文章编号:0258-7106 (2009) 05-0687-09

云南澜沧老厂大型银多金属矿床碳、氧同位素 组成及其意义^{*}

龙汉生1,2,罗泰义1,黄智龙1,周明忠3,杨 勇1,2,钱志宽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 贵州师范大学地理与生物科学学院,贵州 贵阳 550001)

摘 要 文章系统研究了老厂矿床的碳酸盐围岩和成矿方解石的碳、氧同位素组成。研究表明,相对于区域地层,矿区碳酸盐岩围岩普遍亏损 18 O;成矿方解石的碳氧同位素总体上具有明显的正相关性,这些特征表明成矿流体与围岩发生了大规模的水岩反应。文章初步建立了水岩反应的理想模式,根据该模式进一步将成矿方解石划分为矿体中心相和边缘相 2 组。水岩反应理论模拟表明:总体上成矿流体中的可溶性碳以 H_2 CO₃ 为主,中心相成矿流体的 δ^{13} C、 δ^{18} O 值分别为 -5.5‰和 +4‰,具有典型深部岩浆流体的特征;边缘相成矿流体的 δ^{13} C、 δ^{18} O 值分别为 -1.5‰和 +4‰,代表了深部岩浆流体与下渗天水共同交代碳酸盐岩围岩后的碳、氧同位素特征。

关键词 地球化学;碳、氧同位素;成矿流体;水岩反应;银多金属矿床;老厂;云南

中图分类号: P618.52

文献标志码:A

Carbon and oxygen isotopic geochemistry of Laochang large-sized Ag polymetallic deposit in Lancang, Yunnan Province and its significance

LONG HanSheng^{1, 2}, LUO TaiYi¹, HUANG ZhiLong¹, ZHOU MingZhong³, YANG Yong^{1, 2} and QIAN ZhiKuan^{1, 2}

(1 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 School of Geographic and Biologic Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, Guizhou, China)

Abstract

Carbon and oxygen isotopic compositions of carbonate host rocks and ore-forming calcite in the Laochang Ag polymetallic deposit of Yunnan Province were studied. The results suggest that limestone in the ore district is obviously depleted in 18 O relative to the corresponding strata in this area, and that there exists an obvious positive relation between carbon and oxygen isotopes in ore-forming calcites. The C and O isotope evolution suggests that drastic water-rock interaction took place at the ore-forming stage. An ideal water-rock interaction model has been proposed for the C and O isotope evolution. Ore-forming calcite is classified into two groups, with one being the mineralization core phase and the other being the mineralization rim phase. Theoretical simulation of C and O isotope of fluid-rock interaction shows that the dominant dissolved carbon species in the ore-forming fluid are H_2CO_3 , and that the $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ of ore-forming hydrothermal fluids of the core phase and the rim phase are -5.5%, +4%, and -1.5%, +4%, respectively. The

^{*} 本文得到国家重点基础研究发展计划资助项目(2009CB421005)、中国科学院知识创新工程(KZC X2-YW-111)及中国科学院地球化学研究所与云南澜沧铅矿合作项目的联合资助

第一作者简介 龙汉生, 男, 1980 年生, 博士, 矿床地球化学专业。Email: longhsh07@163.com

⁺ 通讯作者 罗泰义, 男, 1968 年生, 副研究员, 矿床地球化学专业。Email: luotaiyi@vip. gyig. ac. cn 收稿日期 2008-12-12; 改回日期 2009-07-24。李 岩编辑。

ore-forming hydrothermal fluid of the core phase calcite was derived from magmatic water, whereas the ore-forming hydrothermal fluid of the rim phase calcite was produced by the interaction between the magmatic water and meteorite water and the carbonate host rocks.

Key words: geochemistry, oxygen and carbon isotopic composition, ore-forming fluid, modeling of fluid-rock interaction, Ag polymetallic deposit, Laochang, Yunnan

老厂大型银多金属矿床位于"三江"成矿带南段昌宁-孟 连裂谷盆地南部,以开采历史悠久、成矿地质特征独特、富银 (铅锌矿石中平均含量为 285×10^{-6} , 方铅矿中平均 2 $259 \times$ 10-6)、伴生元素多(In、Te、Ga、Cd、Bi)、规模大(In、Te已达大 型规模)(龙汉生,2009)、含 Sn 等特征而受到广大地质工作者 的关注。许多研究人员先后从矿床地质地球化学特征(范承 均,1985;李虎杰,1990;欧阳成甫等,1991; Yang et al.,1993; 杨开辉等,1993;李虎杰等,1995;陈元琰,1995;彭省临等, 1996;陈百友等,2000)、控矿构造(陈松岭等,1997a;1997b)、 成矿预测(欧阳成甫等,1990;李宏坤等,2006;魏冠军等, 2006;陶莉等,2007)等方面做过研究。但矿床碳、氧同位素地 球化学研究尚很薄弱(徐楚明等,1991;叶庆同等,1992;戴宝 章,2004),这制约了对矿床成矿流体来源及演化的深入认识。 为了进一步加深对矿床成因、成矿机制的理解,本文对矿床碳 酸盐围岩、脉石矿物方解石进行了详细的碳、氧同位素地球化 学研究。

1 矿床地质特征

老厂银多金属矿床的大地构造位置处于滇西昌宁-孟连晚古生代大陆边缘裂谷系的澜沧裂谷北段,属于念青唐古拉褶皱系的南段(王增润等,1992)。老厂矿区有泥盆系、石炭系、二叠系及第四系出露(图1)。

泥盆系为一套硅质碎屑岩建造,在矿区零星出露。石炭系下统依柳组(C_{1,y})为一套火山-沉积岩建造,主要由基性-中基性、碱性-中碱性火山岩及碳酸盐岩组成;石炭系中上统-二叠系下统为一套连续沉积的碳酸盐岩建造,岩石呈浅灰-灰白色,化石很少,手标本上未见碳质物质,可以判断有机碳含量很少。矿区内构造十分发育,以断裂为主,按断裂走向可分为 SN 向、NW 向、NE 向和近 EW 向 4 组, SN 向和 NW 向断裂控制了老厂中心式火山喷发,矿体常围绕火山喷发中心沉积洼地分布。

