

滇西北兰坪盆地金满-连城脉状 Cu 多金属矿床 Cu-S 同位素特征及其指示意义

张锦让¹, 温汉捷^{2*}, 邹志超³, 杜胜江², 顾纯源¹

(1. 西南石油大学 地球科学与技术学院, 四川 成都 610059; 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, 贵州 贵阳 550002; 3. 成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059)

摘要: 兰坪盆地西缘发育一系列脉状 Cu 多金属矿床, 成矿独具特色, 它们的成矿流体普遍存在大量富 CO₂ 流体包裹体, 在整个兰坪盆地罕见, 显著区别于世界上已知的各类贱金属矿床。本研究测定了兰坪盆地西缘两个代表性脉状 Cu 矿床(金满 Cu 矿床和连城 Cu-Mo 矿床)主成矿阶段黄铜矿和黝铜矿的 Cu-S 同位素组成, 探讨其成矿物质来源和成矿机制。结果表明, 金满 Cu 矿床黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化较大(-3.62‰~0.48‰), $\delta^{34}\text{S}$ 值为-4.0‰~12.1‰, 可能与多期流体活动、成矿物质多来源有关, 成矿主要与深部岩浆活动有关, 成矿晚期有地层物质的加入。连城 Cu-Mo 矿床主成矿期黄铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-0.31‰~2.12‰, $\delta^{34}\text{S}$ 值为-3.6‰~1.4‰, 暗示成矿与深部岩浆作用有关。

关键词: 富 CO₂ 流体; Cu-S 同位素; 脉状 Cu 多金属矿床; 兰坪盆地西缘; 云南

中图分类号: P611; P736.44 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2023)06-0734-12

DOI: 10.19700/j.0379-1726.2023.06.008

Copper and sulfur isotopic characteristics of the Jinman-Liancheng vein-type copper deposit in the western Lanping Basin and its significance

ZHANG Jinrang¹, WEN Hanjie^{2*}, ZOU Zhichao³, DU Shengjiang², GU Chunyuan¹

(1. College of Geoscience and Technology, Southwest Petroleum University, Chengdu 610059, Sichuan, China; 2. Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 3. College of Earth Sciences, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, Sichuan, China)

Abstract: A series of vein-type Cu deposits occur in the western Lanping Basin. Cu polymetallic mineralization in China has unique characteristics, distinguishing it from other sediment-hosted base metal deposits worldwide. The ore-forming fluids responsible for these vein-type Cu deposits are characterized by abundant CO₂-rich fluid inclusions significantly different from the basinal fluid systems in the Lanping Basin. To better understand the ore-forming material sources and the metallogenic mechanism, we provide new Cu isotope data and the corresponding sulfur isotopic compositions of copper-bearing sulfides from the main mineralization stage of two vein-type copper deposits (Jinman and Liancheng) in the western Lanping Basin. The Jinman Cu-Ag deposit yields $\delta^{65}\text{Cu}$ of -3.62‰ to 0.48‰ and $\delta^{34}\text{S}$ of -4.0‰ to 12.1‰. In conjunction with existing fluid inclusions and C-H-O isotope data, we suggest that the ore-forming materials were mainly sourced from the magmatic reservoir, with the addition of some strata components in the late stage. It is suggested that multistage fluid activity and multiple sources of metallogenic materials may be the primary factors contributing to the variations in sulfur and Cu isotopic compositions in the Jinman deposit. The Liancheng Cu-Mo deposit yields $\delta^{65}\text{Cu}$ of -0.31‰ to 2.12‰ and $\delta^{34}\text{S}$ of -3.6‰ to 1.4‰, consistent with that of granites. These features indicate that the ore-forming metals were

收稿日期: 2021-12-06; 改回日期: 2022-04-12

项目资助: 国家自然科学基金项目(42173071、41962005)资助。

第一作者简介: 张锦让(1985-), 男, 副研究员, 主要从事矿床地球化学研究。E-mail: zhangjinrang123@163.com

通信作者: 温汉捷(1971-), 男, 研究员, 主要从事同位素地球化学和分散元素成矿作用研究。E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

predominantly derived from unexposed magmatic rocks of the Lanping Basin.

Key words: CO₂-rich fluids; Cu and S isotopes; vein-type Cu deposit; western Lanping Basin; Yunnan Province

0 引 言

滇西北三江中段兰坪盆地是一个典型的中新生代陆内盆地, 是三江构造-成矿带的一个重要组成部分, 广泛发育一系列沉积岩容矿 Pb、Zn、Cu 多金属矿床, 如金顶超大型 Pb-Zn 矿床、白秧坪超大型 Pb-Zn-Ag 多金属矿集区、金满中型 Cu 矿床以及一系列小型 Cu-Pb-Zn 矿床(点), 国内外高度关注其成矿作用、找矿勘查和开发利用的研究(胡瑞忠等, 1998; 徐启东和周炼, 2004; Xue et al., 2007; 侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 邓军等, 2010; 王光辉, 2010; Chi and Xue, 2011; 宋玉财等, 2011; Deng et al., 2017; Wang et al., 2018a, 2018b; Yalikun et al., 2018)。

兰坪盆地西缘产出大量脉状 Cu 多金属矿床, 主要包括白秧坪 Cu-Ag-Co 矿床、金满 Cu 矿床、连城 Cu-Mo 矿床、茅草坪 Cu-Pb-Zn 矿床以及一系列小型 Cu 矿床(点)(侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 王光辉, 2010; Chi and Xue, 2011; 宋玉财等, 2011; Huang et al., 2016; Wang et al., 2018a)。这些脉状 Cu 多金属矿床大致沿澜沧江深大断裂呈带状展布, 受逆冲推覆构造系统控制, 矿物组成复杂, 不同矿床具有各自独特的 Cu±Mo±Co±Ag 矿化组合, 成矿独具特色, 在世界上罕见, 显著区别于世界上已知的各类贱金属矿床(多为 Pb-Zn 矿脉, 独立的 Cu 矿脉比较少见), 是研究脉状 Cu 多金属矿床成矿作用的对象(Misra, 2000; 侯增谦等, 2008; 宋玉财等, 2011; Huang et al., 2016; Wang et al., 2018a)。

金满 Cu 矿床紧靠澜沧江深大断裂, 是西矿带规模最大、品位最高的 Cu 矿床, 拥有大于 20 万吨的铜。连城 Cu-Mo 多金属矿床距金满 Cu 矿床仅 3 km 左右, 是盆地内仅有的一个含 Mo 矿化的脉状 Cu 矿床。Chi and Xue (2011)研究发现, 金满 Cu 矿床和连城 Cu-Mo 矿床的成矿流体独具特色, 主成矿期石英脉中存在大量富 CO₂ 流体包裹体, 这在整个兰坪盆地是十分特殊的, 不属于典型的盆地流体系统, 显示深源流体的特征。多年来, 对金满-连城脉状 Cu 多金属矿床的研究主要集中于地质学、成矿年代学和成矿流体地球化学等方面(李峰和甫为民, 2000; 刘家军等, 2000, 2001; 张乾等, 2002; 吴南平等,

2003; 徐晓春等, 2005; 赵海滨, 2006; 侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 王光辉, 2010; Chi and Xue, 2011; 宋玉财等, 2011; 张锦让, 2013; Huang et al., 2016; 杨立飞等, 2016; Wang et al., 2018a)。然而, 关于兰坪盆地西缘脉状 Cu 多金属矿床成矿物质来源仍然存在很大的争议, 主要有以下 3 个观点: 岩浆或地幔来源(Ji and Li, 1998; 阙梅英等, 1998; 吴南平等, 2003; 赵海滨, 2006)、变质基底来源(张乾等, 2002; 王光辉, 2010; 宋玉财等, 2011)和盆地来源(李峰和甫为民, 2000; 刘家军等, 2000; 吴南平等, 2003)。成矿物质来源认识的巨大分歧, 也导致矿床成因存在很大争议, 如改造成因矿床(何明勤等, 1998; 徐晓春等, 2005)、喷流(热水)沉积矿床(颜文和李朝阳, 1997; 刘家军等, 2000)和造山型矿床(侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 王光辉, 2010; Deng et al., 2017; Wang et al., 2018a)等。

