

滇西北雪鸡坪斑岩铜矿 S,Pb 同位素组成及 对成矿物质来源的示踪

冷成彪^{1,2}, 张兴春¹, 王守旭^{1,3}, 王外全⁴
秦朝建¹, 吴孔文^{1,2}, 任涛^{1,2}

1. 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. 中国科学院研究生院, 北京 100049;
3. 山东黄金集团有限公司, 山东 济南 260014;
4. 云南省地质调查院矿产调查所, 云南 大理 671000

【摘要】 雪鸡坪斑岩铜矿位于西南三江构造火成岩带义敦岛弧带,其成矿斑岩为印支期石英闪长玢岩和石英二长斑岩。研究对该矿区安山岩、矿化斑岩和矿石矿物系统进行 S,Pb 同位素分析结果表明:金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-3.1\text{‰}\sim+0.7\text{‰}$,平均值为 -1.1‰ ,与矿化斑岩的硫同位素组成(-1.4‰ 和 -1.5‰)一致,均落入幔源硫范围,表明硫主要来自岩浆; $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}}(-1.8\text{‰}\sim+0.7\text{‰},\text{平均}-0.5\text{‰})>\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铜矿}}(-2.2\text{‰}\sim+0.0\text{‰},\text{平均}-1.2\text{‰})>\delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}(-3.1\text{‰}\sim-1.3\text{‰},\text{平均}-2.4\text{‰})$,硫同位素分馏基本达到平衡。矿石矿物($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.917\sim38.230$,平均值 38.075; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.528\sim15.614$,平均值 15.571; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.929\sim18.082$,平均值 17.981)与矿化斑岩($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.832,37.883$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.529,15.538$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.906,17.910$)以及安山岩($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=37.816\sim37.884$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=15.549\sim15.562$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}=17.845\sim17.919$)的初始铅组成基本一致,变化范围较小,表明三者具有相同的来源;在铅构造模式图上,所有样品铅同位素均位于造山带演化线上或附近,在铅同位素源区判别图中,均落入造山带和下地壳区域,这表明 Pb 主要来源于壳幔混合。雪鸡坪铜矿 S,Pb 同位素组成共同指示成矿物质主要来自于深部岩浆,这种岩浆可能主要起源于俯冲洋壳板片的部分熔融并受到少量地壳物质的混染。

【关键词】 S 同位素;Pb 同位素;斑岩铜矿;雪鸡坪;滇西北

中图分类号:P618.41;P597+.2 文献标识码:A

文章编号:1001-6872(2008)04-0080-09

0 引言

中甸岛弧是我国西南三江构造火成岩带中义敦

岛弧的组成部分,位于义敦岛弧的最南端^[1]。近年勘探研究发现中甸地区已成为我国又一重要的斑岩型和矽卡岩型铜矿的产地,引起了国内外地质工作者的广泛关注。

曾普胜^[2]等根据中甸地区斑岩体的空间分布、岩性特征、年代学以及岩石地球化学等资料,把中甸岛弧分成东斑岩带、属都蛇绿混杂岩带和西斑岩带 3 个构造单元。其中,普朗、浪都、卓玛铜矿床产于东斑岩带,而雪鸡坪、烂泥塘铜矿床产于西斑岩带,红山砂卡岩型铜矿位于中甸岛弧中部隐伏岩体之上。杨岳清^[1]等的研究指出在中甸弧中分布最广的为上三叠统火山-沉积岩系,以安山质岩浆喷溢-喷发为特征;火山弧的发育、演化经历了 3 个阶段,即俯冲造山作用(210 Ma~235 Ma)、碰撞造山作用(80 Ma~88 Ma)和陆内汇聚作用(28 Ma),对应的岩浆活动分别为印支期岛弧火山岩系、燕山期 S 型花岗岩和喜山期富碱斑岩。

其中雪鸡坪斑岩铜矿位于中甸县城(现称香格里拉县)东北 25 千米处,是三江地区勘探、开采较早的铜矿之一,矿石平均含铜 0.63%,伴生金 0.06 g/t,已探明铜 28×10^4 t,金 3 t^①,近年勘探发现其远景储量大于 50×10^4 t。尽管雪鸡坪铜矿发现较早,但由于地处高海拔地区,研究程度较低,其中钟惜时等^[3]最先论述了该矿床的地质特征,对成矿地质条件和控矿因素作了初步分析探讨,认为斑岩铜矿成矿时代属印支期,矿带和矿床严格受深大断裂和褶皱带的控制。张玉学等^[4]从岩石化学、稀土微量元素和同位素等方面总结了该矿床的地质地球化学特征,认为成矿岩体是板块俯冲带玄武-安山质岩浆演化的产物,并受到重熔地壳物质的混染;另外通过详细对比雪鸡坪和普朗铜矿容矿斑岩的地球化学特征,认为两者的地球化学元素组成非常相似,均显示出埃达克(质)岩的地球化学亲和性^[5]。

硫是矿床中成矿金属元素沉淀的重要矿化剂,因此硫同位素可以有效地示踪斑岩铜矿的成矿物质来源^[6]。金属硫化物中通常含有一定量的 Pb,且 U, Th 含量很低,所以金属硫化物结晶以后通过衰变作用所产生的放射性成因铅的含量非常低,对硫化物铅同位素组成的影响很小^[7],因此 Pb 同位素也被广泛应用于成矿物质示踪研究。本次研究以雪鸡坪铜矿为对象,系统测试安山岩(赋矿围岩)、成矿斑岩(石英闪长玢岩、石英二长斑岩)和不同矿化阶段金属硫化物的 S、Pb 同位素组成,以期探讨该矿床的矿质来源。

1 区域和矿床地质概况

雪鸡坪铜矿床位于中甸岛弧西斑岩带中部,区

域出露地层主要为上三叠统,岩性为砂板岩、泥灰岩和安山岩等。雪鸡坪复式岩体侵入于图姆沟组第二段砂板岩和安山岩中(图 1)。岩体长 2.2 km,宽 200 m~870 m,受区域上格咱深大断裂的控制,呈 NNW 向展布,面积约 0.98 km²。岩性主要为闪长玢岩、石英闪长玢岩、石英二长斑岩和花岗斑岩。曾普胜等^[8]获得石英闪长玢岩的 ⁴⁰Ar-³⁹Ar 坪年龄为 249 Ma,而林清茶等^[9]获得石英闪长玢岩的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄为 215 Ma。岩体普遍具有不同程度的片理化。其中与矿化有关的斑岩主要是石英闪长玢岩和石英二长斑岩。研究认为,雪鸡坪复式岩体具有埃达克(质)岩的地球化学特征,可能是俯冲的甘孜-理塘洋壳部分熔融的产物^[5],与区域上的火山岩为同源产物^[1]。

