

云南都龙 Sn-Zn 多金属矿床成矿物质来源

——硫、碳、氧稳定同位素证据

何芳^{1,2}, 张乾^{1*}, 王大鹏¹, 刘玉平¹, 叶霖¹, 鲍谈^{1,2}

王小娟^{1,2}, 缪应理³, 张世奎³, 苏航³, 韦文彪³

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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 云南华联矿产勘探有限责任公司, 云南 曲靖 655000

摘要:为进一步探讨都龙锡锌多金属矿床的成矿物质来源, 本文开展了硫、碳、氧同位素研究。结果表明, 58 件硫化物单矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化小, 靠近零值, 具岩浆硫特性, 说明该矿床的硫主要来自岩浆分异作用; 23 件含矿方解石样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-3.09\text{‰} \sim -8.57\text{‰}$, 均值 -6.57‰ , 与岩浆碳同位素组成一致, 且明显偏离大理岩分布范围。相对于早期含矿方解石, 晚期不含矿方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 基本未变化, 但 $\delta^{18}\text{O}$ 降低, 显示后期有大气降水加入; 大理岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化不大, 近地表浅部的大理岩较深部、重结晶明显的大理岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 更小。说明碳、氧主要来自岩浆, 晚期则有大气降水的混合。

关键词: S-C-O 同位素; 成矿物质来源; 都龙锡锌多金属矿床; 云南

中图分类号: P618.4 文献标志码: A 文章编号: 1007-2802(2014)06-0900-08 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2014.06.020

Ore-Forming Materials Sources of the Dulong Sn-Zn Polymetallic Deposit, Yunnan, Evidences from S-C-O Stable Isotopes

HE Fang^{1,2}, ZHANG Qian^{1*}, WANG Da-peng¹, LIU Yu-ping¹, YE Lin¹,

BAO Tan^{1,2}, WANG Xiao-juan^{1,2}, MIAO Ying-li³, ZHANG Shi-kui³, SU Hang³, WEI Wen-biao³

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guiyang 550002, China; 2. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 3. Hualian Mineral Exploration Limited Liability Company, Yunnan Qujing 655000, China

Abstract: There are only a few reports regarding the source of ore-forming materials of the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit, and their results are inconsistent. This paper systematically analyzed S-C-O isotopes of the ores to confirm ore-forming materials sources. The study suggested that S in the deposit came from magmatic differentiation, since the $\delta^{34}\text{S}$ values of 58 sulfide minerals, which are all closed to 0 with little variation, are similar to those of magma sulfurs; the $\delta^{13}\text{C}$ values of 23 calcite bearing ore minerals range from -3.09‰ to -8.57‰ , with an average of -6.57‰ , which are coincident with magma C isotope composition and deviate obviously from the marble area. Compared with those of the early ore-containing-calcites, the $\delta^{13}\text{C}$ values change little in the late calcite, but the $\delta^{18}\text{O}$ values are lower, indicating precipitation was involved in the late stage; the $\delta^{13}\text{C}$ values of marbles change little, while the $\delta^{18}\text{O}$ values of deeper marble with clear recrystallization are remarkably lower. All of the above indicated that C and O mainly came from magma and mixed with precipitation in the late stage.

Key words: S-C-O isotope; ore-forming material sources; Dulong Sn-Zn polymetallic deposit; Yunnan

收稿日期: 2013-09-14 收到, 2013-10-25 改回

基金项目: 云南华联锌铟股份有限公司科研项目 (KY20120910); 中国科学院“西部之光”项目 (2009-039); 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群 (SKLOGD-ZY125-04)

第一作者简介: 何芳 (1986-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: hfhhfx@163.com.

* 通讯作者简介: 张乾 (1955-) 男, 研究员, 研究方向: 矿床地球化学。E-mail: zhangqian@vip.gyig.ac.cn.

