermometric and salinity for each stage

a.沉积期, 闪锌矿、白云石和石英中流体包裹体均一温度直方图;b.沉积期流体包裹体盐度直方图;c.热液期第 I 成矿阶段, 闪锌矿、白云石和石英中流体包裹体均一温度直方图;d.热液期第 I 成矿阶段流体包裹体盐度直方图;e.热液期第 II 成矿阶段, 闪锌矿和石英中流体包裹体均一温度直方图;f.热液期第 II 成矿阶段流体包裹体盐度直方图;g.热液期第 III 成矿阶段, 闪锌矿、方解石、萤石和石英中流体包裹体均一温度直方图;h.热液期第 III 成矿阶段盐度直方图;i.热液期第 IV 成矿阶段, 方解石和石英中流体包裹体均一温度直方图;j.热液期第 IV 成矿阶段流体包裹体盐度直方图

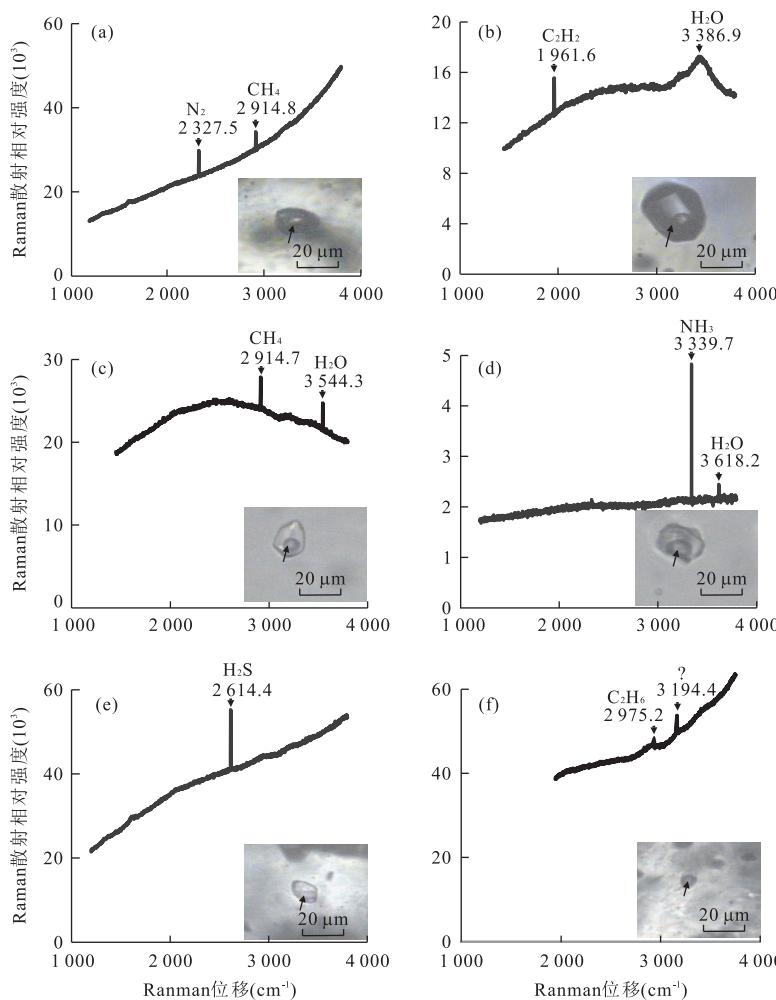


图 6 乌斯河矿床包裹体激光拉曼图谱

Fig.6 Raman spectra of fluid inclusions from the Wusihe deposit

a.闪锌矿内包裹体,含有CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>,其中CH<sub>4</sub>特征峰值为2 914.8 cm<sup>-1</sup>,N<sub>2</sub>特征峰值为2 327.5 cm<sup>-1</sup>;b.闪锌矿内包裹体,含有C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,其中C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>特征峰值为1 961.6 cm<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O特征峰值为3 386.9 cm<sup>-1</sup>;c.石英内包裹体,含有CH<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>O,其中CH<sub>4</sub>特征峰值为2 914.7 cm<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O特征峰值为3 544.3 cm<sup>-1</sup>;d.石英内包裹体,含有NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O,其中NH<sub>3</sub>特征峰值为3 339.7 cm<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>O特征峰值为3 618.2 cm<sup>-1</sup>;e.闪锌矿内包裹体,含H<sub>2</sub>S,特征峰值为2 614.4 cm<sup>-1</sup>;f.白云石内包裹体,含有C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,其中C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>特征峰值为2 975.2 cm<sup>-1</sup>

表 2 热液期流体包裹体激光拉曼测试结果

Table 2 Raman spectra of fluid inclusions from the hydrothermal stage

序号	成矿阶段	主矿物	包裹体类型	测试对象	成分	拉曼特征峰(cm <sup>-1</sup> )	采样位置
1	第Ⅰ阶段	石英	L+V型	气相	N <sub>2</sub>	2 339.4	角砾岩带
2	第Ⅰ阶段	石英	L+V型	气相	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2 974.0	角砾岩带
3	第Ⅰ阶段	白云石	L+V型	气相	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2 975.2	麦地坪上矿段
4	第Ⅰ阶段	白云石	L+V型	气相	CH <sub>4</sub>	2 912.3	麦地坪上矿段
5	第Ⅰ阶段	白云石	L+V型	气相	N <sub>2</sub>	2 330.5	麦地坪上矿段
6	第Ⅰ阶段	闪锌矿	L+V型	气相	CH <sub>4</sub> 和 N <sub>2</sub>	2 914.8 和 2 327.5	麦地坪上矿段
7	第Ⅱ阶段	闪锌矿	L+V型	气相	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 和 H <sub>2</sub> O	1 961.6 和 3 386.9	麦地坪上矿段
8	第Ⅱ阶段	闪锌矿	L+V型	液相	H <sub>2</sub> O	3 443.3	麦地坪上矿段
9	第Ⅱ阶段	闪锌矿	L+V型	气相	N <sub>2</sub>	2 329.2	麦地坪上矿段
10	第Ⅱ阶段	石英	L+V型	气相	CH <sub>4</sub> 和 H <sub>2</sub> O	2 914.7 和 3 544.3	麦地坪上矿段
11	第Ⅱ阶段	石英	L+V型	气相	NH <sub>3</sub> 和 H <sub>2</sub> O	3 339.7 和 3 618.2	麦地坪上矿段
12	第Ⅲ阶段	闪锌矿	L+V型	气相	H <sub>2</sub> S	2 614.4	麦地坪上矿段
13	第Ⅲ阶段	闪锌矿	L+V型	气相	CH <sub>4</sub>	2 914.7	麦地坪下矿段
14	第Ⅲ阶段	石英	V型	气相	CH <sub>4</sub>	2 915.9	麦地坪下矿段

