滇东北茂租大型铅锌矿床成矿物质 来源及成矿机制

周家喜¹, 黄智龙¹, 高建国², 王 涛³

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室,贵州贵阳 550002;
2.昆明理工大学国土资源工程学院,云南昆明 650093;
3.成都理工大学地球科学学院,四川成都 610059

【摘要】 茂租铅锌矿床地处扬子地块西缘,是川滇黟铅锌成矿域内赋存于震旦系灯影 组白云岩中大型铅锌矿床的典型代表。其工业矿体呈似层状、脉状和不规则状。热液方 解石和矿石硫化物(闪锌矿、方铅矿和黄铁矿)是主要矿物,其形成贯穿整个成矿过程。在 矿床地质特征解析基础上,获得了热液方解石 C-O 同位素和矿石硫化物 S-Pb 同位素数 据,结果表明热液方解石 d¹³ CPDB 值和 d¹⁸ O_{SMOW} 值变化范围较窄,分别为一3.73%。 一1.95%0和+13.80%~+14.95%,在 d¹³ CPDB 与 d¹⁸ O_{SMOW} 图上介于海相碳酸盐岩和原生 碳酸岩范围间,呈弱负相关趋势,表明成矿流体中的 CO₂ 主要由海相碳酸盐岩溶解作用形 成,并存在慢源和有机 CO₂ 加入;硫化物 d³⁴ S_{CDT} 值介于+13.35%0~+15.37%0,暗示成矿 流体中的硫是海相硫酸盐岩热化学还原的产物,而含硫有机质热降解也有贡献;硫化物 Pb 同位素组成稳定,²⁰⁶ Pb/²⁰⁴ Pb,²⁰⁷ Pb/²⁰⁴ Pb和²⁰⁸ Pb/²⁰⁴ Pb值范围,分别为 18.129~18.375, 15.644~15.686 和 38.220~38.577,位于上地壳和造山带 Pb 演化线之间,落入基底岩石 供。综合各类地质一地球化学信息,认为茂租铅锌矿床成矿流体中不同组分来源不同,具 有"多来源混合"特征,其成矿机制可以用"流体混合"模式来解释。

【关键词】 C-O-S-Pb 同位素;成矿物质和流体来源;流体混合;茂租大型铅锌矿床 中图分类号:P595;P597;P611 文献标识码:A 文章编号:1001-6872(2012)03-0062-08

0 引 言

茂租铅锌矿床位于云南省东北部,距离巧家县 城约 48 km,是川滇黔铅锌成矿域内赋存于震旦系 灯影组白云岩中大型铅锌矿床的典型代表^[1]。但有 关该矿床的地质一地球化学研究,还十分有限,主要 集中在矿床地质^[2]、地球化学^[3,4]和地球物理及成矿 预测^[5]等方面。由于缺乏多元同位素地球化学信息 约束,对该矿床成矿物质来源的认识还存在差异,导 致对矿床成因的归属存在分歧,主要有4种成因观 点:(1)MVT型^[2,3];(2)沉积-改造型^[6];(3)与峨眉 山玄武岩浆活动有关的岩浆期后中低温热液型^[1]; (4)热水喷流-沉积改造型^[2,4]。

基金项目:国家自然科学基金项目(41102055,41272111,41102053);中国科学院重要方向项目(KZCX2-YW-Q04-05)

收稿日期:2012-05-13; 改回日期:2012-08-15

作者简介:周家喜,男,30岁,副研究员(博士),矿物学、岩石学和矿床学专业,研究方向:元素和同位素地球化学.

同位素是示踪成矿物质来源的有效方法之 -^[7],但单一同位素数据可能得出与地质事实不符 的结论^[8],而多元同位素联合示踪体系已被广泛应 用于矿床学研究^[8],并在矿床成因判别中扮演重要 角色。热液方解石和矿石硫化物(闪锌矿,方铅矿和 黄铁矿)是茂租铅锌矿床中最为主要矿物,它们的形 成贯彻整个成矿过程。因而研究热液方解石 C-O 同位素和硫化物 S-Pb 同位素,可提供成矿物质来源 与演化等方面的重要信息。本次研究针对茂租铅锌 矿床 C-O-S-Pb 同位素地球化学特征,以揭示该矿 床成矿物质来源,为探讨该矿床成矿机制提供多元 同位素地球化学信息约束。