探讨成矿物质来源对研究成矿过程和矿床成因具有非常重要的意义。Cu 同位素组成可以在一定程度上反映 Cu 矿床的成矿温度、矿化阶段和成矿物质来源, 为示踪成矿过程、揭示矿床成因提供关键信息(蒋少涌等, 2001)。

前人对岩浆矿床、矽卡岩型矿床、斑岩型矿床、热液脉型矿床、火山成因块状硫化物(简称 VMS)矿床、现代大洋底热液体系和沉积矿床中的黄铜矿开展了大量 Cu 同位素研究(蒋少涌等, 2001; Graham et al., 2004; Mason et al., 2005; Mathur et al., 2005; Haest et al., 2009; 李振清等, 2009; Li et al., 2010; 王跃等, 2014; 杨立飞等, 2016; Wang et al., 2018a), 结果表明, 低温环境下形成的矿物比高温环境下形成的矿物具有更大的 Cu 同位素组成变化范围, 因此, 含 Cu 矿物的 Cu 同位素组成特征可以指示成矿温度(蒋少涌等, 2001)。不同地质条件和成矿环境中含 Cu 矿物的 Cu 同位素组成存在显著差异(Mason et al., 2005; Li et al., 2010), 且对 Cu 矿床而言, Cu 是直接成矿元素, 利用含 Cu 矿物的 Cu 同位素组成, 再结合矿石 S 同位素组成来确定成矿物质来源和成矿过程是一个直接有效的手段(李振清等, 2009)。

本研究在野外地质工作基础上, 开展了兰坪盆地西缘两个代表性脉状 Cu 矿床(金满 Cu 矿床和连城 Cu-Mo 矿床)主成矿阶段形成的黄铜矿和黝铜矿的

Cu-S 同位素组成分析,并结合已有的流体包裹体和 C-H-O 同位素研究成果,进一步探讨成矿物质来源及成矿机制,为研究脉状 Cu 多金属矿床成矿作用提供参考,同时为本区进一步找矿勘查提供科学依据。

1 区域地质背景和矿床地质特征

滇西北三江地区包括怒江、澜沧江和金沙江三江并流地段,大地构造上处于特提斯与环太平洋两大巨型构造域的结合部位,受到印度板块和欧亚板块相互作用的影响,地质构造活动复杂,形成特提斯、碰撞造山两大成矿系统(薛春纪等, 2002; Xue et al., 2007; 侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 李文昌等, 2010; 王光辉, 2010; 宋玉财等, 2011; Deng et al., 2014, 2018; Wang et al., 2018a, 2018b)。

兰坪盆地位于阿尔卑斯-喜马拉雅巨型构造带东段弧形转弯处(即青藏高原东缘)(薛春纪等, 2002; 侯增谦等, 2008; He et al., 2009; Deng et al., 2018)。以盆地东、西边缘金沙江-哀牢山断裂和澜沧江断裂及盆地中轴断裂为主的盆地断裂系统控制了盆地的构造演化(薛春纪等, 2002; He et al., 2009)。

兰坪盆地古生界主要为海相碳酸盐岩夹碎屑岩建造,仅零星出露于盆地边缘,盆地内大面积出露中生界(薛春纪等, 2002; 侯增谦等, 2008; He et al., 2009; Wang et al., 2018a)。研究区内与成矿关系密切的地层主要包括:①上三叠统三合洞组(T_{3s}),岩性比较单一,主要为一套陆源生物碎屑灰岩、砂屑灰岩和白云质灰岩;②中侏罗统花开佐组(J_2h),岩性比较复杂,主要为紫红色、浅灰绿色长石石英杂砂岩、灰白色薄层绢云母钙质板岩,夹灰岩和泥灰岩;③下白垩统景星组(K_j),为一套紫红色粉砂岩、中粗粒砂岩夹灰绿色砂岩、砾岩和泥岩;④古新统云龙组(E_y),主要为泥岩、粉砂质泥岩、灰紫色钙质粉砂岩,局部见石膏层。兰坪盆地新生代岩浆岩多出露于盆地的边缘,分布受澜沧江和金沙江-哀牢山等断裂控制(薛春纪等, 2002; He et al., 2009)。盆地内部只在南部永平、巍山一带出露水云岩体、卓潘岩体、莲花山岩体等碱性岩体,这些岩体的成岩年龄在 68~23 Ma 之间(薛春纪等, 2002; 董方浏等, 2005)。盆地中北部至今没有新生代岩浆活动的报道,虽然张成江等(2000)根据航磁资料、重力测量及遥感资料分析,推测兰坪盆地中北部沿兰坪-思茅断裂有一

个巨大的隐伏岩浆系统。

盆地内矿产十分丰富,主要有 Pb、Zn、Cu、Ag、Hg、As、Sb、Au 以及石膏、石盐等矿产,构成我国西部一个重要的 Pb-Zn-Cu 多金属大型成矿集区。受印度-亚洲大陆对接碰撞(始于 65 Ma 左右)的影响,盆地两侧的中生代地层作为构造岩片,由盆地两侧向中央推进,推覆于古近系之上,形成近平行的东、西两大逆冲推覆构造系统,在盆地内形成一系列的推覆体和飞来峰,控制着盆地内 Pb-Zn-Ag-Cu 多金属矿床的分布(侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 宋玉财等, 2011)。东部逆冲推覆构造控制了盆地东缘的 Pb-Zn-Ag-Cu 多金属矿床,主要包括金顶 Pb-Zn 矿床($Pb+Zn>1000$ 万吨)、河西-三山 Pb-Zn-Ag-Cu 多金属成矿带及一系列小型 Pb-Zn 矿床(点);西部逆冲推覆构造则控制了盆地西缘一系列脉状 Cu-Ag ($\pm Pb-Zn$)多金属矿床(图 1)。

1.1 金满 Cu 矿床地质特征

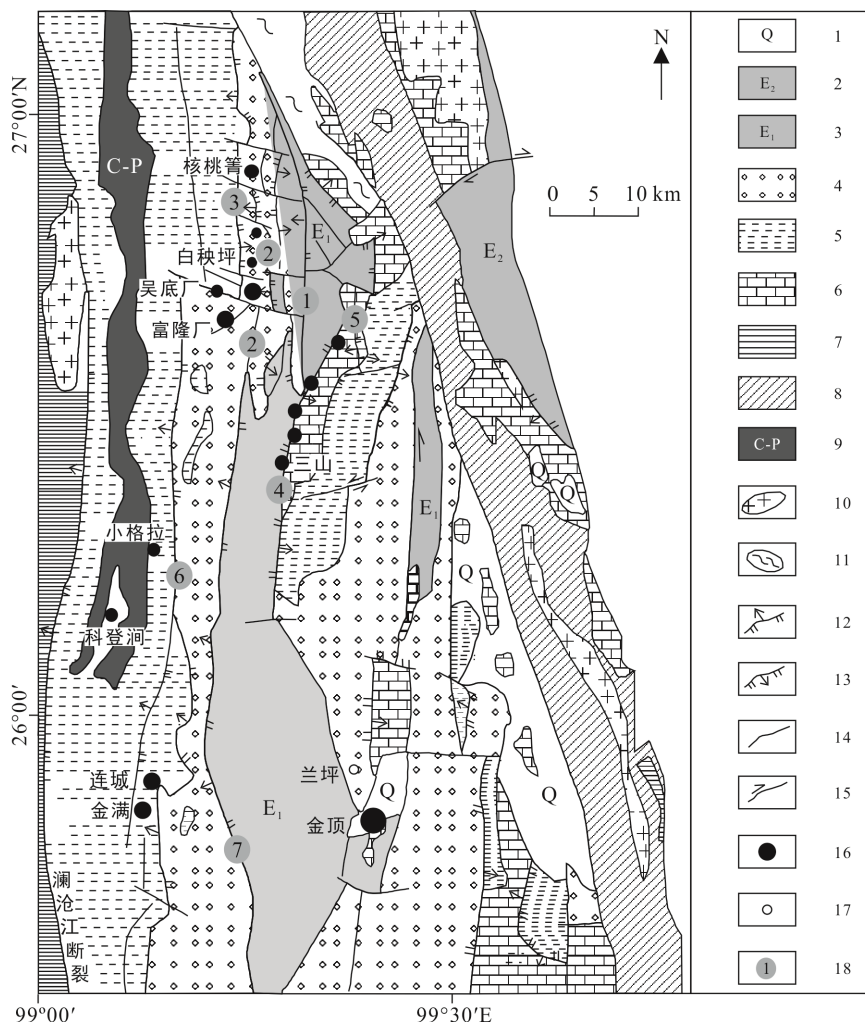
金满 Cu 矿床位于兰坪盆地西北缘,紧靠澜沧江深大断裂,是盆地西缘规模最大、品位最高的 Cu 矿床,储量大于 20 万吨,平均品位为 2.6%(He et al., 2009; 王光辉, 2010; Chi and Xue, 2011)。矿区内断裂和褶皱非常发育,主要构造为金满-连城复式倒转背斜,背斜轴向为 NNE 向,并伴有一系列走向近 SN、倾向 W 的逆断层(侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 王光辉, 2010; 宋玉财等, 2011)。矿区广泛出露中侏罗统花开佐组(J_2h)和上侏罗统坝注路组(J_3b)(图 2a、b)。花开佐组为矿区主要赋矿层位,可大致分成两段,岩性主要为浅绿灰色、灰白色长石石英砂岩夹绢云母板岩、钙质板岩,局部夹白云岩,矿体主要产出在花开佐组上段(J_2h_2)杂色石英砂岩夹钙质板岩中。上侏罗统坝注路组岩性主要为紫红色绢云母板岩夹数层薄至中厚层砂岩,砂岩厚度向上逐渐变少变薄(He et al., 2009; Chi and Xue, 2011)。矿区内无岩浆岩出露。