## 4 讨论

### 4.1 流体特征

本次矿床的显微测温结果表明,沉积期包裹体均一温度集中于 140~220 °C(图 5a),盐度范围为(3.6~14.8)% NaCl equiv(图 5b),平均盐度为 9.3% NaCl equiv.表明形成于中等盐度的热水沉积环境,发育有纹层状和条带状构造的矿石,矿物颗粒粒度较小.热液期第Ⅰ阶段闪锌矿包裹体的温度为 217~282 °C,明显高于沉积期闪锌矿形成的 132~223 °C,这说明从沉积期的流体与热液期的成矿流体存在明显的温度差异.热液成矿期,各阶段均一温度的呈逐渐降低的趋势(203~291 °C→168~269 °C→133~229 °C→102~199 °C),各阶段的平均盐度为 10.0% NaCl equiv(图 5c~5j 和表 1).其中,第Ⅰ阶段、第Ⅱ阶段和第Ⅲ阶段内闪锌矿温度呈现出下降趋势(表 1).

不同的流体体系具有各自的初融温度,当流体中组分确定不变时,初融温度不会因为组分中浓度的变化而发生改变,因此初融温度可以作为判断流体体系的依据.二元体系 NaCl-H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的初熔温度分别为 -21.2 °C、-49.8 °C 和 -33.6 °C,而三元体系 NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O、NaCl-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 及 CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 的初熔温度分别为 -52.0 °C、-35.0 °C 和 -55.0 °C(卢焕章等,2004).沉积期和热液期第Ⅰ成矿阶段白云石内包裹体的初熔温度为 -33.8 °C 和 -41.6 °C,应该属于 MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 或 CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 体系.热液期各阶段的闪锌矿内包裹体初熔温度变化区间为 -25.4~-17.8 °C,在 -21.2 °C 周围波动,应属于 NaCl-H<sub>2</sub>O 流体体系.第Ⅳ成矿阶段的石英和方解石内包裹体初熔温度为 -22.4~-18.1 °C,也应属于 NaCl-H<sub>2</sub>O 流体体系.

热液成矿早期,Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>生成碳酸盐沉淀导致离子大量消耗,使较晚的流体以 NaCl-H<sub>2</sub>O 为主.因此,乌斯河热液期的成矿流体应为以 NaCl-H<sub>2</sub>O 为主的流体体系,同时也含有 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等离子.这也与乌斯河矿床周边矿床(如大梁子、天宝山)流体的液相成分测试结果含有 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup> 和 F<sup>-</sup> 相吻合(刘文周等,2002).本次激光拉曼测检测出气相成分中存在 CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>S、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>,这些气体常常产于还原性条件下,表明成矿流体为还原性的.

### 4.2 成矿压力

根据 4.1 节讨论内容,在估算压力时,可将成矿

流体作为理想的 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系.利用包裹体等容线估算成矿压力是目前一种较为准确的估算方法(卢焕章等,2004).利用 FLINCOR 软件计算出等容线,再估算压力(Brown and Lamb, 1989),得到较好的应用(Li et al., 2012; Zheng et al., 2012; Xiong et al., 2015).考虑到直接测试得到的闪锌矿包裹体的相关参数更能代表闪锌矿形成时的成矿环境,将闪锌矿内测得的包裹体相关参数输入,选择 NaCl-H<sub>2</sub>O 体系,可以得到包裹体等容线.

热液期是乌斯河铅锌矿床金属硫化物产生的主成矿期,其中第Ⅰ成矿阶段闪锌矿包裹体的等容线分布在  $\rho=0.90$  和  $\rho=0.79$  代表的红色等容线范围内,结合该阶段包裹体平均均一温度 250 °C,在图 7a 上投影,获得的最小捕获压力为 32 MPa.利用同样的方法,将第Ⅱ和Ⅲ成矿阶段闪锌矿的等容线和平均温度相结合投点,获得第Ⅱ和Ⅲ成矿阶段的最小捕获压力分别为 58 MPa 和 68 MPa(图 7c 和 7d).因此,利用等容线方法估算的成矿压力为 32~68 MPa.

利用激光拉曼也可以对包裹体的内压进行估算(陈勇等,2006),在含有 CH<sub>4</sub> 的流体体系中有较好的应用(Farbre and Oksengorn, 1992; Jeffery et al., 1993, 1996; Lu et al., 2007).在室温条件下(24 °C),麦地坪上、下矿段所测试中富含 CH<sub>4</sub> 包裹体的拉曼位移区间为 2 912.3~2 915.9 cm<sup>-1</sup>,比一般情况下的 2 917.0 cm<sup>-1</sup> 漂移了 2 个和 5 个波数,估算出最小捕获压力为 15~45 MPa(Lu et al., 2007).但该方法估算出来的压力是在温度为 24 °C 时包裹体的内压.前人研究发现(陈勇等,2005),CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系的包裹体在均一过程中,随着温度的升高包裹体的压力逐渐增大.结合本矿床的流体包裹体显微测温结果,本矿床的成矿压力应该高于室温条件下利用激光拉曼估算的 15~45 MPa.

