

文章编号: 0258-7106(2012)03-0545-10

扬子陆块北缘马元铅锌矿床成矿物质来源探讨: 来自 C、O、H、S、Pb、Sr 同位素地球化学的证据*

刘淑文¹, 刘玲芳¹, 高永宝², 戈晓红¹, 郑绪忠¹, 张海东¹, 王亮³

(1 长安大学地球科学与国土资源学院, 陕西 西安 710054; 2 西安地质矿产研究所, 陕西 西安 710054;
3 汉中天鸿基矿业有限公司, 陕西 汉中 723102)

摘要 呈层状、似层状产于震旦系灯影组角砾状白云岩层间构造带中的马元铅锌矿床是近年来在扬子陆块北缘铅锌找矿的新突破。文章通过碳、氧、氢、硫、铅和锶同位素地球化学特征研究, 探讨了成矿流体和成矿金属来源。研究表明, 矿石中热液脉石矿物的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 为 $-4.24\text{‰} \sim 0.93\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 为 $15.92\text{‰} \sim 23.24\text{‰}$, 表明成矿流体中的 CO_2 为震旦系碳酸盐岩的溶解成因。矿石中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化于 $12.94\text{‰} \sim 19.4\text{‰}$ 之间, 硫酸盐矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $32.2\text{‰} \sim 33.48\text{‰}$, 表明还原硫主要来自地层中海相硫酸盐的还原。矿石硫化物的铅同位素组成均一, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 分别为 $17.62 \sim 18.02$ 、 $15.49 \sim 15.63$ 和 $37.57 \sim 38.35$, 成矿金属可能主要来源于震旦系—志留系。脉石矿物石英流体包裹体的 $\delta_{\text{D}_{\text{F}_1}}$ 为 -92‰ 和 -113‰ , 如果取成矿温度 200℃ , 根据 $\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$ 值计算的相应流体包裹体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 为 $6.03\text{‰} \sim 12.73\text{‰}$, 推测成矿流体可能起源于大气降水为主的盆地卤水, 或为其他来源的流体与有机质反应形成。成矿流体 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 $0.70967 \sim 0.71146$, 高于赋矿围岩震旦系灯影组白云岩锶同位素比值 ($0.70890 \sim 0.70945$), 表明成矿流体流经了古生代地层(及基底), 并与其中具有高锶同位素比值的碎屑岩、页岩和泥岩等进行了水岩反应及同位素交换。

关键词 地球化学; 同位素; 成矿物质; 成矿流体; 马元铅锌矿

中图分类号: P618.42; P618.43

文献标志码: A

Sources of metallogenic materials for Mayuan Pb-Zn deposit on northern margin of Yangtze Plate: Evidence from C, O, H, S, Pb and Sr isotope geochemistry

LIU ShuWen¹, LIU LingFang¹, GAO YongBao², GE XiaoHong¹, ZHENG XuZhong¹,
ZHANG HaiDong¹ and WANG Liang³

(1 School of Earth Science and Resources, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2 Xi'an Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 3 Hanzhong Tianhongji Mining Co. Ltd., Hanzhong 723102, Shaanxi, China)

Abstract

The newly-discovered Mayuan Pb-Zn deposit occurs in bedded and stratoid forms and lies in a structural zone of dolomite breccias in the Sinian Dengying Formation on the northern margin of Yangtze landmass. C, O, H, S, Pb and Sr isotope geochemistry was analyzed in this paper in order to understand comprehensively the

* 本文得到国家科技支撑计划项目(2006BAB01A01) 国家自然科学基金项目(基金号:41102050)和中国地质调查局项目(1212011121117)的联合资助

第一作者简介 刘淑文,女,1964年生,博士,主要从事矿床地球化学研究。Email: shuwen@chd.edu.cn

收稿日期 2011-06-07; 改回日期 2012-03-21。秦思婷编辑。

source of the ore metals and ore fluids. The results show that $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ values of the hydrothermal gangue minerals calcite and dolomite are $-4.24\% \sim 0.93\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ are $15.92\% \sim 23.24\%$, indicating that the CO_2 in the ore-forming fluid was derived from the dissolution of Sinian carbonates. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ values of sulfides are $12.94\% \sim 19.4\%$, and the $\delta^{34}\text{S}$ values of barite are $32.2\% \sim 33.48\%$, suggesting that the sulfur should be derived from the in-situ thermochemical reduction of sulfates from the sedimentary strata. The $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values of the ores are in the range of $17.62 \sim 18.02$, $15.49 \sim 15.63$ and $37.57 \sim 38.35$ respectively, and the normal Pb model ages are $418 \sim 662$ Ma, so the ore metals were likely derived from the Sinian-Silurian strata. The $\delta\text{D}_{\text{F1}}$ values of fluid inclusions in quartz display a range from -92% to -113% and the $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ values calculated from $\delta^{18}\text{O}$ quartz values range from 6.03% to 12.73% , if their formation temperature was 200°C . These data indicate that the ore fluid was likely meteoric water or resulted from the reaction of organic matter with fluids from other sources, such as sea water and mixing water. The initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of the ore-forming fluid are $0.70967 \sim 0.71146$, higher than $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values ($0.70890 \sim 0.70945$) of the host rock Sinian dolomite, implying that the ore-forming fluid probably migrated through the basement and the Paleozoic formation, and experienced water-rock reaction and isotope exchange between the ore fluid and the shale, clastic rocks and mudstones which had high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values.

Key words: geochemistry, isotope, metal sources, ore fluids, Mayuan Pb-Zn deposit

近年来在扬子地台北缘铅锌矿的找矿工作取得了突破,如陕西南郑马元铅锌矿带和湖北竹溪朝阳铅锌矿带、兴山白鸡河铅锌矿带(齐文等,2004;2006;李强等,2009)。马元铅锌矿资源前景巨大,引起地质工作者们的广泛关注,并对该矿床的地质特征和地球化学特征进行了研究(李厚民等,2007;侯满堂等,2007a;2007b;王晓虎等,2008)。成矿物质来源对分析矿床成因至关重要,但目前对研究区系统的研究成矿物质来源却鲜见报道,所以对其还需进行系统的研究。