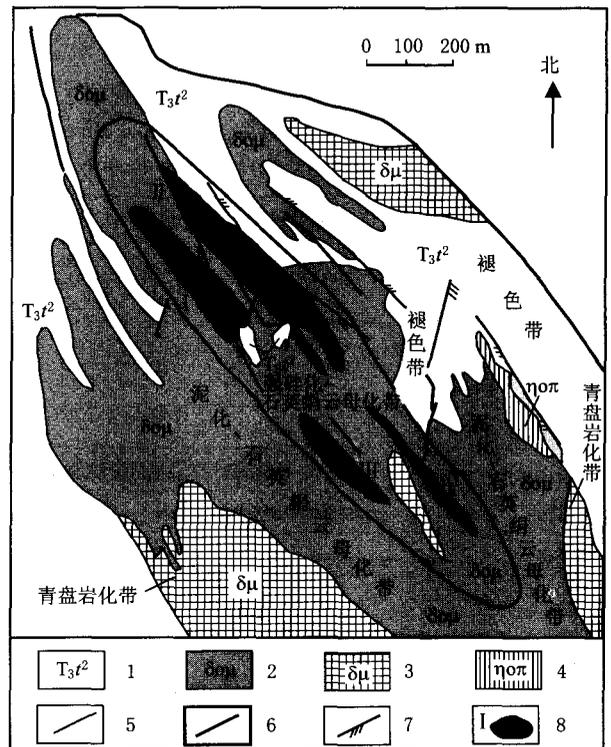


图 1 雪鸡坪斑岩铜矿地质略图(据云南省地质调查院^②,2004,修改)

1. 图姆沟组第二段; 2. 石英闪长玢岩; 3. 闪长玢岩; 4. 石英二长斑岩; 5. 地质界限; 6. 蚀变带界限; 7. 断层; 8. 矿体及编号

Fig. 1 The sketch geologic map of Xuejiping porphyry copper deposit (modified from the data of Yunnan Geological Survey, 2004)

矿体产于主岩体中部偏东部位,围岩以砂板岩、安山岩为主。矿化范围受区域大断裂的控制,呈北北西向延长的条带状,长 1 100 m,宽约 300 m,矿化面积约为岩体面积的 1/3。包括两个矿群,26 个矿体,主矿体共 4 个,为 I, II, III 和 IV,均呈透镜状,平

①云南省地质局地质三大队,云南省中甸县雪鸡坪矿区详细普查地质报告,1982。

②云南省地质调查院. 云南中甸地区矿产资源. 评价 2004 年地质工作设计,2004。

行产出,其中北矿体群(I和II)主要由蚀变矿化的石英闪长玢岩组成,而南矿体群(III和IV)主要由蚀变矿化的石英二长斑岩组成。热液蚀变由内向外为:强硅化带→石英-绢云母化带→泥土化-石英绢云母化带→青磐岩化带(图1),矿体赋存于斑岩体中部强硅化和石英-绢云母化带内。矿化特征是,在岩体上部浸染状或者细脉浸染状矿化呈面型分布,形成较早;硫化物石英脉矿化呈线型分布,形成较晚。矿石中金属矿物以黄铁矿、黄铜矿为主,辉铜矿、磁铁矿、褐铁矿、方铅矿、闪锌矿、辉钼矿等少量分布;非金属矿物以石英、方解石、斜长石、绢云母和黑云母为主,白云母、绿泥石、重晶石、高岭石为次要。矿石构造主要为网脉状,少数为浸染-细脉浸染状和斑团状。

根据矿物共生组合及矿脉的相互穿插关系,至少可以把热液蚀变和矿化分为4个阶段(表1):

表1 雪鸡坪斑岩铜矿热液矿物组合与生成顺序
Table 1 Paragenetic sequence of hydrothermal minerals of the Xuejiping porphyry copper deposit

围岩蚀变	早期钾化	强硅化石英绢云母化	泥化	碳酸盐化
矿化类型	浸染状	斑团状、细脉浸染状	网脉状	脉状
黑云母	——	——		
钾长石	——	——		
磷灰石	——			
磁铁矿	——	——		
黄铁矿	——	——	——	
黄铜矿	——	——	——	
辉铜矿	——	——		
辉钼矿	——	——		
石英	——	——	——	
绢云母		——		
绿泥石			——	
绿帘石			——	
闪锌矿		——	——	
方铅矿		——	——	
方解石		——	——	
高岭土		——	——	

—— 主要生成阶段 - - - 少量生成阶段

(1) 钾化浸染状矿化,矿石类型为斑点(团)状-块状黄铁矿+黄铜矿(硫化物按照含量多少依次排列,下同)型矿石,个别样品中见磁铁矿脉(照片1a)。其中磁铁矿形成最早,呈自形一半自形,边部和裂隙被黄铁矿和黄铜矿交代、充填。黄铁矿半自形—他形,呈斑块状或沿磁铁矿空隙脉状分布,部分

黄铁矿被黄铜矿穿插充填。黄铜矿形成最晚,主要呈浸染状、斑点状、细脉状分布。脉石矿物主要包括钾长石、黑云母和少量石英。这类矿石分布相对较少。

(2) 强硅化-石英绢云母化斑团状、网脉状矿化,对应的矿石组合可以分为3类:①强硅化斑团状石英+黄铜矿+黄铁矿型矿石(照片1b,h),其中石英颗粒透明,黄铜矿和黄铁矿呈斑点状或细脉状分布于石英颗粒之间,黄铜矿与黄铁矿几乎同时形成,这类矿石比较常见。②网脉状石英+方解石+黄铜矿+黄铁矿型矿石(照片1c,i),其中石英脉显张性,宽约3mm~10mm不等,硫化物沿石英脉的中心定向分布。此外,斑岩体被脉切割呈棋盘状,残留的斑岩(石英闪长玢岩)中见浸染-细脉浸染状黄铁矿和黄铜矿。黄铁矿形成相对较早,主要呈自形一半自形晶,斑块状、脉状分布,其边部和裂隙多被黄铜矿交代、充填,黄铜矿形成略晚于黄铁矿,主要沿石英裂隙呈浸染状、斑块状或脉状分布。少数样品中偶见辉钼矿,其形成略早于黄铜矿。这类矿石最常见,占有的比例也最高。③粗晶的石英+方解石+斜长石+黄铜矿+黄铁矿+闪锌矿脉+方铅矿型矿石,石英脉宽约30mm~50mm,其中闪锌矿呈斑块状分布,其中普遍分布有黄铜矿的固溶体,黄铜矿和方解石细脉充填于闪锌矿裂隙之中(照片1d)。