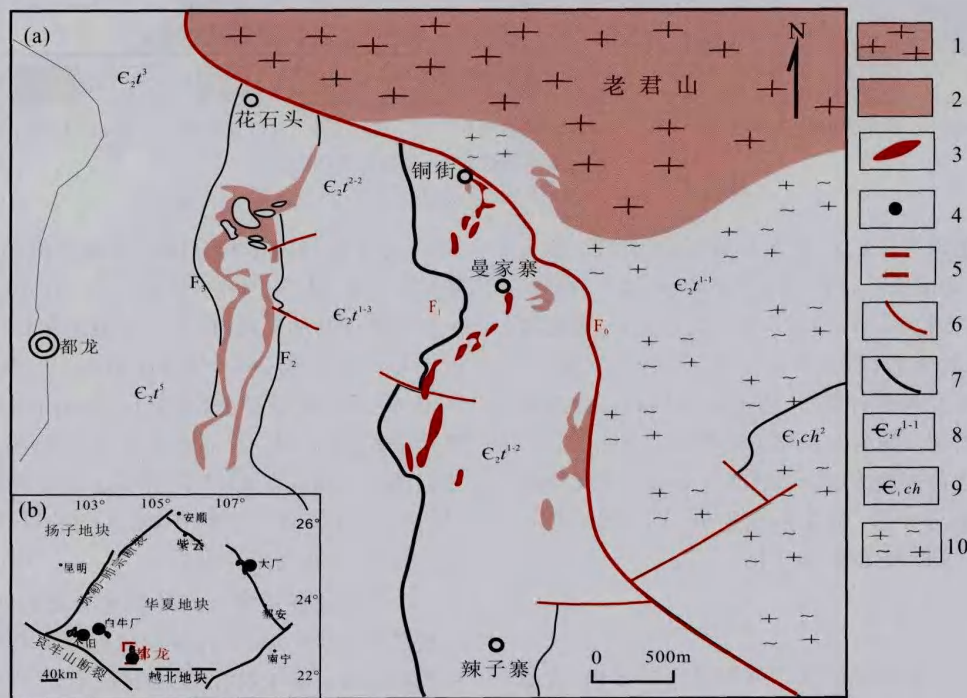
都龙锡锌多金属矿床是南岭西段四大锡多金属矿床(个旧、大厂、都龙和白牛厂)之一。前人对该矿床的研究甚多,但对矿床成因认识仍不统一,岩浆热液成因(蔡德坤,1983;杨世瑜和李宗光,1985;宋焕斌,1989;安保华,1990;付国辉,1992;忻建刚和袁奎荣,1993;张洪培等,2006;林知法,2010)、热水喷流沉积(周健平等,1997;周健平和徐克勤,1998;贾福聚等,2010)和热水喷流沉积+岩浆热液叠加(刘玉平,1998;刘玉平等,2000a,2000b;刘晓伟,2008;王雄军,2008)等多种观点相持不下。其中一个重要原因就是成矿物质来源认识的不统一,持岩浆热液成因的学者认为成矿物质来自岩浆分异,热水喷流沉积者认为来自基底及围岩,多成因观点认为矿质具有多来源,层控矿床观点认为矿质来自赋矿地层(薛步高,1990)。

自“水成论”和“火成论”之争提出,成矿物质来源就是矿床学研究的一个重要方面。特别是从 Ohmoto 系统深入地探讨了矿床矿物硫和碳同位素不仅受源区硫影响,而且与其迁移过程中各种物理化学参数有关,即大本模式以来(Ohmoto, 1972),

硫和碳同位素在矿床中的应用就逐步完善和提高,也为成矿物质来源提供了有效工具。国内郑永飞又提出了稳定同位素体系理论模式及其矿床地球化学应用(郑永飞,2001),此外硫和碳同位素对成矿物质来源以示踪取得了较多成果(彭建堂和胡瑞忠,2001;吴南平等,2003;李文博等,2006)。本文在前人研究的基础上,系统地对该矿床进行 S-C-O 同位素分析测试,并结合野外地质现象为成矿物质来源提供稳定同位素证据。