选取利用等容线法所得到的最小捕获压力为 32~68 MPa,以大陆地压梯度 27 MPa/km 为衡量标准,对应的静岩压力为 1.18~2.59 km,属于浅成中低温铅锌矿床.

### 4.3 有机质与 TSR 作用

有机流体不仅与石油和天然气形成、演化有关,而且对某些金属元素的络合、运移、卸载及聚集过程等起着重要作用(李荣西等,2012),是在一定的地质条件下,随地质作用(沉积→成岩→造山作用)的发展所形成的一套生物—有机质—流体成矿体系(谢树成等,1997).乌斯河铅锌矿床的形成过程中存

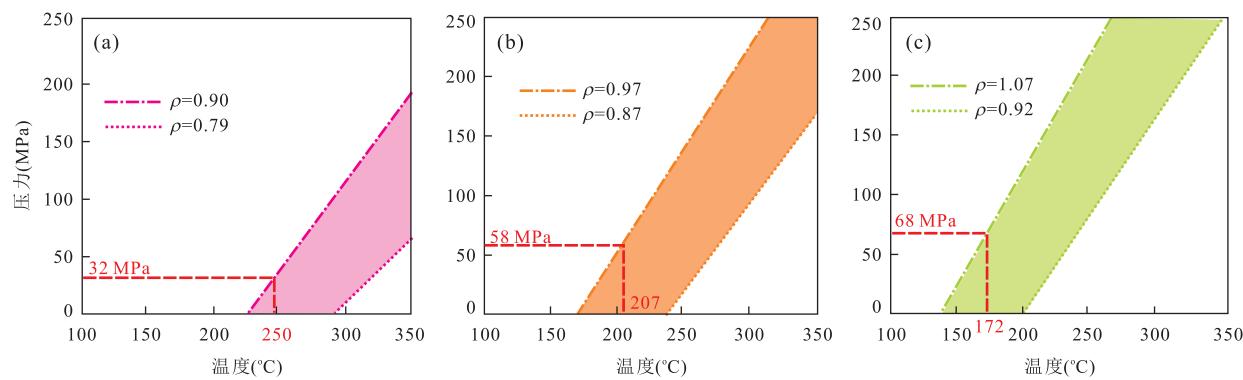


图 7 乌斯河矿床成矿压力估算

Fig.7 Estimation for the metallogenetic pressure of Wusihé deposit

a.热液期第Ⅰ成矿阶段,闪锌矿包裹体的等容线分布在 $\rho=0.90$ 和 $\rho=0.79$ 之间的红色区域,结合平均温度250℃投影,获得的最小捕获压力为32 MPa;b.热液期第Ⅱ成矿阶段,闪锌矿包裹体的等容线分布在 $\rho=0.97$ 和 $\rho=0.87$ 之间的红色区域,结合平均温度207℃投影,获得的最小捕获压力为58 MPa;c.热液期第Ⅲ成矿阶段,闪锌矿包裹体的等容线分布在 $\rho=1.07$ 和 $\rho=0.92$ 之间的红色区域,结合平均温度172℃投影,获得的最小捕获压力为68 MPa

在有机质,有机流体作为成矿流体的重要组成部分存在于热液成矿期。乌斯河矿床周围的赤普大型铅锌矿中也发现存在有机流体(如沥青和含甲烷的包裹体)(吴越等,2013),大梁子铅锌矿床发育含有机质的“黑破带”(张长青,2008),这表明本区域可能存在大范围的有机流体活动。有机质在热演化过程中形成不同的有机产物,一般生成世代顺序:①腐殖酸→②低成熟度干酪根→③有机羧酸→④石油→⑤高成熟度干酪根→⑥沥青和甲烷气→⑦石墨(庄汉平和卢家烂,1996)。乌斯河矿床有机化学测试显示,矿石标本的有机碳含量平均高达1.5%,有机质成熟度程度高处于石油形成的晚期和天然气形成的初期,干酪根属于腐泥质(林方成,2005b),这与本次成矿流体测试中发现的气体成分相吻合。

铅锌矿与有机质的耦合关系一直是学者们研究的重点,流体包裹体作为成矿流体研究的重要内容,成为有机质是否参与成矿作用的重要指标。自然界中包裹体内 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 可以通过含硫化合物的热裂解(TDS)、微生物硫酸盐还原(BSR)、热化学硫酸盐还原(TSR)等多种形式生成。微生物硫酸盐还原(BSR)反应发生的温度条件低于80℃(Machel, 2001),根据本矿床流体包裹体测试温度结果可以推断,BSR反应不是 $\text{H}_2\text{S}$ 产生的主要原因。此外,BSR反应和TDS反应所产生的 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度通常小于0.5%,一般不超过3%(Machel, 2001; 朱光有等, 2006)。由于气体分子散射强度较弱,如果气体浓度低则激光拉曼分析仪难以检测到(朱华东等, 2013),若 $\text{H}_2\text{S}$ 浓度较低,用激光拉曼检测不出含有 $\text{H}_2\text{S}$

而本矿床在包裹体气相中能检测到 $\text{H}_2\text{S}$ ,并且激光拉曼的特征峰值明显,显示其含量较高(图6),可以排除TDS和BSR反应作为产生 $\text{CH}_4$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 的主要原因的假设。