同位素地球化学示踪是探讨成矿流体特征和成矿物质来源最为有力的工具(郑永飞等,2000a)。大量研究表明,氢、氧、碳同位素可以用于判别成矿流体是来源于岩浆流体、变质流体或大气降水流体,铅、硫、锶同位素则可以用于有效示踪成矿体系中金属元素的来源(Rye et al.,1974;Ohmoto,1986;Hoefs,1997;Jiang et al.,1999;Ding et al.,2000;吴南平等,2003;Chen et al.,2004;2005;张长青等,2005;李厚民等,2004;蒋少涌等,2006a;2006b;李文博等,2006;张静等,2006;李志丹等,2010)。但是,仅利用少量的同位素数据可能会得到片面的结论,甚至可能出现互相矛盾的结论(Dejonghe et al.,1989)。因此,开展多元同位素体系的综合示踪,是成矿学研究的必然趋势。本文根据笔者获得的测试数据并结合

前人的分析资料,对马元铅锌矿开展了多元同位素体系地球化学研究,以期更加全面地了解马元铅锌矿成矿物质和成矿流体来源,探讨其矿床成因。

1 区域地质

陕西南郑马元大型层控型铅锌矿带位于扬子板块北部碑坝古陆核活化杂岩区(图1),基底由新元古界火地垭群深变质火山碎屑岩系和晋宁期-澄江期中酸性侵入岩、基性杂岩等构成,盖层由角度不整合于基底之上的上震旦统一寒武统浅海相碳酸盐岩、碎屑岩系构成。

区域构造总体上为一个呈近EW向,由上、下2个构造层组成的中坝-碑坝大型穹隆构造。下构造层(基底)一般发育紧闭褶皱和韧性剪切构造;上构造层(盖层)则表现为大型复式向斜构造;二者往往组合成典型的大型穹隆构造(图1)。

碑坝穹隆构造核部为火地垭群及晋宁期-澄江期中酸性-基性杂岩体,翼部由震旦系上统一寒武系下统组成。震旦系—寒武系围绕核部呈带状分布,并且发育舒缓复式向斜和背斜构造。震旦系灯影组含矿层的分布明显受穹隆翼部宽缓复式向斜构造控制,重要铅锌矿体围绕穹隆核部呈带状展布于灯影组角砾状白云岩中(图1)。

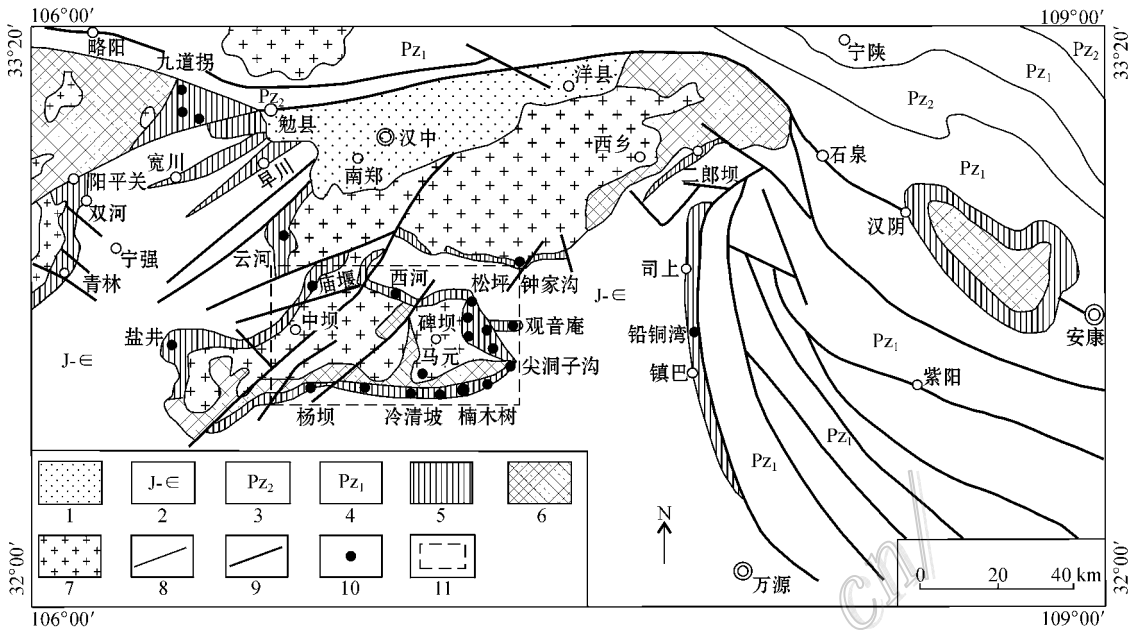


图 1 扬子地台北缘 陕西部分 地质构造及铅锌矿分布图(据侯满堂 2007a 修改)

- 1—第四系沉积物；2—侏罗系—寒武系碳酸盐岩及碎屑岩建造；3—下古生界碎屑岩夹碳酸盐岩建造；4—上古生界碳酸盐岩夹碎屑岩建造；5—震旦系灯影组白云岩夹砂岩；6—前震旦基底变质火山岩系；7—晋宁期—澄江期/印支期花岗岩；8—地层界线；9—区域性断裂；10—铅锌矿产地；11—马元铅锌矿化带所在的位置

Fig. 1 Geological structure and distribution of lead-zinc deposits on the north margin (Shaanxi part) of the Yangtze platform (modified after Hou et al., 2007a)

- 1—Quaternary；2—Jurassic-Cambrian carbonate and clastic rock formation；3—Lower-Paleozoic clastic rock intercalated with carbonate rock formation；4—Upper Paleozoic carbonate rock intercalated with clastic rock formation；5—Dolomite intercalated with sandstone of Upper Sinian Dengying Formation；6—Pre-Sinian basement metavolcanite；7—Jinningian-Chenjiangian/Indosinian granite；8—Geological boundary；9—Regional fault；10—Pb-Zn ore spot；11—Location of Mayuan lead-zinc mineralized zone

区域岩浆活动主要是基底的中-新元古界火地垭群英安岩、流纹岩与玄武岩和晋宁期-澄江期侵入的黑云母花岗岩、花岗斑岩、斜长花岗岩、闪长岩、辉长岩、辉绿岩及超基性岩等，它们发生了不同程度的变质。震旦系上统一寒武系下统盖层沉积区无岩浆岩出露。

2 矿床地质

马元铅锌矿床位于汉中南部碑坝穹隆构造南翼的孔隙沟-楠木树-尖洞子沟一带(图 2)。矿区出露地层主要有中-上元古界火地垭群、震旦系和寒武系(图 3)。沿震旦系灯影组层位顺层勘查,先后在穹隆南翼的孔隙沟-楠木树-尖洞子沟一带(图 2)、东翼麻地坪-松坪-安山一带以及北翼西河-地坪一带发现 3 个矿化带。其中,南、东矿带工作较多,北矿化带尚未开展勘查工作。