1 地质背景及矿床地质特征

位于扬子地块西南缘的川滇黔接壤区是我国重 要的铅、锌、锗、银等生产基地之一,区内已发现矿床 (点)500 余处(柳贺昌和林文达^[1],1999 统计为 400 余处)。滇东北铅锌成矿区是川滇黔铅锌成矿域的 重要组成部分之一,发育包括会泽超大型铅锌矿床 在内的若干大中型矿床^[9]。除白垩系缺失外,区内 地层发育自震旦系至第四系,其中震旦系灯影组岩 性主要为含磷白云岩和硅化白云岩,是区域内主要 的含矿层位之一;寒武系底部为磷块岩及砂岩和砂 页岩,中部为泥质砂岩夹或互层碳酸盐岩,上部为泥 质碎屑岩和泥砂质白云岩;奥陶系为砂页岩、砂泥岩 及泥质灰岩;志留系主要为泥砂岩及泥砂质碳酸盐 岩;泥盆系底部为砂岩、页岩及碳酸盐岩,中部为泥 砂岩、泥砂质碳酸盐岩及白云质灰岩,上部为灰岩及 白云岩,是区域内重要的含矿层位之一;石炭系主要 为白云岩、灰岩及硅质碳酸盐岩,发育有会泽超大型 铅锌矿床,是区域内又一重要含矿层位;二叠系为灰 岩及峨眉山玄武岩,并发育煤层;三叠系主要为砂 岩、泥岩、页岩及碎屑岩,是主要的煤系地层;老第三 系和第四系由残坡积物组成^[9,10]。区内构造极为发 育,以 NS 向为主,形成左列式"多字型"构造^[10,11], 主要构造有安宁河断裂带、小江断裂带、昭通一曲靖 隐伏断裂带和垭都一紫云断裂带及 NE 向次级断 裂^[10,11]。区内岩浆发育,以二叠纪峨眉山玄武岩分 布最为广泛。

茂租铅锌矿位于川滇黔铅锌成矿域中北部,滇 东北铅锌成矿区西北部,地处扬子板块西缘之昆阳 裂谷东部^[2,4],北侧金沙江、西边茂租逆断层、南东 缘臭水井断层所夹持的楔形区域内(图 1A)。该区 地壳结构复杂、构造活动频繁、岩浆活动强烈,具有 十分有利的成矿地质背景和形成大型一超大型矿床 的地质条件。矿区出露地层主要为上震旦统灯影组 (Z_2d) 、下寒武统筇竹寺组 (\in_1q) 、沧浪铺组 (\in_1c) 和龙王庙组 (\in_1l) 及中寒武统 (\in_2) 和下二叠统峨 眉山玄武岩 $(P_1\beta)$,其中震旦系上统灯影组上段 (Z_2d^2) 是该矿床最主要的赋矿层位。矿区构造以 NE 向断裂为主,代表性的有茂租逆断层、臭水井断 裂和大岩硐断层等(图 1B),这些断裂具有多期次活 动的特点,与成矿关系密切^[2]。二叠系下统统峨眉 山玄武岩,广泛分布于茂租逆断层以西及干树林向 斜南部大跨山一带(图 1)。

该矿床工业矿体以似层状、陡倾脉状和不规则 状矿团三种形态产出,其中似层状矿体最为主要(图 2),并表现为上、下两个矿层。矿石矿物种类简单, 金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿,还可见少量黄铁 矿、黄铜矿等。脉石矿物以白云石、方解石、萤石为 主,次为磷灰石、燧石、重晶石、石英及少量粘土。闪 锌矿呈无色、浅黄色、棕黄色、棕色,半透明,结晶好, 一般呈五角形、等边形或不规则粒状、散点状及脉状 分布在白云岩中,粒度一般在 $0.01 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$, 最大可达 3.6 mm,具环带结构;方铅矿呈铅灰色、 钢灰色不规则粒状及脉状,其粒度一般 0.1 mm~ 1.4 mm,最大可达4 mm,主要嵌布在白云石、方解 石和石英中,常与闪锌矿相互交错或相互包裹,也有 极细粒(0.01 mm~0.033 mm)方铅矿包裹在闪锌 矿中;黄铁矿呈不规则状与闪锌矿和方铅矿共生,或 呈立方体状压碎结构脉状充填,或他形细粒状分布 在碳质页岩或呈乳滴状固溶体分解物包含于闪锌矿 集合体和闪锌矿边缘间隙中,粒度一般 0.023 mm $\sim 0.23 \text{ mm}$;方解石呈团块状或脉状与矿石矿物共 生或充填在其中^[2]。

原生矿石结构以粒状、胶状、镶嵌、斑状等为主, 构造以块状、斑点状、浸染状、脉状和网脉状;氧化矿 石还可见到胶状构造、土状构造,有时还可见到皮壳 状、乳滴状构造。围岩蚀变主要有硅化、黄铁矿化、 萤石化、重晶石化、碳酸盐化、方解石化及褐铁矿化 等,其中黄铁矿化、萤石化、方解石化为近矿蚀 变^[2,3]。

2 样品来源及分析方法

本次研究所选取的矿石样品主要来自上矿层, 尽量选择具有代表性的多矿物共生标本。在野外详 细的地质观察和室内显微镜下鉴定的基础上,挑选 具有代表性的主成矿期热液方解石及共生硫化物,



