

贵州都匀牛角塘富镉锌矿 同位素地球化学研究

叶霖^{1,2}, 潘自平^{2,3}, 李朝阳¹,
刘铁庚², 厦斌^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室, 贵州 贵阳 550002;
3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

【摘要】 通过对牛角塘富镉锌矿的硫和铅同位素研究发现, 该矿床同位素组成与其他含镉铅锌矿床明显不同, 其硫同位素组成以富重硫为特征, $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围不大, 集中在 +22‰~+30‰; 硫化物单矿物、矿石和乌训组地层岩石具有极其相近的铅同位素组成和高 μ 值(9.66~9.884)。表明该矿床的硫主要来源于寒武系地层硫酸盐或油田卤水, 成矿物质铅主要来自铀钍相对富集的上部地壳岩石即清虚洞组白云岩(含矿地层)下伏地层乌训组页岩夹薄层灰岩, 因此, 牛角塘富镉锌矿成矿物质主要来源于上地壳即乌训组地层岩石, 成矿时代为加里东运动的中晚期。

【关键词】 镉; 富镉锌矿; 同位素特征; 牛角塘
中图分类号: P597+2 **文献标识码:** A
文章编号: 1001-6872(2005)02-0070-05

镉是分散元素之一, 与锌有着相似的地球化学行为, 因此主要呈类质同象赋存于闪锌矿中。由于镉属于重金属有毒元素, 因此, 对镉的研究多侧重于水体(江、河、湖泊、工业废水)及沉积物和土壤中镉的迁移富集和所造成的环境影响, 关于镉的富集成矿机制的研究十分薄弱, 多集中在研究镉的一般地球化学特征, 如镉的独立矿物、赋存状态等^[1~4]。上世纪末, 我国西南地区相继发现了碲、铈、锆等分散元素的独立矿床或矿体^[5,6], 这是矿床地质和成矿理论的一大突破, 分散元素在我国西南地区可能有着独特的地球化学行为。在研究贵州都匀牛角塘铅锌矿时, 发现其中镉含量异常高^[7,8], 闪锌矿矿石中镉平均质量分数为 0.9% 左右, 闪锌矿单矿物中镉质量分数一般大于 1.20%, 最高可达 1.97%, 镉的储量

为 5 299.14 t (达大型以上规模)。可见, 镉等分散元素并不“分散”, 在特定的条件下会富集, 甚至形成独立矿床或矿体^[9]。目前, 对牛角塘矿床高度富集镉的机理尚有争议, 张碧志等^[10]认为该矿床属于同生沉积-后期叠加改造成因, 叶霖等^[11]通过成矿流体的研究, 认为牛角塘矿床的形成与麻江古油藏的破坏有关, 成矿流体来源于古油田卤水, 而刘铁庚等^[8]则认为该矿床属弱改造的层控矿床, 在成矿过程中可能有生物和热水的参与。

1 区域及矿床地质概况

牛角塘矿床产于湘西-黔东铅锌成矿带南端。矿区 NE 向断裂发育, 以蔓洞大断裂和早楼断裂为代

收稿日期: 2004-12-15; 改回日期: 2005-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 40373021); 博士后基金项目

作者简介: 叶霖, 男, 35岁, 博士, 地球化学专业, 研究方向: 矿床地球化学研究。

表。出露地层从上震旦统到寒武系娄山关群均有, 其中上震旦统一寒武统乌训组以碳酸盐岩和细碎屑岩为主, 其次为碳质页岩、泥岩及硅质岩等。矿体主要赋存于乌训组之上的下寒武统清虚洞组含藻白云岩中(图 1)。现已发现 4 个矿化层, 90 多个矿体。分别产于清虚洞组第二、第三和第七等岩性段以及石冷水组第二岩性段的藻类白云岩中。目前已探明本矿床 Zn 储量为 35×10^4 t 以上, Cd 的储量为 5 299.14 t(达大型以上规模)。矿体呈似层状、透镜状产出, 矿体产状与容矿围岩的产状基本一致, 且为过渡关系。