铅锌矿化主要赋存于震旦系灯影组第三岩性段角砾状白云岩中(图 3),呈透镜状、似层状顺层产出,沿走向、倾向有膨大收缩和分枝复合现象。矿石矿物以闪锌矿为主,其次为方铅矿,可见少量黄铁矿等。脉石矿物主要为白云石,次有方解石、石英、重晶石,可见萤石、沥青等(图 4)。矿石中硫化物以不规则状中粒晶质结构为主,脉石矿物白云石为乳白色,粒度较粗,一般在 0.2~0.8 mm,多呈半自形-自形粒状、马鞍状,在正交偏光下具波状消光。矿石构造以角砾状为主(图 4),局部为网脉状、脉状(图 4b)。角砾成分较单一,主要为白云岩和硅质白云岩,角砾大小不一,棱角明显,砾径一般为 5~100 cm,最大者可达 3 m 以上。铅锌矿化主要以胶结物形式充填于角砾间的裂隙中,对角砾无明显的交代蚀变现象,反映了成矿流体胶结脆性碎裂的白云岩的角砾及白云岩中张性裂隙充填的特征。热液网脉由白云石、重晶石、棕褐色闪锌矿、固体沥青、石英

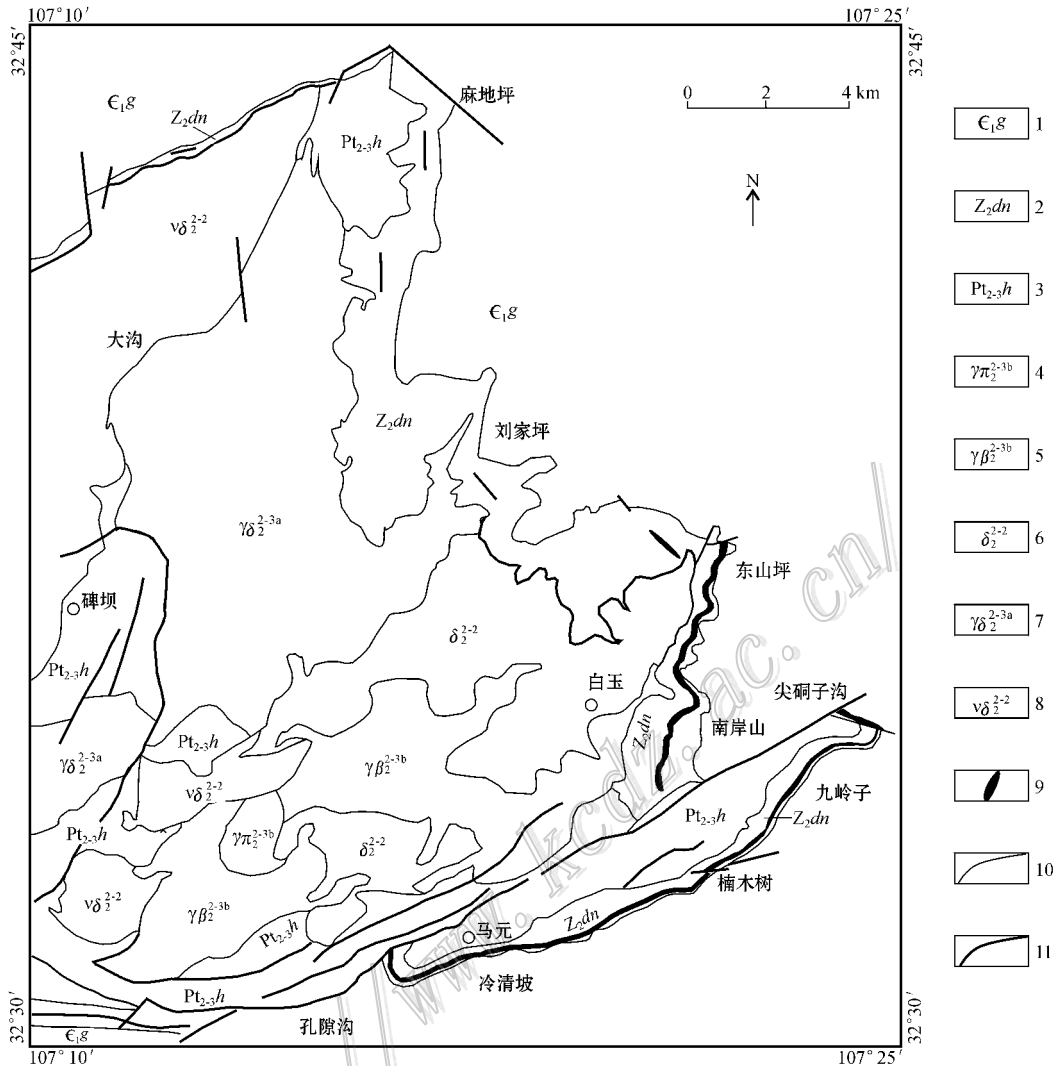


图 2 马元铅锌矿田地质图(据齐文等 2004)

1—寒武系下统郭家坝组碳质板岩;2—震旦系灯影组白云岩夹砂岩;3—中-上元古界火地垭群火山碎屑岩夹中基性火山熔岩;4—花岗岩斑岩;5—黑云母花岗岩;6—闪长岩;7—黑云母斜长花岗岩、斜长花岗岩;8—辉长岩;9—铅锌矿带;10—地质界线;11—断裂

Fig. 2 Geological map of the Mayuan Pb-Zn orefield (after Qi et al., 2004)

1—Carbonaceous slate of Lower Cambrian Guojiaba Formation; 2—Dolomite intercalated with sandstone of Upper Sinian Dengying Formation; 3—Volcanic clastic rocks intercalated with intermediate-basic lava of Middle-Upper Proterozoic Huodiya Group; 4—Granite porphyry; 5—Biotite granite; 6—Diorite; 7—Biotite plagiogranite, plagiogranite; 8—Gabbro; 9—Pb-Zn ore belt; 10—Geological boundary; 11—Fault