矿床迄今没有一个准确可靠的成矿年代学数据,现有的成矿时代均为岩石、矿石铅模式年龄,并据此推断矿床的成矿时代:①44~116 Ma,燕山晚期到喜马拉雅早期岩浆热液成矿,且认为这是主成矿期(徐楚明等,1991;欧阳成甫等,1991);②336~351 Ma,早石炭世火山喷发期成矿(范承均,1985);③357~217 Ma,海西-燕山期成矿(周风禄,1991)。最近笔者对矿床首次进行了单颗粒闪锌矿-黄铁矿 Rb-Sr 法直接定年,获得了(45.0±3.6)Ma 的成矿年龄(龙汉生,2009),与隐伏花岗斑岩成岩年龄(50 Ma)基本一致(徐楚明等,1991)。据此笔者认为喜马拉雅期花岗斑岩对矿床的最终形

成具有十分重要的作用,早石炭世火山喷发只是形成了以黄铁矿为主的块状硫化物矿体,真正的银铅矿体是在喜马拉雅 期花岗斑岩岩浆成矿热液的叠加改造作用下形成。

矿区围岩蚀变强烈,类型复杂,具多期叠加和较明显分带的特点。主要蚀变类型有铁锰碳酸盐化、硅化、黄铁矿化、大理岩化、夕卡岩化等。矿区有(中)酸性及基性-超基性岩浆活动。地表有石英钠长岩脉、辉绿岩脉及辉石云煌岩脉出露,深部有花岗斑岩脉和橄榄玄武玢岩脉侵入。深部隐伏花岗斑岩的侵入对先成矿(化)体进行了叠加改造作用,对矿床的形成有着十分重要的作用。

矿床方解石根据其产出特征至少可以分为 2 个阶段:① 成矿期阶段,该期碳酸盐化在矿区内普遍出现, I、II、III 号矿体中均有分布。碳酸盐化可分为早、晚 2 期,早期碳酸盐化表现为微粒方解石集合体呈浸染状、网脉状、少量呈细脉状产出,表面浑浊,呈云雾状,与黄铁铅锌矿石共生,多为黄铁矿(含铜)-少量闪锌矿(方铅矿)-方解石组合;晚期方解石晶体粗大,表面干净透明,呈细脉状、网脉状充填交代溶蚀金属硫化物,一般为闪锌矿(方铅矿)-黄铁矿-方解石组合;②成矿期后阶段,该期方解石晶粒粗大,解理发育,颜色以白色和杂色为主,往往产于中上石炭统和下二叠统灰岩或白云岩中,在该套地层的晶洞中也较为常见。

研究表明(叶庆同等,1992)矿床矿物流体包裹体很丰富,以气液包裹体为主,其次为液相和含 NaCl 子晶包裹体,它们一般呈圆形、椭圆形或不规则长条状,大小一般为数到数十 μ m,大多在 $10\sim20~\mu$ m 左右,包裹体液相成分为 K^+ 、Na $^+$ 、Cl $^-$ 、F $^-$ 、SO $_4^{2-}$,气相成分以 CO $_2$ 为主, K^+ /Na $^+$ >1。其中早期方解石均一温度为 287°C (徐楚明等,1991),晚期方解石均一温度在 $98\sim198$ °C 之间(叶庆同等,1992)。

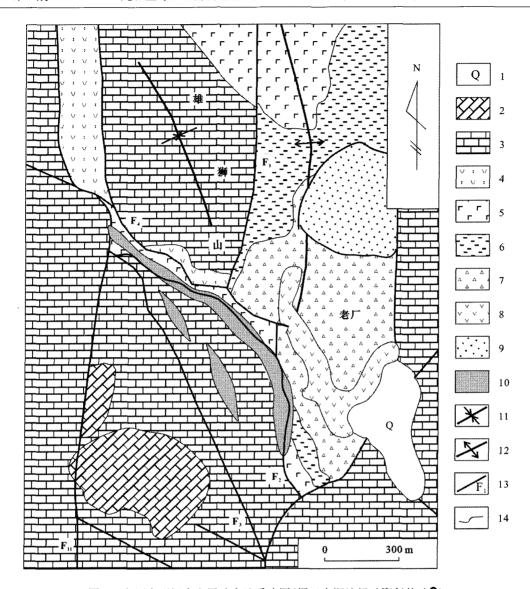


图 1 老厂大型银多金属矿床地质略图(据云南澜沧铅矿资料修改●)

1—第四系沉积物;2—下二叠统白云质灰岩;3—中上石炭统灰岩、白云岩;4—下石炭统粗面凝灰岩、沉碎屑岩;5—下石炭统碱性玄武岩、熔结凝灰岩;6—下石炭统粗面凝灰岩;7—下石炭统凝灰角砾岩;8—下石炭统安山岩、集块岩;9—中上泥盆统砂岩、硅质岩;10—银铅锌矿体;11—背斜轴;12—向斜轴;13—断裂及编号;14—地质界线

Fig. 1 Geological sketch map of the Laochang silver ploymetallic deposit (modified after Lancang Vanadium Data of Yunnan)
1—Quaternary regolith; 2—Lower Permian dolomitic limestone; 3—Middle-Upper Carboniferous limestone and dolomite; 4—Lower Carboniferous trachytic tuff and sedimentary clastic rock; 5—Lower Carboniferous alkaline basalt and ignimbrite; 6—Lower Carboniferous trachytic tuff; 7—Lower Carboniferous breccia; 8—Lower Carboniferous andesite and agglomerate; 9—Middle-upper Devonian sandstone and Siliceous rock; 10—Ag-Pb-Zn ore body; 11—Anticlinal axis; 12—Synclinal axis; 13—Faults and their serial numbers; 14—Geological boundary

2 样品采集及测试方法

本次用于测试的方解石样品均采自老厂大型银多金属 矿床井下坑道不同中段及矿石堆中,碳酸盐岩围岩样品均采 自矿区地表及井下中上石炭统地层,其中近矿碳酸盐岩围岩 采自硫化矿体边部接触带。在野外和室内研究的基础上,选 择具代表性的方解石样品逐级破碎、过筛,用粒径为 40~60 目的样品在双目镜下反复挑选,使其纯度达到 99%以上(碳 酸盐岩样品未经挑选),再用玛瑙研钵研磨至200目以下待测。

[●] 云南澜沧铅矿.云南澜沧银铅锌多金属矿床立体定位预测与增储研究. 内部报告.