矿石矿物主要由闪锌矿和黄铁矿组成, 其次为方铅矿、白铁矿和菱锌矿, 还有少量的异极矿、褐铁矿、毒砂、辉锑矿和雄黄等, 偶见自然银、硫镉矿和待定镉的独立矿物。脉石矿物主要是白云石, 少量的方解石、石英和粘土矿物等。闪锌矿和黄铁矿除不规则粒状外, 还有草莓状和结核状。闪锌矿均为浅色, 有

的接近无色, 主要有浅灰色, 淡红色, 浅灰绿色和浅黄褐色等。各色闪锌矿之间无明显界限, 为过渡关系。近矿围岩蚀变主要为白云石化, 其次为黄铁矿和弱硅化等。镉在矿床中主要以类质同像赋存于闪锌矿中, 其次以硫镉矿、菱镉矿和方镉矿等独立矿物存在于矿床氧化带, 部分镉呈吸附态存在于其他矿物表面。

2 矿床硫同位素组成特征

硫同位素分析方法是采用氟化法对硫化物单矿物(双目镜下挑选, 纯度达到 98% 以上)进行处理, 即以 BrF_5 为氧化剂在高温真空条件下使硫化物转变成 SF_6 , 在 MAT251 质谱计上测定, 采用国际标准 CDT, 测定方法总精确度为 0.2%。