矿体主要分布在次级背斜的层间破碎带和轴部附近的张裂隙中(侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 王光辉, 2010; 宋玉财等, 2011)。矿体按产出特征可大致分为两类:一类产于花开佐组上段砂岩与泥岩接触界面及其附近的层间断裂破碎带中,规模大、品位高、稳定性好,呈带状、似层状或大脉状产出,如 I 号主矿体(图 2b)。I 号主矿体长 1350 m,厚 1~15 m,平均厚度 8.2 m,延深 350 m,走向 NE25°,倾向 NW,倾角介于 70°~85°之间,Cu 品位为

0.65%~12.02%, 平均品位 2.58%, 平均含 Ag 21.9 g/t (李峰和甫为民, 2000)。另一类赋存于花开佐组上段上部砂岩或砂岩夹泥岩的裂隙、断裂或劈理带中, 呈脉状, 主矿体以外的所有矿体均赋存于该层位。矿体的规模较小、品位低、稳定性差, 为细脉型矿体。矿床围岩蚀变以中-低温蚀变为主, 主要有硅化、方解石化、重晶石化和菱铁矿化等, 主要形成大量含石英英脉和方解石脉, 脉体厚度变化较大, 几毫米到几十厘米不等(图 3a-c)。

矿石矿物以黝铜矿、砷黝铜矿、黄铜矿、斑铜矿、辉锑矿等铜和锑硫化物为主; 脉石矿物有石英、方解石和铁白云石等。矿石构造多为浸染状、块状、

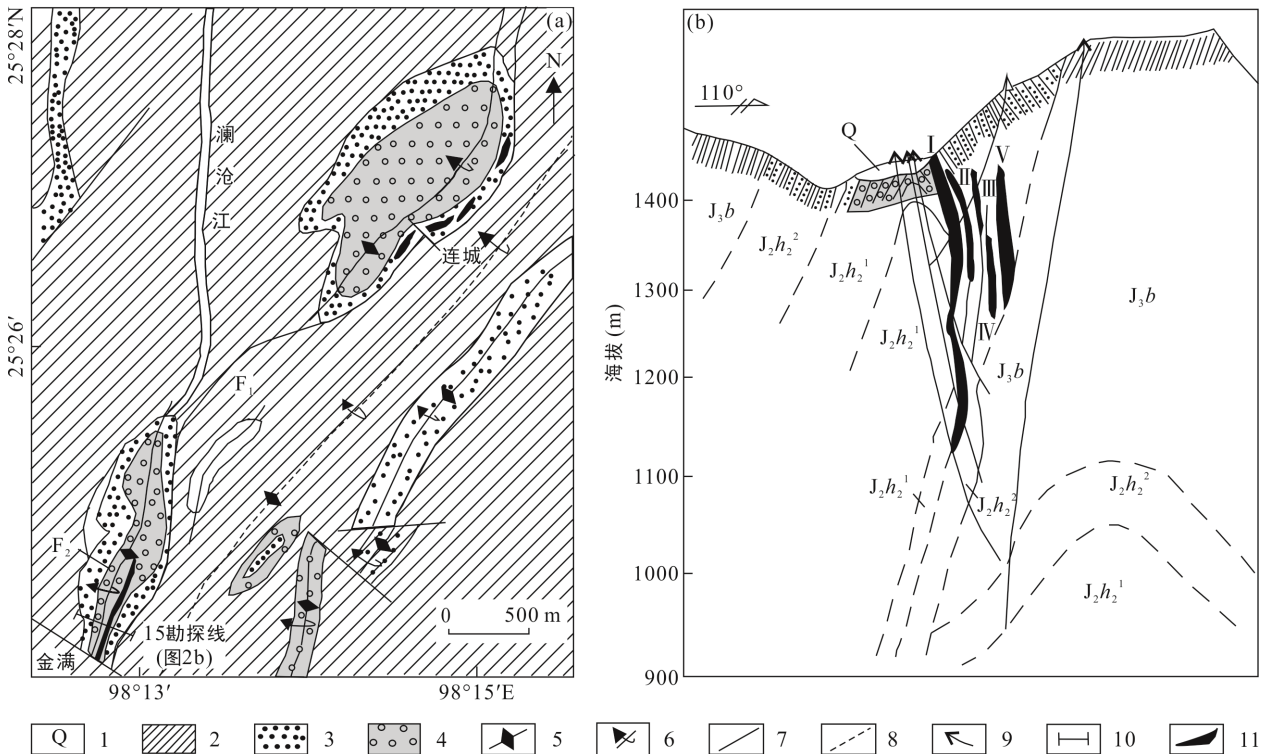
角砾状、脉状和网脉状等。结构以充填、交代及半自形粒状结构为主, 有的矿石中还出现生物结构, 如黄铁矿的草莓结构和黄铜矿、斑铜矿木质结构(李峰和甫为民, 2000; 刘家军等, 2011)。根据矿床矿化形式、矿物共生组合和矿脉穿插关系, 金满 Cu 矿床热液期成矿作用可分为成矿早阶段、主成矿阶段和成矿晚阶段(李峰和甫为民, 2000; Chi and Xue, 2011), 3 个阶段的矿物组合分别是: ①石英+铁白云石+少量黄铜矿+黝铜矿+少量黄铁矿; ②石英+方解石+大量黄铜矿、斑铜矿、黝铜矿+少量砷黄铁矿; ③方解石+少量石英+少量黄铜矿、斑铜矿、铜蓝及黄铁矿。



1. 第四纪沉积物; 2. 始新世砂岩、泥岩; 3. 古新世砂岩; 4. 白垩纪砂岩、粉砂岩; 5. 侏罗纪泥岩、砂岩; 6. 三叠纪碎屑岩、灰岩; 7. 中-晚三叠世泥页岩; 8. 三叠纪变质岩; 9. 石炭纪-二叠纪安山岩、玄武质安山岩; 10. 岩浆岩; 11. 雪龙山变质岩; 12. 逆断层; 13. 正断层; 14. 断层(性质不明); 15. 走滑断层; 16. 矿床; 17. 城镇; 18. 断层编号。

