文章编号:1671-4814(2012)04-218-07

云南金顶铅锌矿碳、氧、硫同位素 地球化学特征及其地质意义^{*}

郑海峰,郭福生,朱志军,姜勇彪

(东华理工大学,江西抚州 344000)

摘要:本文对金顶铅锌多金属矿床矿石中硫化物硫同位素及碳酸盐胶结物中碳、氧同位素进行了研究分析,结 果表明:成矿流体中的CO₂与沉积有机物和海相碳酸盐岩有关,源自碳酸盐岩热解作用和去碳作用以及沉积有机 物的氧化作用和脱羧基作用。矿床的矿石矿物组成反映了成矿环境为高氧逸度环境。硫同位素特征研究表明:矿床 中石膏矿体中的硫可能来自三叠系古大洋硫酸盐矿物。而金属硫化物矿物中的硫具有多源性,其主要来源为生物 或细菌还原地层中膏盐(石膏、硬石膏、有机质等)的还原硫、壳源硫和有机硫。同位素研究表明金顶铅锌多金属矿 的成矿物质应源自地壳。

云南金顶铅锌多金属矿床发现于上世纪 60 年 代,是我国规模最大的铅锌矿床,也是世界上 Pb+ Zn>1000 万吨的17 个超大型铅锌矿床之一^[1]。前人 对金顶铅锌矿床开展了大量研究工作,但目前对该 矿床的成矿物质来源仍众说纷纭,对其成因一直是 争议的热点。李志明等^[2]认为是壳源;薛春纪等^[3]和 王彦斌等^[4]认为是壳-幔混源。无论矿区的成矿作用 如何复杂,只要揭示成矿流体的来源,那么其矿床成 因问题也就清楚了。本文从研究金顶铅锌多金属矿 床的矿石碳酸盐胶结物的碳、氧同位素以及硫化物 和硫酸盐矿物的硫同位素组成出发,分析成矿流体 的来源,探讨其蕴含的地质意义。

1 地质背景和矿床概况

滇西兰坪中新生代盆地位于三江构造带的中 段,地处滇西兰坪-思茅盆地(宽大约150 km、长大于 400 km)的北段,NNW 向狭长展布。西以澜沧江断 裂为界与保山地块相接,东以金沙江断裂为界与扬 子板块毗邻^[5]。由于整个盆地发育于两大板块拼合 地带,加上两大板块的多次开合,使区内的地壳结构 复杂化,并创造了良好的成矿条件^[6]。

金顶铅锌多金属矿床位于兰坪盆地中部,由北 厂、架崖山、跑马坪、峰子山、西坡、南厂和白草坪等 七个矿段组成,其中北厂和架崖山矿段为主矿段,其 铅锌金属储量合计约占金顶矿区总储量的 2/ 3^[2,7,8]。矿区出露地层可以分为外来系统和原地系 统两部分(图1)^[9-12],外来系统(由老到新)有上三叠 统三合洞组(T₃s)灰岩、麦初箐组(T₃m)砂、泥岩;下 白垩统景星组(K,i)砂岩及中侏罗统花开佐组(J,h) 紫红色粉砂岩、粉砂质泥岩等,推覆于原地系统云龙 组之上;原地系统(由老到新)有古新统云龙组(E₁y) 河湖沉积的含膏盐碎屑岩、果朗组(E1g)红色砂泥 岩。其中外来系统的景星组(上含矿带)和原地系统 的云龙组(下含矿带)是矿区主要赋矿层位[2]。矿区 构造主要为推覆和穹隆-岩性圈闭构造,其控矿特征 较为明显,主要铅锌硫化物矿体呈层状、板状、脉状 产在F₂ 推覆断层两侧的有利层位及岩性段中,即 E_{1y} 和 K_{1j} 两个层位的砾屑砂岩及砂岩中,上覆的 J₂h、T₃s 层位的泥岩、灰岩可能起了屏蔽作用^[13,14]。 矿区按赋矿岩性分为角砾岩型和砂岩型两种矿石类

^{*} 收稿日期:2012-03-02

基金项目:国家自然科学基金项目"青藏高原东一北缘新生代Pb-Zn-Cu-Ag成份系流及发育机制(编号U0933605)"资助。

第一作者简介:郑海峰(1988~),男,硕士研究生,主要从事矿床地球化学研究工作。

型,分别在北厂和架崖山形成了超大型砂岩型和角 砾岩型主矿体[12]。金顶铅锌多金属矿床主要有用元 素为Zn、Pb、Cd、Tl和Ag等,Zn/Pb比值约为4.7,

主要矿物为闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、天青石、石膏、 重晶石等,构成了以锌为主的金顶超大型铅锌矿床, 并伴生大规模的黄铁矿、天青石和石膏矿体[2,7]。