和方解石组成。

3 样品制备和分析方法

对采自马元矿区楠木树矿段与铅锌矿石共生的胶结物热液方解石、白云石及赋矿围岩角砾状白云岩的 18 件样品进行了碳、氧同位素组成分析。首先将热液方解石、白云石及赋矿围岩角砾状白云岩样品表面清洗晾干后,粉碎至 40~60 目,经淘洗和低温烘干,然后在双目镜下挑选样品,纯度达 99% 以

上。将挑纯后的单矿物样品在玛瑙钵里研磨至 200 目以下,供碳、氧及锶测试。

碳、氧及锶同位素分析在中南矿产资源监督检测中心完成。碳、氧同位素分析采用 100% 磷酸法。碳酸盐矿物与 100% 磷酸在特定温度下反应,释放出二氧化碳,通过测定与之平衡的二氧化碳的碳、氧同位素,确定碳酸盐的碳、氧同位素组成。测试仪器为 MAT251 固体同位素质谱仪,分析精密度在 0.1‰ 以内。锶分析采用 MAT-261 固体同位素质谱仪进行比值测定,检测温度为 20℃,检测湿度为 30%。

地层时代			柱状图	代号	岩性描述
统	组	段			
下寒武统	郭家坝组	下岩段		C _{1g}	碳质板岩、含碳粉砂质板岩 底部零星分布有含铅铝土矿层
上震旦统	灯影组	四岩段		Z ₂ dn ⁴	含燧石条带白云岩、薄层白云岩
				Z ₂ dn ³	厚层白云岩、砾屑白云岩、角砾状白云岩
				Z ₂ dn ²	层纹状藻屑白云岩
				Z ₂ dn ¹	砂岩、含砾砂岩、底部有底砾岩
中元古界	麻窝子组	上岩段		Pt ₂₋₃ hm ³	中-深变质火山碎屑岩夹中基性火山熔岩、大理岩

图 3 马元矿区铅锌矿赋矿层位柱状图(据李强等,2009)

Fig. 3 Columnar section of ore-bearing formations in the Mayuan Pb-Zn ore district (after Li et al., 2009)

4 结果与讨论

4.1 碳、氧同位素组成

马元矿区与铅锌矿石共生的胶结物热液方解石、白云石及赋矿围岩角砾状白云岩的碳、氧同位素组成测试结果见表 1 和图 5。赋矿围岩角砾状白云岩的碳、氧同位素变化范围分别为 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-3.2\text{‰} \sim -1.33\text{‰}$ ，平均为 -0.374‰ ； $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $21.4\text{‰} \sim$

26.89‰ ，平均为 24.6‰ 。除一个最低值外 (-3.2‰)，其 $\delta^{13}C$ 变化范围与郑永飞等(2000a)报道的海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}C$ 值变化范围 ($-1\text{‰} \sim 2\text{‰}$) 接近，表明马元铅锌矿赋矿围岩角砾状白云岩为海相沉积成因。

马元铅锌矿矿石中胶结物热液白云石碳、氧同位素变化范围分别为 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-2.51\text{‰} \sim 0.93\text{‰}$ ，平均为 -0.62‰ ； $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $17.55\text{‰} \sim 23.24\text{‰}$ ，平均为 19.24‰ 。6 件热液方解石样品碳、氧同位素变化范围分别为 $\delta^{13}C_{PDB}$ 为 $-4.24\text{‰} \sim -1.2\text{‰}$ ，平均为 -2.52‰ ， $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 $15.92\text{‰} \sim 21.25\text{‰}$ ，平均为 19.01‰ 。

总体上，热液白云石和方解石的碳、氧同位素略低于赋矿围岩白云岩的碳、氧同位素组成，显示成矿流体具有较赋矿围岩角砾状白云岩偏低的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值。

在 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 与 $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 关系图解(图 5)上，赋矿围岩震旦系灯影组角砾状白云岩的样品点落在海相碳酸盐岩区域，而胶结物中热液白云石和脉状方解石的样品点则落在海相碳酸盐岩与花岗岩之间，靠近海相碳酸盐岩区域。表明马元铅锌矿的碳主要来自海相碳酸盐岩的溶解，即胶结物中脉石矿物白云石和脉状方解石中的碳来源于碳酸盐岩的溶解，震旦系地层中的有机碳对其影响不明显。

马元铅锌矿 2 件石英样品的 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分别为 21.8‰ 和 24.6‰ ，与马元矿区灰岩及泥质沉积岩的

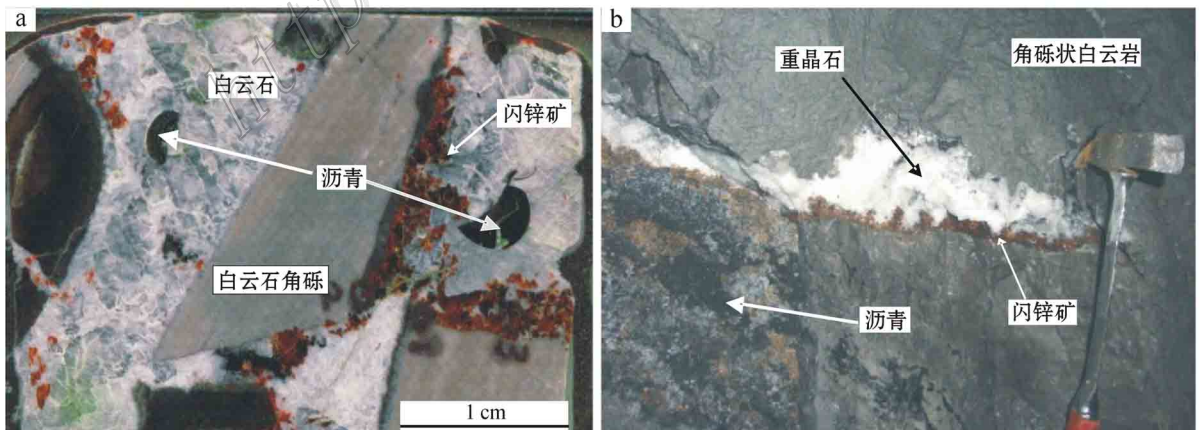


图 4 马元铅锌矿床矿石构造

a. 角砾状矿石构造；b. 脉状矿石构造

Fig. 4 Ore fabrics of the Mayuan Pb-Zn deposit

a. Brecciated ore fabrics; b. Veinlet of zinc and barite

表1 马元铅锌矿中热液白云石、方解石和围岩白云石的碳、氧同位素组成

Table 1 C and O isotopic compositions of dolomite, calcite and host rock dolomite from the Mayuan Zn-Pb deposit