样品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。分析采用 100%磷酸法,在 25°C 时,样品与磷酸发生反应,将反应释放出来的 CO_2 在 Isoprime-GC 连续流质谱仪上进行碳、氧同位素测定。分析结果 8^{13} C 以 PDB 为标准, 8^{18} O 以 SMOW 为标准,分析精度为 $\pm 0.2\%(2\sigma)$ 。

3 碳、氧同位素地球化学

矿床碳酸盐围岩、方解石 δ^{13} C、 δ^{18} O 值见表 1。矿床碳酸盐围岩与区域同时代灰岩相比,明显亏损 18 O,而近矿碳酸盐岩围岩则具有更低的 δ^{13} C 值和 δ^{18} O 值;由表 1 及图 2 可知成矿期方解石明显可分为 2 组,第一组方解石具有低的 δ^{13} C 值和 δ^{18} O 值;第 2 组方解石 δ^{13} C 值与矿区灰岩 δ^{13} C 值相近,而 δ^{18} O 值变化不大。

3.1 碳酸盐围岩的碳氧同位素组成

在川滇黔地区,中上石炭统灰岩 δ^{13} C 值为 -2.5% ~ 3.2% (平均 0.3%), δ^{18} O 值为 20.1% ~ 23.2% (平均 22.1%)(彭军等,2000),与海相碳酸盐岩一致(Veizer et al., 1976)。老厂矿床近矿碳酸盐岩围岩 δ^{13} C 值为 -0.7% ~ -1.6%, δ^{18} O 值为 11.0% ~ 11.7%;远矿碳酸盐岩围岩 δ^{13} C 值为 2.0% ~ 4.0%,平均值为 3.1%, δ^{18} O 值为 14.2% ~ 22.7%,平均值为 16.5%。相对于区域同时代地层中的灰岩,矿区灰岩 δ^{18} O 值值明显偏低,而 δ^{13} C 值降低不大。这与中国湘中锡矿山超大型锑矿(彭建堂等,2001)、云南白秧坪银多金属矿(刘家军等,2004)及世界上许多热液矿床中的碳酸盐岩围岩的碳、氧同位素组成相似,表明在成矿流体交代原岩的过程中,含低 δ^{18} O 值的流体不断与围岩发生同位素交换,从而使得原岩的 δ^{18} O 值减小(Criss et al.,1985; Vazquez et al.,1998)。

表 1 老厂银多金属矿床碳酸盐岩围岩及成矿期方解石的碳、氧同位素组成

Table 1 Carbon and oxygen isotope values of carbonate host rock and ore-forming calcite from the Laochang Ag polymetallic deposit

		ing polymetame deposit			
样品及样号	采样位置	样品特征	$\delta^{13}C_{V-PDB}$ /‰	$\delta^{18}O_{V-SMOW}$ /‰	资料来源
近矿围岩					
06Lc59	燕子硐	弱 Py 化白云质灰岩脉	-0.7	11.0	本文
05Lcs37	1725 中段	Py、Sp 化 F ₂ 附近灰岩	-1.6	11.7	本文
远矿碳酸盐岩围岩					
05Lcs41	1700 中段	白云质灰岩	2.0	14.2	本文
1650-13	1650 中段	大理岩化灰岩	2.9	15.3	本文
1700-26	1700 中段	粗晶白云质灰岩	2.9	15.2	本文
1700-8	1700 中段	粗晶白云质灰岩	3.5	15.6	本文
1725-12	1725 中段	大理岩化灰岩	4.0	15.9	本文
06Lc96-4	选厂附近	粗晶白云质灰岩	3.9	15.5	本文
06Lc97	选厂附近	灰岩	2.3	16.2	本文
06Lc98	选厂附近	白云质灰岩	2.2	15.7	本文
06Lc39	燕子硐	灰岩	3.5	22.7	本文
06Lc94-2	选厂附近	灰岩	3.8	19.1	本文
成矿期中心相方解石					
1725-30	1725 中段	粗晶 Py+Cal	-6.8	11.8	本文
Lcs48,	1700 中段	Sp+Cal+少量 Py	-5.3	11.3	本文
Lcs59	1650 中段	晶 Py+Cal+Gn+少量 Q	-5.7	11.8	本文
Lcs52	1600 中段	粗晶 Py+Gn+Sp+Cal+少量 Q	-4.3	13.3	本文
06Lc67	三期坑道	粗晶 Py + Cal + 少量 Gn、Sp	-3.1	9.4	本文
06Lc116	三期坑道	Gn + Py + Sp + Cal	-5.4	9.4	本文
Lc-42		矿石中方解石	-5.0	8.9	叶庆同等,1992
le-43		矿石中方解石	-5.8	9.4	叶庆同等,1992
88024	Zk15006	矿石中方解石	-7.2	10.8	徐楚明等,1991
成矿期边缘相方解石					
Lcs76	1750 坑道	Gn + Py + Sp + Cal	0.3	15.0	本文
Lcs75	1850 坑道	Sp + Py + Gn + Cal	-0.8	14.1	本文
Lcs68	1650 坑道	井下岩心,Gn+Sp+Py+Cal	2.6	18.4	本文
Lc-4	1800 中段	含方解石块状矿石	-1.4	11.9	戴宝章,2004

矿物代号:Sp-闪锌矿;Gn-方铅矿;Py-黄铁矿:Cal-方解石;Q-石英。

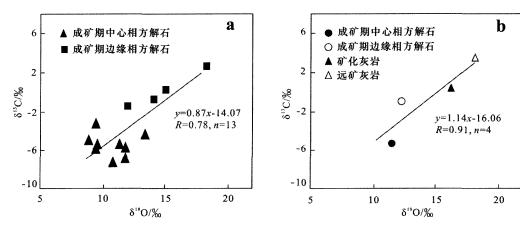


图 2 老厂银多金属矿成矿期方解石碳、氧同位素相关图 a. 成矿期方解石; b. 碳酸盐岩围岩与成矿方解石碳、氧同位素平均值

Fig. 2 Correlogram of carbon and oxygen isotope compositions of calcites and carbonate host rocks from the Laochang Ag ploymetallic deposit

a. Ore-forming stage calcite; b. Average of carbonate host rocks and ore-forming calcite

