

贵州纳雍枝铅锌矿床成因研究： 来自镉同位素和微量元素的约束

宋文睿^{1,2}, 朱传威^{2*}, 杨振¹, 吴云柱^{1,2}, 李乾坤^{2,3}, 高立生^{2,4}, 张嘉玮⁵,
张羽旭², 樊海峰², 温汉捷^{2,6}

1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 武汉 430074; 2. 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, 贵阳 550081; 3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 4. 昆明理工大学国土资源工程学院, 昆明 650093; 5. 贵州省地质矿产勘查开发局, 贵州省地质调查院, 贵阳 550081; 6. 长安大学地球科学与资源学院, 西安 710054

摘要: 纳雍枝铅锌矿床是贵州省内发现的第一个大型铅锌矿床, 前人对该矿床进行过大量地质和地球化学研究, 对该矿床成因有了一定认识, 但其成矿金属来源, 特别是其中稀散金属(如 Cd)的来源却少有涉及。本文分析了该矿床硫化物和精矿样品的微量元素及镉同位素组成, 结合该区域不同地质端元的地球化学数据, 来探讨以 Cd 为代表的稀散金属来源。结果表明, 样品的 Zn/Cd 值变化较大(377~953), 均高于川滇黔地区沉积岩的 Zn/Cd 比值(13~367), 而更接近火成岩的 Zn/Cd 值(515~1319)。精矿和闪锌矿样品的镉同位素组成($\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$)变化范围极小(-0.09‰~-0.05‰), 与已获得的岩浆岩数据一致(-0.22‰~0.15‰), 但明显区别于该地区的碳酸盐岩地层(-0.25‰~0.82‰)。结合精矿的 Zn/Cd- $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$ 关系图解和前人研究成果, 本文认为该矿床金属成矿物质(如镉、铅等)主要来自基底。

关键词: Zn/Cd; 镉同位素; 硫化物; 纳雍枝矿床

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2023)01-0206-09 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2022.41.072

Genesis of the Nayongzhi lead-zinc deposit in Guizhou Province: constraints from Cd isotopes and trace elements

SONG Wen-rui^{1,2}, ZHU Chuan-wei^{2*}, YANG Zhen¹, WU Yun-zhu^{1,2}, LI Qian-kun^{2,3}, GAO Li-sheng^{2,4},
ZHANG Jia-wei⁵, ZHANG Yu-xu², FAN Hai-feng², WEN Han-jie^{2,6}

1. School of Earth Resources, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, China;
2. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;
3. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
4. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
5. Guizhou Geological Survey, Bureau of Geology and Mineral Exploration and Development of Guizhou Province, Guiyang 550081, China;
6. School of Earth Sciences and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, China

Abstract: The Nayongzhi lead-zinc deposit is the first large-scale lead-zinc deposit discovered in Guizhou Province. With comprehensive geological and geochemical studies on the deposit, its ore genesis has been primarily constrained. However, the sources of its metal materials, especially dispersed metals (such as Cd), are still poorly understood. In this paper, combined with geochemical data of different geological endmembers in the region, Cd isotope and trace elements in sulfide minerals and concentrates of the Nayongzhi lead-zinc deposit have been analyzed to explore the source of Cd as a representative of dispersed elements of the deposit. The results show that Zn/Cd ratios of the studied samples, varying greatly from 377 to 953, are higher than those of sedimentary rocks (13~367) from the Sichuan-Yunnan-Guizhou area, but are similar to those of igneous rocks (515~1319). The Cd isotopic compositions ($\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$) of concentrates and sphalerite samples of the Nayongzhi deposit vary in a very small range (-0.09‰~-0.05‰), which is similar to

收稿编号: 2022-102, 2022-5-30 收到, 2022-8-29 改回

基金项目: 贵州省科技计划项目([2019] 1459)

第一作者简介: 宋文睿(1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 同位素地球化学。E-mail: songwenrui@cug.edu.cn.

* 通信作者简介: 朱传威(1987—), 男, 副研究员, 研究方向: 非传统同位素地球化学。E-mail: zhuchuanwei@mail.gyig.ac.cn.

that of igneous rocks ($-0.22‰ \sim 0.15‰$), but quite different from that of carbonate rocks ($-0.25‰ \sim 0.82‰$) in the area. Combined with the Zn/Cd- $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$ diagram of the concentrates and data of previous studies, we have concluded that metals (such as Cd, Pb, etc.) of the deposit were dominantly derived from the basements.

Key words: Zn/Cd ratio; Cd isotope; sulfide; Nayongzhi deposit

0 引言

Cd、Ga、In、Tl、Ge、Se、Te 和 Re 8 种元素常被称为稀散金属、分散元素或分散金属,在冶金、石化、农业等传统领域有广泛应用,同时还是航空航天、电子信息等新兴产业的核心资源,被视为 21 世纪战略物资。Cd 作为稀散金属的典型代表,其在地壳中的丰度极低(约为 $0.10 \mu\text{g/g}$; Hu and Gao, 2008),多以伴生形式赋存在(含)锌矿物中或钙、锰氧化物中(涂光炽等, 2004)。就资源储量而言,铅锌矿所伴生的镉资源可达总镉资源量的 90%(温汉捷等, 2020)。我国镉资源主要分布在三江特提斯成矿带、川滇黔低温成矿域、南岭成矿带和大兴安岭等成矿带,其中川滇黔低温成矿域内铅锌矿床中镉储量最大且研究程度最高,是我国学者关注的重点研究区域。

川滇黔低温成矿域位于扬子板块西南缘,已探明碳酸盐岩型铅锌矿床 400 多个,铅锌储量超过 150 Mt, Pb、Zn 品位分别为 10%、5%(Zhu et al., 2021)。推测该区域镉资源量约为 12 万 t,是我国镉资源重要的富集区(温汉捷等, 2020)。纳雍枝铅锌矿床作为贵州省内发现的首个大型铅锌矿床,已探明铅锌储量超过 1.5 Mt, Zn、Pb 品位分别达 1.11%~15.65% 和 0.59%~0.97%(Zhou et al., 2018)。研究该矿床成因,并与川滇黔典型铅锌矿床对比,对贵州省内铅锌成矿特点、有利成矿背景的探讨以及找矿靶区的预测有着重要意义。因此,近年来很多学者对该矿床成因进行了研究(黄智龙等, 2007; 谭华, 2007; 吴先彪等, 2013; 陈国勇等, 2015; 金灿海等, 2015; 金中国等, 2016; 陈伟等, 2017; Zhou et al., 2018),且普遍认为成矿物质主要来自基底地层,但这些研究对下伏地层与赋矿围岩是否对成矿物质有所贡献尚未形成共识。前人通过微量元素和稀土元素研究认为,该矿床成矿物质具有多来源特征(彭松等, 2017; 韦晨等, 2018),可能来自赋矿层和下伏灯影组及深部基底,而硫化物的硫同位素研究则表明成矿流体中的 S 主要来自海相地层中的硫酸盐(金灿海等, 2015; 金中国等, 2016; 陈伟等, 2017)或沉积地层中的蒸发岩与海水的混合(Zhou et al., 2018)。大部分学者认为硫化物的