分析结果(表 1)表明牛角塘矿床的硫同位素组成以富重硫为特点, $\delta^{34}\text{S}$ 值大多分布在 +20‰ 以上

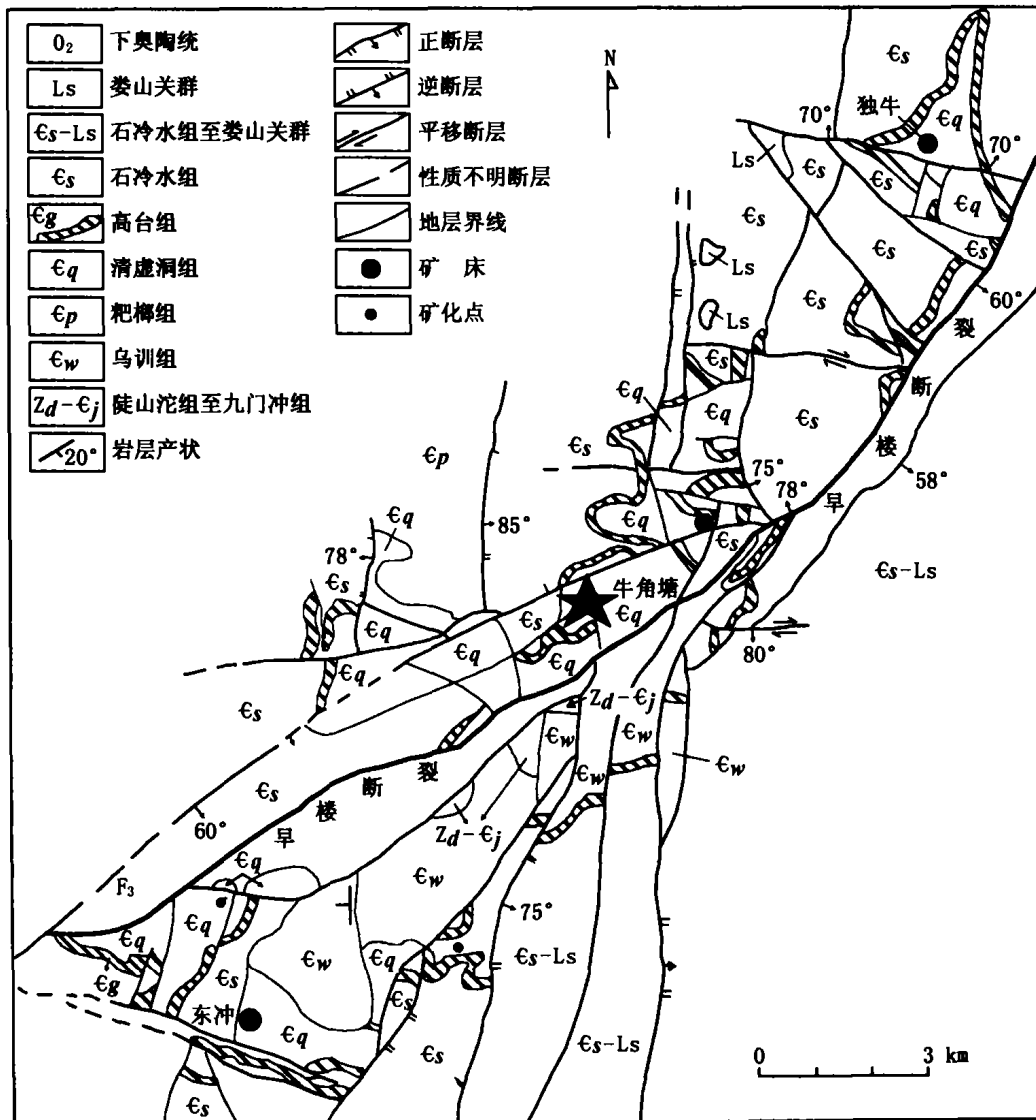


图 1 牛角塘富镉锌矿床地质略图^[10]

Fig. 1 The Geological map of Niujiaotang Cd-rich zinc deposit^[10]

(图 2)。总体上矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围不大 (+10.03‰~+32.80‰), 极差为 22.73‰, 均值为 26.97‰, 主要集中在 +22‰~+30‰ 之间, 且具塔式分布特征, 主峰值为 +26‰~+30‰。其中闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 一般为 +10.03‰~+29.81‰, 主要集中在 +22‰~+32‰ 之间; 方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ = 23‰~

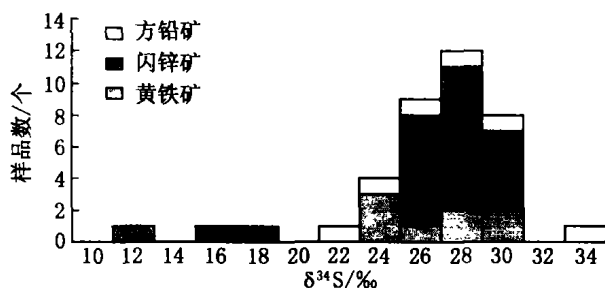


图 2 牛角塘富镉锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 直方图

Fig. 2 Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ for Niujiatong cd-rich zinc deposit