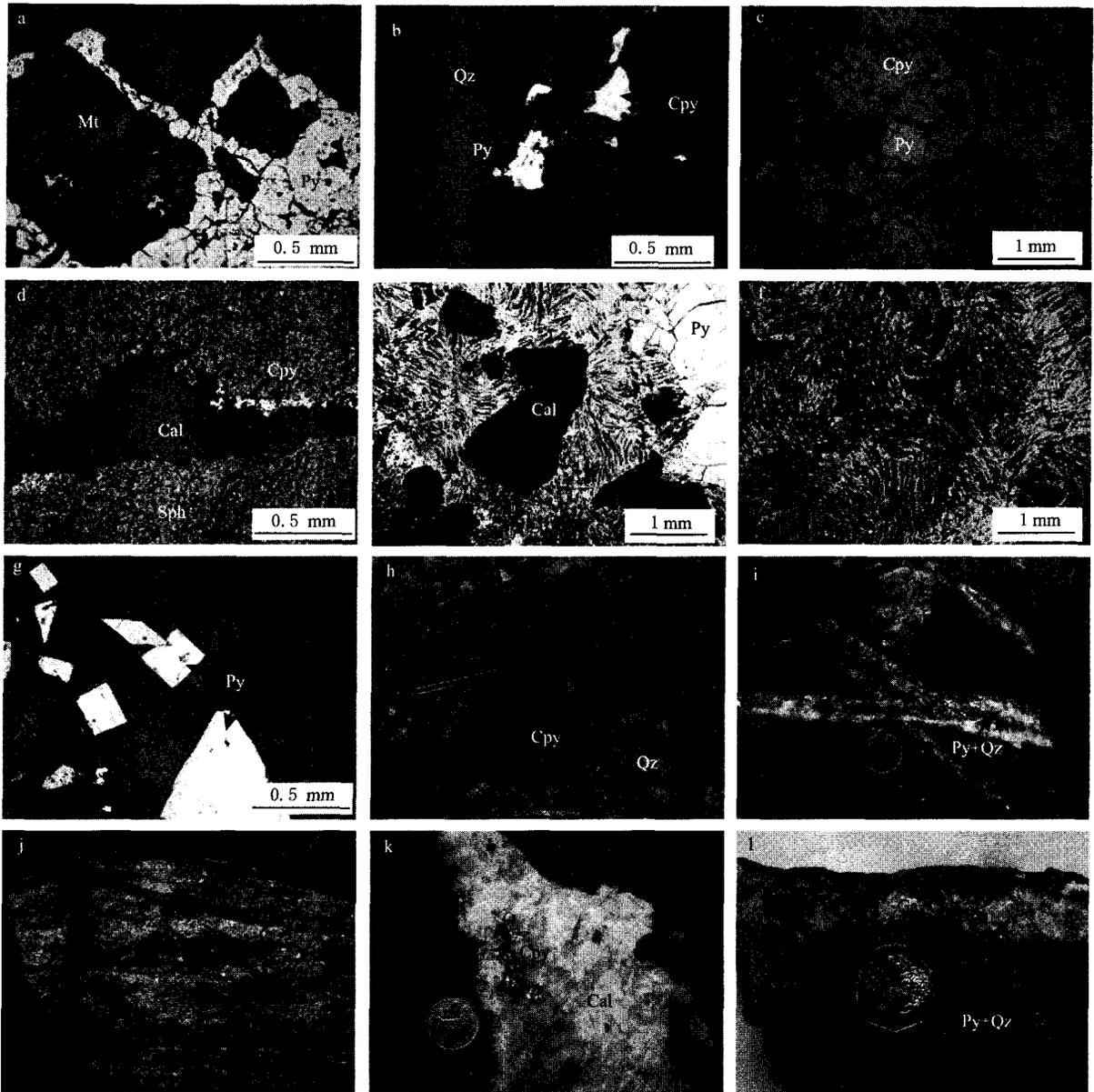
(3) 泥化网脉状矿化。晚期泥化作用主要叠加于早期硅化网脉状矿化之上(照片1j),其中斜长石斑晶几乎全部蚀变成粘土矿物,黄铁矿呈自形-半自形浸染状、脉状分布于脉石矿物之间,少量黄铜矿交代充填于黄铁矿或石英裂隙之中。

(4) 碳酸盐化网脉状矿化,该类矿化主要分布于青磐岩化带之中(照片1k,l)。矿石类型为粗晶的方解石+石英+方铅矿+黄铁矿+闪锌矿+黄铜矿脉型矿石(照片1e-f),脉石矿物中,方解石含量通常最高,石英次之。硫化物呈斑团状、细脉状,方铅矿往往分布于脉的中心,指示其形成晚与其他硫化物。黄铁矿形成相对较早,呈自形一半自形晶(照片1e,g),具压碎结构,方铅矿或闪锌矿脉充填于破碎裂隙之中,闪锌矿呈块状或脉状分布。方铅矿形成最晚,具揉皱结构(照片1f),其三角孔指向变化很大,暗示当时的应力可能是比较复杂的。

2 硫同位素地球化学

2.1 样品及测试方法

选择雪鸡坪铜矿区斑岩和金属硫化物共33件



照片 1 雪鸡坪铜矿主要矿物共生关系

Mt. 磁铁矿; Py. 黄铁矿; Cpy. 黄铜矿; Sph. 闪锌矿; Ga. 方铅矿; Qz. 石英; Cal. 方解石;

a. 钾化带中的磁铁矿脉,黄铁矿沿裂隙充填; b. 强硅化带中的斑点状黄铁矿和黄铜矿; c. 网脉状石英-硫化物,黄铁矿边部具压碎结构,黄铜矿充填于裂隙之间; d. 大脉状石英-硫化物脉,闪锌矿呈斑团状,黄铜矿+方解石脉沿裂隙充填; e. 黄铁矿边部具压碎结构,方铅矿沿裂隙充填; f. 方铅矿的揉皱结构; g. 晚期方解石-硫化物脉中的自形黄铁矿; h. 强硅化矿石; i. 网脉状矿石; j. 泥化叠加于网脉状矿化之上; k. 青磐岩化带中的方解石-石英-黄铜矿大脉; l. 晚期方解石-方铅矿(闪锌矿)大脉穿插早期石英-黄铁矿细脉