8-铅锌矿体;9-怒江断裂带;10-澜沧江断裂带;11-金沙江一哀牢山断裂带;12-中甸一剑川断裂带;13-扬子板块; 14- 滇藏板块; 15- 碧罗雪山—临沧造山带; 16-兰坪盆地; 17-金沙江—哀牢山造山带; 18-三合洞组; 19-麦初箐组; 20-花开佐组; 21-景星组; 22-虎头寺组; 23-云龙组; 24-果郎组; 25-采样点

图1 云南金顶铅锌矿床矿区地质图[12]

Fig. 1 Geological map of the Jinding Lead-Zinc ore district, Yunnan Province

稳定同位素地球化学特征 2

成矿流体是矿床,尤其是热液矿床形成时最主要 介质,它在矿质的活化、运移和沉淀富集成矿等过程 中起着极为重要的作用[15]。然而,有关滇西兰坪盆地 金顶铅锌多金属矿床的成矿流体来源、流体中矿质的 运移方式以及流体本身复杂的物理化学状态等,仍存 在较大争议。因此,弄清金顶矿床的成矿流体来源对 于深入了解该矿的成矿机制,查明该矿床的成因,总 结其成矿规律等方面都具有极其重要的意义。研究热 液硫化物矿床的碳酸盐胶结物的碳、氧同位素以及硫 化物和硫酸盐矿物的硫同位素组成,可为探讨矿床成 矿流体和成矿物质来源提供有效信息[16]。

2.1 样品采集与测试方法

用于本次分析的碳、氧、硫同位素样品采自金顶 矿床的北厂、架崖山这两个主矿段,具体采样位置见 图1。样品测试全部在东华理工大学核资源与环境教 育部重点实验室进行测定。碳氧同位素测试方法:样 品在72℃的恒温槽中,与磷酸反应平衡1个小时后, 用MAT-253测试所得,精度:δ¹³C≤0.2‰,δ¹⁸O≤ 0.2%(绝大部分样品精度≤0.1%);硫同位素测试 方法:把待测矿物碎成40~60目,在双目镜下挑出 单矿物,研磨至200 目以下,称取含S 20µg~100 µg 待测样品,在1020℃下氧化为SO₂,用Flash-EA 与 MAT-253 质谱仪联机测试所得,精度:δ³⁴S≤ 0.2%

2.2 碳、氧同位素组成

碳、氧同位素用于地质示踪的方法己比较成熟, 但由于自然界同位素的分馏机制复杂,单一同位素 示踪往往较难奏效,而把碳、氧同位素结合起来示踪 地质成矿流体中CO2来源的效果更佳[17]。本次研究 测试了金顶铅锌多金属矿石碳酸盐胶结物中的碳、 氧同位素8件,测试结果见表1。

				0	
序号	样品编号	测试对象	$\delta^{13}C_{CO_2}(PDB)/\%_0$	$\delta^{18}O_{CO_2}(SMOW)/\%_0$	资料来源
1	B-001	方解石胶结物	- 5.6	21.2	实测
2	B-002	方解石胶结物	-7.9	22.1	实测
3	B-003-1	方解石胶结物	-9.8	20.9	实测
4	B-015	方解石胶结物	-7.7	23.9	实测
5	B-022-1	方解石胶结物	-5.3	20.1	实测
6	B-022-3	方解石胶结物	2.9	25.1	实测
7	B-023	方解石胶结物	-4.9	19.0	实测
8	B-024	方解石胶结物	- 3.6	19.3	实测
9	PBT1	方解石	-20.9	23.6	[6]
10	JPT W 3	方解石	-6.1	23.6	[6]
11	JPTW4	方解石	-18.0	23.3	[6]
12	TY207	方解石	-24.4	23.2	[6]
13	TY208	方解石	-24.5	23.7	[6]
14	TY209	方解石	-11.9	22.4	[6]
15	Co-2	方解石	-24.5	23.4	[6]

表1 金顶铅锌多金属矿床矿石的碳酸盐胶结物中的C、O同位素组成

Table 1 C and O isotopic compositions of carbonate cement in ore from the Jinding lead-zinc polymetallic deposit