表 1 牛角塘矿床硫同位素分析结果

Table 1 Sulfur isotopic compositions of Niujiatong mine

序号	样品号	样品名称	取样位置	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
1	AA-5	闪锌矿	牛角塘矿床	29.28
2	L-2-1	黑色闪锌矿	马坡 I 矿段	26.06
3	L-4-1	黑色闪锌矿	马坡 I 矿段	24.90
4	L-12-1	黑色闪锌矿	马坡 I 矿段	14.85
5	B-1-2	黑色闪锌矿	马坡 I 矿段	25.97
6	B-6-2	黑色闪锌矿	马坡 I 矿段	16.01
7	L-2-2	浅黄色闪锌矿	马坡 I 矿段	25.12
8	L-4-2	浅黄色闪锌矿	马坡 I 矿段	24.12
9	L-12-2	浅黄色闪锌矿	马坡 I 矿段	10.03
10	B-1-1	浅黄色闪锌矿	马坡 I 矿段	26.89
11	B-6-1	浅黄色闪锌矿	马坡 I 矿段	25.71
12	C-1-1	闪锌矿	马坡 II 矿段	29.81
13	C-1-3	闪锌矿	马坡 II 矿段	28.75
14	C-1-4	闪锌矿	马坡 II 矿段	28.75
15	C-1-8	黄铁矿	王家山 I 矿段	22.76
16	C-1-10	黄铁矿	马坡 I 矿段	28.81
17	C-1-5	黄铁矿	马坡 I 矿段	29.04
18	C-1-7	方铅矿	马坡 I 矿段	28.88
19	C-1-22	方铅矿	马坡 II 矿段	26.23
20	Zw-2	闪锌矿	左弯田 I 矿段	26.102
21	768-4	闪锌矿	马坡 II 矿段	27.222
22	MY-2	闪锌矿	马坡 II 矿段	26.220
23	Y2-1	闪锌矿	马坡 II 矿段	27.099
24	DL-2	闪锌矿	马坡 II 矿段	25.646
25	DL-3	闪锌矿	马坡 II 矿段	27.665
26	DL-1	闪锌矿	马坡 II 矿段	28.597
27	MP-5	黄铁矿	马坡 I 矿段	26.895
28	MP-2	黄铁矿	马坡 I 矿段	25.859
29	768-2	黄铁矿	马坡 I 矿段	22.590
30	768-1	黄铁矿	马坡 I 矿段	26.747
31	Y2-2	黄铁矿	马坡 I 矿段	22.768
32	MY-1	方铅矿	马坡 II 矿段	25.590
33	MY-2	方铅矿	马坡 II 矿段	22.324
34	KIS-15	闪锌矿	马坡 II 矿段	26.98
35	KIS-15	方铅矿	马坡 II 矿段	32.82
36	KIS-16	闪锌矿	狮子洞矿带	27.69
37	KIS-19	闪锌矿	马坡 II 矿段	25.74
38	KIS-19	方铅矿	马坡 II 矿段	20.33

注: 20~33. 引自谷团^[1]; 34~38. 引自文献^[31]

① 谷团. 牛角塘独立镉矿床初步研究. 中国科学院地球化学研究所硕士论文, 1999

34‰; 黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ = +21.3‰~+25.9‰。该矿床硫同位素组成与 MVT 型铅锌矿硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}$ = +10‰~+25‰^[12]) 相似。王华云^[13]和蒲心纯^[14]研究表明湘西-黔东铅锌成矿带中矿床成矿热液的总硫同位素组成与矿物的硫同位素组成趋于一致, 在 +27.0‰~+29.5‰ 之间, 据此, 推断该矿床硫化物的硫同位素组成应与湘西-黔东铅锌成矿带中矿床相似, 大致可以视为成矿热液的硫同位素组成。根据牛角塘矿床的硫同位素组成特征, 可以认为成矿物质硫的来源有两个: ①寒武系地层硫酸盐(或含硫的地层岩石)或封存的古海水, 依据是该矿床的硫同位素组成与寒武系海水硫同位素组成 (+27‰~+29‰, Holser, 1966) 非常一致; ②油田卤水, 牛角塘矿床正好位于于麻江古油藏南缘, 矿区内分布若干麻江古油藏受破坏后残留的干沥青, 其硫同位素组成在 22.65‰~26.23‰ 之间^[15], 该矿床硫同位素组成与矿区内干沥青具有一致硫同位素组成说明矿床中硫来源可能是油田卤水, 湘西-黔东铅锌矿带中大量沥青的产出和成矿热液包裹体中气态烃及油气圈闭构造的存在^[14], 也是油田卤水提供一部分硫的有力证据, 笔者通过^[11]包裹体研究表明该矿床成矿流体与麻江古油藏的油田卤水有密切关系。

牛角塘矿床与其他含镉铅锌矿(品位较低)对比, 其硫同位素组成明显富集重硫。云南金顶超大型含镉铅锌矿, 是我国最大的铅锌矿床, 也是我国最大的镉储量矿床(铅锌矿储量 1500×10^4 t, 镉储量 17×10^4 t, 但镉品位较低, 0.01%~0.2%)^[16], 其 88 件硫化物矿物样品 S 同位素数据的统计表明, $\delta^{34}\text{S}$ 出现 3 个峰值: -4.5‰(黄铁矿样品占 78.9%)、-13.5‰(闪锌矿样品占 81%)和 -19.0‰(方铅矿样品占 87.1%), 总体上富轻硫的特征反映还原硫与地层中大量硫酸盐的还原作用有关。