Photo 1 The structure and paragenetic sequences of ore minerals in Xuejiaping porphyry copper deposit

样品,进行 S 同位素的系统测试,并与斑岩和金属硫化物(均采自 I, III 号矿体)进行对比研究。

首先将矿石样品粉碎到 40 目~80 目,在双目镜下挑选黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿等金属硫化物,纯度在 95% 以上,再磨至 200 目。斑岩等全岩样品直接粉碎至 200 目。其中 26 件样品硫同位素的分析测试是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的,采用连续流同位素质谱仪 CF-IRMS (EA-IsoPrime, 型号为 Euro3000, GV instruments) 测定硫同位素组成,测定数据采用以国际硫同位素 CDT 标准标定的国家硫

同位素标准(硫化银)GBW-4414($\delta^{34}\text{S} = -0.07\%$)和 GBW-4415($\delta^{34}\text{S} = 22.15\%$)校正,测量误差小于 $\pm 0.2\%$ ($n=5$)。其余 7 件样品是在国土资源部同位素地质开放研究实验室和宜昌地质矿产研究所国土资源部中南矿产资源监督测试中心分析的,采用了传统的分析测试流程,即先样品按比例加入 Cu_2O , 然后置于马弗炉内,在 $1050\text{ }^\circ\text{C} \sim 1060\text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下反应制备 SO_2 , 最后上质谱仪进行测试,测试误差均小于 $\pm 0.2\%$ 。同一样品在不同实验室的测试结果在误差范围内基本一致。 $\delta^{34}\text{S}$ 的相对标准为 V-CDT。测试结果见表 2。

2.2 硫同位素组成

雪鸡坪斑岩铜矿金属硫化物的硫同位素组成(表2,图2)主要有以下特征:

①硫同位素组成非常稳定,呈塔式分布, $\delta^{34}\text{S} = -3.1\text{‰} \sim +0.7\text{‰}$,极差为3.8‰,平均值为 -1.0‰ ,说明雪鸡坪铜矿具有非常均一的硫源。

表2 雪鸡坪铜矿矿化斑岩和矿石矿物硫同位素组成 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDB}}/\text{‰}$)

Table 2 S isotope composition of the copper-bearing porphyry rocks and sulfide minerals from the Xuejiping porphyry copper deposit

样号	蚀变分带	矿化类型	黄铁矿	黄铜矿	方铅矿	闪锌矿
1	弱矿化斑岩体	石英二长斑岩		-1.4(全岩)		
2		石英闪长玢岩		-1.5(全岩)		
3	强硅化-石英绢云母化带	浸染状矿化	-1.2			
4		斑(点)团状矿化		-1.1		
5		网脉状矿化	-1.8			
6		浸染状斑团状矿化	-0.6	-2.2		
7		斑团状、细脉状矿化	-1.3			
8		细脉状矿化	-0.7			
9		细脉浸染状矿化	-0.3	-0.5		
10		斑团状矿化	-0.5			
11	泥化-石英绢云母化带	网脉状-浸染状矿化		-1.0		
12				-1.0		
13				-0.8		
14		网脉状矿化		-0.6		
15				-1.6		
16				-0.4		
17				0.0	-0.4	
18	青磐岩-碳酸盐化带	网脉状矿化	0.7	-1.2		
19				-0.2		
20			0.5	-2.1		
21			0.1	-2.1		
22		-1.6	-3.1			
23		0.2	-2.7			
24			-2.9			
25		-1.3				
总平均			-0.5	-1.2	-2.4	-0.4
			(12)	(12)	(6)	(1)

测试单位:1~4,9,10,13~15号样品由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,2007年11月测试;11,12号样品由国土资源部同位素地质开放研究实验室,2006年6月测试;5~8号样品由宜昌地质矿产研究所国土资源部中南矿产资源监督测试中心,2005年11月测试

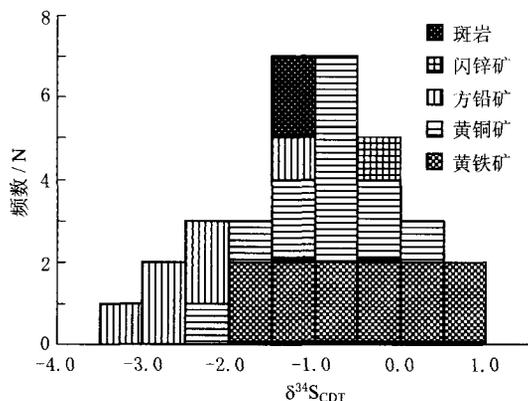


图2 雪鸡坪铜矿矿石矿物硫同位素分布直方图
Fig. 2 Histogram of $\delta^{34}\text{S}$ of sulfides from Xuejiping porphyry copper deposit

②31件金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 -1.1‰ ,与斑岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(-1.4‰ 、 -1.5‰)在误差范围内完全一致,并且均落入幔源硫^[10]($0 \pm 3\text{‰}$)范围之内,表明S来自于深部岩浆。

③由方铅矿→黄铜矿→黄铁矿,其 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值依次增大,分别为 -2.4‰ 、 -1.2‰ 和 -0.5‰ ,上述矿物共生(例如6、20号样品等)时, $\delta^{34}\text{S}$ 富集趋势表现的更为明显,这与硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 富集顺序一致^[11],表明在金属硫化物的沉淀过程中,硫同位素分馏可能近似达到平衡。

④从岩体向外(弱矿化斑岩体→强硅化带-石英绢云母化带→泥化带-碳酸盐化带→青磐岩化带),黄铁矿和黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值有逐渐增大的趋势(如, $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}}$ 分别从 $-1.45\text{‰} \rightarrow -0.9\text{‰} \rightarrow 0.0\text{‰}$; $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铜矿}}$ 由 $-1.3\text{‰} \rightarrow -0.8\text{‰} \rightarrow -0.7\text{‰}$)。前人研究发现德兴^[12]、多宝山^[13]等斑岩铜矿金属硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 从成矿早期到成矿晚期都表现出逐渐增大的趋势,这是由于随着成矿热液中大量 H_2S 转化为硫化物,热液中残余的硫将越来越富集 $\delta^{34}\text{S}$,从而使晚期生成的硫化物愈来愈富 $\delta^{34}\text{S}$ 造成的^[6]。