1 矿床地质特征

都龙锡锌多金属矿床从北至南包括铜街、曼家寨、辣子寨、五口洞、南当厂 5 个矿段(毛圣洁,1992)。矿区出露地层主要有上元古界一下寒武统新寨岩组和下寒武统田蓬组,赋矿地层为田蓬组大理岩和石英云母片岩。控矿构造主要为北西向马关-都龙区域断裂(F0),该断裂在铜街-曼家寨转向为近南北,近南北向铜街-辣子寨断裂(F1)是最重要的控矿和容矿构造(图 1)。



(a) 矿区图; (b) 区域图; 1-花岗岩; 2-花岗斑岩; 3-矿体; 4-矿床; 5-研究区域; 6-区域构造 F0 正断层; 7-矿区主要控矿构造 F1 正断层; 8- E_2 寒武系田蓬组; 9-寒武系冲庄组; E_{1ch}^2 板岩夹灰岩; 10-片麻岩

图 1 都龙锡锌多金属矿床地质简图

Fig.1 Simplified geological map of the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

矿床以北出露燕山晚期老君山复式花岗岩体(宋焕斌,1988;杨世瑜和颜以彬,1994;Guo *et al.*, 2009;冯佳睿等,2010;张斌辉等,2012),矿区内出露

多条花岗斑岩脉。矿体产于老君山花岗岩体的南缘外接触带,钻孔揭露都龙矿床下部有向南倾斜的隐伏花岗岩体,矿化主要见于砂卡岩化的大理岩和片

岩,无矽卡岩化的大理岩和片岩基本无工业矿化。主要矿体宏观上呈层状、透镜状顺层展布(图2),这也是热水沉积成矿观点的最主要依据。矿石结构主

要有变晶结构、交代结构、固溶体出溶结构,矿石构造主要为块状构造、浸染状构造、脉状—网脉状构造。

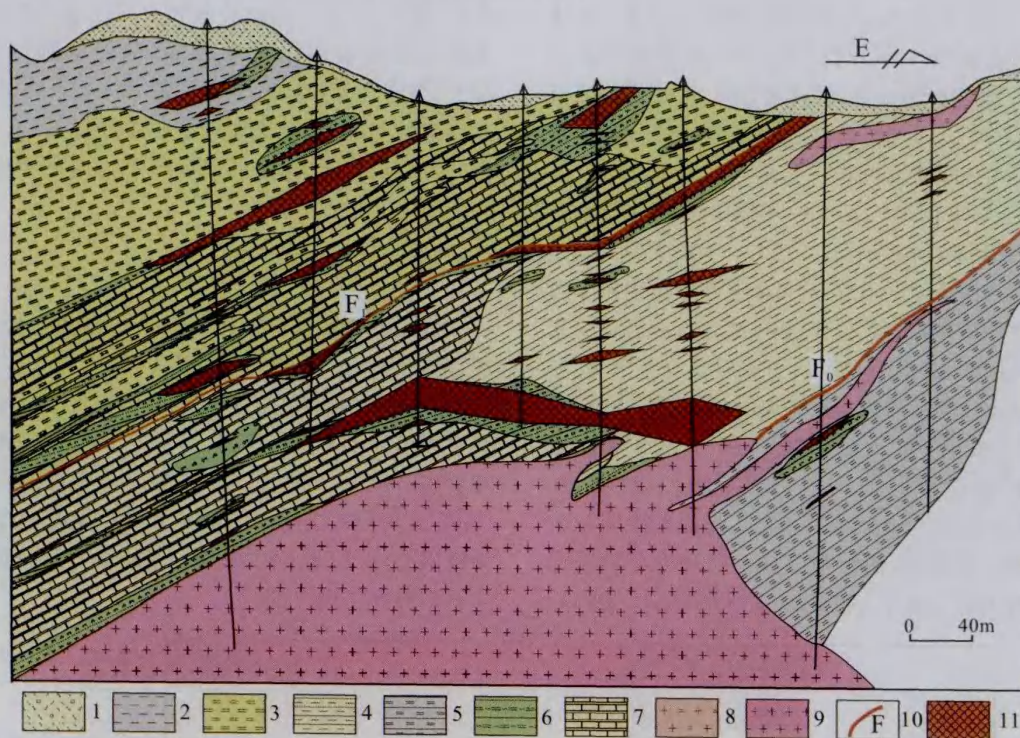


图2 都龙矿床曼家寨矿段 99 号勘探线剖面图

Fig. 2 Section of the line 99 of the Manjiazhai ore block in the Dulong deposit

矿物组成比较复杂,矿石矿物以铁闪锌矿、锡石为主,其次为磁铁矿、白钨矿、辉钼矿、黄铜矿、毒砂、磁黄铁矿、方铅矿、黄铁矿等,镜下特征显示,硫化物阶段毒砂、黄铜矿、磁黄铁矿早于闪锌矿、方铅矿。脉石矿物主要包括石榴石、透辉石、阳起石、绿泥石等。矽卡岩化普遍且与矿化关系密切。