3.2 成矿期方解石碳氧同位素组成

3.2.1 成矿期中心相方解石

成矿期中心相方解石 δ^{13} C 值为 $-7.2\%\sim-3.1\%$,平均 -5.4%, δ^{18} O 值为 $8.9\%\sim13.3\%$,平均 10.7%,与许多热液 矿床中的早期碳酸盐类似(Rye et al., 1974),这种碳同位素 组成与幔源碳(或岩浆碳)相近(Ohmoto, 1972)。根据 O'Neil 等(1969)的方解石-水之间的分馏方程: $1~000~\ln\alpha_{ 5 \text{ MA} - \text{ W}} = 2.78\times10^6/T^2-3.39(t=280\%)$,可求得对应成矿流体的 δ^{18} O值为 $3.2\%\sim7.6\%$,平均为 5.0%。该值与地幔来源流体的值接近(+5%~+7%)(Kyser, 1986),而远高于该地区中新生代的大气降水($-10\%\pm$)(张理刚, 1989)。表明这种成矿流体可能主要为地幔来源岩浆水,并混入了少量的大气降水。矿床铅、硫同位素也显示,地幔物质参与了成矿作用(叶庆同等, 1992, 李虎杰等, 1995; 戴宝章, 2004)。

3.2.2 成矿期边缘相方解石

成矿期边缘相方解石 δ^{13} C 值相对较高,为 -1.4% \sim 2.6%,平均 0.5%, δ^{18} O 值 10.0% \sim 18.4%,平均 13.4%,该期方解石碳氧同位素组成呈较明显的正相关性。

4 讨论

4.1 成矿流体的理论模拟

成矿期方解石呈现较明显的正相关性(图 2a),同时矿床碳酸盐岩围岩和方解石的平均碳、氧同位素组成也具有明显的正相关性(图 2b)。这种碳、氧同位素的正相关性可能由以下原因所致(Zheng,1990;Zheng et al.,1993):①CO₂ 脱气作用;②流体的混合作用;③流体与围岩之间的水-岩反应。

镜下观察未发现有流体沸腾的迹象,前人研究也未发现 类似流体特征,说明存在大规模流体沸腾的可能性很小,虽然 不能完全排除 CO₂ 脱气作用的可能性(Zheng,1990),但即使 有,对方解石沉淀的影响也是十分有限的,因此 CO₂ 脱气不是方解石发生沉淀的原因。

为进一步研究流体的混合作用,笔者利用郑永飞(2001)提供的流体混合作用方程,计算模拟得到的大气降水与岩浆热液流体发生混合反应所得到的 δ^{18} O 值为 $10.2\%\sim13.3\%$ (计算过程略),仅能解释部分成矿期方解石的氧同位素组成,因此认为流体混合作用也不是控制矿床方解石发生沉淀的主要因素。

澜沧矿区的碳酸盐岩围岩与区域同时代灰岩相比,存在明显的¹⁸O亏损的特征,前人研究表明这种¹⁸O亏损现象主要是水岩反应的结果(彭建堂等,2001;刘家军等,2004),即在成矿流体交代原岩的过程中,具低¹⁸O值的流体不断与围岩发生同位素交换,从而使得原岩的¹⁸O减少。因此下面主要针对成矿期间水岩反应的流体性质进行探讨。

根据主要的岩浆热液矿床的成矿规律,结合澜沧铅矿成 矿期方解石和碳酸盐岩围岩的碳、氧同位素组成特征,笔者提 出了如下的流体与碳酸盐岩围岩的水岩反应作用模式(图 3)。空间上可以将矿体分为中心相(Ⅰ)和边缘相(Ⅱ),围岩 可以分为近矿围岩(Ⅲ)和远矿围岩(Ⅳ),从成矿中心到远矿 围岩,深部岩浆流体对围岩的作用逐渐减弱,而下渗天水对围 岩的作用逐渐增强。中心相相当于深部岩浆流体的运移通道 相,早期存在对围岩的强烈改造,但随着成矿作用的进行,围 岩的碳、氧同位素信息逐渐消亡,最终沉淀于中心相矿体中的 方解石的碳、氧同位素组成更多地记录了岩浆热液流体的碳、 氧同位素组成特征;随着岩浆热液流体和下渗天水的侧向运 移和对围岩的改造,成矿流体的碳、氧同位素组成已经发生了 较大的改变,产于边缘相矿体中的方解石记录了这种改变;近 矿碳酸盐岩围岩有弱的不均一的矿化,表现为细小的矿化脉 体与浸染状矿化的存在。由于分析的是全岩样品,其碳、氧同 位素信息主要继承了远矿碳酸盐岩围岩的信息,同时携带了

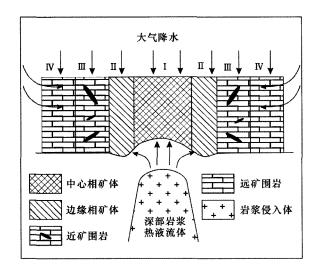


图 3 老厂银多金属矿床流体与碳酸盐围岩水岩反应 模式示意图

Fig. 3 Water-rock reaction modeling of fluid and carbonate host rocks in the Laochang Ag plyometallic deposit

少量的成矿流体信息;远矿碳酸盐岩围岩的主要特征是¹⁸O的亏损,表明成矿作用发生时,由于深部岩浆的热驱动,具有低 δ¹⁸O 值的天水不断下渗,对矿区的碳酸盐岩围岩进行了大规模的氧同位素交换。

由于分析手段的限制,难以对围岩中细微的流体改造后的方解石进行取样分析,而且这些方解石中记录的深部流体的信息也非常微弱,因此仅能以矿体中心相和边缘相中沉淀的方解石所记录的碳、氧同位素信息来探讨原始的成矿流体性质和水岩反应过程。

首先考虑成矿体系中的碳、氧同位素储库,主要包括天水、深部岩浆流体和碳酸盐岩围岩,如果碳酸盐岩围岩中的有机碳比较丰富,其中的有机碳也可以是一种重要的碳同位素储库。野外观察和岩矿鉴定表明碳酸盐岩围岩中有机碳含量很少,方解石脉体中也没有发现沥青等矿物,同时成矿期方解石的碳氧同位素组成亦显示它与沉积岩或变质岩中的有机碳组成(138~-25‰)明显不同(郑永飞等,2000),因此碳酸盐岩围岩中有机碳对水岩反应中碳同位素组成的影响基本可以不予考虑。