图 1 A: 茂 租 铅 锌 矿 床 区 域 地 质 略 图 (据贺胜辉等,2006^[2]修改); B: 茂 租 铅 锌 矿 床 地 质 略 图 (据刘文周,2009^[3]修改) N. 晚第三系: K. 侏罗系: T. 三叠系: P₁ β . 下二叠统峨眉山玄武岩组; P₁m. 下二叠统茅口组; D. 泥盆系: S₃. 上志留统; S₂. 中志留统; S₁. 下志留统; O₁-S₁. 下奥陶统至下志留统; \in_{2^3} . 中上寒武统; \in_{1} . 下寒武统; Z. 震旦系; Z₂. 上震旦统; Z₁. 下震旦统; Pt₂kn. 中元古界 昆阳群; Z₂d. 上震旦统灯影组白云岩; \in_{1q} . 下寒武统筇竹寺组黑色页岩; \in_{1c} . 下寒武统沧浪铺组砂泥质页岩; \in_{1l} . 下寒武统龙王庙组 泥质灰岩、白云岩; \in_{2} . 中寒开统粉砂岩; 1. 铅锌矿床; 2. 矿体; 3. 剖面线; 4. 断层; 5. 背斜; 6. 向斜 Fig. 1 A: Sketch showing regional geology of the Maozu Pb-Zn deposit; B: Sketch geological map of the Maozu Pb-Zn de-

posit

进行方解石 C-O 同位素组成和硫化物 S-Pb 同位素 组成分析。方解石 C-O 同位素组成在中国科学院 地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,采 用 100%磷酸法,在连续流动质谱上分析,分析精度 为 $\pm 0.2\%$;硫化物 S 同位素组成在采用 EA-IRMS 法,在该实验室连续流动质谱仪上测定,相对误差小 于 0.2‰;硫化物 Pb 同位素组成在核工业北京地质 研究院完成测试,为 Isoprobe-T 型 TIMS,对 1 μg 的铅²⁰⁸ Pb/²⁰⁶ Pb**测量精度**≪0.005%。

- 3 结 果
- 3.1 C-O 同位素组成

茂租铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素组成结



图 2 茂租铅锌矿区 A-B 剖面示意图(据贺胜辉等,2006^[2]修改) Fig. 2 Sketch showing the A-B cross section of the Maozu Pb-Zn deposit

果列于表 1。由表 1 可见方解石 C-O 同位素组成相 对均一,其 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值分别为一3,73% ~-1.95%和+13,80%~+14,95%。在 $\delta^{13}C_{PDB}$ 与 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 图上(图 3),全部样品集中于原生碳酸 岩与海相碳酸盐岩之间,其范围与会泽^[12]相似,与 天桥^[13]相近。

表 1 茂租铅锌矿床热液方解石 C-O 同位素组成 Table 1 C and O isotopic compositions of hydrothermal calcite from the Maozu Pb-Zn deposit



图 3 茂租铅锌矿床方解石 d¹³C_{PDB}与 d¹⁸O_{SMOW} 图解 (底图据刘家军等,2004^[14])(会泽据 Huang Z L, et al, 2010^[12];天桥据周家喜等,2012^[13])

Fig. 3 $\delta^{13}C_{PDB}$ vs $\delta^{18}O_{SMOW}$ diagram of hydrothermal calcite from Maozu Pb-Zn deposit

3.2 S 同位素组成

茂租铅锌矿床硫化物(闪锌矿和方铅矿)S同位 素组成及前人分析成果一并列于表 2。本文结果显 示,茂租大型铅锌矿床硫化物富集³⁴ S,其 δ³⁴ S_{CDT}值 介于+13. 35%~+15. 37%,与会泽和天桥硫同位 素组成相似^[15,16],均与地层沉积岩中石膏的硫同位 素组成相近(δ^{34} S_{CDT}值为+15%^[1]),比沉积重晶石 (+30. 35%)明显低^[2],这均与前人分析结果相一 致^[1,3]。虽然全部样品显示不同硫化物间 δ^{34} S_{CDT}值 变化范围部分重叠(图 4),但同标本中有 δ^{34} S_{內锌矿}> δ^{34} S_{方铅矿}(如 M-8-1 和 M-8-2)特征^[1],表明茂租铅锌 矿床成矿流体中硫同位素分馏达到了热力学平 衡^[9,17]。

表 2 茂租铅锌矿床硫化物 S 同位素组成

Table 2Sulfur isotopic compositions of sulfides from the

Maozu Pb-Zn deposit

编号	对象	$\delta^{34} S / \%_0$	来源
MZ-5	浅黄色闪锌矿	+13.35	
MZ-11	棕黄色闪锌矿	+13.54	
MZ-21	方铅矿	+15.37	
MZ-37	方铅矿	+14.21	
M-12	沉积黄铁矿	-10.50	
M-11	闪锌矿	+13.94	
M-8-2	闪锌矿	+11.50	F1 7
M-8-1	方铅矿	+8.84	
M-3	黄铁矿	+19.86	
M-2	沉积重晶石	+30.35	
M-1	闪锌矿	+10.67	[2]
M-2	方铅矿	+11.93	J