从北至南表现为以铜锡锌为主多金属矿化至铅锌银矿化的分带性,由深至浅则为 W-Fe-Sn→Sn-Cu-Zn→Zn-Pb-Ag 的垂向变化。

2 样品与测试

本次研究系统地选取了遍布整个矿区内,含地层(4件)、地表和钻孔,共 58 件硫化物单矿物进行硫同位素分析,包括毒砂、磁黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿和黄铁矿 6 种硫化物单矿物。挑选工作先对样品碎样,筛选出不同目数 20-40-60-80-100 目,用重力法先粗选,然后在双目镜下挑纯至 98% 以上。

S 同位素组成测试工作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,其中黄

铁矿、方铅矿和闪锌矿分别加不同比例的 CuO(黄铁矿:CuO = 1:8;闪锌矿:CuO = 1:6;方铅矿:CuO = 1:2)置于马弗炉内,在 1000℃ 真空条件下反应 15 min,将 S 氧化成 SO₂,分析仪器为 CF-IRMS(EA-IsoPrime,型号为 Euro3000,GVinstruments)同位素质谱仪,并对同一样品重复测定两次,测试结果采用以国家硫同位素 CDT 标准标定的硫同位素标准(硫化银)GBW04414 和 GBW04415 校正,误差小于 ±0.2‰。分析结果见表 1。

由于都龙锡锌多金属矿床未曾进行过 C-O 同位素组成的研究,加之各种产状的方解石及其不同规模的方解石脉很发育,笔者选取了 23 件不同产状的方解石,包括早期含矿方解石、晚期无矿方解石和大理岩样品进行 C-O 同位素分析测试,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进行。分析采用 100% 磷酸法,在 25℃ 时,样品与磷酸发生反应,将反应释放出来的 CO₂ 在 Isoprime-GC 质谱仪上进行碳、氧同位素测定,分析精度为 0.2‰。分析结果见表 2。

表 1 都龙锡锌多金属矿床不同硫化物单矿物 S 同位素组成

Table 1 S isotope compositions of sulfide minerals from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