当流体流经开放的岩石裂隙时,在高温热液流体与冷的围岩之间发生阳离子、同位素和氧化还原等相互作用,H⁺的丢失和 Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺等阳离子的获得使热液流体逐渐成为碳酸盐饱和流体,从而导致方解石的沉淀(郑永飞等,2000)。如果矿床成矿期中心相和边缘相方解石的碳、氧同位素组成的分布形式是流体与围岩之间的水-岩反应所致,则其碳、氧同位素组成主要取决于流体与岩石之间的同位素比值差异(彭建堂等,2001)。根据质量平衡方程,从流体中沉淀出来的方解石的碳、氧同位素组成可表达为(Zheng,1990;Zheng et al.,1993);

$$\begin{split} \delta^{13} C_{\textit{fiff}} &= \delta^{13} C^{i}_{m,\text{th}} + 1\ 000\ \ln\alpha_{m}^{\textit{fiff}} + (R'/W') \delta^{13} C^{i}_{\textit{H}G} \\ &- \delta^{13} C^{f}_{\textit{H}G} \\ \delta^{18} O_{\textit{fiff}} &= \delta^{18} O^{i}_{m,\text{th}} + 1\ 000\ \ln\alpha_{m}^{\textit{fiff}} + (R/W) \delta^{18} O^{i}_{\textit{H}G} \\ &- \delta^{18} O^{f}_{\textit{H}G} \end{split} \tag{2}$$

式中 $\delta^{13}C_{流体}$ 、 $\delta^{18}C_{流体}$ 分别为水-岩反应前流体的碳、氧同位素组成, α_{α} 成本 为方解石-流体之间的同位素分馏系数, R′/W′、R/W 分别为岩石-流体中碳、氧原子的物质量比(以 mol 为单位), $\delta^{13}C_{岩石}$ 、 $\delta^{18}C_{岩石}$ 分别为水-岩反应前岩石的碳、氧同位素组成, $\delta^{13}C_{岩石}$ 、 $\delta^{18}C_{岩石}$ 分别为水-岩反应后岩石的碳、氧同位素组成。 $\delta^{13}C_{岩石}$

在成矿流体中,碳酸盐矿物与流体之间的碳同位素分馏 主要取决于流体中 H_2CO_3 (包括 CO_2)和 HCO_3 之比(Zheng et al., 1993),故:

1 000
$$\ln \frac{\pi}{\hbar} = \Delta^{13} C_{\infty}^{\frac{\pi}{4}} = \Delta^{13} C_{\infty}^{\frac{\pi}{4}} - x_{HCO_{3}} \cdot \Delta^{13} C_{CO_{3}}^{HCO_{3}}$$
 (3)

式中 Δ^{13} C $\frac{13}{2}$ C $\frac{13}{2}$ C $\frac{13}{2}$ C $\frac{13}{2}$ 分别表示方解石-流体、方解石-CO₂ 和 $\frac{1}{2}$ HCO₃ -CO₂ 体系中碳同位素的分馏值; x_{HCO_3} 表示 $\frac{1}{2}$ 在整个流体含碳组分中所占的百分比(以 $\frac{1}{2}$ mol 为单位)。

对于氧同位素,由于流体组分以 H_2O 为主,故流体中水的同位素组成起主要作用。但考虑到方解石与 CO_2 之间的氧同位素分馏明显,故溶解的 CO_2 也不能完全忽略。因此,方解石与流体之间的氧同位素分馏可表示为(Zheng et al., 1993):

式中 Δ^{18} $O_{3.2}^{RE}$ Δ^{18} $O_{1.0}^{RE}$ Δ^{18} $O_{1.0}^{CO_2}$ 分别表示方解石-流体、方解石-水和 CO_2 -水体系中氧同位素的分馏值; x_{CO_2} 表示 H_2CO_3 (包括溶解 CO_2) 在整个流体中所占的百分比(以 mol 为单位)。

假设含碳组分($CO_2 + HCO_3$) 在流体中占 10%(物质量比,下同), H_2O 占 90%,利用以上公式及相关同位素分馏方程(O'Neil et al., 1969; Rye et al., 1974; Truesdell, 1974; Ohmoto et al., 1979)可计算出不同条件下流体-方解石体系的碳、氧同位素分馏值,然后可对不同来源的流体(海水、岩浆水、大气降水)与围岩(碳酸盐岩)之间的水-岩反应进行模拟,计算出方解石从可溶解性碳以 HCO_3 或 H_2CO_3 为主的流体中发生沉淀的碳、氧同位素理论模拟曲线。为了便于理论模拟,可假设 R'/W' = R/W,取 R/W 为 $0 \sim 1$,温度为 300 ~ 50 \odot 。

水-岩反应理论模拟的结果(图 4)显示,老厂银多金属矿床成矿流体的可溶性碳应以 H_2CO_3 为主,中心相方解石代表的成矿流体的 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 值分别为 -5.5‰和 +4.0‰,方解石的形成温度为 $200\sim270$ °C,R/W 值较小,为 $0.2\sim0.4$;边缘相成矿流体的 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{18}O$ 值分别为 -1.5‰和 +4.0‰,方解石的形成温度为 $100\sim200$ °C,R/W 值为 $0.4\sim0.6$ 。理论模拟所得方解石的形成温度和热液流体性质与前人实测

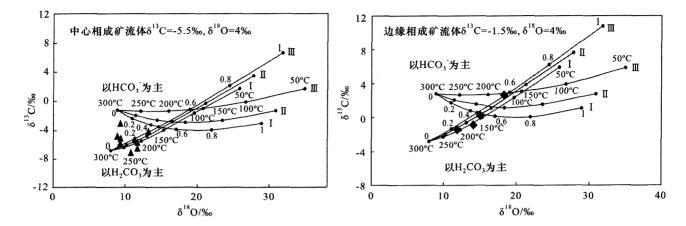


图 4 老厂银多金属矿床热液方解石形成的水-岩反应模式 $I - \delta^{13}C_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{13}C_{\overline{H}\overline{H}}^{i} = 0.2\%; \ \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} = 2\%; \ II - \delta^{13}C_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{13}C_{\overline{H}\overline{H}}^{i} = 2\%; \ \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} = 4\%;$ $III - \delta^{13}C_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} - \delta^{18}O_{\overline{H}\overline{H}}^{i} = 8\%$