样号	成分	$\delta^{13}C_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{SMOW}/\text{‰}$	数据来源
MD07-8	白云石	0.18	-7.39	23.24	本文
MD08-1	白云石	-0.08	-12.56	17.91	本文
MD08-2	白云石	-0.46	-12.91	17.55	本文
MD08-4	白云石	-0.67	-11.13	19.39	本文
MD09-6	白云石	-1.02	-12.15	18.34	本文
B10	白云石	-2.51	-11.74	18.76	本文
B12	白云石	-1.29	-11.34	19.17	本文
B15	白云石	0.93	-10.95	19.57	本文
MD07-16	方解石	-3.32	-14.49	15.92	本文
MD08-6	方解石	-4.24	-11.92	18.57	本文
MD08-11	方解石	-2.70	-9.32	21.25	本文
S-3	方解石	-1.6	-11.1	19.4	王晓虎等 2008
MY-14	方解石	-1.2	-10.8	19.7	王晓虎等 2008
MY-15	方解石	-2.1	-10.8	19.8	王晓虎等 2008
MD02-2	白云岩	0.14	-4.87	25.84	本文
ZK1803	白云岩	-0.34	-7.07	23.57	本文
XH-3	白云岩	1.33	-3.85	26.89	本文
B07	白云岩	-0.12	-6.00	24.68	本文
B16	白云岩	-0.53	-6.84	23.81	本文
MAYN-3	白云岩	0.1	-4.6	26.2	李厚民等 2007
MAYN-4	白云岩	-3.2	-9.2	21.4	李厚民等 2007
MAYN-2	石英			21.8	李厚民等 2007
MAYN-4	石英			24.6	李厚民等 2007

本文数据测试单位：中南矿产资源监督检测中心。

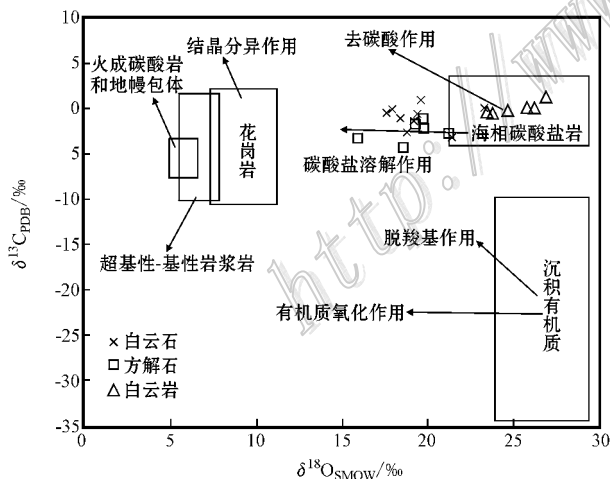


图5 马元铅锌矿的碳、氧同位素组成
(底图据刘建明等, 1997)

Fig. 5 C and O isotopic compositions of the Mayuan Pb-Zn deposit (modified after Liu et al., 1997)

类似, 也表明成矿物质来自沉积地层。

4.2 硫同位素组成

表2列出了不同学者在马元矿区获得的22件硫同位素样品的分析结果。19件硫化物样品的 $\delta^{34}S$

变化在12.94‰~19.4‰之间, 平均值为17.39‰; 其中的13件闪锌矿样品的 $\delta^{34}S$ 变化在16‰~19.4‰之间, 平均值为17.88‰; 4件方铅矿样品 $\delta^{34}S$ 变化在12.94‰~16.8‰, 平均值为15.5‰; 2件黄铁矿样品 $\delta^{34}S$ 变化范围为18.6‰~18.8‰, 平均值为18.7‰。3件重晶石样品 $\delta^{34}S$ 变化范围为32.2‰~33.48‰, 平均值为33.0‰。矿物硫同位素具有 $\delta^{34}S_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}S_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}S_{\text{方铅矿}}$ 的特征, 说明成矿流体中硫的化合物之间同位素分馏可能达到了相互平衡。Ohmoto等(1979)认为, 在矿物组合简单的情况下, 矿物的 $\delta^{34}S$ 平均值可代表热液的总硫值($\delta^{34}S_{\text{SS}}$)。在出现高氧逸度并出现重晶石的情况下, 重晶石的 $\delta^{34}S$ 值大致相当于或略大于成矿溶液的 $\delta^{34}S_{\text{SS}}$ 值, 而硫化物的 $\delta^{34}S$ 值显著低于成矿溶液的 $\delta^{34}S_{\text{SS}}$ 值。因此, 推测成矿溶液的总硫同位素组成应显著高于硫化物 $\delta^{34}S$ 值(平均为17.4‰), 接近重晶石的 $\delta^{34}S$ 值(33‰)。研究表明, 震旦纪灯影时期古海水硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 变化范围为20.2‰~38.7‰(张同钢等, 2004), 早寒武世海相硫酸盐的 $\delta^{34}S = 30\text{‰}$ (Holser et al., 1996)。对比以上事实, 说明还原原来

表 2 马元铅锌矿床硫同位素组成

Table 2 Sulfur isotopic compositions of the Mayuan Pb-Zn deposit

样号	样品名称	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\text{‰}$	数据来源
MAYN-1	闪锌矿	18.9	李厚民等, 2007
MAYN-2	闪锌矿	17.7	李厚民等, 2007
MAYN-3	闪锌矿	17.7	李厚民等, 2007
MAYN-4	闪锌矿	18.5	李厚民等, 2007
MAYN-5	闪锌矿	18.1	李厚民等, 2007
MAYN-6	闪锌矿	18.5	李厚民等, 2007
MAYN-7	闪锌矿	19.4	李厚民等, 2007
S-1	闪锌矿	17.8	王晓虎等, 2008
S-2	闪锌矿	18.0	王晓虎等, 2008
F-1	方铅矿	16.8	王晓虎等, 2008
F-2	方铅矿	16.6	王晓虎等, 2008
F-3	方铅矿	15.6	王晓虎等, 2008
KXG-9	闪锌矿	16.0	王晓虎等, 2008
MY-8	闪锌矿	17.0	王晓虎等, 2008
H21	黄铁矿	18.8	王晓虎等, 2008
H22	黄铁矿	18.6	王晓虎等, 2008
MWT1	闪锌矿	18.22	侯满堂等, 2007b
MWT3	闪锌矿	17.94	侯满堂等, 2007b
MWT4	方铅矿	12.94	侯满堂等, 2007b
MWT2	重晶石	32.2	侯满堂等, 2007b
MWT5	重晶石	33.33	侯满堂等, 2007b
MWT5	重晶石	33.48	侯满堂等, 2007b