利用已达到硫同位素分馏平衡的矿物对——闪锌矿和方铅矿对(其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$)的硫同位素分馏方程计算成矿温度, 采用酒井(Sakai, 1968)的同位素分馏方程计算出该矿床成矿温度主要在 102 C~121 C, 这与通过闪锌矿包裹体均一温度测量结果^[15]基本吻合。

3 矿床铅同位素组成特征

铅同位素分析在湖北宜昌地质矿产研究所同位素室分析完成, 其中单矿物在双目镜下挑选, 其纯度达到 98% 以上, 硫化物样品用 0.5 mol/L HCl 和高纯水清洗, 碳酸盐样品用高纯水清洗, 然后在玛瑙研

钵中磨到 100 目以下,样品在聚四氟乙烯 PEA 管形瓶中分解,硫化物样品用 HCl+HNO₃ 分解,分解完全后蒸发到近干并转化为 0.15 mol/L HCl+0.65 mol/L HBr 介质,在阴离子 Bio-Rad AG 1×8 交换柱上分离,用 1.0 mol/L HNO₃ 淋洗 Pb,然后将溶液加热至干,闪锌矿样品在淋洗 Pb 之前先用大量 0.15 mol/L HBr 溶液洗 Zn,所有试剂都经过两次双瓶亚沸蒸馏。Pb 同位素比值在 MAT262 多接受

器的热电离质谱计上测定,样品涂在 Re 带上,以硅胶作为发射剂,测定采用静态模式,用标准样 SRM981 控制质谱计中的质量分馏,测定精度好于 0.04%。

都匀牛角塘富镉锌矿床的铅同位素分析结果见表 2,其中闪锌矿的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=18.057~18.226, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb=115.621~15.754, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=38.099~38.463, $\mu=9.54\sim 9.79$,方铅矿的 ²⁰⁶Pb/

表 2 牛角塘矿床铅同位素组成表

Table 2 Lead isotopic compositions of Niujiatong mine

样品名称	样品数	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	表面年龄/Ma	μ 值
清虚洞组白云岩	2	17.204~17.584(17.394)	15.479~15.491(15.485)	38.138~38.333(38.236)	633~888(761)	9.35~9.40(9.38)
乌训组页岩夹薄层灰岩	2	18.559~19.073(18.816)	15.646~15.723(15.685)	38.956~39.408(39.182)	116~-161(-22.5)	9.54~9.64(9.59)
闪锌矿	5	18.057~18.226(18.140)	15.621~15.754(15.680)	38.099~38.463(38.252)	433~510(461)	9.54~9.79(9.65)
方铅矿	3	18.196~18.203(18.200)	15.724~15.736(15.732)	38.346~38.401(38.382)	467~478(474)	9.74~9.76(9.75)
闪锌矿、方铅矿矿石	7	18.148~18.266(18.204)	15.674~15.802(15.734)	38.214~38.651(38.391)	443~506(471)	9.64~9.88(9.75)

注:清虚洞组白云岩 φ 值为 0.628~0.657(0.643);括号内为平均值;测试单位:湖北宜昌地矿所同位素室分析

²⁰⁴Pb=18.196~18.203, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb=15.724~15.736, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=38.346~38.401, $\mu=9.74\sim 9.76$,矿石的 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb=18.148~18.266, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb=15.674~15.802, ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb=38.214~38.651, $\mu=9.64\sim 9.88$ 。它们的铅同位素比值比较相似,且变化范围均小于 0.1%,属于高 μ 值的正常铅,计算出的铅模式年龄为 466 Ma~536 Ma,与围岩的铅同位素组成相似。而硫化物单矿物、矿石和乌训组地层岩石具有极其相近的 μ 值(9.66~9.884),表明硫化物、矿石和乌训组地层岩石具有一致的铅源,且高 μ 值(>9.58)特征反映了成矿物质铅主要来自铀钍相对富集的上部地壳岩石, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 图解和 ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb-²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 图解中投影结果(图 3)也证明了这点。王华云^[15]研究认为,该矿石中铅与乌训组(ϵ_1w)页岩夹薄层灰岩的岩铅有很好的相关关系(相关系数 $r=0.7, n=18$),说明了乌训组是主要的铅源。此外,计算出矿物和矿石的模式年龄(成矿年龄)在 433 Ma~510 Ma 之间,即加里东运动的中晚期。而清虚洞组白云岩和乌训组页岩夹薄层灰岩的铅同位素模式年龄相差很大,与实际明显偏差,说明这种方法不适宜该区地层岩石年龄测定。