Fig. 4 Water-rock reaction modeling of calcite precipitation from the ore-forming fluid in the Lacchang Ag ploymetallic deposit $I = \delta^{13}C_R^i - \delta^{13}C_R^i = 0.2\%$; $\delta^{18}O_R^i - \delta^{18}O_R^i = 2\%$; $\delta^{18}O_R^i - \delta^{13}C_R^i = 0.2\%$; $\delta^{18}O_R^i - \delta^{18}O_R^i = 0.2\%$; $\delta^{18}O_R^i = 0.2\%$

结果基本一致(徐楚明等,1991;叶庆同等,1992;戴宝章,2004),表明成矿期中心相和边缘相方解石的形成主要为水-岩反应的结果。

4.2 成矿流体来源与演化

老厂银多金属矿床产于昌宁-孟连裂谷的火山-碳酸盐岩地层中,研究表明早期火山喷发活动形成了富黄铁矿的矿源层,而后期深部侵入的花岗斑岩对矿床的最终形成和定位具有决定性的作用。前人研究也表明,成矿流体早期主要以岩浆水为主,晚期有大气降水的加入(徐楚明等,1991;叶庆同等,1992;戴宝章,2004)。

成矿期方解石碳氧同位素的水-岩反应理论模拟结果显示,成矿期方解石的形成可能主要是水岩反应的结果。中心相成矿流体的 δ^{13} C值(-5.5%)与 Taylor 界定的岩浆碳同位素值接近(-9%~-3%)(Taylor,1986),其 δ^{18} O值(+4%)远高于海水的平均值(0%)(Sheppard,1986)和中生代大气降水的 δ^{18} O值(-10%±)(张理刚,1989),仅比岩浆水的 δ^{18} O值(5%~7%)稍低(Kyser,1986),说明矿体中心相基本代表了成矿中心的流体通道相,沉淀的方解石基本完全记录了深部岩浆流体的信息。

边缘相成矿流体的 δ^{13} C、 δ^{18} O 值分别为 -1.5%和4‰,与中心相流体相比,边缘相流体中的 δ^{13} C 值增加了4‰,很可能与水岩反应中碳酸盐围岩的溶解或去碳酸盐化有关 (Ohmoto et al.,1979),灰岩的溶解导致了富¹³C 的 CO_2 不断加入到成矿流体中,导致成矿流体 δ^{13} C 的增加;边缘相成矿流体的 δ^{18} O 值与早期成矿流体的 δ^{18} O 值一致,显然,成矿流体 δ^{13} C 值增加了 4‰,但 δ^{18} O 值没有增加,说明有一低 δ^{18} O 值的流体(下渗天水)不断地参与水岩反应,中和了灰岩围岩溶解引入的富 18 O 的 CO_2 ,使 δ^{18} O 值保持不变,这与笔者提出的水岩反应模式也是一致的。

5 结 论

- (1) 矿区碳酸盐岩围岩的 δ^{13} C 值为 $-0.7\% \sim 4.0\%$, δ^{18} O 为 $11.0\% \sim 22.7\%$, 其中近矿围岩的 δ^{13} C 值为 $-1.6\% \sim -0.7\%$, δ^{18} O 为 $11.0\% \sim 11.7\%$, 远矿围岩的 δ^{13} C 值为 $2.0\% \sim 4.0\%$, δ^{18} O 为 $14.2\% \sim 22.7\%$ 。 相对区域地层中的碳酸盐岩, 矿区灰岩围岩的 δ^{18} O 明显偏低,而 δ^{13} C 降低不显著, δ^{18} O 偏低的现象是具低 δ^{18} O 值的下渗天水在深部岩浆的热驱动下与围岩进行了广泛的水岩反应,发生同位素交换的结果。
- (2) 成矿方解石的碳氧同位素整体上具有一定的相关性,综合碳酸盐岩围岩的碳氧同位素特征,建立了深部岩浆热液驱动下渗天水对碳酸盐岩围岩进行水岩反应的理想模式:远矿围岩一般出现较大规模的¹⁸〇亏损,近矿围岩在¹⁸〇亏损的基础上开始受到深部热液的影响,从矿体边缘相到中心相,岩浆热液的影响逐渐增大,下渗天水的影响相对减小。据此将澜沧铅矿的成矿方解石分为中心相和边缘相 2 组,中心相成矿方解石的 δ¹³С值为 7.2‰~ 3.1‰, δ¹⁸〇值为 8.9‰~13.3‰,显示深源岩浆碳特征;边缘相方解石具有较高的碳、氧同位素组成,δ¹³C值为 1.4‰~2.6‰,δ¹⁸O值 7.4‰~18.4‰。
- (3) 水岩反应理论模拟表明:成矿流体中可溶性碳以 H_2CO_3 为主;中心相成矿流体的 $\delta^{13}C_*\delta^{18}O$ 值分别为 -5.5% 和 4%,表明主要是深部岩浆流体参与了成矿作用,成矿温度 为 $200\sim270\%$, R/W 值为 $0.2\sim0.4$;边缘相成矿流体的 $\delta^{13}C_*$ $\delta^{18}O$ 值分别为 -1.5% 和 4%,成矿温度为 $100\sim200\%$, R/W 值为 $0.4\sim0.6$,代表了深部岩浆流体和下渗天水共同对碳酸 盐岩围岩进行水-岩反应的结果。
- 志 谢 野外工作期间得到云南澜沧铅矿的石增龙总工,杨金彪工程师等的大力帮助,室内分析测试得到中国科学

院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室安宁高级工程师的帮助,尤其是在成文过程中得到了同窗武丽艳博士的热情帮助,彭建堂研究员在审阅本文过程中提出了宝贵的修改意见,在此一并致以诚挚的谢意!