图 1 兰坪盆地中北部地质特征及矿产分布图(据侯增谦等, 2008 修改)

Fig.1 Geological map showing geology and distribution of main deposits in the middle-northern Lanping Basin



1. 第四纪沉积物; 2. 上侏罗统坝注路组(J_3b)绢云母板岩; 3. 中侏罗统花开佐组上段上部($J_2h_2^2$)砂岩; 4. 花开佐组上段下部($J_2h_2^1$)钙质板岩; 5. 背斜轴部; 6. 倒转地层; 7. 断层; 8. 推测断层; 9. 钻孔; 10. 勘探线; 11. 矿体及编号。

图2 金满-连城矿床地质简图(a)和金满矿区15勘探线剖面图(b)(据李峰和甫为民, 2000 修改)

Fig.2 Geological sketch map of the Jinman-Liancheng deposits (a) and a cross-section through the orebody of the Jinman deposit (b)

1.2 连城 Cu-Mo 矿床地质特征

连城 Cu-Mo 多金属矿床位于兰坪县营盘镇以南约 2.2 km, 距金满 Cu 矿床仅 3 km 左右, 构造位置上与金满 Cu 矿床同处于西部逆冲推覆构造带根部位置, 是盆地内仅有的一个含 Mo 矿化脉状 Cu 矿床(侯增谦等, 2008; He et al., 2009; 王光辉, 2010; Chi and Xue, 2011)。区内出露地层与金满矿区基本相同, 主要赋矿岩层为中侏罗统花开佐组上段紫红色厚层状砂岩。区内断裂、褶皱、裂隙和劈理非常发育, 主要控矿构造为金满-连城复式倒转背斜, 背斜轴向为 NNE 向。矿区范围内未见岩浆岩出露。连城 Cu-Mo 多金属矿床由 8 个大小不等的脉状、透镜状矿体组成, 矿体主要分布在次级背斜的层间破碎带和轴部附近的张裂隙中(图 2a)。矿石矿物主要有黄铜矿、辉钼矿、黝铜矿、斑铜矿和辉铜矿及铜氧化物; 脉石矿物主要有石英、方解石和铁白云石, 含少量绢云母。矿石构造以脉状为主, 次为块状和浸染状, 局部发育少量纹层状黄铜矿、斑铜矿, 矿石结构为半自形-它形粒状结构、溶蚀结构和交代结构等。

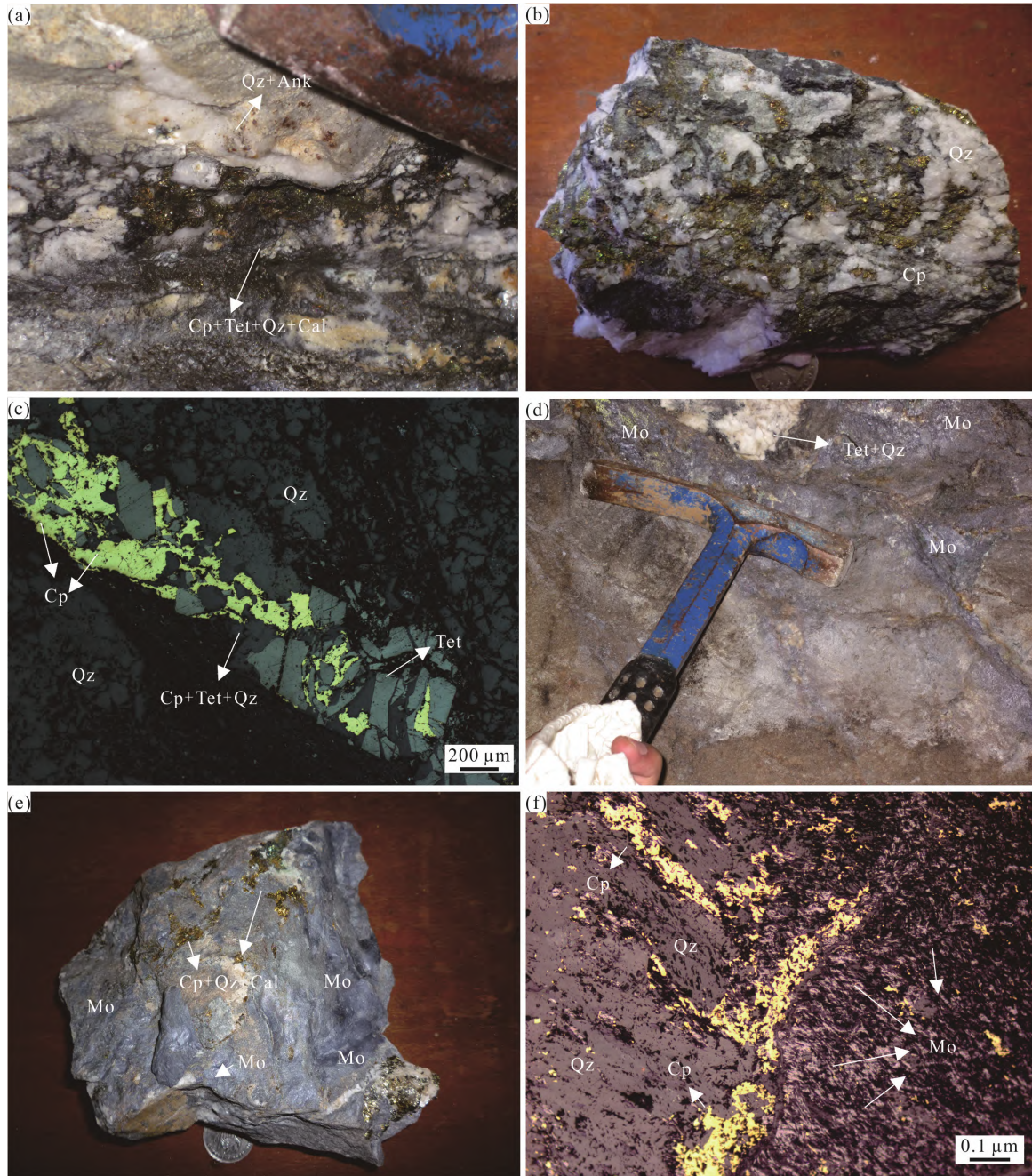
矿区最常见的围岩蚀变为硅化和碳酸盐化, 其次为重晶石化、绢云母化、菱铁矿化和黄铁矿化等。根据矿物共生组合和矿脉穿插关系, 连城 Cu-Mo 多金属矿床成矿作用可大致分为 3 个阶段: 早阶段主要发育含辉钼矿±黄铁矿石英脉, 其中辉钼矿多呈片状、纤维状产在石英脉的表面, 石英脉中常发育少量黄铁矿、黄铜矿(图 3d-f); 中阶段主要发育含铜硫化物石英脉±方解石/菱铁矿, 其中含铜硫化物以黄铜矿、黝铜矿、斑铜矿为主, 多呈脉状、点状产出; 晚阶段则主要发育石英-方解石矿或菱铁矿细脉, 偶含黄铁矿, 伴随矿化较弱, 交切早中阶段矿脉。成矿后的表生氧化作用形成了褐铁矿、铜蓝等次生矿物。

2 样品及分析测试方法

9 件黄铜矿和 1 件黝铜矿样品采自金满 Cu 矿床地下采场 1230~1300 m 中段 I 号矿体和连城 Cu-Mo 矿床 2 号矿洞主成矿阶段硫化物石英脉。在系统的矿物岩相学、电子探针观察基础上, 选择两个矿床