Pb 同位素数据反映成矿物质具有壳源特征,基底岩石对 Pb 等成矿金属具有显著贡献(金灿海等, 2015; 金中国等, 2016; 陈伟等, 2017; Zhou et al., 2018)。Zhou 等(2018)对 C、O 同位素研究表明成矿流体中的 C 主要来自富集 ^{13}C 的石灰岩,而 O 来自亏损 ^{18}O 的变质水和富集 ^{18}O 的石灰岩的混合。这些研究对限定纳雍枝铅锌矿床成因奠定了基础,但无法直接示踪稀散金属(如 Cd)的成矿过程与来源,镉的来源等仍需进一步研究。

近年来,随着热电离固体质谱仪(TIMS)和多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的发展,使镉同位素组成的准确测定成为可能,并成功应用于矿床学研究。Zhu 等(2021)通过对川滇黔典型大型铅锌矿床(如会泽)和地层剖面的镉同位素研究发现,该区域地层和玄武岩的镉同位素组成差异明显,可用于示踪这些大型矿床中镉的来源;Yang 等(2022)通过对内蒙古小坝梁矿床中镉和锌同位素的研究,讨论了该矿床中 Zn 和 Cd 的循环,并提出了该类型矿床的成矿模式。可见,镉同位素对示踪矿床中金属元素循环和物质来源有着独特优势,已逐渐成为矿床学研究的新手段。本文以纳雍枝铅锌矿床中硫化物的镉同位素特征为基础,结合硫化物的微量元素以及川滇黔地区不同地质端元的镉同位素特征,探讨该矿床中 Cd 的来源。

1 区域地质背景

扬子板块具有明显的二元结构,即基底构造层和沉积盖层。川滇黔地区基底岩系指不整合于震旦系地层之下的老变质岩系,由深变质的结晶基底和中-浅变质的褶皱基底构成。结晶基底为太古宙康定群,主要为斜长片麻岩、斜长角闪岩、黑云母变粒岩及混合片麻岩,局部有麻粒岩,褶皱基底主要为中元古代盐边群、会理群和昆阳群,岩性主要为海相火山岩和沉积岩(张长青, 2008)。沉积盖层则由震旦系-中、下三叠统浅海沉积层组成。黔西北铅锌矿集区位于扬子板块西南缘,康滇地轴东侧。区内未见变质基底出露,沉积盖层有晚埃迪卡拉系-白垩系,奥陶系、志留系广泛缺失(金中国等, 2016)。沉积岩主要为碳酸盐岩,其次为页岩和砂岩。该区铅锌矿床主要赋存于晚埃迪卡拉系-下二

叠统碳酸盐岩中(金中国和黄智龙, 2008; 周家喜等, 2010)。北西向(如岷都-紫云断裂-褶皱带)、北东向(如五指山断裂-褶皱带)构造较为发育,是本区重要的控矿构造。晚二叠世峨眉山玄武岩及其同源辉绿(长)岩是区内主要的火山岩(杨兴玉等, 2018)。

五指山背斜位于黔西北铅锌矿集区东南部,为一北东向不对称倒转背斜,轴向北东,倾向北西(彭松等, 2017)(图 1)。背斜区内出露的地层由老至新依次为:上震旦统灯影组白云岩;下寒武统金顶山组粉砂岩、清虚洞组白云岩和碳泥质白云岩;中寒武统陡坡寺组泥质白云岩、白云质砂岩;上寒武统娄山关组白云岩、硅质白云岩;下石炭统祥摆组泥质粉砂岩、旧司组页岩、石灰岩;下二叠统梁山组黏土岩、砂岩和上三叠统大冶组灰岩、泥灰岩和白云岩。其中清虚洞组和灯影组是本区铅锌矿体重要的赋矿层位(金中国等, 2016; 彭松等, 2017; Zhou et al., 2018)。

五指山背斜区内广泛发育北东向和北西向构造,北东向那润正断层(F_1)从本区南东部穿过,倾向南东,长约 6 km,倾角 $40^\circ \sim 65^\circ$;杜家桥逆断层(F_2)位于五指山背斜北西翼,走向北东,倾向南东,

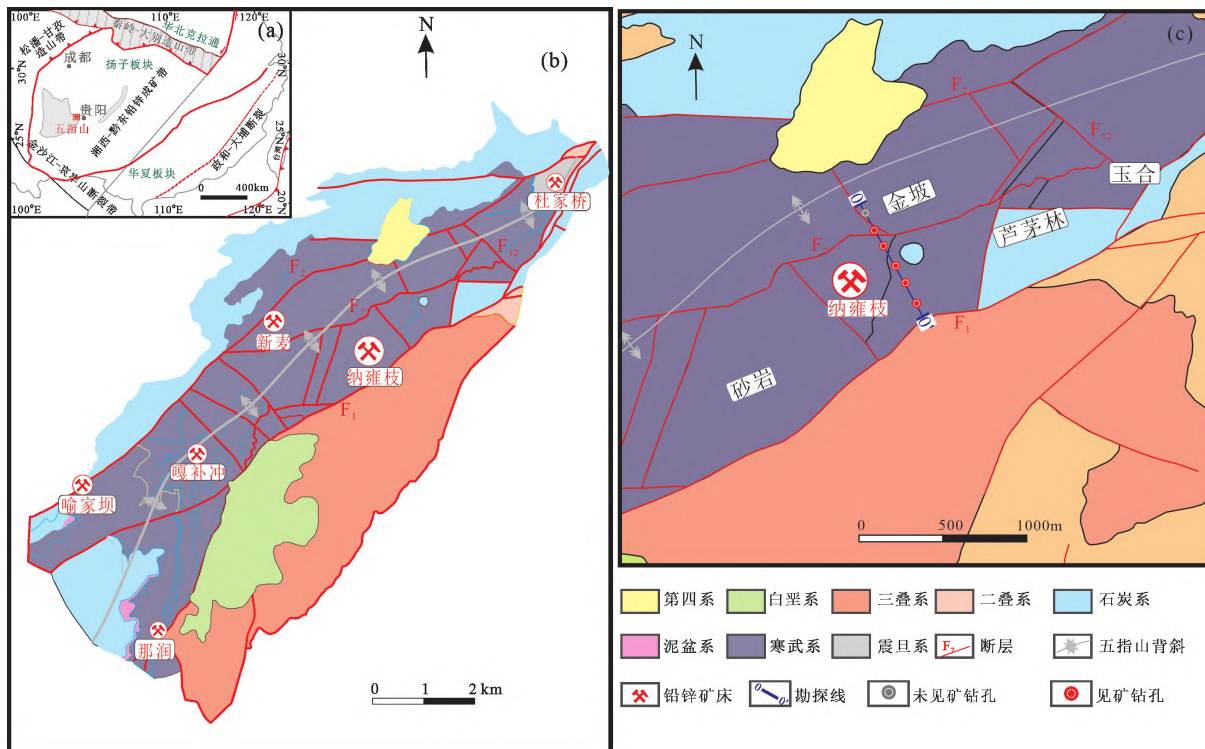
倾角 $60^\circ \sim 70^\circ$ 。 F_7 逆断层沿五指山背斜轴部穿过,倾向北,倾角 $51^\circ \sim 75^\circ$ 。五指山背斜以及 F_1 、 F_2 和 F_7 断层对区内铅锌矿床具有明显的控制作用(金中国等, 2016)。