如果存在TSR作用并且为成矿提供了还原硫,硫同位素分馏也可以体现出来,硫酸盐矿物与硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 差值( $\triangle\delta^{34}\text{S}$ )相差较大,温度对此也存在一定的影响,例如TSR作用发生时,海水硫酸盐与还原硫之间出现分馏,当温度为100℃时, $\triangle\delta^{34}\text{S}=20\text{\textperthousand}$ ;150℃时, $\triangle\delta^{34}\text{S}=15\text{\textperthousand}$ ;200℃时, $\triangle\delta^{34}\text{S}=10\text{\textperthousand}$ (Machel *et al.*, 1995)。乌斯河流体包裹体测温结果显示成矿温度主要集中于120~260℃,若乌斯河矿床存在TSR作用,则矿石中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值应该比围岩中海水硫酸盐低10%到20%,即 $\triangle\delta^{34}\text{S}$ 为10%~20%。林方成(2005b)和李同柱(2007)对乌斯河的闪锌矿、黄铁矿和方铅矿进行了硫同位素测试(表3),乌斯河铅锌矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为+7.48‰~+15.51‰,均值为+12.28‰,其中闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围+7.48‰~+14.83‰,均值为+12.00‰;黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为+15.51‰;方铅矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为+8.85‰~+14.41‰,均值为+12.31‰。扬子地块灯影组的硫酸盐岩中微量海水硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中于+20.0‰~+38.7‰,均值为+29‰(张同钢等, 2004),与乌斯河矿石中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相比较, $\triangle\delta^{34}\text{S}$ 相差约为16‰,可推断TSR作用存在于乌斯河铅锌矿床,并且为成矿提供了还原硫。

#### 4.4 成矿机制探讨

大陆造山带与沉积盆地之间具有十分密切的关

表 3 乌斯河铅锌矿床金属硫化物硫同位素

Table 3  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfides in the Wusihe lead-zinc deposit

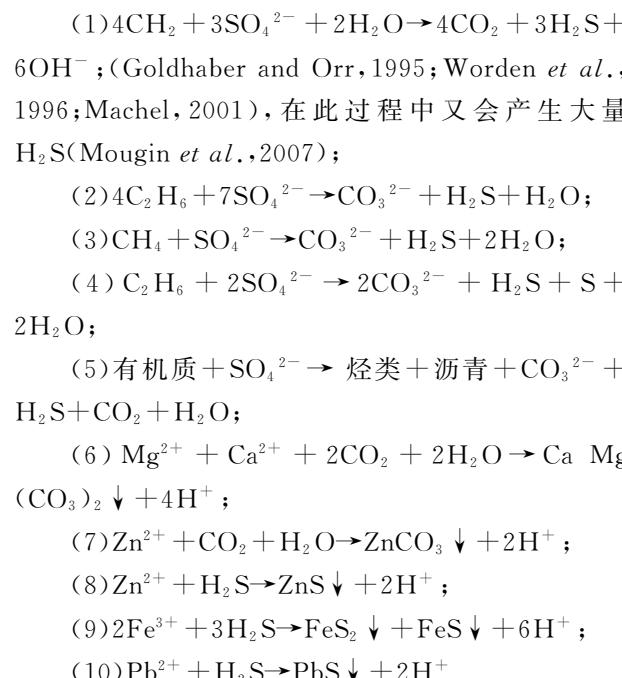
样品编号	矿物	$\delta^{34}\text{SCDT}(\text{\%})$	资料来源	送样号	矿物	$\delta^{34}\text{SCDT}(\text{\%})$	资料来源
Hx001	闪锌矿	+14.83		Hx003	方铅矿	+14.41	
Hx003	闪锌矿	+14.53		Hx006	方铅矿	+13.99	
Hx005	闪锌矿	+12.65		Hx015	方铅矿	+13.92	
Hx006	闪锌矿	+14.82		Hx001	方铅矿	+11.78	林方成, 2005b
Hx052	闪锌矿	+12.82		Hx044	方铅矿	+12.07	
Hx044	闪锌矿	+10.48	林方成, 2005b	Hx052	方铅矿	+8.85	
Hx055	闪锌矿	+10.43		Hx055	方铅矿	+11.20	
Hx020	闪锌矿	+8.52		Wh-1	闪锌矿	+8.61	
Hx021	闪锌矿	+7.48		Wh-2	闪锌矿	+14.05	李同柱等, 2007
Hx025	闪锌矿	+13.13		Wh-3	闪锌矿	+13.75	
Hx041	黄铁矿	+15.51					

系, “盆山体系”在空间上相互依存, 在物质上相互转换(刘树根等, 2003; Cloethigh *et al.*, 2009). 四川盆地位于扬子地块西缘, 与其周缘造山带构成了一个典型复合“盆山体系”, 控制着盆地内油气差异成藏及周缘的金属成矿(沈传波等, 2007; 刘树根等, 2011). 乌斯河矿床处于为四川盆地西南缘, 盆地内部和边缘广布有含气层位, 包括上震旦统灯影组、中石炭统黄龙组、二叠系、中一下三叠统海相至上三叠统、中一下侏罗统陆相等, 其中乌斯河矿床东南部的威远气田为一个大中型气田(藏), 其主产层是上震旦统灯影组, 富含  $\text{H}_2\text{S}$ (张水昌和朱光有, 2006; 朱光有等, 2006). 在乌斯河矿床的沉积期, 震旦系海相地层沉积成岩过程中形成地下热卤水, 在循环过程中不断萃取基底和盖层岩石中的 Pb、Zn 等成矿元素, 形成富含  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等的中温中盐度含矿流体, 在海底形成沉积铅锌矿层. 在后期造山过程中, 扬子地块边缘断裂带的强烈活动, 使灯影组沿脆性地层发生破裂, 形成构造角砾岩带, 促使储层于灯影组的气田(藏)中含有  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的有机流体逸出, 形成含矿流体, 导致大规模热液成矿作用的发生.