序号	样品序号	采样位置	单矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)	序号	样品序号	采样位置	单矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ (‰)
1	ZK101033-62	ZK101033-100 m	毒砂	3.7	2	ZK67031-4	ZK67031-160 m	毒砂	2.1
3	ZK101033-60-2	ZK101033-120 m	毒砂	4.1	4	ZK43033-2-1	ZK43033-218 m	毒砂	4.0
5	DL12-713	地表	磁黄铁矿	0.9	6	ZK87033-38	ZK87033-287 m	磁黄铁矿	13.3
7	ZK27041	ZK27041-569 m	磁黄铁矿	4.0	8	ZK27041-A	ZK27041-550 m	磁黄铁矿	4.2
9	DL12-35	曼家寨北端地表	磁黄铁矿	3.4	10	ZK67031-13	ZK67031-405 m	磁黄铁矿	3.2
11	ZK35041-90	ZK35041-425 m	方铅矿	3.1	12	DL12-89-3	曼家寨南端地表	方铅矿	3.0
13	DL12-525	曼家寨中端地表	方铅矿	2.0	14	DL12-534	曼家寨中端地表	方铅矿	1.5
15	ZK35041-57	ZK35041-485 m	方铅矿	2.4	16	DL12-514	曼家寨中端地表	黄铜矿	0.9
17	ZK35041-47	ZK35041-542 m	黄铜矿	3.6	18	DL12-54	曼家寨中端靠东地表	黄铜矿	1.6
19	ZK35041-55	ZK35041-496 m	黄铜矿	4.6	20	DL12-53	曼家寨中端靠东地表	黄铜矿	0.8
21	ZK67031-29	ZK67031-508 m	黄铁矿	8.7	22	ZK67031-13	ZK67031-405 m	黄铁矿	3.8
23	ZK79021-2	ZK79021-470 m	黄铁矿	2.0	24	DL12-525	曼家寨中端地表	黄铁矿	3.0
25	DL12-511	曼家寨中端地表	黄铁矿	3.1	26	DL12-89-1	曼家寨南端地表	黄铁矿	4.6
27	ZK31021-61	ZK31021-365 m	黄铁矿	4.6	28	ZK101027-259.76	ZK101027-259 m	黄铁矿	3.8
29	ZK27041-57	ZK27041-528 m	黄铁矿	4.9	30	ZK19021-37	ZK19021-577 m	黄铁矿	10.1
31	ZK87021-20	ZK87021-278 m	黄铁矿	4.4	32	ZK87033-24	ZK87033-225 m	黄铁矿	4.4
33	ZK35041-47	ZK35041-543 m	黄铁矿	3.4	34	ZK101033-68	ZK101033-50 m	黄铁矿	2.5
35	DL12-539	曼家寨中端地表	黄铁矿	1.9	36	DL12-89-3	曼家寨南端地表	闪锌矿	2.7
37	DL12-100	曼家寨南端地表	闪锌矿	0.8	38	DL12-35	曼家寨中端地表	闪锌矿	2.8