3.3 Pb 同位素组成

茂租铅锌矿床硫化物 Pb 同位素组成结果及前 人分析成果列于表 3。本次分析数据表明,茂租铅 锌矿床硫化物(闪锌矿和方铅矿)Pb 同位素组成稳 定,2 件闪锌矿样品的²⁰⁶ Pb/²⁰⁴ Pb,²⁰⁷ Pb/²⁰⁴ Pb和 ²⁰⁸ Pb/²⁰⁴ Pb值范围,分别为 1& 260~1& 375,15.655 ~15.686 和 3& 396~3& 577;2 件方铅矿样品的 ²⁰⁶ Pb/²⁰⁴ Pb,²⁰⁷ Pb/²⁰⁴ Pb和²⁰⁸ Pb/²⁰⁴ Pb值范围,分别 为 1& 129~1& 162,15.644~15.658 和 3& 220~





Fig. 4 S isotopic compositions histogram of the Maozu Pb-Zn deposit

38.372,它们与区域上其它铅锌矿床相似^[15,16]。茂 租铅锌矿床不同硫化物间(闪锌矿和方铅矿)及不同 颜色闪锌矿间(浅黄色和棕黄色)Pb 同位素组成不 存在明显差异(表 3),说明它们具有相同的成矿物 质来源,且在成矿过程中没有发生显著变化。

表 3 茂租铅锌矿床硫化物 Pb 同位素比值及参数 Table 3 Pb isotopic ratios and parameters of sulfides from Maozu Pb-Zn deposit

编号	对象	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	来源
MZ-11	浅黄色闪锌矿	18.375	15.686	38.577	
MZ-5	棕黄色闪锌矿	18.260	15.655	38.396	
MZ-34	方铅矿	18.162	15.644	38.272	
MZ-36	方铅矿	18.129	15.658	38.220	
I -104	方铅矿	17.980	15.470	38.010	
MT-Pb2	方铅矿	18.109	15.629	38.161	
MT-Pb1	方铅矿	18.220	16.626	38.377	
M-6	方铅矿	18.128	15.587	38.068	E17
M-9	方铅矿	18.147	15.621	38.171	
M-13	方铅矿	18.305	15.641	38.434	
M-3	方铅矿	18.191	15.643	38.306	
M-11	方铅矿	18.444	15.746	38.858	
M-1	方铅矿	18.154	15.632	38.216	[2]
M-2	方铅矿	18.124	15.628	38.176	L9]

4 讨 论

66

4.1 **CO**₂ 来源及形成机制

热液矿物的 C-O 同位素组成是指示热液来源 与演化行之有效的方法^[18]。通常,成矿热液中的碳 有三大主要来源,即慢源岩浆、海相碳酸盐岩以及沉 积物中的有机碳。前人对三大碳源经历不同地质作 用过程,所产生的 C-O 同位素组成变化趋势,在 δ^{13} C_{PDB}与 δ^{18} O_{SMOW}图解上做了注释^[14]。例如,原生碳 酸岩经历低温蚀变,会导致形成的矿物中富集¹⁸O, 而 δ^{13} C 值不会发生显著变化;同样海相碳酸盐岩经 历溶解作用(即去 CO₂ 作用),则会导致形成的矿物 亏损¹⁸O,而 δ^{13} C 值也不会发生显著变化。由表 1 和图 3 可知,茂租铅锌矿原生矿石中热液方解石的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值为一3.73%~一1.95%和 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值+ 13.80%~+14.95%,变化均相对较小,在 $\delta^{13}C_{PDB}$ 与 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 图解(图 3)上,介于海相碳酸盐岩和原 生碳酸岩之间,并呈弱的负相关变化趋势,且与会泽 和^[12]天桥^[13]热液方解石 C-O 同位素组成范围部分 重叠。有学者认为这种负相关关系,表明其形成与 岩浆去气作用存在密切关系^[12];也有学者解释为受 有机质脱羟基作用影响的海相碳酸盐岩溶解作用的 结果^[13]。

对茂租铅锌矿床热液方解石流体包裹体测温结 **果显示,其均一温度相对较低(均值约为**202 ℃)^[1~4],基本可以排除原生碳酸岩经高温分异作用 为热液方解石提供主要碳源;由于热液方解石的 δ¹³ Сррв 值变化范围较窄(表 1),且明显高于沉积物有机 质的碳同位素组成,故也可排除沉积物有机质为热 液方解石提供主要碳源,但由于热液方解石 δ^{13} C_{PDB} 值和 δ¹⁸O_{SMOW} 值间的弱负相关趋势,不能排除沉积 有机物脱羟基作用的影响。此外,与会泽和天桥相 比,茂租更靠近原生碳酸岩范围(图3)。因此,笔者 认为茂租铅锌矿床热液方解石碳源主要由海相碳酸 盐岩溶解作用形成,并受慢源岩浆去气作用影响,而 沉积物中有机质的脱羟基作用也有贡献,特别是沉 积有机物(还原剂)在海相硫酸盐热化学还原过程中 形成的有机 $CO_2(\Omega f c c)$,参与了热液方解石的形 成,并造成沉淀的方解石较海相碳酸盐岩亏损 $^{13}C^{[19]}$