五指山背斜区内未见有岩浆岩出露,从北东至南西依次发育有杜家桥、纳雍枝、新麦、嘎补冲、那润和喻家坝等铅锌矿床(点)(图 1b),其中纳雍枝铅锌矿床规模大且品位高(Zhou et al., 2018)。

2 矿床地质特征

纳雍枝铅锌矿床位于五指山背斜南东翼北中部,为一单斜构造,由芦茅林、金坡、砂岩和玉合 4 个矿段构成(图 1c)。区内出露地层主要为震旦系灯影组、寒武系金顶山组和清虚洞组,其中清虚洞组又划分为三段,第一、二段层间裂隙和断层破碎带的白云岩是本区重要的赋矿岩石(彭松等, 2017; 韦晨等, 2018; Zhou et al., 2018)(图 2)。

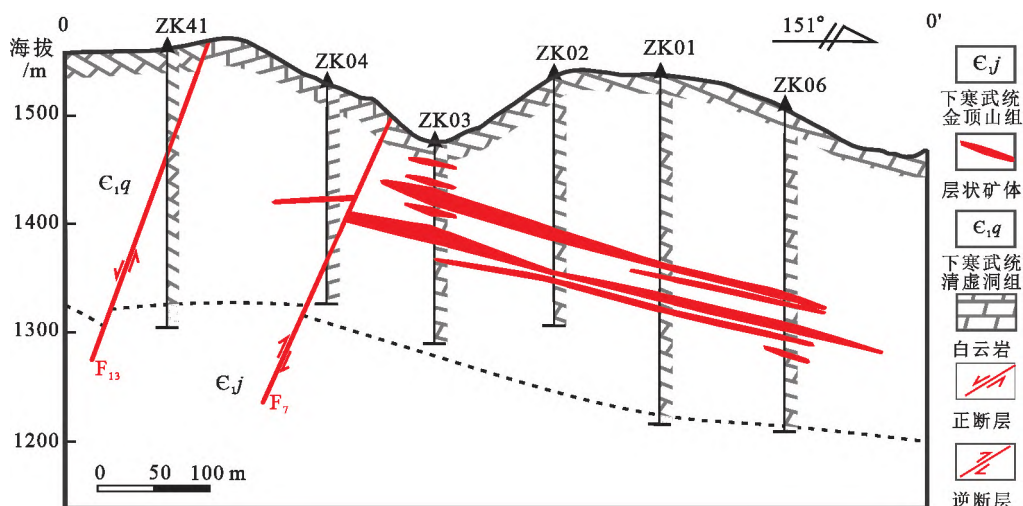
纳雍枝矿床中已发现一个陡倾状和 20 个层状或透镜状矿体(图 2)。陡倾状矿体沿 F_7 逆断层带分布,长 20~50 m,宽 0.5~3 m,厚 200 m,锌品位大于 10%,伴有少量铅;层状或透镜状矿体按其赋矿地层由下至上分为三组(I、II、III)矿层,其中 II 组



据 Wei 等(2018)修改

图 1 中国南方大地构造纲要简图(a)、五指山背斜地质图(b)和纳雍枝铅锌矿床地质简图(c)

Fig. 1 The simplified tectonic map of South China, and the geological map of the Wuzhishan anticline (b) and the geological sketch map of the Nayongzhi Zn-Pb deposit (c)



据 Wei 等 (2018) 修改

图 2 纳雍枝铅锌矿床横向剖面图(0号勘探线)

Fig. 2 A cross-section of the Nayongzhi Zn-Pb deposit (No. 0 exploration line)

规模最大(Zhou et al., 2018)。本文以Ⅱ组为例,对矿体地质特征进行介绍。Ⅱ组矿体赋存于石灰岩、白云岩中,围岩为泥质石灰岩、白云岩,矿体为层状或透镜状,走向北东,倾向南东,倾角 8°~20°,与围岩产状一致。Ⅱ组矿层整体较为稳定,主要矿体长 2725 m,宽 250~775 m,厚 1~29.6 m,Zn、Pb 品位分别为 0.5%~36.63% (均值为 4.03%) 和 0.04%~4.05% (均值为 0.45%),铅锌金属资源超过 0.5 Mt,也是纳雍枝矿床中最大的(Zhou et al., 2018)。

纳雍枝矿床矿石主要为原生硫化物矿石,矿石矿物以闪锌矿为主,其次为黄铁矿、方铅矿;脉石矿物主要为方解石、白云石,少量石英,偶见重晶石(图 3)(杨兴玉等, 2018)。矿石呈块状、脉状、浸染状等构造,矿石结构以粒状、碎裂结构为主,局部可见交代残余结构。围岩蚀变发育,主要为碳酸盐化、黄铁矿化,局部发育有硅化和重晶石化等(金中等, 2017; 陈伟等, 2017)

3 样品采集及分析方法

由于地质采样过程中的随机性与不均匀性,所得铅锌矿石样品可能因为人为挑选的样品而存在一定的随机性。而精矿经选冶、机械混合,成分更加均匀。由于闪锌矿是该矿床最重要的载镉矿物,精矿样品的镉同位素组成更能代表硫化物中的镉同位素平均组成,有利于物源直接示踪。