主成矿阶段含铜硫化物-石英脉中合适的硫化物样品。测试用的黄铜矿和黝铜矿样品具有新鲜、无氧化的特点, 具有代表性。将矿石样品破碎并过筛, 粒

级为 40~60 目, 采用人工分选方法, 在双目显微镜下反复挑选, 矿物纯度达到 99% 以上, 以备 Cu 同位素和 S 同位素分析。



(a) 金满 Cu 矿床主成矿阶段硫化物石英-方解石脉切割早期石英铁白云石脉; (b) 金满 Cu 矿床主成矿阶段网脉状含黄铜矿石英脉; (c) 金满 Cu 矿床含黄铜矿石英脉充填在早期碎裂状石英脉中; (d) 连城 Cu-Mo 矿床含辉钼矿、黄铜矿砂岩中的含黝铜矿石英脉; (e) 连城 Cu-Mo 矿床主成矿阶段硫化物石英脉呈网脉状充填在早阶段辉钼矿中; (f) 连城 Cu-Mo 矿床主成矿阶段硫化物石英网脉状切割早阶段辉钼矿。矿物代号: Qz. 石英; Ank. 铁白云石; Cal. 方解石; Cp. 黄铜矿; Tet. 黝铜矿; Mo. 辉钼矿。

图 3 金满 Cu 矿床(a-c)和连城 Cu-Mo 矿床(d-f)矿物组合手标本及镜下照片

Fig.3 Scanned pictures of ores and photomicrographs showing relationships of hydrothermal minerals in the Jinman Cu (a-c) and Liancheng Cu-Mo (d-f) deposits

同时,为了保证所选硫化物的代表性,对与这些硫化物密切共生的石英进行了流体包裹体岩相学观察和测温工作,流体包裹体的测温工作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流体包裹体室完成,测试仪器为 Linkam THMSG 600 型冷热台,测温范围为-196~600 °C,冷冻数据(50 °C 以下)和加热数据(100 °C 以上)精度分别为 ± 0.2 °C 和 ± 2 °C(Su et al., 2009)。

Cu 同位素测试在中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室完成。将挑选的黄铜矿单矿物放入容器中,加入 HNO₃+HCl,在电热板上 160 °C 加热,150 °C 蒸干样品。选用 AG MP-1M 大孔径强阴离子交换树脂(Bio-Rad, 100~200 目)通过离子交换层析法实现 Cu 与其他基质元素的分离,流程详见李丹丹(2015)。实验中,Cu 的回收率>99.7%,本底<2 ng(Li et al., 2015; 李丹丹, 2015)。收集的溶液在电热板上 120 °C 蒸干,然后加入 1 mL 3% HNO₃,再蒸干,加入 1 mL 3% HNO₃ 待测。测试仪器为 Neptune Plus 型高分辨多接收电感耦合等离子质谱仪(MC-ICP-MS, Thermo-Finnigan)。每个样品测试 40 个数据点,且重复测试 2 次,取平均值。使用的标样是国际标样 NIST 976。测试流程和分析方法详见 Liu et al. (2014)和李丹丹(2015)。

S 同位素测试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完成。在玛瑙钵中将样品研磨至 200 目以下,装入容器中,置于马弗炉内,加热至 1000 °C,在真空条件下保持 15 min,将矿物中的 S 氧化成 SO₂。分析测试采用连续 S 同位素质谱仪(CF-IRMS, EA-IsoPrime Euro3000, GV instruments)配备元素分析仪完成,标准物质选用 GBW 04414 和 GBW 04415,数据采用相对国际 S 同位素标准 CDT(canyon diablo troilite)值表示,测试误差小于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

3 结果分析

流体包裹体岩相学观察和测温结果(表 1)表明,金满 Cu 矿床主成矿阶段石英脉中流体包裹体以 NaCl-H₂O(A 型)包裹体为主,含一定数量的 CO₂-H₂O(B 型)包裹体,A 型包裹体均一温度为 146~239 °C,盐度为 3.1%~18.0% NaCl_{eq};B 型包裹体均一温度为 220~327 °C,盐度为 0.4%~4.6% NaCl_{eq}。砂岩中纹层状黄铜矿-石英脉中仅发育 A 型包裹体,均一温度为 120~185 °C,盐度为 1.4%~9.3% NaCl_{eq}。连城 Cu-Mo 矿床共生脉石矿物中流体包裹体以原生包裹体为主,主要为 B 型包裹体,含一定数量的 A 型包裹体,A 型包裹体均一温度为 236~346 °C,盐度为 9.0%~22.3% NaCl_{eq};B 型包裹体均一温度为 240~343 °C,盐度为 0.6%~4.1% NaCl_{eq}。

金满 Cu 矿床主成矿阶段黄铜矿和黝铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-3.62‰~0.48‰(表 2),平均值-0.97‰,极差为 4.10‰,范围较广,总体偏负值。其中,不同产状样品 Cu 同位素和 S 同位素特征差别较大,含硫化物石英脉中黄铜矿和黝铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-1.62‰~0.48‰,平均值-0.41‰,跨度较大,总体偏负值; $\delta^{34}\text{S}$ 值为-4.0‰~4.6‰,变化范围较大,平均值 0.9‰,极差为 8.6‰,范围较广。粉砂岩、泥岩中纹层状黄铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-3.62‰~-1.07‰,平均值-2.47‰,显示较大的负值; $\delta^{34}\text{S}$ 值为 10.9‰~12.1‰,平均值 11.5‰,显示较大的正值。

连城 Cu-Mo 矿床主成矿阶段含硫化物石英脉中黄铜矿、黝铜矿和斑铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-0.31‰~2.12‰(表 2),平均值为 0.84‰,跨度较大,总体偏正值; $\delta^{34}\text{S}$ 值为-3.6‰~1.4‰(表 2),平均值-1.9‰,极差为 5.0‰,范围较窄。其中,5 个黄铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 0.20‰~2.12‰,平均值 1.26‰;1 个黝铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-0.11‰;1 个斑铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-0.31‰。

表 1 金满 Cu 矿床和连城 Cu-Mo 矿床流体包裹体特点

Table 1 Fluid inclusion types and microthermometric data from the Jinman Cu and Liancheng Cu-Mo deposits

矿床名称	样品号	产状	寄主矿物	类型	均一温度(°C)	盐度
金满 Cu 矿床	JMD-3、JMD-5、JMC-17、JMC-20	石英-黄铜矿-黝铜矿脉	主成矿阶段石英	A 型	146~239	3.1%~18.0% NaCl _{eq}
				B 型	220~327	0.4%~4.6% NaCl _{eq}
	DMS-11、JM11-1	砂岩中纹层状黄铜矿	成矿晚阶段石英-方解石	A 型	120~185	1.4%~9.3% NaCl _{eq}
连城 Cu-Mo 矿床	LC02-1、LC03-7、LC11-3、LCD-1	石英-黄铜矿-黝铜矿脉	主成矿阶段石英	A 型	236~346	9.0%~22.3% NaCl _{eq}
				B 型	240~343	0.6%~4.1% NaCl _{eq}

注:中仅列出伴生脉石矿物中包裹体数据范围,详见张锦让等,2015。

表 2 金满 Cu 矿床和连城 Cu-Mo 矿床 Cu-S 同位素组成
Table 2 Cu and S isotope data of sulfides from the Jinman Cu and Liancheng Cu-Mo deposits

矿床	样品号	产状	矿物	$\delta^{65}\text{Cu}(\text{‰})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	数据来源	
金满 Cu 矿床	JMD-3	主成矿阶段石英-黄铜矿脉	黄铜矿	-0.49	3.8	本研究	
	JMC-17			0.26	2.6		
	JMC-20			0.48	-0.2		
	DMS-11	成矿晚阶段粉砂岩中纹层状黄铜矿	-1.07	12.1			
	JM11-1	-2.73	10.9				
	JMD-5	主成矿阶段石英-黄铜矿-黝铜矿脉	黝铜矿	-0.56	4.6	蒋少涌等, 2001	
	JM-12	含黄铜矿、黝铜矿石英脉	黝铜矿	-1.62	-		
	JM-23	泥岩中的纹层状黄铜矿	黄铜矿	-3.62	-		
	连城 Cu-Mo 矿床	JM-11-04	含黄铜矿、黝铜矿石英脉	黝铜矿	-0.13	-4.0	杨立飞等, 2016
		JM-11-04		黄铜矿	-0.10	-2.7	
JM-11-07		黝铜矿		-1.10	2.3		
LC02-1		石英-黄铜矿脉	黄铜矿	1.18	-3.2	本研究	
LC03-7				0.68	-2.3		
LC11-3	2.12			1.4			
LCD-1	2.12			-3.6			
LC-1	石英-黄铜矿脉	黄铜矿	0.20	-2.9	Wang et al., 2018a		
LC-1	石英-黝铜矿脉	黝铜矿	-0.11	-3.6			
LC-2	石英-斑铜矿脉	斑铜矿	-0.31	0.9			