4.2 硫来源及形成机制

茂租铅锌矿床硫化物(闪锌矿、方铅矿和黄铁 (\vec{U}) 均相对富集重硫同位素,其硫化物 δ^{34} Scott 值介 于+8.84‰~+19.86‰之间(表2,图4),与慢源岩 浆硫 $(-3.0\% \sim +3.0\%)$ 明显不同^[20];前人研究了 赋矿地层岩石中沉积黄铁矿和重晶石的S同位素组 $\vec{\mathbf{h}}^{[1]}$,获得的 δ^{34} S_{CDT} 值分别为 - 10. 50% 和 +30. 35%(表 2),认为沉积成因黄铁矿具有生物成因 硫源特征,而重晶石等海相硫酸盐可能为沉积黄铁 矿与热液硫化物提供了主要硫源[1,2]。此外,区域 多个时代地层沉积岩中普遍发育膏盐层,其 8³⁴ S_{CDT} 值在+15%左右^[1],与包括茂租铅锌矿床在内的川 滇黔铅锌成矿域内若干矿床硫化物 S 同位素组成均 相近[15,16,21],表明成矿流体中的还原硫主要来自海 相硫酸盐。这与世界范围内众多硫化物富集重硫同 位素的铅锌矿床,其硫主要来自海相硫酸盐的还原 是一致的^[22,23]。

目前有 3 种主要观点来解释这一来源的机制问

题^[23],如细菌硫酸盐还原作用(BSR)、热化学硫酸 盐还原作用(TSR)和含硫有机质热降解作用 (SOD)。本次分析和前人研究结果表明^[1,3],茂租 铅锌矿床矿石硫化物普遍富集重硫同位素(+ 8.84‰~+19.86‰)、且矿床达到大型规模(Pb+ Zn 金属资源量超过 100 Mt),这需要大量还原态 硫。而 BSR 通常发生在相对低温条件(小干 120 ℃)、不可能产生大量还原态硫、且形成还原态硫的 δ^{34} S 值具有较大的变化范围;同时,流体包裹体均一 温度^[1~4] (集中在 150 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 270 $^{\circ}$ 之间,均值约为 202 ℃)和硫同位素平衡温度(170 ℃~350 ℃,计算 公式为 Δ^{34} S= δ^{34} S_a - δ^{34} S_b = A * 10⁶ / T², 式中 A 取 值参见 Czamanske and Rye^[24],1974)均高于细菌存 活温度^[25]。因此,可以排除 BSR 是茂租铅锌矿床 还原硫来源的主要机制。TSR 发生在相对高温条 件(大于150℃)、能产生大量还原态硫、且形成还原 态硫的 δ³⁴ S 值相对稳定^[26],并可以使海相硫酸盐 δ^{34} S 值降低 $10\% \sim 15\%^{[27]}$,这与本研究结果十分吻 $合(\delta^{34}S_{CDT}$ 值集中在+8%~+15%之间;沉积重晶 石 δ^{34} S_{CDT} 值 为 + 30. 35%, 石 膏 δ^{34} S_{CDT} 值 为 + 15%)。因此,TSR 是应该是茂租铅锌矿床还原硫 形成的主要机制。此外,当温度大于 50 ℃,含硫有 机质(如石油等)可受热分解,产生 $H_2S^{[23]}$,尽管本 区尚未有由 SOD 产生还原态硫的报道,而 C-O 同 位素研究结果表明,有机质在 TSR 过程起到还原剂 作用^[19],所以含硫有机质热降解作用也可能是还原 硫的又一来源来源。

4.3 成矿金属来源

在²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb和²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb**图上(图**5),大部分样品落入上地壳 Pb 演化线和造山带 Pb 演化线之间,少部分落入上地 壳范围。与区域基底岩石(昆阳群和会理群)、震旦 系灯影组白云岩、泥盆至二叠系碳酸盐岩和二叠系 峨眉山玄武岩 Pb 同位素组成相比,大部分硫化物 样品落入基底岩石范围,少部分落入到基底岩石与 灯影组白云岩、碳酸盐岩和玄武岩分布区内,表明 Pb 源较为复杂。

由于包括茂租铅锌矿床在内的川滇黔铅锌成矿 域内绝大部分铅锌矿床赋存于地层碳酸盐岩中,区 域上有大面积峨眉山玄武岩分布和基底岩石(昆阳 和会理群)出露。因此,多数学者认为成矿物质由基 底岩石、碳酸盐岩和峨眉山玄武岩共同提供,但对它 们的贡献程度有不同认识:1)由沉积岩(碳酸盐岩) 主要提供^[15];2)主要来自前寒纪基底岩石^[28];3)峨 眉山玄武岩不仅提供了部分成矿物质,还是主要的 热动力源^[8]。