样品采自纳雍枝铅锌矿床的矿石堆与精矿堆,本次共采集闪锌矿、精矿样品共 12 件。样品经清洗、晾干、粉碎(40~60 目)后,在双目显微镜下挑选闪锌矿单矿物。所挑选的闪锌矿样品经去离子水

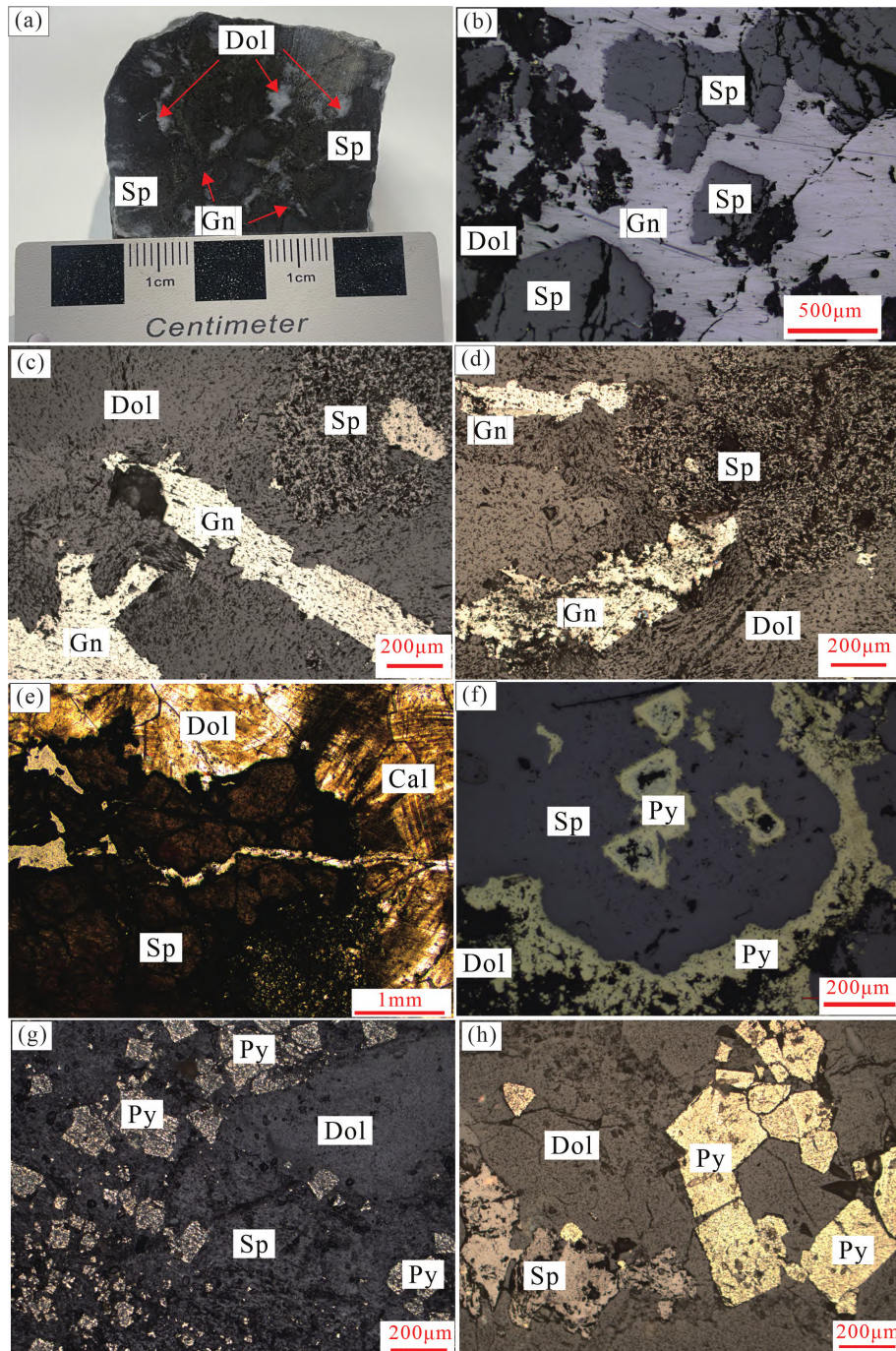
清洗、烘干后,用玛瑙研钵研磨至 200 目以下。然后进行化学分离与纯化,以剔除质谱分析过程中可能对镉同位素造成干扰的同质异位素、基质等,同时保证镉的回收率(朱传威等, 2015)。由于精矿样品为粉末(~200 目),本次未进行处理,直接用盐酸溶解并测定微量元素和镉同位素。精矿及挑选出闪锌矿单矿物的镉同位素处理如下:称取 100 mg 左右的硫化物样品于 15 mL 特氟龙杯中,先加入 6 mL 纯盐酸并拧紧杯盖置于电热板(110 °C)上加热至少 24 h,待样品完全溶解后,再加入 1 mL HF 并蒸干。然后加入 5 mL 2% 硝酸,经离心(4500 r/min, 10 min)后取 0.5 mL 上清液用于微量元素含量测试。基于镉含量数据,取含有 600 ng 镉总量并与镉稀释剂混合均匀后用于镉的分离纯化(朱传威等, 2013),具体分离步骤见表 1。

表 1 样品的化学分离与纯化步骤

Table 1 Chemical separation and purification protocol of samples

试剂	体积/mL	备注
AG-MP-1M 树脂(100~200 目)	3	
2 mol/L HCl	20	平衡
样品	3	样品引入
2 mol/L HCl	10	去 Ag、Na、Mg 等基质
0.3 mol/L HCl	30	去 Pb 等
0.06 mol/L HCl	20	去 Sn 等
0.012 mol/L HCl	8	去 Zn、Sn 等
0.0012 mol/L HCl	20	洗脱并收集 Cd

实验过程所用的盐酸、硝酸均经二次亚沸蒸馏,实验用水为超纯水。



(a) 网状闪锌矿和细粒方铅矿分布于白云岩中,手标本照片;(b) 晚阶段方铅矿交代早期闪锌矿形成交代残余结构,反射光;(c)(d) 白云石充填方铅矿和闪锌矿空隙,反射光;(e) 闪锌矿与白云石共生,被方解石脉穿插,透射光;(f) 晚阶段黄铁矿包裹黄铁矿-闪锌矿组合,反射光;(g)(h) 自形黄铁矿与闪锌矿充填白云石孔隙中,反射光。

矿物符号:Sp-闪锌矿;Gn-方铅矿;Py-黄铁矿;Dol-白云石;Cal-方解石

图3 纳雍枝铅锌矿床硫化物矿石手标本及显微照片

Fig. 3 Photo of hand specimen and micrographs of sulfides in the sample from the Nayongzhi Zn-Pb deposit