39	DL12-2	铜街与曼家寨交界处	闪锌矿	0.4	40	DL12-531-2	曼家寨中端地表	闪锌矿	-0.2
41	DL12-534	曼家寨中端地表	闪锌矿	3.3	42	DL12-525	曼家寨中端地表	闪锌矿	3.0
43	ZK43033-20	ZK43033-400 m	闪锌矿	2.8	44	ZK79021-52	ZK79021-370 m	闪锌矿	0.6
45	ZK31021-22	ZK31021-152 m	闪锌矿	1.2	46	ZK67031-3	ZK67031-156 m	闪锌矿	1.2
47	DL12-104	曼家寨南端地表	闪锌矿	0.4	48	DL12-511	曼家寨中端地表	闪锌矿	0.9
49	DL12-505	曼家寨中端靠西地表	闪锌矿	0.6	50	ZK31021-11	ZK31021-92 m	闪锌矿	1.6
51	ZK101033-60-2	ZK101033-118 m	闪锌矿	3.9	52	079B	曼家寨东北方向地表	闪锌矿	-1.3
53	ZK31021-9	ZK31021-91 m	闪锌矿	0.6	54	ZK101017-12	ZK101017-189 m	闪锌矿	2.7
55	MM-24	屏边至蒙自公路边(地层)	立方体黄铁矿	19.6	56	MM-31	屏边至蒙自公路边(地层)	立方体黄铁矿	25.8
57	MG17	河口至马关公路边(地层)	细粒黄铁矿	17.5	58	MG9	马关至都龙公路边(地层)	细粒体黄铁矿	18.9
59	T1-1	铜街采场	磁黄铁矿	0.6	60	都硫 5	1号采样点	铁闪锌矿	2.6
61	都硫 6	125 剖面	铁闪锌矿	1.6	62	A1005-1	铜街地表	铁闪锌矿	1.2
63	A1010	ZK11303	黄铁矿	2.2	64	A1026	ZK11303	黄铁矿	9.3
65	A1028	ZK11306	黄铁矿	3.8	66	A1078		毒砂	0.2
67	ZK806-62		毒砂	0.4	68	A1005-3	铜街地表	铁闪锌矿	1.0
69	A1005-2-2		磁黄铁矿	1.0	70	L1-1	辣子寨	铁闪锌矿	1.8
71	L1-2	辣子寨	磁黄铁矿	1.8	72	5901-1	ZK5901	磁黄铁矿	0.8
73	2701-1	ZK2701	磁黄铁矿	0.4	74	1101-1	ZK1101	磁黄铁矿	-0.7
75	都硫 7	3号采样点	铁闪锌矿	-0.15	76	都硫 8	12号采样点	铁闪锌矿	1.0
77	都硫 9	25-1 坑口	铁闪锌矿	0.4	78	都硫 10	ZK59-11	铁闪锌矿	2.7
79	都硫 11	4701 坑	黄铜矿	0.6	80	LDL-95	辣子寨	铁闪锌矿	0.7
81	LDL-102	水洞厂	闪锌矿	7.5	82	LDL-104	水洞厂	方铅矿	8.3
83	LDL-16	曼家寨	铁闪锌矿	0.5	84	LDL-25	曼家寨	黄铜矿	0.9
85	LDL-64(1)	岩冲	黄铁矿	3.5	86	LDL-64(2)	岩冲	闪锌矿	2.8
87	LDL-64(3)	岩冲	方铅矿	0.9					