References

- Chen BY, Wang ZR, Peng SL, Zhang YX and Chen W. 2000. A discussion about the genesis of Laochang polymetallic deposit, Yunnan [J]. Yunnan Geol., 21(2): 134-144(in Chinese with English abstract).
- Chen S L, Peng S L and Wang Z R. 1997a. Geologic characteristics of detachment fault and its relationship to mineralization in Laochang ore field, Lancang, Yunnan Province[J]. Geotectonica et Metallogenia, 21(1): 70-75(in Chinese with English abstract).
- Chen S L, Peng S L and Wang Z R. 1997b. Structural characteristics of Laochang Ag-Pb orefield in Lancang, Yunnan[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 7(3): 1-5(in Chinese with English abstract).
- Chen Y Y. 1995. Geological characteristics and genesis of Laochang volcanic-hosted silver, lead, zinc and copper deposit in Yunnan[J]. J. Guilin Institute of Technology, 15(2): 124-130 (in Chinese with English abstract).
- Criss R, Champion D and McIntyre D. 1985. Oxygen isotope, aeromagnetic, and gravity anomalies associated with hydrothermally altered zones in Yankee Fork mining district, Cruster Country Idaho[J]. Econ. Geol., 80(5): 1277-1296.
- Dai B Z. 2004. Geochemistry of the volcanic hosted ploymetallic copper deposit in Lanping-Simao basin, Yunnan Province, China[dissertation for Master degree][D]. Supervisor: Jiang S Y. Nanjing: Nanjing University. 1-43(in Chinese with English abstract).
- Fan C J. 1985. Discussion on the origin and the regional geological background of Laochang Pb-Zn deposit in Lancang County[J]. Yunnan Geol., 4(1): 1-16(in Chinese with English Abstract).
- Kyser T K. 1986. Stable isotope variations in the mantle[J]. Econ. Geol., 16(1): 141-164.
- Li H J. 1990. Geologic characteristics and genesis of the Pb-Zn-Ag polymetallic sulfides deposit in Lancang, Yunnan[J]. J. Sichuan Institute of Building Materials, 5(4): 65-73 (in Chinese with English abstract).
- Li H J, Tian X and Yi F C. 1995. The stable isotope geochemistry of the Lancang Pb-Zn-Ag-Cu deposit in Yunnan Province [J]. Geol. Explor. for Non-Ferrous, 4(5): 278-282 (in Chinese with English abstract).
- Li H K, Yang S K, Xin R and Tian Z C. 2006. An evaluation of the resource potentiality of multimetallic anomaly of Ag, Pb, Zn and Cu around Laochang, Lancang[J]. Yunnan Geol., 25(1): 90-95(in Chinese with English abstract).
- Liu J J, He M Q, Li Z M, Liu Y P, Li C Y, Zhang Q, Yang W G and Yang A P. 2004. Oxygen and carbon isotopic geochemistry of Baiyangping silver-copper polymetallic ore concentration area in Lanping basin of Yunnan Province and its significance[J]. Mineral De-

- posits, 23(1): 1-10(in Chinese with English abstract).
- Long H S. 2009. Geochronology and geochemistry of the Laochang large silver polymetallic deposit, Yunnan Province, China(dissertation for Doctor degree) [D]. Supervisor: Huang Z L and Luo T Y. Guiyang: Institute of Geochemistry, CAS. 1-137(in Chinese with English abstract).
- Ohmoto H. 1972. Systmatics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits[J]. Econ. Geol., 67(5): 551-578.
- Ohmoto H and Rye R. 1979. Isotope of sulfur and carbon [A]. In:
 Barnes H L, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits [C].
 2nd ed. New York: John Wiley & Sons. 509-567.
- O'Neil J R, Clayton R N and Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in Divalent metal carbonates [J]. The J. Chemical Physics, 51(12): 5547-5558.
- Ouyang C F and Lang Y X. 1990. Genesis and features of ring images of the laochang silver-lead ore area, Yunnan[J]. J. Guilin College of Geol., 10(4): 435-440(in Chinese with English abstract).
- Ouyang C F and Xu C M. 1991. Geochemical features and genesis of the Laochang diwa-type silver-lead ore deposit in Lancang, Yunnan, China[J]. Geotectonica et Metallogenia, 15(4): 317-326(in Chinese with English abstract).
- Peng J, Cheng H D, Tian J C, Qin J X Hou Z J, Yang X N, Shou J F, Sheng A J and Chen Z L. 2000. Sequence stratigraphy study on the carboniferous strata in Sichuan, Yunnan, Guizhou and Guangxi[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 18 (2): 190-197 (in Chinese with English abstract).
- Peng J T and Hu R Z. 2001. Carbon and oxygen isotope systematics in the Xikuangshan giant antimony deposit, central Hunan[J]. Geol. Rev., 47(1): 34-41(in Chinese with English abstract).
- Peng S L and Yang M. 1996. Geochemical features of Laochang Ag-Pb ore deposit in western Yunnan[J]. J. Central South Univ. Technology, 27(5): 507-510(in Chinese with English abstract).
- Rye R O and Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review[J]. Econ. Geol., 69(6): 826-842.
- Sheppard S M F. 1986. Characterization and isotopic variations in natural waters[J]. Reviews in Mineral. & Geochem., 16(1): 165-183.
- Tao L, Gao J G, Luo Q L, Zhang X B and He R. 2007. Establishing quantitative information model of comprehensive ore-formation and forecasting Lancang lead deposit in Yunnan[J]. J. Kunming Univ. Sci. & Techno. (Sci. & Techno.) 32(2): 12-16(in Chinese with English abstract).
- Taylor B E. 1986. Magmatic volatiles; isotopic variation of C, H, and S [J]. Econ. Geol., 16(1): 185-225.
- Truesdell A H. 1974. Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures, consequences for isotope geochemistry[J]. Earth Planet. Sci. Lett., 23(3): 387-96.
- Vazquez R, Vennemann T, Kesler S and Russell N. 1998. Carbon and oxygen isotope halos in the host limestone, EI Mochito Zn-Pb-(Ag) skarn massive sulfide deposit, Honduras[J]. Econ. Geol., 93(1): 15-31.