硫化物微量元素在澳实分析检测(广州)有限公司测定,选用的方法代码为ME-ICP02。镉同位素组成在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的MC-ICP-MS(Neptune Plus)测得。在样品溶解和测试过程中加入实验室内部硫

化物标准物质(日本GSJ锌矿石地质标准物质J-Zn-1)进行监测。

在镉同位素测试过程中,利用双稀释剂法来校正仪器的质量分馏,详细步骤及原理见Zhu等(2021)。利用Matlab软件的脚本程序对镉同位素

数据进行计算。由于目前不存在镉同位素统一的国际标准,本文采用 Abouchami 等 (2013) 提出的 NIST SRM 3108 镉溶液作为同位素参考标准,用 δ 值来表示镉同位素组成:

$$\delta^{114/110}\text{Cd}(\text{‰}) = [({}^{114}\text{Cd}/{}^{110}\text{Cd})_{\text{样品}} / ({}^{114}\text{Cd}/{}^{110}\text{Cd})_{\text{NIST-3108}} - 1] \times 1000$$

测试过程中,每 5 个样品测试一次 Nancy Spex 和 JMC 两个二级镉同位素标准,监测仪器的精度和准确度。

4 结果

4.1 镉同位素组成

本文报道的镉同位素数据和 Yang 等 (2022) 的数据为同一批次测得,其中 Nancy Spex 和 JMC 分别为 $-0.13\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ 和 $-1.73\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$, 与前人报道数据在误差范围内一致 (Zhang et al., 2018); J-Zn-1 同位素组成为 $-0.07\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ (Yang et al., 2022)。二级镉同位素标准的测试结果表明,本批次样品镉同位素数据可靠。样品及 J-Zn-1 的镉同位素组成见表 2。可见闪锌矿与精矿样品的镉同位素组成分别为 $-0.09\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$, $-0.08\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$, 平均值均为 -0.07‰ , 显示轻微富集镉的轻同位素,变化范围很窄,暗示成矿流体组成较为均一且闪锌矿沉淀过程中没有镉同位素分馏。精矿样品的镉同位素组成均匀,其镉同位素组成能代表硫化物的平均镉同位素组成。

表 2 纳雍枝矿床硫化物样品镉同位素与微量元素组成

Table 2 Compositions of Cd isotope and trace elements of sulfides in the Nayongzhi deposit

样品编号	Cd /($\times 10^{-6}$)	Zn /($\times 10^{-6}$)	Zn/Cd	$\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$ /‰	2SD
矿石-1	586	239 302	408	*	*
矿石-2	902	402 195	446	*	*
矿石-3	137	124 110	906	*	*
矿石-4	169	157 598	933	*	*
矿石-5	260	247 493	953	*	*
精矿-1	868	543 643	626	-0.08	0.08
精矿-2	832	557 393	670	-0.05	0.03
精矿-3	699	404 854	579	-0.08	0.04
精矿-4	903	387 379	429	*	*
精矿-5	1006	487 069	484	*	*
闪锌矿-1	1215	625 287	515	-0.09	0.05
闪锌矿-2	1665	628 571	377	-0.05	0.04
J-Zn-1	123	24 183	197	-0.07	0.05
参考值	121	22 200	/	/	/

注:“*”表示未进行同位素测试;“/”表示无推荐值;参考值引自

Terashima 等 (2003) 和 Okai 等 (2002)。

4.2 微量元素组成

闪锌矿的微量元素组成特征可以提供成矿物质来源、成矿流体性质、矿床成因等重要成矿信息 (张乾, 1987; 田浩浩等, 2015; 刘涛涛等, 2020)。由表 2 可见,本次测得的 J-Zn-1 微量元素值与推荐值误差低于 5%, Zn 的误差 $\sim 10\%$ 。5 件闪锌矿矿石样品中 Zn 含量变化较大 ($124\ 110 \times 10^{-6} \sim 402\ 195 \times 10^{-6}$), 均值为 $234\ 140 \times 10^{-6}$, Cd 含量变化大 ($137 \times 10^{-6} \sim 902 \times 10^{-6}$), 均值为 411×10^{-6} , Zn/Cd 值变化较大 ($408 \sim 953$, 均值为 729)。

而 5 件精矿样品中 Zn ($387\ 379 \times 10^{-6} \sim 557\ 393 \times 10^{-6}$), 均值为 $476\ 068 \times 10^{-6}$, Cd 含量变化较小 ($699 \times 10^{-6} \sim 1006 \times 10^{-6}$), 均值为 862×10^{-6} , Zn/Cd 值 ($429 \sim 670$, 均值为 558) 与矿石样品的类似。

2 件用于镉同位素测试样品的闪锌矿单矿物 Cd、Zn 含量分别为 $1215 \times 10^{-6} \sim 1665 \times 10^{-6}$ (均值为 1440×10^{-6}) 和 $625\ 287 \times 10^{-6} \sim 628\ 571 \times 10^{-6}$ (均值为 $626\ 929 \times 10^{-6}$), 与精矿样品的变化范围相近, 其 Zn/Cd 值为 $377 \sim 515$ (均值为 446)。

5 讨论

5.1 纳雍枝铅锌矿床中硫化物的 Zn/Cd 值

Cd 与 Zn 同属第二副族元素,二者具有相似的地球化学性质。Metz 和 Trefry (2000) 通过对现代硫化物热液区中流体、玄武岩和硫化物中 Zn 和 Cd 的测定,发现这三端元中 Zn 和 Cd 的含量呈极好的线性,因此认为流体萃取玄武岩、流体运移和硫化物沉淀过程中 Zn 和 Cd 没有发生分异,即硫化物的 Zn/Cd 值继承了源区的 Zn/Cd 值。Gottesmann 和 Kampe (2007) 测定了蒙古 Tumurtijn-ovoo 矿床中闪锌矿矿石 (原生矿石为 274~297, 次生矿石为 499~724) 和闪锌矿精矿 (520~573) 中的 Zn/Cd 值,并与其他矿床的类似矿石以及玄武岩进行比较,结果表明,未发生蚀变的玄武岩的 Zn/Cd 值较大 ($477 \sim 781$, Turekian and Wedepohl, 1961; Bischoff et al., 1983; 或 $478 \sim 602$, Kay and Hubbard, 1978), 且与该矿床矿石的 Zn/Cd 值类似,进而认为矿石中高的 Zn/Cd 值可能是源于具有相似特征的玄武岩。此外,他们还认为,不同的源岩可能以不同的比例提供 Zn、Cd。Zhu 等 (2021) 对会泽铅锌矿床硫化物 Zn、Cd 含量及镉同位素的研究表明,该矿床中沉积岩的 Zn/Cd 值较低 ($13 \sim 367$, 集中于 $39 \sim 127$), 而峨眉山玄武岩的 Zn/Cd 值则较高 ($756 \sim 900$), 因此认为会泽矿床硫化物 (闪锌矿 Zn/Cd 值为 $235 \sim 635$) 中的金属来源于地层和玄武岩的混合。结合