测试者: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;注:1~58号数据来源于本文,59~79来源于宋焕斌(1989),80~87来源于刘玉平等(2000a)。

3 结果和讨论

3.1 硫同位素组成

虽然该矿床的硫同位素组成已经有前人研究过(宋焕斌,1989;刘玉平等,2000a),但从统计学的角度来看,样品数量对这样一个超大型矿床来说代表

性明显不足。对比发现,此次矿区内 58 件硫化物单矿物硫同位素组成分析结果(表 1)与已有的分析结果具有一致性。因此,收集文献中已有 29 件样品的分析结果,共 87 件样品来讨论该矿床的硫同位素组成特征和硫的来源。

表 2 晚期硫化物阶段方解石 C-O 同位素分析结果

Table 2 C-O isotope compositions of calcites in the late sulfide stage

序号	样品序号	样品岩性	采样位置	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$
1	DL12-518-2	条带状白色大理岩	曼家寨中端地表	-1.1	20.8
2	DL12-518	条带状黑色大理岩	曼家寨中端地表	-1.0	21.5
3	ZK35041-61	大理岩	ZK35041-420 m	-1.5	10.3
4	ZK101021-33	大理岩	ZK101021-340 m	-0.6	19.3
5	ZK79021-5	大理岩	ZK79021-461 m	-1.1	14.6
6	DL12-551-1	大理岩	铜街地表	-0.2	13.3
8	ZK101033-	晚期不含矿方解石	ZK101033-292 m	-5.0	2.0
9	ZK31021-7	晚期不含矿方解石	ZK31021-58 m	-3.1	5.5
10	DL12-8	晚期不含矿方解石	铜街与曼家寨交界处	-5.0	4.6
11	ZK31021-34	晚期不含矿方解石	ZK31021-218 m	-4.1	4.4
12	DL12-29	早期含矿(Po)方解石	曼家寨靠北端地表	-7.4	9.7
13	ZK35041-90	早期含矿(Gn Py)方解石	ZK35041-425 m	-4.7	7.2
14	DL12-47	早期含矿(Sph)方解石	曼家寨中端地表	-7.2	11.0
7	DL12-89-1	早期含矿(Gn)方解石	曼家寨南端地表	-3.1	4.7
15	DL12-80	早期含矿(M)方解石	曼家寨南端地表	-8.8	12.4
16	DL12-76	早期含矿(M)方解石	曼家寨南端地表	-6.6	7.7
17	ZK101033-51	早期含矿(Cp Sph)方解石	ZK101033-240 m	-8.6	11.5
18	DL12-2	早期含矿(Flu Sph)方解石	铜街与曼家寨交界处	-6.9	6.4
19	K49	早期含矿方解石	钻孔	-8.5	11.1
20	DL12-17	早期含矿(Sph Py)方解石	铜街与曼家寨交界处	-4.9	5.0
21	DL12-56	早期含矿(Sph)方解石	曼家寨中端靠东地表	-6.8	7.6
22	078D	早期含矿方解石	曼家寨东北方向地表	-7.0	9.5
23	065B	早期含矿方解石	曼家寨东北方向地表	-7.5	7.8

注:所有采于曼家寨地表样品均以 13 号矿体为中心,()中符号表示与方解石共生的矿物,其中 Po 磁黄铁矿,Py 黄铁矿,Sph 闪锌矿,Flu 萤石,Gn 方铅矿,Cp 黄铜矿,M 磁铁矿。测试者: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。

从表 1 可以看出, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-1.3\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$ 。其中 77 件样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围小, $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 $-1.3\text{‰} \sim 4.9\text{‰}$ 之间,均值 2.1‰ ,其峰值主要集中于 $0\text{‰} \sim 4\text{‰}$ 狭窄区域。其余 6 件 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 $7.5\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$ 之间,4 件滇东南地区地层 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 $17.5\text{‰} \sim 25.8\text{‰}$ 之间。从样品的空间分布看,钻孔深部硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 小于浅部,地表南端硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值小于北端。

矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值不能简单的认为代表热液的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。热液矿物的硫同位素组成是总硫同位素组成、 f_{O_2} 、pH、离子强度和温度的函数,这些参数微小的变化能够极大地影响矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(Ohmoto, 1972; Rye *et al.*, 1974)。另外,Kontak 进一步推断, $\delta^{34}\text{S}$ 的变化范围小预示着,物理-化学参数(如 T、pH)变化很小或极其短暂,因而在热液中不存在硫同位素分馏(Kontak, 1990)。郑永飞(2000)指出,在温度大于 200℃ 的热液中,热液 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以代表其源区的硫同位素组成。

都龙锡锌多金属矿床的含硫矿物主要为硫化物类矿物,最常见的有黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿和毒砂,未见重晶石等硫酸盐矿物,指示热液中的硫主要以二价单一相形式(H_2S)存在。不

同硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值基本一致,其中黄铁矿: $1.9\text{‰} \sim 4.8\text{‰}$ (16 件样品),磁黄铁矿: $-0.7\text{‰} \sim 4.2\text{‰}$ (11 件样品),闪锌矿: $-1.3\text{‰} \sim 3.9\text{‰}$ (31 件样品),黄铜矿: $0.6\text{‰} \sim 4.6\text{‰}$ (7 件样品),方铅矿: $0.9\text{‰} \sim 3.1\text{‰}$ (6 件样品),毒砂: $0.2\text{‰} \sim 4.1\text{‰}$ (6 件样品),说明在热液活动的各个阶段基本不存在硫同位素分馏,因而硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以反映热液的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。因此,该矿床矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 可以代表热液及源区的硫同位素组成。