硫同位素指示乌斯河矿床的硫来自于海水硫酸盐(林方成, 2005b; 李同柱, 2007). 海水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  可通过某一过程或是多种过程被还原为金属硫化物沉淀所需的还原硫(Sangster, 2002), 中温中盐度含矿流体为 TSR 反应提供所需的  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{Mg}^{2+}$  所具有的催化作用能够加速启动 TSR 反应(Tang *et al.*, 2005; 张水昌等, 2012). 乌斯河矿床成矿流体中存在  $\text{Mg}^{2+}$ (见 4.1 节), 达到了 TSR 作用发生所需 127 °C 的温度下限, 并且储存于灯影组的气田(藏)中  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的加入会促使 TSR 反应更顺

利(Machel, 2001; Seewald, 2003; Zhang *et al.*, 2008).

当热化学硫酸盐还原(TSR)作用发生时, 有机质充当还原剂, 将  $\text{SO}_4^{2-}$  转变为还原硫(Anderson, 1975; Ghazban *et al.*, 1990; Jochum, 2000; Machel, 2001; Leach *et al.*, 2005), 可以发生以下方程式所代表的反应(1)~(5).



本次研究并未观测到含液态烃的有机包裹体, 但含  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的包裹体出现较多(表 2 和图 6). 在较高温度条件下, TSR 作用可能生成大量的  $\text{N}_2$ (Machel, 2001), 本矿床的有机质的热演化程度高, 液态烃可能已转化为所检测出的气体( $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{NH}_3$ )和沥青. 不同的地质条件、不同物理化学条件下 TSR 反应可以生成不同反应中间产物, 但其类型难以估计, 中间产物之间也

可能会相互发生反应(Bildstein *et al.*, 2001; Machael, 2001; 朱光有等, 2005). 本次激光拉曼并未检测到含有  $\text{CO}_2$ , 可能  $\text{CO}_2$  作为中间产物与  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  发生反应(6)生成碳酸盐( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), 又或者发生反应(7)生成了菱锌矿( $\text{ZnCO}_3$ ).  $\text{H}_2\text{S}$  也可作为中间产物与  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  发生反应(8)~(10)(张水昌等, 2012), 从而生成金属硫化物( $\text{ZnS}$ 、 $\text{FeS}$  及  $\text{PbS}$ ). 反应(6)~(9)发生时又生成了大量的  $\text{H}^+$ , 使成矿流体的 pH 值发生变化, 导致金属离子的溶解度降低, 进一步又促进了矿质沉淀.

## 5 结论

(1) 乌斯河铅锌矿床有沉积期和热液期两个成矿期, 其中热液期为主成矿期, 发生在浅成中低温条件下, 包括 4 个成矿阶段: I. 磁黄铁矿—黄铁矿—闪锌矿阶段; II. 沥青—黄铁矿一方铅矿—闪锌矿阶段; III. 闪锌矿一方铅矿阶段; IV. 沥青—石英一方解石阶段. 第 I、II、III 阶段为金属硫化物形成的主要阶段, 第 IV 阶段为沥青形成的主要阶段.

(2) 岩相学研究显示包裹体以气液两相包裹体为主, 但成分较为复杂. 激光拉曼显示除含有  $\text{H}_2\text{O}$  外, 含有其他成分  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$ . 包裹体的初融温度显示流体主要为  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  流体体系, 但在较早阶段含有  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子, 为多元流体体系.

(3) 沉积期包裹体均一温度为  $132\sim223^\circ\text{C}$  (平均温度为  $183^\circ\text{C}$ ), 盐度范围为  $(3.6\sim14.8)\%$   $\text{NaCl}$  equiv(平均盐度为  $9.5\%$   $\text{NaCl}$  equiv). 热液期各阶段均一温度的呈逐渐降低的趋势( $203\sim291^\circ\text{C}\rightarrow168\sim269^\circ\text{C}\rightarrow133\sim229^\circ\text{C}\rightarrow102\sim199^\circ\text{C}$ ), 各阶段的平均盐度为  $10.0\%$   $\text{NaCl}$  equiv, 为中—低温和中等盐度的成矿流体.

(4) 沉积期纹层状矿石内闪锌矿包裹体内的均一温度为  $132\sim223^\circ\text{C}$ , 盐度为  $(6.5\sim14.8)\%$   $\text{NaCl}$  equiv, 密度为  $0.91\sim1.02\text{ g/cm}^3$ . 热液期第 I 阶段浅棕色闪锌矿的温度为  $217\sim282^\circ\text{C}$ , 盐度为  $(5.4\sim14.3)\%$   $\text{NaCl}$  equiv, 密度为  $0.79\sim0.90\text{ g/cm}^3$ ; 第 II 阶段具环带的黄白—浅黄白闪锌矿的均一温度区间为  $168\sim238^\circ\text{C}$ , 盐度为  $(6.9\sim13.0)\%$   $\text{NaCl}$  equiv, 密度为  $0.87\sim0.98\text{ g/cm}^3$ ; 第 III 阶段红棕色粗粒闪锌矿温度为  $133\sim211^\circ\text{C}$ , 盐度为  $(7.6\sim21.8)\%$   $\text{NaCl}$  equiv, 密度为  $0.92\sim1.07\text{ g/cm}^3$ . 利用等容线法, 估算出成矿压力为  $32\sim68\text{ MPa}$ .

(5) 乌斯河矿床热液成矿期存在 TSR 作用启动所需要的热驱动力、物质基础和催化剂. 在热驱动力下( $120\sim260^\circ\text{C}$ ), 流体混合作用所提供的物质基础( $\text{SO}_4^{2-}$ )和催化剂( $\text{Mg}^{2+}$ )促使 TSR 作用启动. 有机质和  $\text{CH}_4$  还原硫酸盐的过程中流体 pH 发生变化, 进一步促进了金属硫化物沉淀, 而成矿流体中含有沥青、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和硫同位素分馏特征均是 TSR 作用的发生的证据.

致谢: 在岩相学和激光拉曼测试过程中得到江满容老师、陆建培老师和何谋春老师的热心指导, 在野外工作及样品处理过程中得到张茂富、李行、沈军和王翔的鼎力协助. 审稿专家对本文提出了非常有益的修改意见, 在此一并表示衷心的感谢!