注: “-”表示无数据。

4 讨论

4.1 成矿物质 S 来源

S 是研究成矿物质来源的重要示踪元素, 热液硫化物的 S 同位素组成, 不仅取决于其源区物质的 S 同位素组成, 还取决于成矿流体演化的物理化学条件(Ohmoto and Rye, 1979)。研究表明, 金满 Cu 矿床和连城 Cu-Mo 矿床的成矿流体整体上显示出中-高温、中-低盐度、极富 CO_2 的特征, 流体平均 pH 值为 6.0, 处于相对弱还原、酸性环境(赵海滨, 2006; Chi and Xue, 2011)。同时, 原生矿石主要由石英和黄铜矿、黝铜矿组成, 未见硫酸盐矿物, 在此条件下, 金属硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值可近似代表热液中 S 同位素特征

(Ohmoto and Rye, 1979; Chi and Xue, 2011)。

金满 Cu 矿床不同产状样品 S 同位素特征差别较大, 含硫化物石英脉中黄铜矿和黝铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-4.0\text{‰}\sim 4.6\text{‰}$ (表 2), 变化范围较大, 平均值 0.9‰ , 极差为 8.6‰ , 大致呈零值附近的塔式分布(图 4a), 具有深部岩浆硫的特征(Ohmoto and Rye, 1979)。粉砂岩、泥岩中纹层状黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $10.9\text{‰}\sim 12.1\text{‰}$, 平均值 11.5‰ , 显示较大的正值, 具有地层硫的特征(Ohmoto and Rye, 1979)。

连城 Cu-Mo 矿床主成矿阶段含硫化物石英脉中黄铜矿、黝铜矿和斑铜矿样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-3.6\text{‰}\sim 1.4\text{‰}$ (表 2), 极差为 5.0‰ , 范围较窄, 大致呈零值附近塔式分布(图 4b), 推测连城 Cu-Mo 矿床成矿流体的 S 主要来自深部岩浆, 无明显围岩地层硫加入。

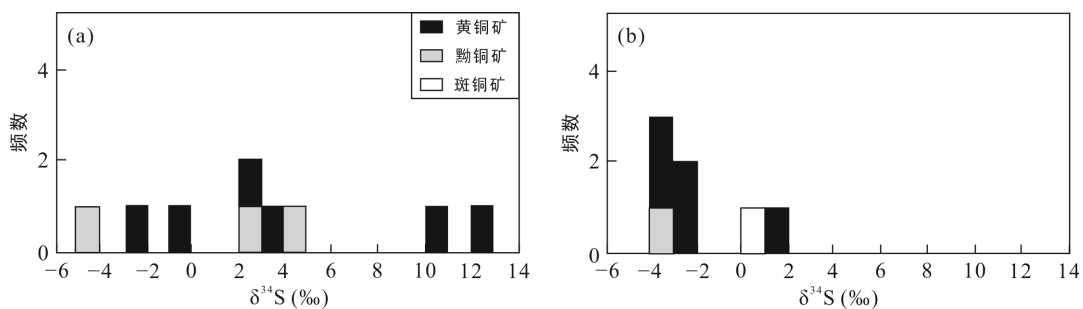


图 4 金满 Cu 矿床(a)和连城 Cu-Mo 矿床(b)S 同位素组成

Fig.4 Histogram of sulfur isotopic compositions of sulfides from the Jinman Cu (a) and Liancheng Cu-Mo (b) deposits

整体上,金满Cu矿床成矿早阶段硫化物S同位素比较稳定,可能主要来源于深部岩浆硫,随着成矿作用进行,成矿物质来源也在逐渐变化,海相沉积岩地层硫来源相对增多。连城Cu-Mo矿床成矿流体的S主要来自深部岩浆,无明显围岩地层硫加入。

4.2 成矿金属Cu的来源

研究表明,不同类型矿床中Cu同位素组成存在较大差别,岩浆矿床Cu同位素组成变化范围较小($-0.62\text{‰}\sim 0.40\text{‰}$; Zhu et al., 2000),集中分布在零值附近;砂卡岩、斑岩($-1.29\text{‰}\sim 2.98\text{‰}$; 李振清等, 2009; Mathur et al., 2009; 王跃等, 2014)、热液脉型矿床($-3.70\text{‰}\sim 2.41\text{‰}$; 蒋少涌等, 2001; Markl et al., 2006)的Cu同位素组成变化范围较大;低温热液脉型矿床和沉积矿床中的黄铜矿较为富集Cu的轻同位素(Asael et al., 2007)。

流体包裹体测温结果表明,随着成矿的进行,金满Cu矿床黄铜矿和黝铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值的变化呈现明显的规律, $\delta^{65}\text{Cu}$ 正值来自高温脉的黄铜矿($220\sim 327\text{ }^\circ\text{C}$),而 $\delta^{65}\text{Cu}$ 负值来自低温沉淀的黄铜矿($120\sim 185\text{ }^\circ\text{C}$),表明硫化物的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与形成温度相关,较低的成矿温度可能是造成金满Cu矿床 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值较低的原因之一(Zhu et al., 2000; 蒋少涌等, 2001)。同时,热液交代过程中围岩组分的加入也可能是金满Cu矿床Cu-S同位素变化较大的重要原因(蒋少涌等, 2001)。

连城Cu-Mo矿床主成矿期黄铜矿、黝铜矿和斑铜矿样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.31\text{‰}\sim 2.12\text{‰}$,跨度较大,总体偏正值(表2,图5),和花岗岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化范围一致(Markl et al., 2006; 李振清等, 2009; Li et al., 2009),而与海洋沉积物、生物材料、沉积型矿床、低温热液矿床的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值相差较大(图5),暗示Cu可能主要来自深部岩浆。 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-3.6\text{‰}\sim 1.4\text{‰}$,具有以零值附近为中心的塔式分布特征,亦显示岩浆硫特征。

金满Cu矿床明显存在两种性质的流体参与成矿,一种为中-高温、中-低盐度、富 CO_2 的流体($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 包裹体均一温度集中在 $280\sim 340\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,盐度集中在 $1\%\sim 4\%$ NaCl_{eq} 之间),另一种为中-低温、中-高盐度、贫 CO_2 的流体(均一温度集中在 $160\sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,盐度集中在 $8\%\sim 18\%$ NaCl_{eq} 之间),显示出低盐度、富 CO_2 流体和中-高盐度 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体混合的结果。考虑到兰坪盆地广泛发育中-低温、高盐度的盆地卤水系统(赵海滨, 2006; Chi and Xue, 2011),推测这种中-高盐度 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 流体可能与广泛存在的盆地流体系统有关,而与富 CO_2 流体不存

在成因上的联系。金满Cu矿床成矿过程中多种性质流体的参与,可能也是造成其Cu-S同位素特征十分复杂的重要原因之一(图6)。连城Cu-Mo矿床成矿流体整体上是一种中-高温、中-低盐度、极富 CO_2 的流体($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 包裹体均一温度集中在 $280\sim 340\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,盐度集中在 $1\%\sim 4\%$ NaCl_{eq} 之间),结合C、H、O同位素特征,推断成矿流体主要来源于深部岩浆,不排除变质流体的可能(Chi and Xue, 2011; 张锦让等, 2015)。