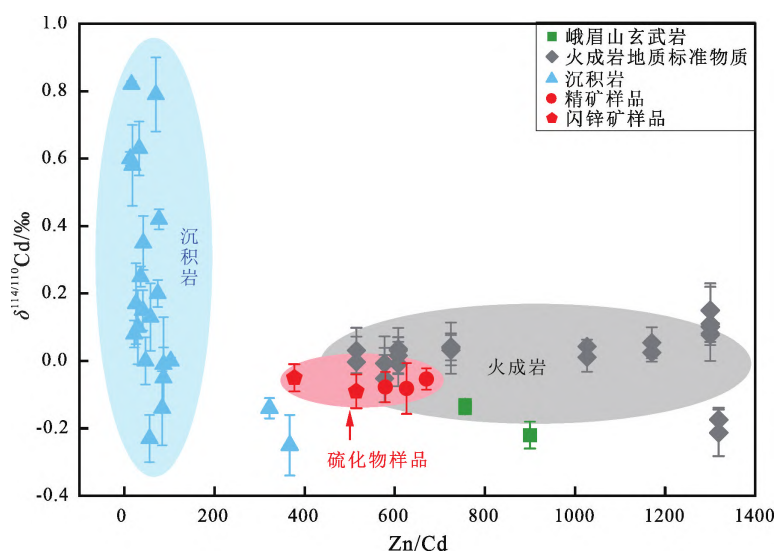
前人 (Gladney and Roelandts, 1988; Chen et al., 2016; Wiggenhauser et al., 2016; Palk et al., 2018; Braukmüller et al., 2020; Liu et al., 2020; Tan et al., 2020; Zhu et al., 2021) 对火成岩地质标准物质 (BCR-2、BIR-1、BHVO-2、W-2、AGV-2 及 GSP-2)、川滇黔地区沉积岩及峨眉山玄武岩的研究,可见本文样品的 Zn/Cd 值较大 (377~953), 高于川滇黔地区沉积岩 (13~367), 而与火成岩 (515~1319, 峨眉山玄武岩及火成岩地质标准物质) 的 Zn/Cd 值范围更接近 (图 4)。基于该区火成岩分布特征及矿床的赋矿围岩, 提出 Zn、Cd 可能源于基底火成岩的认识。这一观点与前人 (金中国等, 2016; Zhou et al., 2018) 利用方铅矿的铅同位素数据所得结论一致, 即成矿物质具有壳源特征, 且 Pb 主要来源于基底岩石。

5.2 纳雍枝铅锌矿床镉同位素组成及意义

近年来, 经过大量的工作, 不同地质端元的镉同位素组成基本得以确认, 使得利用镉同位素研究成矿物质来源成为可能。Wen 等 (2016) 通过研究不同类型铅锌矿床中 Zn/Cd 值、Cd 浓度及其同位素组成, 认为不同的成矿过程会形成不同特征的 Cd 浓度及分馏程度, 低温成矿过程 (如 MVT 型矿床) 会导致镉同位素明显分馏且富集重镉同位素, 高温成矿过程 (如斑岩型矿床) 未产生明显分馏, 喷流成矿过程 (如 SEDEX 型矿床) 会使 Cd 浓度最低。根据 Schmitt 等 (2009) 和 Wombacher 等 (2003) 报道的

几个 MORB 和 OIB 样品的镉同位素组成极其均匀的特征 ($\delta^{114/110}\text{Cd} = 0.01\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$), Wen 等 (2016) 认为与岩浆相关的矿床 (如矽卡岩矿床、VMS 矿床) 流体的初始镉同位素组成应在零附近。Zhu 等 (2021) 研究发现, 会泽矿床附近沉积岩的镉同位素组成变化大 ($-0.25\text{‰} \sim 0.82\text{‰}$), 而峨眉山玄武岩的变化小 ($-0.22\text{‰} \sim -0.13\text{‰}$)。此外, 对火成岩地质标准物质的镉同位素组成的研究 (Wiggenhauser et al., 2016; Palk et al., 2018; Liu et al., 2020; Tan et al., 2020; Zhu et al., 2021) 也表明, 玄武岩、辉绿岩、安山岩和花岗闪长岩的镉同位素组成变化不大且均在零值附近 ($\delta^{114/110}\text{Cd}$ 分别为 $-0.052\text{‰} \sim 0.054\text{‰}$ 、 $0.011\text{‰} \sim 0.043\text{‰}$ 、 $0.077\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$ 和 $-0.213\text{‰} \sim -0.174\text{‰}$)。综上可见, 岩浆岩的镉同位素组成基本均一。

前人研究表明纳雍枝矿床成矿流体的镉组成很可能是不均一的。Zhou 等 (2018) 研究认为, 该矿床的硫化物原位 S 同位素 ($11.8\text{‰} \sim 33.0\text{‰}$) 暗示成矿流体来自蒸发盐与海水的混合, C、O 同位素特征反映 C 主要来自富集 ^{13}C 的石灰岩、O 来自亏损 ^{18}O 的变质水和富集 ^{18}O 的石灰岩的混合。彭松等 (2017) 对矿石的微量研究表明, 不同类型矿石中的富集元素及富集程度都有明显差别 (如浸染状矿石中相对富集 Ga、In, 而细脉状矿石中相对富集 Zr、Hf、Th、U), 成矿流体具有不同来源。韦晨等 (2018) 对成矿期白云石稀土元素的研究发现, 白云石的稀



数据来源:峨眉山玄武岩和沉积岩据 Zhu 等 (2021);火成岩标准物质据 Zhu 等 (2021), Liu 等 (2020), Tan 等 (2020), Gladney (1988), Wiggenhauser 等 (2016), Palk 等 (2018), Chen 等 (2016), Braukmüller 等 (2020)

图 4 纳雍枝矿床硫化物 Zn/Cd- $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$ 关系图

Fig. 4 Diagram of Zn/Cd- $\delta^{114/110}\text{Cd}_{\text{NIST-3108}}$ of sulfides in the Nayongzhi deposit