## References

- Anderson, G. M., 1975. Precipitation of Mississippi Valley-Type Ores. *Economic Geology*, 70(5): 937—942. doi:10.2113/gsecongeo.70.5.937
- Anderson, G. M., 1991. Organic Maturation and Ore Precipitation in Southeast Missouri. *Economic Geology*, 86(5): 909—926. doi:10.2113/gsecongeo.86.5.909
- Bildstein, O., Worden, R. H., Brosse, E., 2001. Assessment of Anhydrite Dissolution as the Rate-Limiting Step during Thermochemical Sulfate Reduction. *Chemical Geology*, 1176(1—4): 173—189. doi:10.1016/s0009-2541(00)00398-3
- Brown, P. E., Lamb, W. M., 1989. P-V-T Properties of Fluids in the System  $\text{H}_2\text{O}\pm\text{CO}_2\pm\text{NaCl}$ : New Graphic Presentations and Implications for Fluid Inclusion Studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(6): 1209—1221.
- Chen, Y., Zhou, Y. Q., Liu, C. Y., et al., 2005. Quantitatively Analyzing the Homogenization Process of  $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$  Fluid Inclusion by Laser Raman Spectroscopy. *Earth Science Frontiers*, 12(4): 592—596 (in Chinese with English abstract).
- Chen, Y., Zhou, Y. Q., Yan, S. Y., et al., 2006. The Application of Laser Raman Spectroscopy to Obtaining Internal Pressure of Fluid Inclusions. *Acta Geoscientica Sinica*, 27(1): 69—73 (in Chinese with English abstract).
- Cloetingh, S., Thybo, H., Faccenna, C., 2009. Topo-Europe: Studying Continental Topography and Deep Earth-Surface Processes in 4D. *Tectonophysics*, 474(1—2): 4—32. doi:10.1016/j.tecto.2009.04.015
- Farbre, D., Oksengorn, B., 1992. Pressure and Density Dependence of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2$  Raman Lines in an Equimolar  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  Gas Mixture. *Applied Spectroscopy*, 46(3): 468—471

- Ghazban, F., Schwarcz, H. P., Ford, D. C., 1990. Carbon and Sulfur Isotope Evidence for in Situ Reduction of Sulfate, Nanisivik Lead-Zinc Deposits, Northwest Territories, Baffin Island, Canada. *Economic Geology*, 85(2): 360—375. doi:10.2113/gsecongeo.85.2.360
- Goldhaber, M.B., Orr, W.L., 1995. Kinetic Controls on Thermochemical Sulfate Reduction as a Source of Sedimentary  $H_2S$ . In: Vairavamurthy, M.A., Schoonen, M.A.A., eds., *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. *ACS Symposium Series*, (612): 412—425.
- Hall, D.L., Sterner, S.M., Bodnar, R.J., 1988. Freezing Point Depression of  $NaCl-KCl-H_2O$  Solutions. *Economic Geology*, 83(1): 197—202.
- He, M.C., Zhang, Z.J., 2001. The Application of Laser Raman Microspectroscopy to Study of Mineral Deposits. *Rock and Mineral Analysis*, 20(1): 43—47 (in Chinese with English abstract).
- Jeffery, C.S., Jill, D.P., Ming, I.C., 1993. Raman Spectroscopic Characterization of Gas Mixtures. 1. Quantitative Composition and Pressure Determination of  $CH_4$ ,  $N_2$ , and Their Mixtures. *American Journal of Science*, 293(4): 297—321.
- Jeffery, C.S., Jill, D.P., Ming, I.C., 1996. Raman Spectroscopic Characterization of Gas Mixtures. 2. Quantitative Composition and Pressure Determination of  $CO_2$ - $CH_4$  System. *American Journal of Science*, 296(6): 577—600.
- Jochum, J., 2000. Variscan and Post-Variscan Lead-Zinc Mineralization, Rhenish Massif, Germany: Evidence for Sulfide Precipitation via Thermochemical Sulfate Reduction. *Mineralium Deposita*, 35(5): 451—464. doi: 10.1007/s001260050255
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., et al., 2005. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits: A Global Perspective. *Economic Geology*, 100 (Anniversary Volume): 561—608.
- Li, N., Ulrich, T., Chen, Y.J., et al., 2012. Fluid Evolution of the Yuchiling Porphyry Mo Deposit, East Qinling, China. *Ore Geology Reviews*, (48): 442—459. doi: 10.1016/j.oregeorev.2012.06.002
- Li, R.X., Dong, S.W., Zhang, S.N., et al., 2012. Features and Formation of Organic Fluids during Dabashan Orogenesis. *Journal of Nanjing University (Natural Sciences)*, 48(3): 295—307 (in Chinese with English abstract).
- Li, T.Z., 2007. The Genesis and Metallogenic Model of Lead-Zinc Deposits in the Middle Part of Dadu River Valley (Dissertation). Chengdu Institute of Technology, Chengdu (in Chinese with English abstract).
- Lin, F.C., 2005a. Geological and Geochemical Characteristics and Genesis of Super-Large-Scale Sedex-Type Stratiform Lead-Zinc Deposits in the Dadu River Valley on the Western Margin of the Yangtze Craton. *Acta Geologica Sinica*, 79(4): 540—556 (in Chinese with English abstract).
- Lin, F.C., 2005b. Hydrothermal Exhalative Metallogenesis of Stratiform Pb-Zn Deposits on Western Margin of the Yangtze Craton (Dissertation). Chengdu Institute of Technology, Chengdu (in Chinese with English abstract).
- Liu, B., Duan, G.X., 1987. The Density and Isochoric Formulae for  $NaCl-H_2O$  Fluid Inclusions (Salinity  $\leq 25$  wt%) and Their Applications. *Acta Mieralogica Sinica*, 7(4): 345—352 (in Chinese with English abstract).
- Liu, S.G., Deng, B., Li, Z.W., et al., 2011. The Texture of Sedimentary Basin-Orogenic Belt System and Its Influence on Oil/Gas Distribution: A Case Study from Sichuan Basin. *Actor Petrologica Sinica*, 27(3): 621—635 (in Chinese with English abstract).
- Liu, S.G., Luo, Z.L., Zhao, X.K., et al., 2003. Coupling Relationships of Sedimentary Basin-Orogenic Belt Systems and Their Dynamic Models in West China—A Case Study of the Longmenshan Orogenic Belt-West Sichuan Foreland Basin System. *Acta Geologica Sinica*, 77(2): 177—186 (in Chinese with English abstract).
- Liu, W.Z., Wang, J.Z., Li, Z.Q., 2002. Geochemical Characteristics of Lead-Zinc Deposits at Eastern Margin of Kangdian Axis. *Mineral Deposits*, 21: 173—176 (in Chinese with English abstract).
- Lu, H.Z., Fan, H.R., Ni, P., et al., 2004. *Fluid Inclusion Science Press*, Beijing (in Chinese).
- Lu, W.J., Chou, I.M., Burruss, R.C., et al., 2007. A Unified Equation for Calculating Methane Vapor Pressures in the  $CH_4-H_2O$  System with Measured Raman Shifts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(16): 3969—3978. doi: 10.1016/j.gca.2007.06.004
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and Thermochemical Sulfate Reduction in Diagenetic Settings—Old and New Insights. *Sedimentary Geology*, 140(1—2): 143—175. doi: 10.1016/S0037-0738(00)00176-7
- Machel, H.G., Krouse, H.R., Sassen, R., 1995. Products and Distinguishing Criteria of Bacterial and Thermochemical Sulfate Reduction. *Applied Geochemistry*, 10(4): 373—389. doi: 10.1016/0883-2927(95)00008-8
- Mougin, P., Lamoureux-Var, V., Bariteau, A., et al., 2007. Thermodynamic of Thermochemical Sulphate Reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*,