自海相硫酸盐的还原。

4.3 铅同位素组成

马元铅锌矿石中 5 个硫化物样品的铅同位素组成(表 3)为: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.62 \sim 18.02$, 极差为 0.4%; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.49 \sim 15.63$, 极差为 0.14%; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.57 \sim 38.35$, 极差为 0.78%。矿石铅同位素比值变化范围较窄, 反映其铅同位素组成比较稳定。在卡农铅同位素演化图解(图 6)中, 所有样品点分布较集中, 均落在新月形正常铅范围内, 表明矿石铅为不含放射性成因的普通铅。根据正常铅单阶段演化模式计算出的 μ 值变化较小, 为 9.31~9.58, 平均为 9.49; 用豪特曼斯公式计算的模式年龄值为 418~662 Ma。在显生宙铅同位素演化动力模

式图(图 7)上, 样品点主要落入地幔和上地壳之间, 具造山带混合铅特点。

由于铅同位素组成均一, 属单阶段演化的正常铅, 因此 418~662 Ma 模式年龄代表着矿石铅从来源区分离出来的时间, 即 U-Th 与铅脱离的时间。故可推测与模式年龄(418~662 Ma)相应时代的震旦系—志留系, 为成矿提供了物质来源。

4.4 氢、氧同位素组成

依据郑永飞等(2000b)矿物与流体平衡的同位素分馏公式, 白云石平衡流体中水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 依据 $1000 \ln\alpha_{\text{白云石-水}} = 4.12 \times 10^6/T^2 - 4.62 \times 10^3/T + 1.71$ 计算, 方解石平衡流体水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 依据 $1000 \ln\alpha_{\text{方解石-水}} = 4.01 \times 10^6/T^2 - 4.66 \times 10^3/T + 1.71$ 计算, 石英平衡流体水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 依据 $1000 \ln\alpha_{\text{石英-水}} = 4.48 \times 10^6/T^2 - 4.77 \times 10^3/T + 1.71$ 计算, 按主成矿阶段沉淀温度 200°C(王晓虎等, 2008), 便可计算出与脉石矿物(白云石、方解石和石英)平衡流体的氧同位素值(表 4)。马元矿区成矿流体 $\delta^{18}\text{O}_{\text{水}}$ 的变化范围在 6.03~12.73 之间, 两件脉石矿物石英流体包裹体样品的 $\delta\text{D}_{\text{Fl}}$ 同位素值为 -92‰和 -113‰。在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图中, 一个点紧邻有机水上方, 而另一个点明显位于有机水范围内(图 8), 远离海水及大气降水线, 这与扬子地台周缘川滇黔地区主要与大气降水及变质水有关的铅锌矿床差别较大(阚梅英等, 1993; 汪小春, 1992; 韩润生等, 2001; 杨应选等, 1994; 李文博等, 2006)。

马元矿区由于样品分析数量有限, 流体在 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ 关系图中分布趋势不明显, 但其氢同位素 $\delta\text{D}_{\text{Fl}}$ 明显低于海水(0‰), 岩浆水(-80‰~-40‰)和变质水(-65‰~-5‰), 位于大气降水的 δD 值(-200‰~+20‰)区间。故推测成矿流体一方面可能与大气降水有关; 另一方面由于在图 8 中投点远离大气降水线, 靠近有机水范围, 而且矿石中有大

表 3 马元铅锌矿床铅同位素比值及特征参数

Table 3 Lead isotopic composition and characteristic parameters of the Mayuan Pb-Zn deposit

样品类型	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	t/Ma	μ	Th/U	ω	数据来源
硫化物	17.79	15.62	38.04	632	9.58	3.90	38.59	侯满堂等, 2007b
硫化物	17.88	15.49	37.57	418	9.31	3.61	34.77	侯满堂等, 2007b
硫化物	17.62	15.54	38.07	662	9.45	3.99	39.00	侯满堂等, 2007b
硫化物	17.95	15.62	37.87	520	9.56	3.73	36.88	侯满堂等, 2007b
硫化物	18.02	15.63	38.35	483	9.57	3.91	38.66	侯满堂等, 2007b

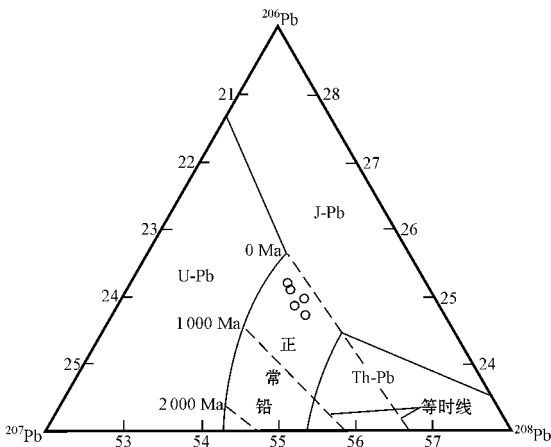


图6 矿石铅同位素卡农三角图解(据 Cannon 等,1961)

Fig. 6 Triangle diagram for Pb isotopic compositions of the Mayuan Zn-Pb deposit (after Cannon et al., 1961)

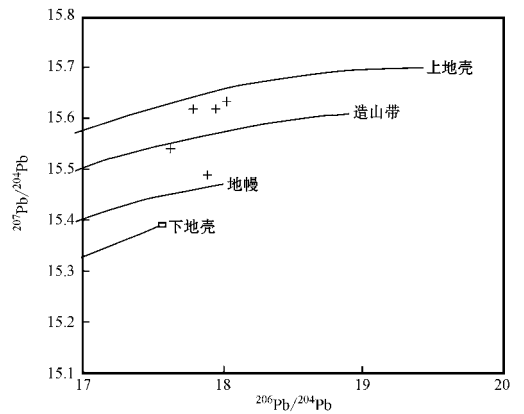


图7 马元铅锌矿铅同位素组成构造模式图(据 Zartman et al., 1981)

Fig. 7 Pb isotopic composition tectonic pattern of the Mayuan Zn-Pb deposit (after Zartman et al., 1981)