土含量较高而明显区别于赋矿清虚洞组白云岩,但他们的稀土配分模式类似,认为成矿流体除赋矿层提供外,还应有富集 REE 的组分加入。朱路艳等(2016)通过对纳雍枝铅锌矿床包裹体研究发现,包裹体的盐度、温度分别为 0.80%~15.17% NaCl_{eq} 和 113~232 °C。以上研究表明,原始成矿流体可能存在不均一性。而本次报道的纳雍枝硫化物样品显示镉同位素组成分馏小($-0.09\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$,图 4;22 件矿石样品的镉同位素组成表明,纳雍枝矿床镉同位素为 $-0.14\text{‰} \sim 0.21\text{‰}$,作者未发表数据),暗示成矿流体中的镉同位素组成较为均一。Zhu 等(2021)对川滇黔地区地层剖面的研究显示,地层中镉同位素为 $-0.25\text{‰} \sim 0.82\text{‰}$,变化较大,Zn/Cd 值为 13~367(集中于 39~127)。Hohl 等(2017)利用镉同位素组成对埃迪卡拉系陡山沱组-灯影组晓峰河剖面进行了详细研究,结果表明陡山沱组-灯影组碳酸盐岩的镉同位素组成变化也非常大,其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 为 $-0.68\text{‰} \sim 0.21\text{‰}$ 。以上研究说明,地层中的镉同位素变化极大。结合前人包裹体及传统同位素研究可见,赋矿地层可能不是金属镉的主要来源。

考虑到岩浆岩(515~1319)具有变化较大、且明显高于沉积地层 Zn/Cd 值(13~367)以及相对均一的镉同位素组成($-0.22\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$),结合 Zn/Cd 值和镉同位素关系图解(图 4),本文认为纳雍枝矿床的 Zn、Cd 等成矿金属主要来自基底岩石,赋矿围岩对金属物质的贡献可忽略不计。

6 结论

(1) 纳雍枝铅锌矿床硫化物样品 Zn/Cd 值较大,为 377~953(均值为 611),与沉积岩的 Zn/Cd 值(13~367)明显不同,而与火成岩的 Zn/Cd 值(515~1319)类似。

(2) 纳雍枝铅锌矿床精矿和闪锌矿样品的镉同位素组成变化范围小($\delta^{114/110}\text{Cd} = -0.09\text{‰} \sim -0.05\text{‰}$,均值为 -0.07‰),暗示成矿流体的镉同位素组成均一,这与前人获得的岩浆岩数据一致($\delta^{114/110}\text{Cd} = -0.22\text{‰} \sim 0.15\text{‰}$),而该地区碳酸盐岩地层($\delta^{114/110}\text{Cd} = -0.25\text{‰} \sim 0.82\text{‰}$)明显不同。

(3) 结合前人研究,本文认为纳雍枝铅锌矿床成矿金属物质(Zn、Cd 等)主要来自基底岩石。

致谢: 云南大学周家喜教授提供的部分样品,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周汀老师协助测试镉同位素及韦晨师兄

提供了帮助,在此一并致以衷心感谢。

参考文献 (References):

- Abouchami W, Galer S J G, Horner T J, Rehkämper M, Wombacher F, Xue Z C, Lambelet M, Gault-Ringold M, Stirling C H, Schönbachler M, Shiel A E, Weis D, Holdship P F. 2013. A common reference material for cadmium isotope studies—NIST SRM 3108. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37(1): 5-17
- Bischoff J L, Rosenbauer R J, Aruscavage P J, Baedecker P A, Crock J G. 1983. Sea-floor massive sulfide deposits from 21°N, East Pacific Rise; Juan de Fuca Ridge; and Galapagos Rift: Bulk chemical composition and economic implications. *Economic Geology*, 78(8): 1711-1720
- Braukmüller N, Wombacher F, Bragagni A, Münker C. 2020. Determination of Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn and Tl in geological reference materials and chondrites by isotope dilution ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(4): 733-752
- Chen S, Liu Y C, Hu J Y, Zhang Z F, Hou Z H, Huang F, Yu H M. 2016. Zinc isotopic compositions of NIST SRM 683 and whole-rock reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 40(3): 417-432
- Gladney E S, Roelandts I. 1988. 1987 compilation of elemental concentration data for USGS BIR-1, DNC-1 and W-2. *Geostandards Newsletter*, 12(1): 63-118
- Gottesmann W, Kampe A. 2007. Zn/Cd ratios in calcisilicate-hosted sphalerite ores at Tumurtijn-ovoo, Mongolia. *Geochemistry*, 67(4): 323-328
- Hohl S V, Galer S J G, Gamper A, Becker H. 2017. Cadmium isotope variations in Neoproterozoic carbonates—A tracer of biologic production? *Geochemical Perspectives Letters*, 3(1): 32-44
- Hu Z C, Gao S. 2008. Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update. *Chemical Geology*, 253(3-4): 205-221
- Kay R W, Hubbard N J. 1978. Trace elements in ocean ridge basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 38(1): 95-116
- Liu M S, Zhang Q, Zhang Y N, Zhang Z F, Huang F, Yu H M. 2020. High-precision Cd isotope measurements of soil and rock reference materials by MC-ICP-MS with double spike correction. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(1): 169-182
- Metz S, Trefry J H. 2000. Chemical and mineralogical influences on concentrations of trace metals in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(13): 2267-2279
- Okai T, Terashima S, Imai N. 2002. Collaborative analysis of GSJ geochemical reference materials JCu-1 (Copper ore) and JZn-1 (Zinc ore). *Bunseki Kagaku*, 51(10): 973-977
- Palk E, Andreasen R, Rehkämper M, Stunt A, Kreissig K, Coles B, Schönbachler M, Smith C. 2018. Variable Tl, Pb, and Cd concentrations and isotope compositions of enstatite and ordinary chondrites—Evidence for volatile element mobilization and decay of extinct ^{205}Pb . *Meteoritics & Planetary Science*, 53(2): 167-186
- Schmitt A D, Galer S J G, Abouchami W. 2009. High-precision cadmium stable isotope measurements by double spike thermal ionisation mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24