注:序号 1-8 的样品由东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室采用磷酸盐法测定;δ¹⁸O_{CO2}(SMOW)采用换算公式^[18]δ¹⁸O(SMOW) =1.03086δ¹⁸O(PDB)+30.86 计算得出。

由表1可见,金顶矿床方解石的δ¹³Cco,(PDB)值 变化范围较大,介于-24.5%~2.9%,均值为 -11.5%,离差为27.4%,这反映该多金属矿床中形 成碳酸盐胶结物 CO_2 来源不同;而 $\delta^{18}O_{CO_a}$ (SMOW) 值相当一致,介于19.0%~25.1%,均值为22.3%, 离差为6.1‰。刘建明等[19]研究认为,地壳流体中的 CO2 主要有 3 个来源,即有机物质、海相碳酸盐岩、 岩浆-地幔。他们在δ¹⁸O(SMOW)-δ¹³C(PDB)图解中 给出了三大来源CO2的碳、氧同位素范围,而且还用 箭头标出了从这3种物源经5种主要过程产生CO2 时其碳、氧同位素的变化趋势[19]。将表1中金顶铅锌 多金属矿床中碳酸盐胶结物的碳、氧同位素组成数 据投在δ¹⁸O(SMOW)-δ¹³C(PDB)图解中。投点结果 (图2)清楚地表明:金顶铅锌多金属矿床成矿热液中 的 CO_2 与沉积有机物和海相碳酸盐岩源有关, CO_2 源自碳酸盐岩热解作用和去碳作用以及沉积有机物 的氧化作用和脱羧基作用,代表大气成因盆地卤水 系统。

2.3 硫同位素组成

硫同位素广泛存在于热液成矿作用过程中,具 有较明显的分馏效应。根据矿床中硫同位素组成和 矿石矿物组成,可反演成矿物理化学条件和示踪矿 床中硫的来源,进而可探讨成矿环境和成矿物质来 源;本次研究对金顶铅锌多金属矿床硫化物和硫酸 盐矿物的硫同位素组成测试9件,测试结果见表2。



图 2 金顶铅锌多金属矿床矿石中碳酸盐胶结物的δ¹⁸O
 (SMOW)-δ¹³C(PDB)图解(底图据文献[19])

Fig. 2 δ¹⁸O(SMOW)-δ¹³C(PDB) diagram of carbonate cement in ores from Jinding lead-zinc polymetallic deposit

从表 2 中我们可以看出,金顶矿区硫同位素组 成变化范围较大,δ³⁴S 值介于一19.8‰~+16.0‰, 离差为35.8‰。矿区(石膏)硫酸盐矿物(除序号3 为 负值外)的变化范围为 10.8‰~16.0‰,离差为 5.2‰。金属硫化物的变化范围为一1.7‰~ 一19.8‰,离差为18.1‰。将表2 的这些数据画成直 方图(图 3),如下:

从金顶矿区硫同位素组成(表2)和直方图(图3) 中可知:

(1)硫同位素是有效的物理化学示踪剂,可以很

221

序号	样品号	测试对象	$\delta^{34}S_{-CDT}(\%_{0})$		样品号	测试对象	$\delta^3 4S_{-CDT}(\%)$
1	B-002	黄铁矿	-17.0	15	J62	黄铁矿	5. 7
2	B-003-2	黄铁矿	-15.4	16	J63	黄铁矿	-3.4
3	B-004	石膏	-14.9	17	J 65	方铅矿	-5.9
4	B-008	石膏	14.7	18	J 70	闪锌矿	-7.0
5	B-009	石膏	15.6	19	TY1	闪锌矿	-3.0
6	B-010	石膏	16.0	20	TY6	方铅矿	-2.7
7	B-012	黄铁矿	-19.8	21	TY13	方铅矿	-2.6
8	B-013	方铅矿	-18.8	22	TY 14	闪锌矿	-1.7
9	B-013	闪锌矿	-18.6	23	TY22	方铅矿	-5.4
10	JD-57	石膏	15.7	24	TY24	方铅矿	-6.0
11	JD-69	石膏	10.8	25	TY25	闪锌矿	-7.7
12	J26	闪锌矿	-14.6	26	TY27	方铅矿	-16.8
13	J27	闪锌矿	-15.9	27	TY29	方铅矿	-6.6
14	J29	黄铁矿	-15.3	28	JZK400-2	黄铁矿	-16.8

表2 金顶铅锌多金属矿床硫化物硫同位素组成

Table 2 S isotopic compositions of sulfides in Jinding lead-zinc polymetallic deposit