- Veizer J and Hoefs J. 1976. The nature of ¹⁸O/¹⁶O and ¹³C/¹²C secular trends in sedimentary carbonate rocks [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 40(11): 1387-1395.
- Wang ZR, Wu YZ, Duan JR, Chen XH, Peng SL, Liu SN and Hu XZ.
 1992. The metallogensis of Lancang rift and the genesis of Laochang Cu-Pb-Zn deposit in western Yunnan[J]. Geological Exploration for Non-Ferrous, 1(4): 207-215(in Chinese with English abstract).
- Wei G J, Gao J G and Guojun. 2006. Multi-source geo-data fusion analysis of Laochang, Lancang [J]. Gold Sci. & Techno., 4(4): 41-44 (in Chinese with English abstract).
- Xu C M and Ouyang C F. 1991. A study on the genesis of the Ag-Pb-Zn deposit in Laochang, Lancang, Yunnan [J]. J. Guilin College of Geol., 11(3): 245-252(in Chinese with English abstract).
- Yang K H and Mo X X. 1993. Characteristics of the Laochang volcanic massive sulfide deposit, southwestern Yunnan, China[J]. Exploration & Mining Geol., 2(1): 31-40.
- Yang K H and Mo X X. 1993. Main features and genetical type of the laochang volcanic massive sulfide deposit, Yunnan Province [J]. Bull. of the Chinese Academy of Geological Sciences, (26): 79-96 (in Chinese with English abstract).
- Ye Q T, Hu Y Z and Yang Y Q. 1992. Regional geochemical background and gold, silver and lead-zinc mineralization in the Nujiang-Lancangjiang-Jinshajiang area [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 191-217(in Chinese with English abstract).
- Zhang L G. 1989. Petrogenetic and minerogentic theories and prospecting [M]. Beijing: Beijing Univ. Industry Press. 1-200 (in Chinese).
- Zheng Y F and Hoefs J. 1993. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites[J]. Mineralium Deposita, 28(2): 79-89.
- Zheng Y F. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂[J]. Mineralium Deposita, 25(4): 246-250.
- Zheng Y F and Chen J F. 2000. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Sci. Press. 1-313(in Chinese).
- Zheng Y F. 2001. Theoretical modeling of stable isotope systems and its applications to geochemistry of hydrothermal ore deposits [J]. Mineral Deposits, 20(1): 57-85 (in Chinese with English abstract).
- Zhou F L. 1991. A preliminary recognition on metalogenic conditions of Laochang Ag-Pb-Zn deposit, Lancang, Yunnan Province [J]. Southwest Mineral Resources and Geology, 5(2): 16-29 (in Chinese).

附中文参考文献

- 陈百友,王增润,彭省临,张映旭,陈 伟. 2000. 澜沧老厂银铅锌 铜多金属矿床成因探讨[J]. 云南地质,21(2):134-144.
- 陈松岭,彭省临. 1997a. 澜沧老厂矿田滑脱构造及其控矿特征[J]. 大地构造与成矿学,21(1):70-75.
- 陈松岭,彭省临,王增润.1997b. 澜沧老厂银铅矿矿田构造[J]. 中国有色金属学报,7(3):1-5.

- 陈元琰. 1995. 云南老厂火山岩型银铅锌铜矿床地质特征及成因[J]. 桂林工学院学报, 15(2): 124-130.
- 戴宝章. 2004. 云南兰坪-思茅盆地火山岩容矿铜多金属矿床地球化 学研究[硕士论文][D]. 导师: 蒋少涌. 南京: 南京大学. 1-43.
- 范承均. 1985. 澜沧老厂铅锌矿成因及区域地质背景的探讨[J]. 云南地质, 4(1): 1-16.
- 李宏坤,杨世坤,辛 荣,田宗春. 2006. 澜沧老厂外围银铅锌铜多金属异常资源潜力评价[J]. 云南地质,25(1):90-95.
- 李虎杰. 1990. 云南澜沧铅锌银多金属硫化物矿床地质特征及成因 [J]. 四川建材学院学报,5(4):65-73.
- 李虎杰,田 煦,易成发. 1995. 云南澜沧铅锌银铜矿床稳定同位素 地球化学研究[J]. 有色金属矿产与勘查, 4(5): 278-282.
- 刘家军,何明勤,李志明,刘玉平,李朝阳,张 乾,杨伟光,杨爱平.2004. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义[J]. 矿床地质,23(1):1-10.
- 龙汉生. 2009. 云南澜沧老厂大型银多金属矿床成矿年代及地球化学[博士论文][D]. 导师: 黄智龙, 罗泰义. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所. 1-137.
- 欧阳成甫,郎耀秀. 1990. 云南老厂银铅矿床环形影象特征及成因 [J]. 桂林冶金地质学院学报, 10(4): 435-440.
- 欧阳成甫,徐楚明. 1991. 云南澜沧老厂地洼型银铅矿床的地球化学特征及成因[J]. 大地构造与成矿学, 15(4): 317-326.
- 彭 军,陈洪德,田景春,覃建雄,侯中建,杨晓宁,寿建峰,沈安 江,陈子州. 2000. 川滇黔桂地区石炭系层序地层研究[J]. 沉 积学报,18(2):190-197.
- 彭建堂,胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锑矿床的碳-氧同位素体系[J]. 地质论评,47(1):34-41.
- 彭省临,杨 牧. 1996. 滇西老厂银铅矿床地质地球化学特征[J]. 中南工业大学学报, 27(5): 507-510.
- 陶 莉,高建国,罗秋良,臧小豹,何 锐. 2007. 云南澜沧铅矿综合成矿信息定量模型建立与预测[J]. 昆明理工大学学报(理工版),32(2):12-16.
- 王增润,吴延之. 1992. 滇西澜沧裂谷成矿作用兼论老厂大型铜铅银矿床成因[J]. 有色金属矿产与勘查,1(4):207-215.
- 魏冠军,高建国,郭 君. 2006. 襕沧老厂多源地学数据融合分析 [J]. 黄金科学技术,14(4): 41-44.
- 徐楚明, 欧阳成甫. 1991. 云南澜沧老厂银铅锌矿床成因研究[J]. 桂林冶金地质学院学报, 11(3): 245-252.
- 杨开辉,莫宣学. 1993. 云南澜沧老厂火山成因块状铅锌铜硫化物矿床的基本特征及其成因类型[J]. 中国地质科学院院报,(26):79-96.
- 叶庆同,胡云中,杨岳清. 1992. 三江地区区域地球化学背景和金银 铅锌成矿作用[M]. 北京: 地质出版社. 191-217.
- 张理刚. 1989. 成岩成矿理论与找矿[M]. 北京: 北京工业大学出版. 1-200.
- 郑永飞,陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版 社. 1-313.
- 郑永飞. 2001. 稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用[J]. 矿床地质, 20(1): 57-85.
- 周凤禄. 1991. 澜沧老广铅锌银矿床成矿条件浅识[J]. 西南矿产地质,5(2): 16-29.