- (8): 1079-1088
- Tan D C, Zhu J M, Wang X L, Han G L, Lu Z, Xu W P. 2020. High-sensitivity determination of Cd isotopes in low-Cd geological samples by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(4): 713-727
- Terashima S, Sato K, Taniguchi M, Okai T, Imai N. 2003. The preparation and characterisation of two new geological survey of Japan geochemical reference materials: Copper ore JCu-1 and Zinc ore JZn-1. *Geostandards Newsletter*, 27(3): 259-271
- Turekian I K, Wedepohl K H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *GSA Bulletin*, 72(2): 175-192
- Wei C, Huang Z L, Yan Z F, Hu Y S, Ye L. 2018. Trace element contents in Sphalerite from the Nayongzhi Zn-Pb Deposit, northwestern Guizhou, China: Insights into incorporation mechanisms, metallogenic temperature and ore genesis. *Minerals*, 8(11): 490
- Wen H J, Zhu C W, Zhang Y X, Cloquet C, Fan H F, Fu S H. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports*, 6: 25273
- Wiggenhauser M, Bigalke M, Imseng M, Müller M, Keller A, Murphy K, Kreissig K, Rehkämper M, Wilcke W, Frossard E. 2016. Cadmium isotope fractionation in soil-wheat systems. *Environmental Science & Technology*, 50(17): 9223-9231
- Wombacher F, Rehkämper M, Mezger K, Münker C. 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(23): 4639-4654
- Yang Z, Song W R, Wen H J, Zhang Y X, Fan H F, Wang F, Li Q K, Yang T, Zhou Z B, Liao S L, Zhu C W. 2022. Zinc, cadmium and sulphur isotopic compositions reveal biological activity during formation of a volcanic-hosted massive sulphide deposit. *Gondwana Research*, 101: 103-113
- Zhang Y X, Wen H J, Zhu C W, Fan H F, Cloquet C. 2018. Cadmium isotopic evidence for the evolution of marine primary productivity and the biological extinction event during the Permian-Triassic crisis from the Meishan section, South China. *Chemical Geology*, 481: 110-118
- Zhou J X, Xiang Z Z, Zhou M F, Feng Y X, Luo K, Huang Z L, Wu T. 2018. The giant Upper Yangtze Pb-Zn province in SW China: Reviews, new advances and a new genetic model. *Journal of Asian Earth Sciences*, 154: 280-315
- Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, Huang Z L, Cloquet C, Luais B, Yang T. 2021. Cadmium isotopic constraints on metal sources in the Huize Zn-Pb deposit, SW China. *Geoscience Frontiers*, 12(6): 101241
- 陈国勇, 王亮, 范玉梅, 郑伟. 2015. 贵州五指山铅锌矿田深部找矿远景分析. *地质与勘探*, 51(5): 859-869
- 陈伟, 孔志岗, 刘凤祥, 王学武, 邓明国, 赵剑星, 刘阳, 张兴华. 2017. 贵州纳雍枝铅锌矿床地质、地球化学及矿床成因. *地质学报*, 91(6): 1269-1284
- 黄智龙, 张伦尉, 李晓彪, 金中国, 武国辉. 2007. 黔西北铅锌成矿区找矿前景浅析. *矿物学报*, 27(S1): 427-429
- 金灿海, 李坤, 黄林, 张琦, 沈战武. 2015. 黔西北纳雍枝铅锌矿床同位素组成特征及成矿物质来源. *矿物岩石*, 35(3): 81-88
- 金中国, 黄智龙. 2008. 黔西北铅锌矿床控矿因素及找矿模式. *矿物学报*, 28(4): 467-472
- 金中国, 周家喜, 黄智龙, 罗开, 高建国, 彭松, 王兵, 陈兴龙. 2016. 贵州普定纳雍枝铅锌矿床成因: S和原位Pb同位素证据. *岩石学报*, 32(11): 3441-3455
- 金中国, 周家喜, 郑明泓, 彭松, 黄智龙, 刘玲. 2017. 贵州普定五指山地区铅锌矿床成矿模式. *矿床地质*, 36(5): 1169-1184
- 刘涛涛, 朱传威, 王大鹏, 张守刚, 张其兵, 陈传英, 王光辉. 2020. 广西五圩矿田箭猪坡 Pb-Zn-Sb 多金属矿床成因研究: 来自硫同位素和闪锌矿微量元素制约. *矿物岩石地球化学通报*, 39(3): 646-662
- 彭松, 金中国, 王兵. 2017. 贵州五指山纳雍枝铅锌矿床微量和稀土元素地球化学特征及其地质意义. *矿产与地质*, 31(2): 270-279
- 谭华. 2007. 贵州五指山地区铅锌矿地质特征及找矿远景. *贵州地质*, 24(4): 253-257, 252
- 田浩浩, 张寿庭, 曹华文, 韩江伟, 吕鹏瑞, 张云辉. 2015. 豫西赤土店铅锌矿床闪锌矿微量元素地球化学特征. *矿物岩石地球化学通报*, 34(2): 334-342
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 张乾, 李朝阳, 赵振华, 张宝贵. 2004. 分散元素地球化学及成矿机制. 北京: 地质出版社
- 韦晨, 严再飞, 黄智龙, 胡宇思. 2018. 黔西北纳雍枝铅锌矿床热液白云石地球化学特征及其找矿指示. *矿物学报*, 38(6): 666-674
- 温汉捷, 周正兵, 朱传威, 罗重光, 王大钊, 杜胜江, 李晓峰, 陈懋弘, 李红谊. 2019. 稀散金属超常富集的主要科学问题. *岩石学报*, 35(11): 3271-3291
- 温汉捷, 朱传威, 杜胜江, 范裕, 罗重光. 2020. 中国镓锗铊镉资源. *科学通报*, 65(33): 3688-3699
- 吴先彪, 朱允清, 廖树衡, 锁瑞强. 2013. 贵州五指山背斜纳雍枝铅锌矿地质特征及找矿前景分析. *地质与资源*, 22(6): 493-498
- 杨兴玉, 周家喜, 安琦, 任厚州, 徐磊, 卢贺达, 吴才进. 2018. 贵州纳雍枝铅锌矿床还原S的形成机制: NanoSIMS原位S同位素约束. *矿物学报*, 38(6): 593-599
- 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
- 张乾. 1987. 利用方铅矿、闪锌矿的微量元素图解法区分铅锌矿床的成因类型. *地质地球化学*, (9): 64-66
- 周家喜, 黄智龙, 周国富, 金中国, 李晓彪, 丁伟, 谷静. 2010. 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. *地质论评*, 56(4): 513-524
- 朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 付绍洪, 徐娟, 覃廷荣. 2013. 铅锌矿床中的Cd同位素组成特征及其成因意义. *中国科学: 地球科学*, 43(11): 1847-1856
- 朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 刘洁, 周正兵. 2015. Cd稳定同位素测试技术进展及其应用. *地学前缘*, 22(5): 115-123
- 朱路艳, 苏文超, 沈能平, 董文斗, 蔡佳丽, 张正伟, 赵海, 谢鹏. 2016. 黔西北地区铅锌矿床流体包裹体与硫同位素地球化学研究. *岩石学报*, 32(11): 3431-3440

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)