确定成矿流体的总硫同位素组成($\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$)是应用硫同位素方法探讨成矿物质来源的主要依据^[14]。通常,单种矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 并不等同于成矿流体的总硫同位素组成,但可以根据矿床的矿物共生组合关系大致估计成矿流体的硫同位素组成。雪鸡坪斑岩铜矿的最稳定硫化物是黄铜矿和黄铁矿,整个矿区均未发现硫酸盐矿物,这种矿物组合特征说明成矿流体为还原性,含硫种类以 H_2S 为主^[11]。一般来说,上述特征说明硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$,特别是黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 可近似代表成矿流体的总硫同位素组成^[11,14]。据此推测雪鸡坪斑岩铜矿成矿流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{TS}}$ 可能为 $-1.8\text{‰} \sim +0.7\text{‰}$ 。这亦表明S来自于岩浆。

由于金属硫化物在沉淀过程中硫同位素分馏基本达到平衡,因此可以根据共生矿物对计算矿物的结晶温度。由表2可以看出雪鸡坪铜矿中共生或共存的矿物对主要有黄铁矿-黄铜矿对和黄铁矿-方铅矿对。但是,前已述及黄铁矿比方铅矿形成早,也就是说二者并非同时从热液中结晶的,故不能用来计算其平衡温度。而黄铜矿通常与黄铁矿同时或略晚形成,因此可以用来近似估算其平衡温度。

根据黄铁矿-黄铜矿对硫同位素平衡分馏方程^[15]: $10^3 \ln \alpha_{\text{py-cpy}} = 0.45 \times 10^6 / T^2$ (适用温度范围为 $200\text{ }^\circ\text{C} \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$),将样品6号和18号样品中共生黄铁矿、黄铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值代入上式,计算得出其平衡温度分别为 $257\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $213\text{ }^\circ\text{C}$ 。但是必须说明的是

由于硫同位素测试误差($\pm 0.2\%$)的存在,因此其温度误差为 $\pm 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

前人研究认为^[16]斑岩铜矿床中黄铜矿和斑铜矿的沉淀温度为 $410\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$,黄铁矿的结晶温度较宽,通常为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,而闪锌矿、方铅矿的形成结晶温度大约在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。据研究雪鸡坪铜矿床流体包裹体的均一温度峰值在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间^[17],由此可见根据黄铁矿-黄铜矿对计算的平衡温度是可信的。

3 铅同位素地球化学

3.1 样品及测试方法

本次研究系统采集了安山岩、斑岩以及不同矿化阶段金属硫化物样品,其中安山岩样品均为新鲜样品,其中冠以 XJP(样号)的采自雪鸡坪矿区,冠以 DSG(样号)的采自地苏嘎垭口,其余样品均采自雪鸡坪 I 号和 III 号矿体。20 件全岩和硫化物的铅同位素测试由核工业北京地质研究院分析测试中心完成的,仪器型号为 Isoprobe-T 热电离质谱计。分析流程为:①称取适量样品放入聚四氟乙稀坩埚中,加入氢氟酸、高氯酸溶样。样品分解后将其蒸干,再加入盐酸溶解蒸干,加入 0.5 ml N HBr 溶液溶解样品进行铅的分离;②将溶解的样品溶解倒入预先处理好的强碱性阴离子交换树脂中进行铅的分离,用 0.5N HBr 溶液淋洗树脂,再用 2N HCl 溶液淋洗树

脂,最后用 6N HCl 溶液解脱,将解脱溶液蒸干备质谱测定;③用热表面电离质谱法进行铅同位素测量,对 1 μg 的铅 $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 测量精度 $\leq 0.005\%$,NBS981 标准值(2σ): $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.1681 \pm 0.0008$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.91464 \pm 0.00033$, $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0.059042 \pm 0.000037$ 。分析结果见表 3。

3.2 铅同位素组成

由于岩石一般含有一定量的 U, Th, 结晶以后 U, Th 所产生的放射性成因铅会对岩石的铅同位素组成产生一定的影响,故需要对其进行铅同位素组成校正^[18]。如表 4 所示,首先根据样品的 U, Th, Pb 含量计算出样品的 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ 比值;然后根据两阶段铅演化模式^[19]计算出样品中的放射性成因铅,并从实测结果中予以扣除。图姆沟组安山岩缺乏精确的年代数据,前人根据生物化石将该组地层定为晚三叠世^[20,21],并且印支期($210\text{ Ma}\sim 235\text{ Ma}$)^[1,29]岩体侵位其中,因此认为可以用 235 Ma 作为安山岩的形成年龄,石英闪长玢岩的锆石 U-Pb 年龄为 215 Ma^[9]。安山岩和斑岩校正后的普通铅 Pb 组成见表 4 后 3 列,其中 4 件安山岩的 μ 值为 9.42~9.46,具有较高的均一性, ω 变化于 36.42~37.01,模式年龄为 465 Ma~528 Ma;2 件斑岩的 μ 值为 9.38、9.40, ω 变化于 36.17~36.34,模式年龄为 447 Ma,454 Ma,均略低于安山岩的各项参数。安山岩和斑岩的模式年龄均

表 3 雪鸡坪矿区成矿斑岩、金属硫化物和图姆沟组安山岩的 Pb 同位素组成

Table 3 Pb-isotope compositions of rocks and ores from Xuejiping porphyry copper deposit and the Tumugou Formation