注:序号1-9的资料为实测数据,由东华理工大学核资源与环境教育部重点实验室测定;序号10-11参考文献[20];序号12-18参考文献 [21];序号19-28参考文献[22]。





好地反映成矿时物理化学条件,如氧逸度(fo₂)。fo₂ 值对应于不同物理化学条件下热液成矿环境形成的 矿物组合,与硫同位素组成也相对应。fo₂较高时出 现重晶石或赤铁矿、石膏、磁铁矿、磁黄铁矿及黄铁 矿矿物组合,SO4²⁻大量存在并沉淀形成富³⁴S的硫 酸盐,导致成矿流体亏损³⁴S,沉淀的黄铁矿等硫化 物³⁴S 值较低,常以负值低于整个体系³⁴S。fo₂低时主 要矿物为磁黄铁矿、石墨等,硫同位素组成单一,不 发生明显分馏作用^[23]。在金顶矿床中出现大规模的 石膏、黄铁矿、重晶石等矿物,而没有石墨等矿物的 出现,且该矿床的硫同位素组成比较复杂。据此笔者 研究认为金顶铅锌矿的矿化流体为高氧逸度环境。 在这高氧逸度的环境条件下有利于成矿金属物质的 迁移和富集,在这环境下成就了金顶能形成我国规 模最大的铅锌矿床。

(2)众所周知,蒸发岩(石膏)和海水之间没有明 显的硫同位素分馏(δ^{34} S_{grp-water}=1.65±0.12‰),因 此可以用石膏的 δ^{34} S值与显生宙时代海相硫酸盐的 硫同位素组成相比来判定它的地质年代。由表2的5 个石膏样品(除序号3为负值外)硫同位素检测结果 显示,其 δ^{34} S值介于10.8‰~16.0‰之间,其变化范 围很小,离差仅为5.2‰,平均值为14.6‰,这与晚三 叠纪古大洋硫酸盐的 δ^{34} S值(+15‰)非常接近,而 我国古近纪红色碎屑岩系中硫酸盐的 δ^{34} S值变化 (从+7‰至+40‰以上)却很大。这表明金顶矿床中 的石膏是三叠纪海相碳酸盐岩系中的蒸发岩,这进一步 验证了前人^[24-27]大部分研究者所持有的观点。

(3)表 2 中金顶矿区石膏有1件(序号3)的δ³⁴S
 值为负值(-14.9‰),这很有可能是由硫化物或含

果表明滇西兰坪盆地金顶铅锌多金属矿床的成矿物 质应源自地壳。

参考文献

- [1] 胡瑞忠,钟宏,叶造军,等.金顶超大型铅-锌矿床氦、氩
 同位素地球化学[J].中国科学(D),1998,28(3):208-213.
- [2] 李志明,刘家军,秦建中,等. 滇西兰坪盆地多金属矿床 碳、氧、氢同位素组成及其地质意义[J]. 吉林大学学 报, 2004,34(3):360-366.
- [3] 薛春纪,陈毓川,王登红,等. 滇西北金顶和白秧坪矿 床:地质和He,Ne,Xe 同位素组成及成矿时代[J].中 国科学,D辑, 2003,33(4):315-322.
- [4] 王彦斌,曾普胜,李延河,等.云南金顶和白秧坪矿床
 He,Ar 同位素组成及其意义[J]. 矿物岩石, 2004,24
 (4):76-80.
- [5] 薛春纪, Chi Guoxiang, 陈毓川,等. 西南三江兰坪盆地 大规模成矿的流体动力学过程——流体包裹体和盆地 流体模拟证据[J]. 地学前缘, 2007,14 (5):148-149
- [6] 罗君烈,杨友华,赵准,等.滇西特提斯的演化及主要金属矿床成矿作用[M].北京:地质出版社,1994.
- [7] 温春齐,蔡建明,刘文周,等.金顶铅锌矿床流体包裹体 地球化学特征[J].矿物岩石,1995,15(4):78-84.
- [8] 高兰,王安建,刘俊来,等. 滇西北兰坪地区金顶超大型 铅锌矿床架崖山-北厂矿段岩石地层特征[J]. 地质通 报, 2008,27 (6):855-865.
- [9] 施加辛,易凤煌,文启 停. 兰坪金顶铅锌矿床的岩矿特 征及成因[J]. 云南地质,1983,2(3):179-185.
- [10] 白嘉芬,王长怀,纳荣仙.云南金顶铅锌矿床地质特征 及成因初探[J].矿床地质,1985,4(1):1-9.
- [11] 覃功炯,朱上庆.金顶铅锌矿床成因模式及找矿预测 [J].云南地质,1991,10(2):145-190.
- [12] 王新利,杨树生,庞艳春,等.云南金顶铅锌矿床成矿物 质来源及有机成矿作用[J].地球科学与环境学报 2009,31(4):376-382.
- [13] 张乾. 云南金顶铅锌矿床成因研究[J]. 地质找矿论丛, 1991,6(2):47-58.
- [14] 薛春纪,高永宝,曾荣,等. 滇西北兰坪盆地金顶超大型