- 58(3—4):413—427.doi:10.1016/j.petrol.2007.01.005
- Sangster,D.F.,2002.The Role of Dense Brines in the Formation of Vent-Distal Sedimentary-Exhalative (SEDEX) Lead-Zinc Deposits: Field and Laboratory Evidence. *Mineralium Deposita*, 37(2):149—157.doi:10.1007/s00126-001-0216-9
- Seewald,J.S.,2003.Organic-Inorganic Interactions in Petroleum-Producing Sedimentary Basins. *Nature*, 426:327—333.doi:10.1038/nature02132
- Shen,C.B.,Mei,L.F.,Xu,Z.P.,et al.,2007.Architecture and Tectonic Evolution of Composite Basin-Mountain System in Sichuan Basin and Its Adjacent Areas. *Geotectonica et Metallogenica*, 31(3):288—299(in Chinese with English abstract).
- Tang,Y.C.,Ellis,G.S.,Zhang,T.W.,et al.,2005.Effect of Aqueous Chemistry on the Thermal Stability of Hydrocarbons in Petroleum Reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(10):A559
- Wilkinson,J.J.,2001.Fluid Inclusions in Hydrothermal Ore Deposits. *Lithos*, 55(1—4):229—272.doi:10.1016/S0024-4937(00)00047-5
- Worden,R.H.,Smalley,P.C.,Oxtoby,N.H.,1995.Gas Souring by Thermochemical Sulfate Reduction at 140 °C. *AAPG Bulletin*, 79(6):854—863.
- Worden,R.H.,Smalley,P.C.,Oxtoby,N.H.,1996.The Effects of Thermochemical Sulfate Reduction upon Formation Water Salinity and Oxygen Isotopes in Carbonate Gas Reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(20):3925—3931.doi:10.1016/0016-7037(96)00216-5
- Wu,Y.,Zhang,C.Q.,Mao,J.W.,et al.,2013.The Relationship between Oil-Gas Organic Matter and MVT Mineralization:A Case Study of the Chipu Lead-Zinc Deposit, Sichuan. *Acta Geoscientia Sinica*, 34(4):425—436 (in Chinese with English abstract).
- Xie,S.C.,Yin,H.F.,Wang,H.M.,et al.,1997.A Potential Microbial Method of Mineral Exploration: Study on *Bacillus Cereus* as an Indicator of Gold Mineralization. *Earth Science*, 22(4):47—50 (in Chinese with English abstract).
- Xiong,S.F.,He,M.C.,Yao,S.Z.,et al.,2014.Compositions and Microthermometry of Fluid Inclusions of Chalukou Porphyry Mo Deposit from Great Xing'an Range;Implications for Ore Genesis. *Earth Science*, 39(7):820—836.
- Xiong,S.F.,He,M.C.,Yao,S.Z.,et al.,2015.Fluid Evolution of the Chalukou Giant Mo Deposit in the Northern Great Xing'an Range, NE China. *Geological Journal*, 50(6):720—738.doi:10.1002/gj.2588
- Zhang,C.Q.,2008.The Genetic Model of Mississippi Valley-Type Deposits in the Boundary Area of Sichuan, Yunnan and Guizhou Provinces, China (Dissertation). Chinese Academy of Geological Science, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Zhang,S.C.,Shuai,Y.H.,He,K.,et al.,2012.Research on the Initiation Mechanism of Thermochemical Sulfate Reduction (TSR). *Acta Petrologica Sinica*, 28(3):739—748.
- Zhang,S.C.,Zhu,G.Y.,2006.Gas Accumulation Characteristics and Exploration Potential of Marine Sediments in Sichuan Basin. *Acta Petrolei Sinica*, 27(5):1—8.
- Zhang,T.G.,Chu,X.L.,Zheng,Q.R.,et al.,2004.The Sulfur and Carbon Isotopic Records in Carbonates of the Dengying Formation in the Yangtze Platform, China. *Acta Petrologica Sinica*, 20(3):717—724.
- Zhang,T.W.,Amrani,A.,Ellis,G.S.,et al.,2008.Experimental Investigation on Thermochemical Sulfate Reduction by H<sub>2</sub>S Initiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(14):3518—3530.doi:10.1016/j.gca.2008.04.036
- Zheng,X.Z.,2012.Geological Features and Genesis of WuSi-He Pb-Zn Deposit, Sichuan (Dissertation). Chang'an University, Xi'an (in Chinese with English abstract).
- Zheng,Y.,Zhang,L.,Chen,Y.J.,et al.,2012.Geology, Fluid Inclusion Geochemistry, and <sup>40</sup>Ar/<sup>39</sup>Ar Geochronology of the Wulasigou Cu Deposit, and Their Implications for Ore Genesis, Altay, Xinjiang, China. *Ore Geology Reviews*, 49:128—140.doi:10.1016/j.oregeorev.2012.09.005
- Zhu,G.Y.,Zhang,S.C.,Liang,Y.B.,et al.,2005.Isotopic Evidence of TSR Origin for Natural Gas Bearing High H<sub>2</sub>S Contents within the Feixiangguan Formation of the Northeastern Sichuan Basin, Southwestern China. *Science in China (Series D)*, 48(11):1960.doi:10.1360/082004-147
- Zhu,G.Y.,Zhang,S.C.,Liang,Y.B.,et al.,2006.Distribution of High H<sub>2</sub>S-Bearing Natural Gas and Evidence of TSR Origin in the Sichuan Basin. *Acta Geologica Sinica*, 80(8):1208—1218.
- Zhu,H.D.,Luo,Q.,Zhou,L.,et al.,2013.Application Prospect of Natural Gas Component Analysis Using Laser Raman Spectroscopy. *Nature Gas Industry*, 33(11):110—114 (in Chinese with English abstract).
- Zhuang,H.P.,Lu,J.L.,1996.The Metal Deposits Related to the Organic Matter. *Geology-Geochemistry*, 4:6—11 (in Chinese).