前已述及,在²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb -²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb和²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb图上(图5),全部样品呈线性分布特征,且大部分样品落入基底岩石 Pb 同位素组成范围内,与震旦系灯影组白云岩和峨眉山玄武岩 Pb 同位素组成分布范围存在明显不同,表明茂租铅锌矿床成矿流体中金属主要由基底岩石提供,并有少量来自震旦系灯影组白云岩、泥盆一二叠系碳酸盐岩和峨眉山玄武岩。对峨眉山玄武岩与成矿的关系,笔者认为峨眉山玄武岩浆活动时限(约260 Ma)与区域铅锌成矿时代(约200 Ma)相差超过50 Ma^[29,30],说明峨眉山玄武岩浆活动与铅锌成矿没有直接的成因联系,但不能排除成矿流体活化峨眉山玄武岩中的部分成矿金属,即大气降水或层间水下渗过程中活化了峨眉山玄武岩中的部分成矿金



图 5 ²⁰⁷ Pb/²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁶ Pb/²⁰⁴ Pb 和²⁰⁷ Pb/²⁰⁴ Pb vs ²⁰⁸ Pb/²⁰⁴ Pb图(底图据文献[32]) U. 上地壳, O. 造山带, M. 地幔, L. 下地壳, 震旦系灯影组白云岩、泥盆一二叠系碳酸盐岩、二叠系峨眉山玄武岩和基底岩石 Pb 同位

素数据转引自文献[8~10,15~16,21]

Fig. 5 Diagram of $^{207}\,Pb/^{204}\,Pb$ vs $^{206}\,Pb/^{204}\,Pb$ and $^{207}\,Pb/^{204}\,Pb$ vs $^{208}\,Pb/^{204}\,Pb$

属,特别是成矿元素锌^[31]。

4.4 成矿机制有关铅锌矿床成矿元素迁移一沉淀机制,目前

有三种主要观点来解释^[33]:1)混合模式,即成矿金 属以卤化物络合物或有机络合物形式迁移,在适合 的空间与另一富含还原态硫的流体相互混合后,发 生金属硫化物沉淀;2)还原模式,即含成矿金属(以 氯化物络合物和/或有机络合物和/或硫代硫酸盐的 形式进行迁移)的流体,在富含有机质的成矿部位还 原硫酸盐,引起硫化物的沉淀,其中硫酸盐可以随成 矿流体一起迁移而来,也可以是成矿部位的硫酸盐 被就地还原;3)共同迁移模式,即成矿金属以硫氢化 物络和物的形式进行迁移,在成矿部位由于流体 f_{o_2} 和 pH 值等的变化,造成还原态硫的浓度降低, 使金属硫化物沉淀下来。

茂租铅锌矿床石英和方解石 H-O 同位素揭示 成矿流体中的 H₂O 主要为变质水,并受到大气降水 的影响^[1,34]; 热液方解石 C-O 同位素反映成矿流体 中的 CO₂ 主要为流体溶解海相碳酸盐岩形成,并有 慢源岩浆去气和有机质脱羟基作用形成 CO₂ 加入; 硫化物 S 同位素分析结果说明,成矿流体中 S 主要 为海相硫酸盐热化学还原的产物,并存在含硫有机 质热降解的贡献;硫化物 Pb 同位素组成证实,成矿 流体中的金属物质主要来自基底岩石,震旦系灯影 组白云岩、泥盆一二叠系碳酸盐岩和峨眉山玄武岩 也提供部分成矿物质。因此,茂租超铅锌矿床成矿 流体中不同组分来源不同,结合成矿流体包裹体研 究成果^[1~4](成矿流体为 Ca²⁺-Na⁺-Cl⁻-F⁻型),将 该矿床成矿过程描述为,约 200 Ma^[30,31](茂租铅锌 矿床热液方解石 Sm-Nd 等时线年龄为 194 Ma,另 文探讨),扬子板块与周边地体(兰坪-思茅地块、义 敦弧等)发生碰撞^[11],导致本区形成大量逆冲推覆 褶皱构造(冲断褶皱构造),驱动来自基底岩石以氯 化物络合物形成携带大量成矿金属的变质水流体, 沿着区域性深大断裂贯入冲断褶皱构造体系中,与 淋滤峨眉山玄武岩中部分成矿金属和下二叠统梁山 组沉积有机质,并沿途还原不同时代地层沉积岩中 海相硫酸盐的大气降水或层间水发生流体混合,伴 生物理、化学等成矿条件的改变,金属硫化物沉淀形 成具有工业价值的矿体^[31]。