表4 马元地区主要铅锌矿床氢、氧同位素组成

Table 4 Hydrogen and oxygen isotope data from lead-zinc deposits in Mayuan

矿床	样品名称	样品个数	$\delta^{18}O_{\text{矿物}}/\text{‰}$	$\delta D_{\text{F1}}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{\text{水}}/\text{‰}$	数据来源
马元	白云石	8	17.55~23.24		7.06~12.70	本文
马元	方解石	6	15.92~21.25		6.03~11.31	本文; 王晓虎等, 2008
马元	石英	1	21.8	-92	9.97	李厚民等, 2007
马元	石英	1	24.6	-113	12.73	李厚民等, 2007

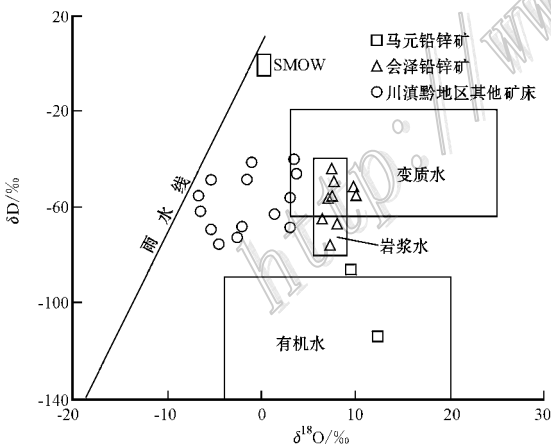


图8 马元及川滇黔地区部分铅锌矿床 $\delta D-\delta^{18}O$ 关系图(底图据张长青等, 2005)

Fig. 8 $\delta D-\delta^{18}O$ diagram of fluid inclusions for Pb-Zn deposits in Sichuan-Yunnan-Guizhou and Mayuan area (modified after Zhang et al., 2005)

量的沥青分布(图4), 流体包裹体气液相组分中富含 CH_4 和 CO_2 (刘淑文等, 2010), 因此推测, 成矿流体也可能为其他来源的流体(海水、变质水、混合水等)与有机质反应的结果。Kesler 等(1997)研究认为,

Appalachians 地区有些密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床的成矿流体是变化了的海水因蒸发与围岩的反应, 尤其是与有机质和碳氢化合物气体反应后形成。

4.5 锶同位素分析

锶同位素组成在海相碳酸盐岩研究中广泛应用。锶同位素组成及其演化, 不仅是研究地质事件、海相地层等时对比研究的重要手段, 在研究碳酸盐沉积地层中各种矿物和流体之间的相互作用以及沉积-层控矿床形成机制等方面都具有十分重要的意义。

一般而言, 在利用锶同位素资料解决地质问题时需要根据矿物中的 Rb 含量或 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 值对矿物锶同位素测定值进行初始化校正。但由于晶体的化学习性, Rb 很难进入碳酸盐矿物晶格, 纯碳酸盐中的 Rb 含量较低, 对于纯碳酸盐矿物的锶同位素资料应用可免去这一校正过程。本次测试样品的 Rb 含量极低, 均小于 4×10^{-6} (刘淑文等, 2010), 碳酸盐矿物样品锶同位素测定结果没有校正, 基本上代表了矿物形成时进入碳酸盐矿物的初始值。

研究(表5)表明, 矿区热液方解石、热液白云石

表 5 马元矿区闪锌矿、白云石、方解石及白云岩
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值表

Table 5 Sr isotopic compositions of sphalerite and calcite, dolomite and dolomite from the Mayuan Pb-Zn deposit

样品名称	样品个数	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	资料来源
热液方解石	1	0.70967	李厚民等, 2007
闪锌矿	7	0.71059~0.71067	李厚民等, 2007
热液白云石	2	0.70967~0.71146	本文
震旦系角砾状白云岩	2	0.70890~0.70945	本文

及闪锌矿样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为0.70967~0.71146, 该值明显高于幔源锶同位素比值(0.7035, Palmer et al., 1985), 小于大陆地壳锶同位素比值平均值(0.7190, Palmer et al., 1989), 显示成矿流体有壳源物质加入。

本区赋矿围岩震旦系灯影组白云岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为0.70890~0.70945, 低于成矿流体的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值, 不足以提供成矿流体高的锶同位素比值。而震旦系之下基底为火山碎屑岩及中酸性侵入岩, 震旦系之上地层中含有大量页岩、碎屑岩和泥质岩, 这些岩石一般具有高的锶同位素比值。因此, 初步推断流经于页岩、碎屑岩和泥质岩的流体会具有高的锶同位素比值, 从而导致沉淀出来的硫化物矿石具有比围岩地层高的锶同位素组成。

5 结 论

(1) 脉石矿物方解石和白云石中的碳、氧同位素研究表明, 碳、氧来源于围岩震旦系碳酸盐岩的溶解。脉石矿物中石英的O同位素组成也与灰岩及泥质沉积岩的类似, 也表明成矿物质来自沉积地层。

(2) 矿石中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 组成均一, 范围在12.94‰~19.4‰之间; 且有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}}$ 的特征, 显示硫同位素达到平衡。重晶石 $\delta^{34}\text{S}$ 为32.2‰~33.48‰, 表明还原硫主要来自地层中海相硫酸盐的还原。

(3) 铅同位素为组成均一的正常铅, 模式年龄表明成矿物质来源于震旦系—志留系地层。

(4) 石英流体包裹体的 $\delta\text{D}_{\text{F1}}$ 资料表明, 流体 $\delta\text{D}_{\text{F1}}$ (-92‰和-113‰) 偏低, 推测成矿流体可能以大气降水为主, 或者为其他来源的流体(海水、变质水、混合水等)与有机质反应的结果。

(5) 成矿流体具有高的锶同位素比值, 而赋矿地层的锶同位素组成较低, 表明成矿流体可能流经

了上覆古生代地层(和基底), 并与其中具有高锶同位素比值的页岩、碎屑岩和泥岩等进行了水岩反应及同位素交换, 从而导致沉淀出来的硫化物矿石具有比赋矿震旦系地层高的锶同位素组成。