## 附中文参考文献

陈勇,周瑶琪,刘超英,等,2005.CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 体系流体包裹体

- 均一过程激光拉曼光谱定量分析.地学前缘, (4): 592—596.
- 陈勇,周瑶琪,颜世永,等,2006.激光拉曼光谱技术在获取流体包裹体内压中的应用及讨论.地球学报, 27(1): 69—73.
- 何谋愈,张志坚,2001.显微激光拉曼光谱在矿床学中的应用. 岩矿测试,20(1):43—47.
- 李荣西,董树文,张少妮,等,2012.大巴山造山过程有机流体研究.南京大学学报(自然科学版),48(3):295—307.
- 李同柱,2007.大渡河谷中段铅锌矿床成因与成矿模式研究(硕士学位论文).成都:成都理工大学.
- 林方成,2005a.扬子地台西缘大渡河谷超大型层状铅锌矿床地质地球化学特征及成因.地质学报,79(4):540—556.
- 林方成,2005b.论扬子地台西缘层状铅锌矿床热水沉积成矿作用(博士学位论文).成都:成都理工大学.
- 刘树根,邓宾,李智武,等,2011.盆山结构与油气分布——以四川盆地为例.岩石学报,27(3):621—635.
- 刘树根,罗志立,赵锡奎,等,2003.中国西部盆山系统的耦合关系及其动力学模式——以龙门山造山带—川西前陆盆地系统为例.地质学报,77(2):177—186.
- 刘文周,王奖臻,李泽琴,2002.康滇地轴东缘铅锌矿床地球化学特征.矿床地质,21:173—176.
- 刘斌,段光贤,1987.NaCl-H<sub>2</sub>O溶液包裹体的密度式和等容式及其应用.矿物学报,7(4):345—352.
- 卢焕章,范宏瑞,倪培,等,2004.流体包裹体.北京:科学出版社.
- 沈传波,梅廉夫,徐振平,等,2007.四川盆地复合盆山体系的结构构造和演化.大地构造与成矿学,31(3):288—299.
- 吴越,张长青,毛景文,等,2013.油气有机质与 MVT 铅锌矿床的成矿——以四川赤普铅锌矿为例.地球学报,34(4):425—436.
- 谢树成,殷鸿福,王红梅,等,1997.一种潜在的微生物找矿法——蜡样芽孢杆菌指示金矿化的试验研究.地球科学,22(4):47—50.
- 熊素菲,何谋愈,姚书振,等,2014.大兴安岭岔路口斑岩钼矿床流体成分及成矿意义.地球科学,39(7):820—836.
- 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(博士学位论文).北京:中国地质科学院.
- 张水昌,帅燕华,何坤,等,2012.硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究.岩石学报, 28(3):739—748.
- 张水昌,朱光有,2006.四川盆地海相天然气富集成藏特征与勘探潜力.石油学报,27(5):1—8.
- 张同钢,储雪蕾,张启锐,等,2004.扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录.岩石学报,20(3):717—724.
- 郑绪忠,2012.四川乌斯河铅锌矿床地质特征及矿床成因(硕士学位论文).西安:长安大学.
- 朱光有,张水昌,梁英波,等,2005.川东北地区飞仙关组高含 H<sub>2</sub>S 天然气 TSR 成因的同位素证据.中国科学(D辑),35(11):1037—1046.
- 朱光有,张水昌,梁英波,等,2006.四川盆地高含 H<sub>2</sub>S 天然气的分布与 TSR 成因证据.地质学报, 80 (8): 1208—1218.
- 朱华东,罗勤,周理,等,2013.激光拉曼光谱及其在天然气分析中的应用展望.天然气工业,33(11):110—114.
- 庄汉平,卢家烂,1996.与有机质有成因联系的金属矿床.地质地球化学,4:6—11.