样品号	测试对象	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	t/Ma	μ	ω	Th/U
XJP07-19	安山岩	18.369(2)	15.589(2)	38.509(4)	528	9.46	37.01	3.79
XJP05-33	安山岩	18.248(1)	15.578(1)	38.350(1)	490	9.45	36.39	3.73
DSG04-1	安山岩	18.135(1)	15.564(1)	38.241(1)	465	9.43	36.43	3.74
DSG04-2	安山岩	18.092(1)	15.558(1)	38.181(2)	469	9.42	36.42	3.74
XJP07-23	闪长玢岩	17.923(1)	15.530(1)	37.907(2)	447	9.38	36.34	3.75
XJP05-15	二长斑岩	18.167(1)	15.551(1)	38.207(2)	454	9.40	36.17	3.72
XJP06-3	黄铁矿	17.951(1)	15.561(1)	38.018(3)	452	9.44	36.96	3.79
XJP06-25	黄铜矿	18.042(1)	15.593(0)	38.190(1)	424	9.49	37.48	3.82
XJP06-32	黄铜矿	18.014(1)	15.566(1)	38.090(2)	412	9.44	36.95	3.79
XJP06-38	黄铜矿	17.988(1)	15.540(1)	38.070(1)	400	9.39	36.77	3.79
XJP07-1	黄铜矿	17.967(1)	15.558(1)	38.026(2)	437	9.43	36.87	3.78
X01-1	黄铜矿	17.929(1)	15.552(1)	37.977(1)	457	9.43	36.82	3.78
X07-1	黄铜矿	17.965(2)	15.564(1)	38.066(3)	445	9.44	37.12	3.81
X07-2	黄铜矿	17.929(1)	15.528(1)	37.917(3)	428	9.38	36.34	3.75
X07-22	闪锌矿	18.082(2)	15.598(2)	38.230(5)	401	9.50	37.47	3.82
X07-3	方铅矿	17.968(1)	15.575(1)	38.058(3)	456	9.47	37.17	3.80
X07-5	方铅矿	17.987(1)	15.614(1)	38.168(2)	488	9.54	37.91	3.85
X07-13	方铅矿	17.980(1)	15.591(1)	38.103(3)	466	9.50	37.45	3.82
X07-24	方铅矿	17.965(2)	15.581(2)	38.064(6)	465	9.48	37.27	3.80
XJP06-20	方铅矿	17.965(1)	15.579(1)	38.068(3)	463	9.48	37.27	3.80

注:表中铅同位素组成均为实测值,括号内数字为分析误差(2σ),样品由核工业北京地质研究院分析测试中心 2007、2008 年测定。 t :模式年龄; μ :初始 $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$; ω :初始 $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$; $t, \mu, \omega, \text{Th}/\text{U}$ 等参数均由 GeoKit 软件^[22]计算所得

表4 雪鸡坪成矿斑岩与图姆沟组安山岩普通铅组成

Table 4 Common lead compositions of rocks from Xuejiping porphyry copper deposit and the Tumugou Formation

样品号	测试对象	$w(\text{Pb})/\times 10^{-6}$	$w(\text{Th})/\times 10^{-6}$	$w(\text{U})/\times 10^{-6}$	T/Ma	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$
XJP07-19	安山岩	20.75	15.09	4.01	235	17.845	15.562	37.884
XJP05-33	安山岩	28.70	17.90	3.75	235	17.896	15.560	37.816
DSG04-1	安山岩	32.7	14.2	2.63	235	17.919	15.553	37.869
DSG04-2	安山岩	42.2	15.8	2.91	235	17.907	15.549	37.862
XJP07-23	闪长玢岩	484.51	15.15	3.46	215	17.906	15.529	37.883
XJP05-15	二长斑岩	41.60	20.00	4.35	215	17.910	15.538	37.832

注:岩石样品的U,Th,Pb质量分数由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 ICP-MS 实验室测试,误差小于5%。

表中铅同位素数据是校正后的普通铅,校正方法见上文

大于岩体的实测年龄,这可能是由于岩体在侵位过程中混染了富放射性成因铅的古老上地壳物质造成的。

一般来说,金属硫化物中的U,Th含量很低,因而在其结晶以后通过衰变作用所产生的放射性成因铅的含量非常低,对硫化物铅同位素组成的影响可以忽略不计^[7]。黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿和方铅矿是雪鸡坪斑岩铜矿中最主要的金属硫化物,与斑岩和安山岩类似,矿石矿物的铅同位素组成均一程度也很高: $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37.917 \sim 38.230$,平均值38.075; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.528 \sim 15.614$,平均值15.571; $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 17.929 \sim 18.082$,平均值17.981,它们的 μ 值和 ω 值亦具有高度的均一性, μ 变化于9.38~9.54之间,平均为9.46; ω 变化于36.34~37.91之间,平均为37.13,模式年龄变化范围也很小,为400 Ma~487 Ma,晚于安山岩的模式年龄,而与斑岩年龄相当,这是符合地质事实的。上述特征值表明雪鸡坪矿区金属硫化物与斑岩、安山岩的铅同位素组成具有极高的相似性,证明成矿物质与斑岩、安山岩存在密切的源区关系,这支持了斑岩铜矿成矿金属主要来自于岩浆的“正岩浆成因”^[6,12,22~26]观点。

斑岩、安山岩及金属硫化物的铅同位素在铅构造模式图3a中主要落在造山带演化线上或造山带

与地幔演化线之间,少数样品落在造山带与上地壳演化线之间,但在图3b中落在造山带和下地壳演化线之间,且主要靠近造山带演化线一侧。在构造源区判别图4a中主要落在下地壳和造山带区域,在图4b则主要落入俯冲带岩浆作用成因铅同位素源区。这表明岩浆和成矿物质均主要来源于与俯冲造山作用有关的地幔和地壳的混合。前人研究报道,雪鸡坪矿区4件磷灰石和全岩的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为0.7052~0.70601^[27],初始铈为0.7054^[4],介于岛弧型和大陆型斑岩铜矿初始铈^[28]之间,这也表明含矿岩体主要来源于幔源岩浆,并受到少量地壳物质的混染。

4 结论

4.1 雪鸡坪斑岩铜矿蚀变分带明显,由中心向外发育强硅化带→石英-绢云母化带→泥化-石英绢云母化带→青磐岩化带,对应的矿石矿物组合分别为浸染状黄铁矿+黄铜矿±磁铁矿、网脉状-斑团状黄铁矿+黄铜矿±辉钼矿±闪锌矿、细脉-浸染状黄铁矿±黄铜矿和网脉状黄铁矿±方铅矿±闪锌矿±黄铜矿。