与其他含镉铅锌矿床对比,牛角塘富镉锌矿床的铅同位素组成有明显不同,即以上地壳铅特征,且 μ 值较高。而云南金顶含镉铅锌矿^[16],96 件 Pb 同位素数据统一求算模式年龄和源区特征值,发现有 85% 的样品反映幔源 Pb 特征(模式年龄主频位于 42 Ma, μ 值主频在 8.87),其余 15% 显示壳幔混合铅特征(模式年龄主频位于 102 Ma, μ 值主频在

9.05)。

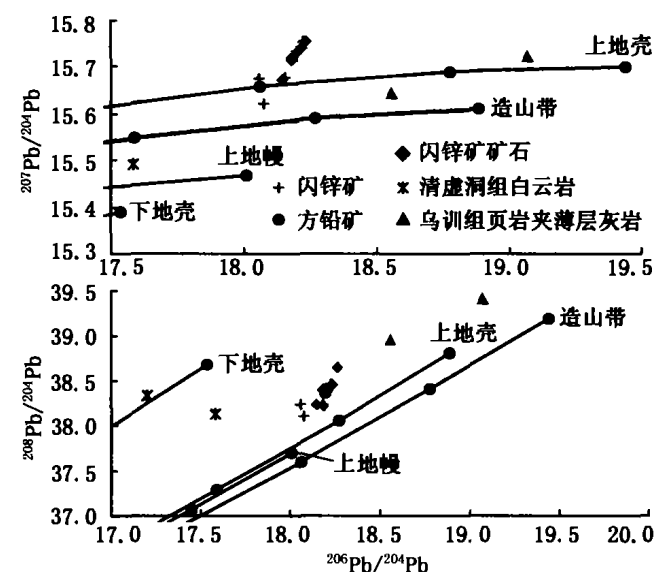


图 3 牛角塘矿床岩石、矿石矿物铅同位素构造模式

Fig. 3 Diagram of lead isotopic compositions of rocks and ore minerals

4 总结与讨论

牛角塘富镉锌矿的同位素研究表明,该矿床与其他含镉铅锌矿的同位素组成有明显差异,其硫同位素组成以富重硫为特征,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围不大(+20.33%~+32.80%),大多分布在+20%以上,说明矿床的硫主要来源于寒武系地层硫酸盐或油田卤水。硫化物单矿物、矿石和乌训组地层岩石具有极其相近的铅同位素组成和高 μ 值(9.66~9.884),反

映了成矿物质铅主要来自铀钍相对富集的上部地壳岩石即清虚洞组白云岩(含矿地层)下伏地层乌训组页岩夹薄层灰岩。因此可以认为成矿流体可能是麻江古油藏油田卤水演化而来,加里东中晚期麻江古油藏受到破坏,造成与油气伴生的大量油田卤水在运移过程中,活化萃取了地层(下寒武统乌训组页岩夹灰岩)中大量 Cd 和 Zn 等成矿物质,在构造作

用影响下排除烃类和含矿溶液,从盆地中由东向西南运移到台地边缘有利的岩性和构造位置,由于物理化学环境的变化,并在矿区遇到富含 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的岩石地球化学障,海相沉积岩中的 SO_4^{2-} 被油田卤水中有机质还原产生大量的 H_2S ,导致闪锌矿等硫化物的沉淀,Cd 以类质同象赋存于闪锌矿等硫化物中。