5 结 语

茂租铅锌矿床成矿流体中不同组分来源不同。 方解石 δ^{13} C_{PDB} 值和 δ^{18} O_{SMOW} 值,分别为一3.73‰~ -1.95‰和+13.80‰~+14.95‰,表明成矿流体 中的 CO₂ 主要为成矿流体溶解海相碳酸盐岩形成 的无机 CO₂;硫化物富集重硫同位素,其硫化物 δ^{34} S_{CDT} 值介于+8.84‰~+19.86‰之间,表明成矿流 体中 S 主要为海相硫酸盐热化学还原的产物;硫化 物 Pb 同位素组成相对稳定,大部分样品落入上地 壳和造山带 Pb 演化线间的基底岩石(昆阳群和会 理群)Pb 同位素组成分布范围内,表明成矿金属主 要为基底岩石提供。C-H-O-S-Pb 数据和流体包裹 体研究成果表明,该矿床成矿机制可以用"流体混 合"模式来解释。

参考文献

- [1] 柳贺昌,林文达. 滇东北铅锌银矿床规律研究[M]. 昆明:云南大学出版社,1999,1-468.
- [2] 贺胜辉,荣惠峰,尚 卫,等.云南茂租铅锌矿床地质特征及成因研究[J].矿产与地质,2006,20(4-5):397-402.
- [3] 刘文周. 云南茂租铅锌矿床地质地球化学特征及成矿机制分析[J]. 成都理工大学学报:自然科学版,2009,36(5):480-486.
- [4] 陈启良. 滇东北渔户村组富铅锌矿成矿地质特征及找矿标志[J]. 地质与勘探,2002,38(1):22-26.
- [5] 高航校,任小华,郭 健,等.茂租铅锌矿床地质地球物理特征及矿体预测研究[J].矿产与地质,2011,25(2):152-157.
- [6] 廖 文. 滇东、黔西铅锌金属区硫、铅同位素组成特征与成矿模式探讨[J]. 地质与勘探,1984,(1):1-6.
- [7] 张 旭.李胜荣, 卢 晶, 等. 山东招远金翅岭金矿床 H-O-He-Ar 同位素组成及其对成矿流体示踪的研究[J]. 矿物岩石, 2012, 32(1): 40-47
- [8] 黄智龙,陈 进,韩润生,等.云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因-兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系[M].北京:地质出版社, 2004.1-145.
- [9] Han R S, Liu C Q, Huang Z L, *et al.* Geological features and origin of the Huize carbonate-hosted Zn-Pb-(Ag) District, Yunnan, South China [J]. Ore Geology Reviews, 2007, 31, 360–383.
- [10] 韩润生,陈 进,黄智龙,等.构造成矿动力学及隐伏矿定位预测-以云南会泽超大型铅锌(银、锗)矿床为例[M].北京:科学出版社,2006, 1-170.
- [11] 张志斌,李朝阳,涂光炽,等. 川滇黔接壤区铅锌矿床产出的大地构造演化背景及成矿作用[J]. 大地构造与成矿学,2006,30(3):343-354.
- [12] Huang Z L,Li X B,Zhou M F, et al. REE and C-O isotopic geochemistry of calcites from the word-class Huize Pb-Zn deposits, Yunnan, China; implication for the ore genesis [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2010,84(3);597-613.
- [13] 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.
- [14] **刘家军,何明勤,李志明,等.云南白秧坪银铜多金属矿集区同位素组成及其意义**[J].矿床地质,2004,23(1):1 10.
- [15] 李文博,黄智龙,张 冠.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,2006,22(10):2567-2580.
- [16] 周家喜,黄智龙,周国富,等.黔西北赫章天桥铅锌矿床成矿物质来源;S-Pb 同位素和 REE 制约[J].地质论评,2010,56(4);513-524.
- [17] Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, et al. Sulfur isotopic compositions of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou Province, China; implications for the source of sulfur in the ore-forming fluids [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2010, 29(3), 301-306.
- [18] Spangenberg J.Fontbote, L.Sharp Z D. 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] 张水昌,帅燕华,何 坤,等.硫酸盐热化学还原作用的启动机制研究[J].岩石学报,2012,28(3):739-748.
- [20] Chaussidon M, Albarède F, Sheppard S M F. Sulfur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions [J]. Earth and Planetary Science Letters, 1989, 92:144-156.
- [21] 金中国. 黔西北地区铅锌矿控矿因素、成矿规律与找矿预测[M]. 北京:冶金工业出版社,2008,1-108.
- [22] Anderson I K, Ashton J H, Boyce A J, et al. Ore depositional processes in the Navan Zn+Pb deposit, Ireland [J]. Economic Geology, 1998,

93.535-563.