参考文献/References

- 韩润生, 刘丛强, 黄智龙, 陈进, 马德云, 李元. 2001. 论云南会泽富铅锌矿床成矿模式[J]. 矿物学报, 21(4): 674-680.
- 侯满堂, 王党国, 杨宗让, 高杰. 2007a. 陕西马元地区铅锌矿地质特征及找矿远景[J]. 中国地质, 34(1): 101-109.
- 侯满堂, 王党国, 邓胜波, 杨宗让. 2007b. 陕西马元地区铅锌矿地质特征及矿床类型[J]. 西北地质, 40(1): 42-60.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜耀辉, 凌洪飞, 倪培. 2006a. 华南与花岗岩有关的一种新类型的锡成矿作用: 矿物化学元素和同位素地球化学证据[J]. 岩石学报, 22(10): 2509-2516.
- 蒋少涌, 杨涛, 李亮, 赵葵东, 凌洪飞. 2006b. 大西洋中脊TAC热液区硫化物铅和硫同位素研究[J]. 岩石学报, 22(10): 2597-2602.
- 阚梅英, 罗安屏, 张立生, 仇定茂, 朱同兴, 郑在胜, 薛文银, 杨选康. 1993. 滇东北上震旦—下寒武统层控铅锌矿[M]. 成都: 成都科技大学出版社. 124.
- 李厚民, 毛景文, 张长青, 许虹, 陈毓川, 王登红. 2004. 滇黔交界地区玄武岩铜矿同位素地球化学特征[J]. 矿床地质, 23(2): 222-239.
- 李厚民, 陈毓川, 王登红, 李华芹. 2007. 陕西南郑地区马元锌矿的地球化学特征及成矿时代[J]. 地质通报, 26(5): 546-552.
- 李强, 王晓虎. 2009. 扬子北缘震旦系铅锌矿床成矿地质特征及成矿模式[J]. 资源环境与工程, 23(1): 1-6.
- 李文博, 黄智龙, 张冠. 2006. 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, 22(10): 2567-2580.
- 李志丹, 薛春纪, 张舒, 石海岗, 王思程. 2010. 新疆西南天山霍什布拉克铅锌矿床地质、地球化学及成因[J]. 矿床地质, 29(6): 983-998.
- 刘建明, 刘家军. 1997. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式[J]. 矿物学报, 17(4): 448-456.
- 刘淑文, 刘玲芳. 2010. 扬子北缘马元铅锌成矿带成矿流体特征及矿床成因研究[R]. 40-50.
- 齐文, 侯满堂, 汪克明, 杨宗让, 王党国. 2004. 陕西南郑县马元一带发现大型层控型铅锌矿带[J]. 地质通报, 23(11): 1139-1142.
- 齐文, 侯满堂, 王根宝. 2006. 上扬子地台震旦系铅锌矿床类型及找矿方向[J]. 地球科学与环境学报, 28(2): 30-37.
- 王小春. 1992. 天宝山铅锌成因分析[J]. 成都地质学院学报, 19(3): 10-20.
- 王晓虎, 薛春纪, 李智明, 李强, 杨荣进. 2008. 扬子陆块北缘马元铅锌矿地质和地球化学特征[J]. 矿床地质, 27(1): 37-48.
- 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[J]. 岩石学报, 19(4): 799-807.
- 杨应选, 管士平, 林方成. 1994. 康滇地轴东缘铅锌矿床成因及成矿

- 规卫 M]. 成都:四川科技大学出版社. 1-175.
- 张长青,毛景文,吴锁平,李厚民,刘峰,郭保健,高德荣. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因[J]. 矿床地质, 24(3):336-348.
- 张静,陈衍景,陈华勇,万守全,张冠,王建明. 2006. 河南省桐柏县银洞坡金矿床同位素地球化学[J]. 岩石学报, 22(10):2551-2560.
- 张同钢,储雪蕾,张启锐,冯连君,霍卫国. 2004. 扬子地台灯影组碳酸盐岩中的硫和碳同位素记录[J]. 岩石学报, 20(3):717-724.
- 郑永飞,陈江峰. 2000a. 稳定同位素地球化学[M]. 北京:科学出版社. 193-217.
- 郑永飞,徐宝龙,周根陶. 2000b. 矿物稳定同位素地球化学研究[J]. 地学前缘, 7(2):299-320.
- Cannon R S, Pierce A P, Antweiler J C, et al. 1961. The data of lead isotope geology related to problems of ore genesis[J]. Econ. Geol., 56(1):1-8.
- Chen Y J, Pirajno F and Sui Y H. 2004. Isotope geochemistry of the Tieloping silver deposit, Henan, China: A case study of orogenic silver deposits and related lecture selling[J]. Mineralium Deposita, 39:560-575.
- Chen Y J, Pirajno F and Sui Y H. 2005. Geology and D-O-C isotope systematic of the Tieloping silver deposit, Henan, China: Implication for ore genesis[J]. Acta Geologica Sinica, 79:106-119.
- Dejonghe J, Boulegue J, Demafle D and Letolle R. 1989. Isotope geochemistry(S, C, O, Sr, Pb) of the Chaudfontaine mineralization(Belgium)[J]. Mineralium Deposita, 24:132-134.
- Ding T P and Jiang S Y. 2000. Stable isotope study of the Langshan polymetallic mineral district, Inner Mongolia[J]. China Resource Geology, 50:25-38.
- Hoefs J. 1997. Stable isotope geochemistry[M]. 4th edition. Berlin: Springer-Verlag. 201P.
- Hoelsner W T, Magaritz M and Ripperdan R L. 1996. Global isotopic events[A]. In: Walliser O H, ed. Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic[M]. Berlin: Springer Verlag. 63-88.
- Jiang S Y, Han F, Shen J Z and Palmer M R. 1999. Chemical and Sr-Nd isotope systematic of tourmaline from the Dachang Sn-polymetallic ore deposit, Guangxi province[J]. China Chemical Geology, 157:49-67.
- Kesler S E, Vennemann T W, Frederickson C F, Breithaupt A, Vazquez R and Furman F C. 1997. Hydrogen and oxygen isotope evidence for origin of MVT-forming brines, southern Appalachians[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 61(7):1513-1523.
- Ohmoto H and Rye R. 1979. Isotope of sulfur and carbon[A]. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposit[M]. New York. 509-567.
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope geochemistry of ore deposits[J]. Reviews in Mineralogy, 6:491-559.
- Palmer M R and Elderfield H. 1985. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. Nature, 314:526-528.
- Palmer M R and Edmond J M. 1989. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 92:11-26.
- Rye R O and Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review[J]. Econ. Geol., 69:826-842.
- Zartman R E and Doe B R. 1981. Plumbotectonics the model[J]. Tectonophysics, 75:135-162.

http://www.kcdz.com