4.2 金属硫化物与矿化斑岩的硫同位素组成基本一致,均落入幔源硫范围,表明硫主要来自于岩浆。

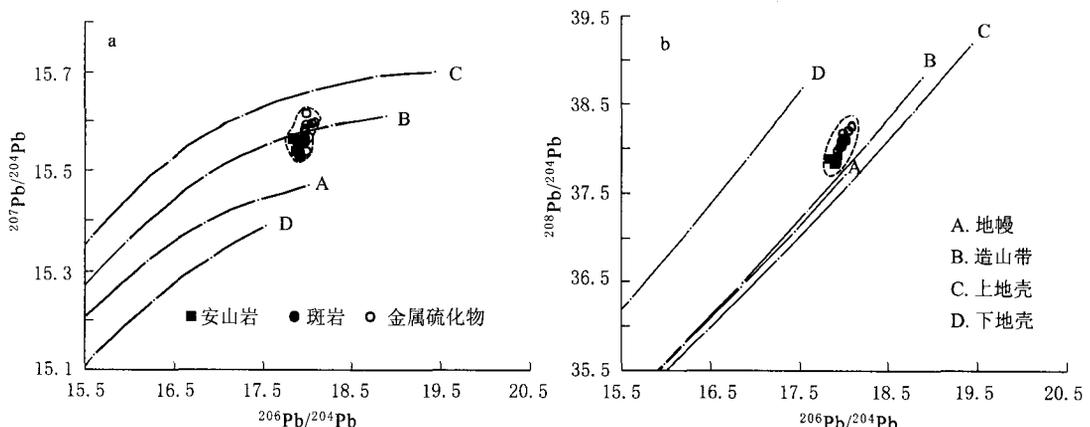


图3 岩石和矿石矿物的铅构造模式图(底图据文献[30,31];斑岩和安山岩采用普通铅同位素组成投图)

Fig. 3 Tectonic model for rocks and ores in Xuejiping porphyry copper deposit

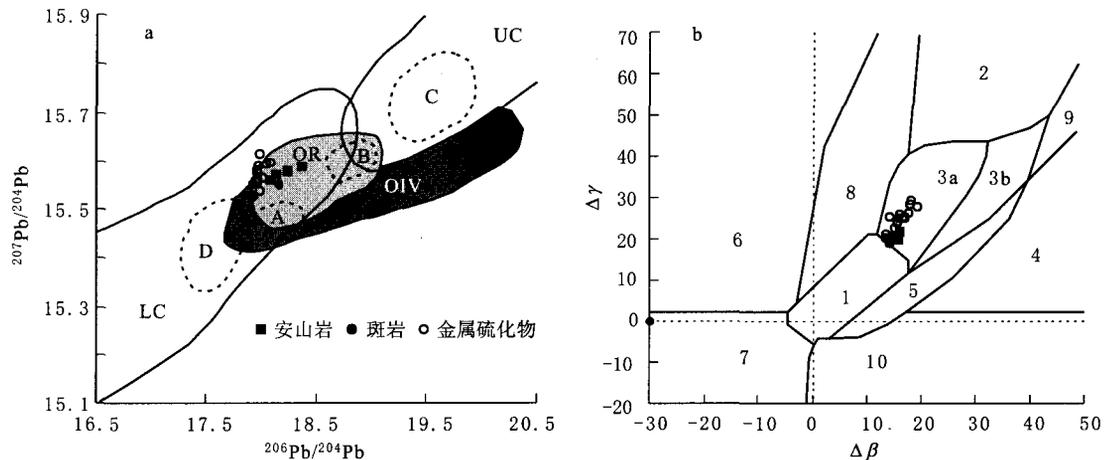


图 4 岩石和矿石矿物的铅同位素组成构造源区判别图

a. 底图据文献[30], 实线圈闭区域表示各储库的现代铅同位素组成, 虚线圈闭区域表示各储库的密集分布范围。UC. 上地壳; LC. 下地壳; OIV. 洋岛火山岩; OR. 造山带; A, B, C, D 同图 3。b. 底图据文献[31]; 1. 地幔源铅; 2. 上地壳源铅; 3. 上地壳与地幔混合的俯冲铅(3a. 岩浆作用, 3b. 沉积作用); 4. 化学沉积型铅; 5. 海底热水作用铅; 6. 深质下地壳铅; 7. 深质下地壳铅; 8. 造山带铅; 9. 古老页岩上地壳铅; 10. 退变质铅。样品均采用实测的铅同位素数据

Fig. 4 Sketch map for determination of tectonic source by Pb-isotope compositions of rocks and ore minerals from Xuejiping porphyry copper deposit

4.3 矿石矿物、矿化斑岩以及安山岩的普通铅组成高度一致, 变化范围较小, 表明三者具有相同的来源; 根据铅构造模式图及源区判别图, 认为 Pb 主要来源于与俯冲造山过程有关的壳幔混合。