- [23] Basuki N I, Taylor B E, Spooner E T C. Sulfur isotope evidence for thermo-chemical reduction of dissolved sulfate in Mississippi valley type zinc-lead mineralization, Bongara area, northern Peru [J]. Economic Geology, 2008, 103:183-799.
- [24] Czamanske G K, Rey R O. Experimentally determined sulfur isotope fractionation between shpalerite and galena in the temperature 600 to 275 [J]. Economic Geology, 1974, 69: 17-25.
- [25] Jorgenson B B, Isaksen M F, Jannasch H W. Bacterial sulfate reduction above 100 °C in deep sea hydrothermal vent sediments [J]. Science, 1992,258:1 756-1 757.
- [26] Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits [C]. In: Herbert H K and Ho S E (Editors), Stable isotopes and Fluid Processes in Mineralisation [M]. Geol. Dep. Univ. Extens. Univ. Western Australia. ,1990,23:70-120.
- [27] Machel H G. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits [J]. Carbonates Evaporites, 1989, 4:137-151.
- [28] Zhou C X, Wei C S, Guo J Y, et al. The source of metal in the QiLinchang Pb-Zn deposit, northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constrains [J]. Economic Geology, 2001, 96:583-598.
- [29] Zhou J X, Huang Z L, Zhou G F, et al. The trace elements and rare earth elements geochemistry of sulfide minerals of the Tianqiao Pb-Zn ore deposit, Guizhou province, China [J]. Acta Geologica Sinica (English Edition), 2011, 85(1), 189-199.
- [30] 鲍 森,周家喜,黄智龙,等.铅锌矿床定年方法及川-滇,黔铅锌成矿域年代学研究进展[J].矿物学报,2011,31(3):391-396.
- [31] Zhou J X, Huang Z L, Zhou M F, et al. Constraints of C-O-S-Pb isotopic compositions and Rb-Sr isotopic age on the origin of the Tianqiao carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China. Ore Geology Reviews, under review.
- [32] Zartman R E, Doe B R. Plumbotectonics-the model [J]. Tectonophysics, 1981, 75: 135-162.
- [33] Sangster D F. Mississippi valley-type lead-zinc. In Geology of Canadian Mineral Deposit [M]. Types O R, Sinclair E W D, Thorpe R I. Eds. Geological Survey of Canada, Geology of Canada, 1996, 8:253-261
- [34] 郭春影,张文钊,葛良胜,等.氢氧同位素体系成矿流体示踪若干问题[J].矿物岩石,2011,31(1):41-47.

SOURCES OF ORE-FORMING METALS AND FLUIDS, AND MECHANISM OF MINERALIZATION, MAOZU LARGE CARBONARE-HOSTED LEAD-ZNIC DEPOSIT, NORTHEAST YUNNAN PROVINCE

ZHOU Jia-xi¹, HUANG Zhi-long¹, GAO Jian-guo², WANG Tao³

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

Abstract: The Maozu Pb-Zn deposit, a typical large Pb-Zn deposit in Sichuan-Yunnan-Guizhou Pb-Zn metallogenic province, is located on the western margin of Yangtze Block and hosted in the dolomite of Dengying Formation of Upper Sinian. The industrial ore-bodies are stratiform-like, vein and irregular shaped. Hydrothermal calcite and sulfide (sphalerite, galena and pyrite) are the main gangue and ore minerals, which were formed throughout the ore-forming process. C-O isotopic compositions of hydrothermal calcites, S-Pb isotopic compositions of sulfides were analyzed in this paper. It was showed that $\delta^{13}C_{PDB}$ and $\delta^{18}O_{SMOW}$ values of hydrothermal calcites varied in a narrow range of -3, 73% to -1, 95% and +13, 80% to +14, 95%, respectively. All the samples are plotted into the field between the marine carbonate and mantle in the diagram of $\delta^{13}C_{PDB}$ vs $\delta^{18}O_{SMOW}$, and show a weak negative correlation, implicating that the CO_2 in the ore-forming fluids were mainly produced by dissolution of marine carbonate, and contributed by organic and mantle CO_2 . $\delta^{34}S_{CDT}$ values of sulfides separates range from +13. 35% to +15. 37%. It shows that the reduced sulfur in the ore-forming fluids is the production of thermo-chemical sulfate reduction, and added by thermal degradation of sulfur-bearing organic matter. 206 Pb/204 Pb, 207 Pb/204 Pb and 208 Pb/ 204 Pb ratios of sulfide separates have a narrow range of 18, 129 to 18, 375, 15, 644 to 15, 686 和 3& 220 to 3& 577, respectively, which lies in the region between Upper Crust and orogenic Pb area, and plots into the field of basement rocks (Kunyang and Huili Groups), indicating that the crust source features of ore-forming metals mainly supplied by basement rocks. All the geological and geochemical information show that the source of ore-forming metals and fluids of the Maozu Pb-Zn deposit is mixed product and the mechanism of mineralization could be explained by" fluids mixing" model.

C-O-S-Pb isotopes; source of ore-forming metals and fluids; fluids mixing; Maozu Key words: large Pb-Zn deposit

ISSN 1001-6872(2012)03-0062-08; CODEN:KUYAE2

Synopsis of the first author: Zhou Jiaxi, male, 30 years old, an associate professor of mineralogy, petrology and economic geology. Now he is engaged in the research of element and isotope geochemistry.