参考文献

- [1] 张丽彦,杨锡惠.金顶氧化铅锌矿石中镉的赋存状态[J].地质与勘探,1986,(6):36-40.
- [2] 谭凤琴.广东仁化凡口铅锌矿西矿带矿石中主要伴生组分的研究[J].广东有色金属地质,1995,(1-2):40-51
- [3] Carig J R,Ljokjell P,Vokes F M.Sphalerite compositional variations in sulfide ores of the Norwegian Caledonides[J].Economic Geology,1984,79(7):1 727-1 735.
- [4] Vtlu F,Celebi H,Peker I.Die Spurenelemente Cd,Sb,Pb und Zn de Cu-Erze aus der Massivsulfidflagerstatterte Ergani-Maden,Provinz E-lazig/Ostturkei[J].Chemie der Erclle,1995,55(3):189-204.
- [5] 骆耀南,曹志敏.四川发现世界首例独立碲矿床[J].中国地质,1994,(2):27-29.
- [6] 张忠,龙江平.南华富 Ti 雄黄矿床研究新进展矿床地球化学研究[M].北京:北京地震出版社,1994,58-60.
- [7] Ye Lin,Liu Tiegeng.Shpalerite chemistry, Niujaotang Cd-rich Zinc deposit, Guizhou, southwest China[J].Chinese journal of geochemistry,1999,18(1):62-68.
- [8] 刘铁庚,叶霖.都匀牛角塘独立镉矿床的地质地球化学特征[J].矿物学报,2000,20(3):279-285.
- [9] 涂光炽.分散元素可以形成独立矿床-一个有待开拓深化的新矿床领域[A].欧阳自远主编.中国矿物岩石地球化学研究新进展(二)[C].兰州:兰州大学出版社,1994,234.
- [10] 张碧志,覃明,李明道.都匀牛角塘矿田控矿条件及成矿模式探讨[J].贵州地质,1994,11(4):287-293.
- [11] 叶霖,刘铁庚,邵树勋.富镉锌矿的成矿流体地球化学研究-以贵州都匀牛角塘富镉锌矿床为例[J].地球化学,2000,29(6):597-603.
- [12] Leach D L,Sangster D F.Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[A].In: Mineral Deposit Modeling (eds. Kirkham R V,Sinclair W D,Thorpe R D).Geological Association of Canada[C].Spec. Papers,1993,40:289-314.
- [13] 王华云.贵州铅锌矿的地球化学特征[J].贵州地质,1993,(4):274-289.
- [14] 蒲心纯,周浩达,王熙林,等.中国南方前寒武纪岩相古地理与成矿作用[M].北京:地质出版社,1993,137-145.
- [15] 王华云,施继锡.贵州丹寨、三都、都匀地区低温成矿系列的成矿物质来源和分异条件[J].矿物学报,1997,17(4):491-450.
- [16] 薛春纪,陈毓川,杨建民,等.金顶铅锌矿床地质-地球化学[J].矿床地质,2002,21(3):270-245.

ISOTOPIC GEOCHEMICAL CHARACTERS IN NIUJIAOTANG Cd RICK ZNIC DEPOSIT,DUYUN,GUIZHOU

YE Lin^{1,2}, PAN Zi-ping^{2,3}, LI Chao-yang¹,
LIU Tie-geng¹, XIA Bin^{1,2}

1. Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Open Lab. of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China
3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: Research on the S, Pb and Sr isotopes of Niujaotang cadmium-rich zinc deposit revealed that the deposit was rich in ^{34}S , with the variation range of S isotopic composition from $+22\% \sim +30\%$. The Pb isotopic composition of sulfide monomineral and ore were similar to that of Wuxun Group rock indicating that the S of Niujaotang deposit came from sulfate of Cambrian strata or oil-field brines, and the metallogenetic material-Pb from the cover rocks-Wuxun Group rocks which was relatively rich in U and Th. In conclusion, metallogenetic material of the deposit came from the shale and limestone of Wuxun Group, and the metallogenetic epoch was mid-late Caledonian period.

Key words: cadmium; Cd-rich zinc deposit; isotopic feature; Niujaotang