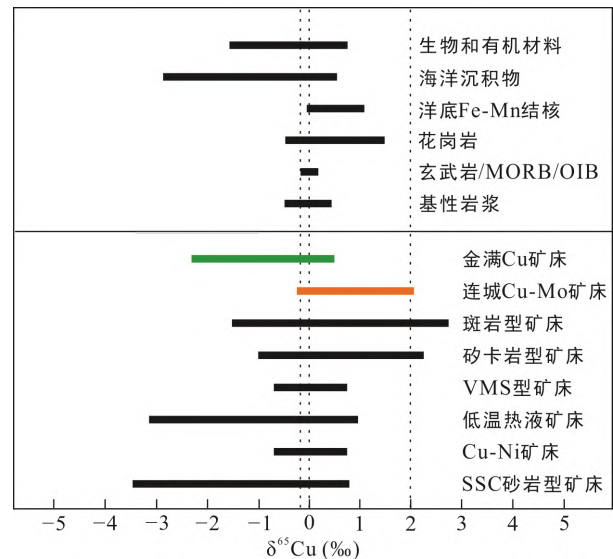


图5 金满Cu矿床、连城Cu-Mo矿床和其他地质体的Cu同位素组成对比

Fig.5 Histogram of copper isotopic compositions of sulfides from the Jinman Cu deposit, Liancheng Cu-Mo deposit, and other geological bodies

图6 金满Cu矿床和连城Cu-Mo矿床 $\delta^{65}\text{Cu}$ - $\delta^{34}\text{S}$ 图解

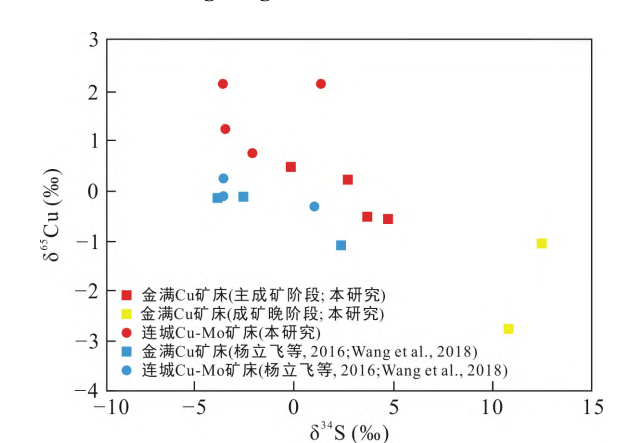


Fig.6 Plot of $\delta^{65}\text{Cu}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ from the Jinman Cu and Liancheng Cu-Mo deposits

基于以上讨论,认为金满Cu矿床金属Cu可能具有多来源特征,成矿早阶段主要与深部岩浆或变质作用有关,成矿晚阶段有地层物质的加入。连城Cu-Mo矿床成矿金属Cu可能主要来自深部岩浆岩,围岩贡献较少。由于本研究尚未获得不同成矿阶段详细的Cu同位素数据,且矿区内未出露同期的岩浆岩,因此以上推测仍需要进一步的工作来证实。

5 结 论

(1) 兰坪盆地西缘发育一系列脉状Cu多金属矿床,这些脉状Cu矿床的成矿流体普遍存在大量富CO₂流体包裹体,这在整个兰坪盆地罕见,显著区别于盆地流体成矿系统主导成矿的Pb-Zn矿床。

(2) 金满Cu矿床黄铜矿的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值变化较大(-3.62‰~0.48‰), $\delta^{34}\text{S}$ 值为-4.0‰~12.1‰。连城Cu-Mo矿床主成矿阶段黄铜矿 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为-0.31‰~2.12‰, $\delta^{34}\text{S}$ 值为-3.6‰~1.4‰,暗示成矿与深部岩浆作用有关。

(3) 金满Cu矿床金属Cu可能具有多来源特征,成矿早阶段可能主要与深部岩浆或变质作用有关,成矿晚阶段有地层物质的加入。连城Cu-Mo矿床成矿金属Cu可能主要来自深部岩浆,围岩贡献较少。

致谢:野外工作得到三江铜业领导及生产部地质人员的热情帮助;中国地质大学(北京)刘家军教授和王长明副教授提出了宝贵修改意见,在此一并致以衷心感谢!

参考文献(References):

邓军,侯增谦,莫宣学,杨立强,王庆飞,王长明. 2010. 三江特提斯复合造山与成矿作用. 矿床地质, 29(1): 37-42.

董方浏,莫宣学,侯增谦,王勇,毕先梅,周肃. 2005. 云南兰坪盆地喜马拉雅期碱性岩⁴⁰Ar/³⁹Ar年龄及地质意义. 岩石矿物学杂志, 24(2): 103-109.

何明勤,宋焕斌,冉崇英,严键. 1998. 云南兰坪金满铜矿床改造成因证据. 地质与勘探, 34(2): 13-15.

侯增谦,宋玉财,李政,王召林,杨志明,杨竹森,刘英超,田世洪,何龙清,陈开旭,王富春,赵呈祥,薛万文,鲁海峰. 2008. 青藏高原碰撞造山带Pb-Zn-Ag-Cu矿床新类型:成矿基本特征与构造控矿模型. 矿床地质, 27(2): 123-144.

胡瑞忠,Turner G, Burnard P G, 钟宏,叶造军,毕献武. 1998. 金顶超大型铅-锌矿床氦、氩同位素地球化学.

中国科学(D辑), 28(3): 208-213.

蒋少涌,于际民,潘家永,廖启林,吴南平. 2001. 云南金满热液脉状铜矿床同位素组成的初步测定. 科学通报, 46(17): 1468-1471.

李丹丹. 2015. 低温过程中Cu-Zn同位素分馏的实验地球化学研究. 北京:中国地质大学(北京)博士学位论文: 11-30.

李峰,甫为民. 2000. 滇西红层铜矿地质. 昆明:云南大学出版社: 16-60.

李文昌,潘桂棠,侯增谦,莫宣学,王立全. 2010. 西南三江多岛弧盆-碰撞造山成矿理论与勘查技术. 北京:地质出版社: 1-491.

李振清,杨志明,朱祥坤,侯增谦,李世珍,李志红,王跃. 2009. 西藏驱龙斑岩铜矿同位素研究. 地质学报, 83(12): 1985-1996.

刘家军,李朝阳,潘家永,胡瑞忠,刘显凡,张乾. 2000. 兰坪-思茅盆地砂页岩中铜矿床同位素地球化学. 矿床地质, 19(3): 223-234.

刘家军,李朝阳,张乾,潘家永,刘玉平,刘显凡,刘世荣,杨伟光. 2001. 滇西金满铜矿床中木质结构及其成因意义. 中国科学(D辑), 31(2): 89-95.

阙梅英,程敦摸,张立生,夏文杰,朱创业. 1998. 兰坪-思茅盆地铜矿床. 北京:地质出版社: 1-20, 37-46.

宋玉财,侯增谦,杨天南,张洪瑞,杨竹森,田世洪,刘英超,王晓虎,刘燕学,薛传东,王光辉,李政. 2011. 三江喜马拉雅期沉积岩容矿贱金属矿床基本特征与成因类型. 岩石矿物学杂志, 30(3): 355-380.

王光辉. 2010. 滇西兰坪盆地金满-连城脉状铜矿床成因研究. 昆明:昆明理工大学硕士学位论文: 1-5.

王跃,朱祥坤,毛景文,程彦博,李志红. 2014. 铜陵矿集区冬瓜山矿床斑岩-矽卡岩型矿床成矿作用过程中的Cu同位素地球化学行为初步研究. 地质学报, 88(12): 2413-2422.

吴南平,蒋少涌,廖启林,潘家永,戴宝章. 2003. 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. 岩石学报, 19(4): 799-807.

徐启东,周炼. 2004. 云南兰坪北部铜多金属矿化区成矿流体流动与矿化分带——矿石铅同位素和特征元素组成依据. 矿床地质, 23(4): 452-463.

徐晓春,谢巧勤,陆三明,陈天虎,黄震,岳书仓. 2005. 滇西兰坪盆地西缘铜矿床矿物流体包裹体研究. 矿物学报, 25(2): 170-176.

薛春纪,陈毓川,杨建民,王登红,杨伟光,杨清标. 2002. 滇西兰坪盆地构造体制和成矿背景分析. 矿床地质, 21(1): 36-45.