4.4 雪鸡坪铜矿 S、Pb 同位素组成共同指示成矿物质主要来自于深部岩浆, 这种岩浆可能主要起源于俯冲洋壳板片的部分熔融, 并受到少量地壳物质的混染。

参考文献

- [1] 杨岳清, 侯增谦, 黄典豪, 等. 中甸弧碰撞造山作用和岩浆成矿系统[J]. 地球学报, 2002, 23(1): 17-24.
- [2] 曾普胜, 莫宜学, 喻学惠. 滇西北中甸地区中酸性斑岩及其含矿性初步研究[J]. 地球学报, 1999, 20(增刊): 359-36.
- [3] 钟惜时. 雪鸡坪斑岩铜矿地质特征及对成矿因素的初步认识[J]. 云南地质, 1982, 1(2): 134-46.
- [4] 张玉学, 陈文一, 汪成元. 云南雪鸡坪斑岩铜矿床地球化学特征及成因研究[M]. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放实验室年报, 1990, 105-15.
- [5] 冷成彪, 张兴春, 王守旭, 等. 云南中甸地区两个斑岩铜矿容斑岩的地球化学特征[J]. 矿物学报, 2007, 27(3-4): 414-22.
- [6] 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 等. 中国斑岩铜(钼)矿[M]. 北京: 地质出版社, 1984, 1-350.
- [7] 魏菊英, 王关玉. 同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988, 1-166.
- [8] 曾普胜, 王海平, 莫宜学, 等. 中甸岛弧带构造格架及斑岩铜矿前景[J]. 地球学报, 2004, 25(5): 535-40.
- [9] 林清茶, 夏斌, 张玉泉. 云南中甸地区雪鸡坪同碰撞石英闪长玢岩锆石 SHRIMP U-Pb 定年及其意义[J]. 地质通报, 2006, 25(1): 133-37.
- [10] Chaussidon M, Albarède F, Sheppard S M F. Sulphur isotope variations in the mantle from ion microprobe analyses of micro-sulphide inclusions[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1989, 92(2): 144-56.
- [11] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000, 143-92.
- [12] 朱训, 黄崇轲, 芮宗瑶, 等. 德兴斑岩铜矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1983, 1-336.
- [13] 杜琦. 多宝山斑岩铜矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1988, 1-386.
- [14] 沈渭洲. 同位素地质学教程[M]. 北京: 原子能出版社, 1997, 1-257.
- [15] Ohmoto H, Rye R O. Isotopes of sulfur and carbon[A]. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd ed.*; New York, Wiley and Sons[C]. 1979, 509-67.
- [16] Klemm L M, Pettke T, Heinrich C A, Campos E. Hydrothermal Evolution of the El Teniente Deposit, Chile; Porphyry Cu-Mo Ore Deposition from Low-Salinity Magmatic Fluids[J]. *Economic Geology*, 2007, 102(6): 1 021.
- [17] 冷成彪. 滇西北雪鸡坪斑岩铜矿流体包裹体初步研究[J]. 岩石学报, 2008, 24(9): 2 017-2 028.
- [18] 张乾, 潘家永. 中国某些金属矿床矿石铅来源的铅同位素诠释[J]. 地球化学, 2000, 29(3): 231-38.
- [19] Stacey J S, Kramers J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26(2): 207-21.
- [20] 云南省地质矿产局. 云南区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1990, 1-728.
- [21] 黄建国, 张留清. 中甸晚三叠世图姆沟组岩石化学与构造环境[J]. 云南地质, 2005, 24(2): 186-92.
- [22] 路远发. GeoKit: 一个用 VBA 构建的地球化学工具软件包[J]. 地球化学, 2004, 33(5): 459-64.
- [23] Burnham C W. Hydrothermal fluids at the magmatic stage[J]. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 1967, 34-76.
- [24] Nielsen R L. Hypogene texture and mineral zoning in a copper-bearing granodiorite porphyry stock, Santa Rita, New Mexico[J]. *Economic Geology*, 1968, 63(1): 37-50.
- [25] Lowell J D, Guilbert J M. Lateral and vertical alteration-mineralization zoning in porphyry ore deposits[J]. *Economic Geology*, 1970, 65(4): 373-408.
- [26] Hedenquist J W, Lowenstern J B. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 1994, 370(6490): 519-27.
- [27] 黄崇轲, 白冶, 朱裕生. 中国铜矿床[M]. 北京: 地质出版社, 2001, 163-67.

- [28] Karimpour M H, Atkinson Jr W W. Petrogenesis of the AO porphyry copper complex in Jackson and Grand Counties, northwestern Colorado[J]. *Global Tectonics and Metallogeny*, 1983, 2: 15-27.
- [29] Zartman R E, Haines S M. The plumbotectonic model for Pb isotopic systematics among major terrestrial reservoirs—a case for bi-directional transport[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, 52(5): 1 327-39.
- [30] Zartman R E, Doe B R. Plumbotectonics—the model[J]. *Tectonophysics*, 1981, 75(1): 135-62.
- [31] 朱炳泉. 地球科学中同位素体系理论与应用—兼论中国大陆壳幔演化[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 1-330.

SULFUR AND LEAD ISOTOPE COMPOSITIONS OF THE XUEJIPING PORPHYRY COPPER DEPOSIT IN NORTHWEST YUNNAN, CHINA; TRACING FOR THE SOURCE OF METALS

LENG Cheng-biao^{1,2}, ZHANG Xing-chun¹, WANG Shou-xu^{1,3}
WANG Wai-quan⁴, QIN Chao-jian¹, WU Kong-wen^{1,2}, REN Tao^{1,2}

1. Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;
3. Shandong Gold Group Co, LTD, Jinan 260014, China;
4. Institute of Mineral Resources Investigation, Yunnan Geological Survey, Dali 671000, China

Abstract: The Xuejiping porphyry copper deposit is located in the Zhongdian arc of the southern Yidun island arc in the Sanjiang structural and igneous district. Its copper mineralization is related to the Indosinian quartz-dioritic porphyrite and quartz-monzonitic porphyry. A systematic study on S and/or Pb isotopic compositions of the copper-bearing porphyries, ore minerals and andesite of the deposit shows that S isotopic compositions of ore minerals are similar to those of porphyries. The $\delta^{34}\text{S}$ values of ore minerals vary slightly from -3.1‰ to $+0.7\text{‰}$ with an average value of -1.1‰ and the $\delta^{34}\text{S}$ values of the ore-bearing porphyries are -1.4‰ and -1.5‰ , indicating that sulfur is mainly derived from the magma of porphyry. The $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrite, chalcopyrite and galena are subsequently decreased as they are $-1.8\text{‰} \sim +0.7\text{‰}$ (average -0.5‰), $-2.2\text{‰} \sim 0.0\text{‰}$ (average -1.2‰), and $-3.1\text{‰} \sim -1.3\text{‰}$ (average -2.4‰), respectively. It implies that the sulfur isotope fractionation among various sulfides has basically reached equilibrium in the ore-forming fluid. The $^{208}\text{Pb}/^{201}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of ore minerals are in the ranges of 37.917~38.230 (average 38.075), 15.528~15.614 (average 15.571) and 17.929~18.082 (average 17.981) respectively. The $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios of two ore-bearing porphyry samples are 37.832~37.883, 15.529~15.538 and 17.906~17.910, respectively, while those of four andesite samples are 37.816~37.884, 15.549~15.562 and 17.845~17.919, respectively. The uniform of Pb isotopic compositions of various kinds of samples from the deposit implies that their Pb could be derived from the same source. The Pb isotopic compositions of all samples are plotted at or near the orogenic belt evolution curves in the plumbotectonic framework diagram, and in the area of orogenic belt or lower crust in the source distinguishing diagram, indicating that the lead could be derived from a mantle-crust mixed source. The sulfur and/or lead isotopic features of ore minerals, copper-bearing porphyries and andesites from the deposit suggest that ore-forming materials were mainly from the ore-forming porphyry magma due to the partial melting of Ganzi-Litang oceanic slab with a little crustal matter in the subduction zone.

Key words: sulfur isotope; lead isotope; porphyry copper deposit; Xuejiping; Northwest Yunnan