矿床有机岩相学和地球化学[J]. 岩石学报,2007,23 (11):2889-2900.

- [15] 曾荣. 兰坪盆地流体大规模成矿过程—— 以金顶和白 秧坪矿床为例[D]. 博士论文:长安大学. 2007.
- [16] 黄典豪,王义昌,聂凤军,等.黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅) 矿床的硫、碳、氧同位素组成及成矿物质来源[J].地质 学报.1984, (3):252-264.
- [17] 刘建明,刘家军. 盆地流体及成矿作用评述[A]. 欧阳 志远. 世纪之交矿物岩石地球化学的回顾与展望[C]. 北京:原子能出版社,1998.
- [18] 韩吟文,马振东.地球化学[M].北京:地质出版社, 2003.
- [19] 刘建明,刘家军,顾雪祥. 沉积盆地中的流体活动及其 成矿作用[J]. 岩石矿物学杂志,1997,16(4):341-352.
- [20] 吴南平,蒋少涌,廖启林,等.云南兰坪-思茅盆地脉状 铜矿床铅、硫同位素地球化学与成矿物质来源研究 [J].岩石学报,2003,19(4):799-807.
- [21] 叶庆同,胡云中,杨岳清.三江地区区域地球化学背景 和金银铅锌成矿作用[M].北京:地质出版社,1992: 21-264.
- [22] 周维全,周全立.兰坪铅锌矿床铅和硫同位素组成研究 [J].地球化学,1992,20(2):141-148.
- [23] Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. Economic Geology, 1972, 67(5):551-578.
- [24] 高广立.论金顶铅锌矿床的地质问题[J].地球科学, 1989,14(5):468-475.
- [25] 高怀忠.关于金顶铅锌矿床地层及沉积相问题的几点 见解[J].地球科学,1989,14(5):457-465.
- [26] 高建华. 滇西金顶铅锌矿床和蒸发岩建造成因关系的 初步探讨[J]. 地球科学,1989,14(5):513-522.
- [27] 李永强. 兰坪金顶超大型铅锌矿床与硫酸盐矿床共存 共生关系研究 [D]. 硕士论文:长安大学,2006.
- [28] 赵兴元.云南金顶铅锌矿床稳定同位素地球化学研究
 [J].地球科学-中国地质大学学报,1989,14(5):495-502.
- [29] 薛春纪,陈统川,杨建民,等.金顶铅锌矿床地质-地球 化学[J].矿床地质,2002,21(3):270-277.

Carbon, oxygen and sulfur isotope geochemistry characteristics of the Jinding lead-zinc deposit in Yunnan and their geological significance

ZHENG Hai-feng, GUO Fu-sheng, ZHU Zhi-jun, JIANG Yong-biao (East China Institute of Technology, FuZhou, 344000, China)

Abstract

This article studied and analyzed S isotopic and C, O isotopic of carbonate cements in ores of the Jinding lead-zinc polymetallic deposit. The results show that the CO_2 in ore-forming fluid was related to sedimentary organic matters and marine carbonates, it derived from thermal decomposition of marine carbonates and oxidation and decarbonxylation of sedimentary organic matters; the ore mineral composition of deposit reflects its metallogenic environment to be hyperoxia fugacity environment. The study of S isotopic characteristics show that S of gypsum ore body in deposit may come from Triassic ancient oceanic sulfate minerals, and S in metallic sulfide minerals is multi-sourced, which is mainly from reduced sulfur, crustsource sulfur and organic sulfur of gypsum-salt(gypsum, anhydrite, organic compounds, etc) in biological or bacteria reduction formation. The study of isotopic indicates that the Jinding lead-zinc polymetallic ore should be derived from crust.

Key words:stable isotope; ore-forming fluid; Jinding lead-zinc deposit; Yunnan