颜文,李朝阳. 1997. 一种新类型铜矿床的地球化学特征及其热水沉积成因. 地球化学, 26(1): 55-63.

杨立飞,石康兴,王长明,吴彬,杜斌,陈晶源,夏锦胜,

- 陈晶. 2016. 西南三江兰坪盆地金满铜矿床成因研究: 来自铜和硫同位素的联合约束. *岩石学报*, 32(8): 2392–2406.
- 张成江, 倪师军, 滕彦国, 彭秀红, 刘家铎. 2000. 兰坪盆地喜马拉雅期构造-岩浆活动与流体成矿的关系. *矿物岩石*, 20(2): 35–39.
- 张锦让. 2013. 兰坪盆地西缘成矿流体特征、时空演化及其成矿效应. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所博士学位论文: 1–117.
- 张锦让, 温汉捷, 裘愉卓, 邹志超, 杜胜江. 2015. 兰坪盆地西缘沉积岩容矿脉状 Cu-Ag-Pb-Zn 多金属矿床成矿流体特征. *矿床地质*, 34(3): 497–520.
- 张乾, 邵树勋, 刘家军, 刘志浩. 2002. 兰坪盆地大型矿集区多金属矿床的铅同位素组成及铅的来源. *矿物学报*, 22(2): 147–155.
- 赵海滨. 2006. 滇西兰坪盆地中北部铜多金属矿床成矿地质特征及地质条件. 北京: 中国地质大学(北京)博士学位论文: 1–10, 90–110.
- Asael D, Matthews A, Bar-Matthews M, Halicz L. 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chemical Geology*, 243(3–4): 238–254.
- Chi G X, Xue C J. 2011. Abundance of CO₂-rich fluid inclusions in a sedimentary basin-hosted Cu deposit at Jinman, Yunnan, China: Implications for mineralization environment and classification of the deposit. *Mineral Deposita*, 46(4): 365–380.
- Deng J, Wang C M, Bagas L, Selvaraja V, Jeon H, Wu B, Yang L F. 2017. Insights into ore genesis of the Jinding Zn-Pb deposit, Yunnan Province, China: Evidence from Zn and *in-situ* S isotopes. *Ore Geology Reviews*, 90: 943–957.
- Deng J, Wang C M, Bagas L, Yao E. 2018. Crustal architecture and metallogenesis in the south-eastern North China Craton. *Earth-Science Reviews*, 182: 251–272.
- Deng J, Wang Q F, Li G J, Wang C M. 2014. Tethys tectonic evolution and its bearing on the distribution of important mineral deposits in the Sanjiang region, SW China. *Gondwana Research*, 26(2): 419–437.
- Graham D W, Johnson K T M, Douglas P L, Lupton J E. 2004. Hotspot-ridge interaction along the Southeast Indian Ridge near Amsterdam and St. Paul islands: Helium isotope evidence. *Earth and Planetary Science Letters*, 167(3–4): 297–310.
- Haest M, Muchez P, Petit J C J, Vanhaecke F. 2009. Cu isotope ratio variations in the Dikulushi Cu-Ag deposit, DRC: Of primary origin or induced by supergene reworking? *Economic Geology*, 104(7): 1055–1064.
- He L Q, Song Y C, Chen K X, Hou Z Q, Yu F M, Yang Z S, Wei J Q, Li Z, Liu Y C. 2009. Thrust-controlled, sediment-hosted, Himalayan Zn-Pb-Cu-Ag deposits in the Lanping foreland fold belt, eastern margin of Tibetan Plateau. *Ore Geology Reviews*, 36(1–3): 106–132.
- Huang S Q, Song Y C, Hou Z Q, Xue C D. 2016. Chemical and stable isotopic (B, H, and O) compositions of tourmaline in the Maocaoping vein-type Cu deposit, western Yunnan, China: Constraints on fluid source and evolution. *Chemical Geology*, 439: 173–188.
- Ji H B, Li C Y. 1998. Geochemistry of Jinman copper vein deposit, West Yunnan Province, China — II. Fluid inclusion and stable isotope geochemical characteristics. *Chinese Journal of Geochemistry*, 17(1): 81–90.
- Li D D, Liu S G, Li S G. 2015. Copper isotope fractionation during adsorption onto kaolinite: Experimental approach and applications. *Chemical Geology*, 396: 74–82.
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, Alard O, Chappell B W. 2009. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chemical Geology*, 258(1–2): 38–49.
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, Graham S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes porphyry Cu-Au deposit, SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(14): 4078–4096.
- Liu S G, Teng F Z, Li S G, Wei G J, Ma J L, Li D D. 2014. Copper and iron isotope fractionation during weathering and pedogenesis: Insights from saprolite profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 146(1): 59–75.
- Markl G, Lahaye Y, Schwinn G. 2006. Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16): 4215–4228.
- Mason T F D, Weiss D J, Chapman J B, Wilkinson J J, Tessalina S G, Spiro B, Horstwood M S A, Spratt J, Coles B J. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology*, 221(3–4): 170–187.
- Mathur R, Ruiz J, Tittley S, Liermann L, Buss H, Brantley S. 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(22): 5233–5246.
- Mathur R, Tittley S, Barra F, Brantley S, Wilson M, Phillips A, Munizaga F, Maksiyev V, Vervoort J, Hart G. 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *Journal of Geochemical Exploration*, 102(1): 1–6.
- Misra K C. 2000. Understanding Mineral Deposits. London:

- Kluwer Academic Publishers: 700–845.
- Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon // Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: Wiley: 1–10.
- Su W C, Heinrich C A, Pettke T, Zhang X C, Hu R Z, Xia B. 2009. Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids. *Economic Geology*, 104(1): 73–93.
- Wang C M, Bagas L, Chen J Y, Yang L F, Zhang D, Du B, Shi K X. 2018a. The genesis of the Liancheng Cu-Mo deposit in the Lanping Basin of SW China: Constraints from geology, fluid inclusions, and Cu-S-H-O isotopes. *Ore Geology Reviews*, 92: 113–128.
- Wang C M, Yang L F, Leon B, Evans N J, Chen J Y, Du B. 2018b. Mineralization processes at the giant Jinding Zn-Pb deposit, Lanping Basin, Sanjiang Tethys Orogen: Evidence from *in-situ* trace element analysis of pyrite and marcasite. *Geological Journal*, 53(4): 1279–1294.
- Wang P, Dong G C, Santosh M, Liu K, Li X F. 2017. Copper isotopes trace the evolution of skarn ores: A case study from the Hongshan-Hongniu Cu deposit, southwest China. *Ore Geology Reviews*, 88: 822–831.
- Wu L Y, Hu R Z, Li X F, Liu S G, Tang Y W, Tang Y Y. 2017a. Copper isotopic compositions of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, South China: Implications for deposit origin. *Ore Geology Reviews*, 83: 191–199.
- Wu S, Zheng Y Y, Wang D, Chang H F, Tan M. 2017b. Variation of copper isotopes in chalcopyrite from Dabu porphyry Cu-Mo deposit in Tibet and implications for mineral exploration. *Ore Geology Reviews*, 90: 14–24.
- Xue C J, Zeng R, Liu S W, Chi G X, Qing H R, Chen Y C, Yang J M, Wang D H. 2007. Geologic, fluid inclusion and isotopic characteristics of the Jinding Zn-Pb deposit, western Yunnan, South China: A review. *Ore Geology Reviews*, 31(1–4): 337–359.
- Yalikun Y, Xue C J, Dai Z J, Chi G X, Fayek M, Symons D. 2018. Microbial structures and possible bacterial sulfide fossils in the giant Jinding Zn-Pb deposit, Yunnan, SW-China: Insights into the genesis of Zn-Pb sulfide mineralization. *Ore Geology Reviews*, 92: 61–72.
- Zhu X K, O’Nions R K, Guo Y, Belshaw N S, Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: Implication for use as geochemical tracers. *Chemical Geology*, 163(1–4): 139–149.