表 1 中有 3 件黄铁矿,磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿各 1 件共 6 件样品的硫同位素组成具有较高正值($\delta^{34}\text{S}$ 值在 $7.5\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$),总体上远低于寒武系古海水 S 同位素组成($15\text{‰} \sim 35\text{‰}$, Claypool *et al.*, 1980)。采自滇东南地区屏边一蒙自、河口一马关寒武系地层中的 4 件黄铁矿, $\delta^{34}\text{S}$ 值在 $17.5\text{‰} \sim 25.8\text{‰}$ (本文数据),3 件采自白牛厂牛作底白云岩中方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别为 23.4‰ 、 22.3‰ 和 18.6‰ (云南省地矿局二大队,1994)。由此看出,该矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 $7.5\text{‰} \sim 13.3\text{‰}$ 的这部分硫,可能是地层中以黄铁矿为代表的沉积来源的硫(可能与热水沉积或正常沉积有关)与岩浆硫混合的结果。尽管这些样品具有较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,但样品数量仅占

所有样品约 10%，从硫的总量上来看占比很小。绝大部分样品在图 3 中呈塔式分布，变化区间很小，主要集中在 0‰~4‰，指示矿床具有均一硫源，上述特征与岩浆硫吻合，说明该矿床的硫主要来自岩浆分异作用。

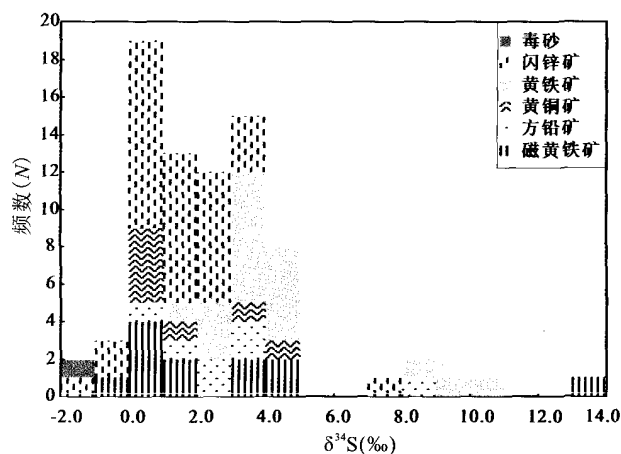


图 3 都龙锡锌多金属矿床硫同位素组成直方图 (未包含地层硫)

Fig. 3 $\delta^{34}\text{S}$ histogram of the sulfide minerals from the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

3.2 C-O 同位素组成

大量研究表明，热液方解石的 C-O 同位素组成是示踪成矿流体中碳来源的有效方法。一般认为，热液碳可能有 3 种来源：①岩浆碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-5\text{‰} \sim -8\text{‰}$ (Taylor *et al.*, 1967)；②沉积碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 0‰ (Veizer *et al.*, 1980)；③沉积岩和变质岩中有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 约为 -25‰ (Shimazaki *et al.*, 1986)。

都龙锡锌多金属矿床样品特征描述和分析结果见表 2 和图 4。分析结果显示， $\delta^{13}\text{C}$ 值分布范围在 $-8.8\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$ ，其中大理岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值集中在 $-1.5\text{‰} \sim 0.2\text{‰}$ ，晚期不含矿方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值集中在 $-5.0\text{‰} \sim -3.1\text{‰}$ ，早期含矿方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值主要集中在 $-8.8\text{‰} \sim -6.8\text{‰}$ ； $\delta^{18}\text{O}$ 的分布范围在 $2.0\text{‰} \sim 21.5\text{‰}$ ，其中大理岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值主要集中在 $10.3\text{‰} \sim 20.8\text{‰}$ ，晚期不含矿方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 值主要集中在 $2.0\text{‰} \sim 9.7\text{‰}$ ，早期含矿方解石 $\delta^{18}\text{O}$ 值集中在 $4.7\text{‰} \sim 12.4\text{‰}$ 。

热液矿物的碳同位素组成是总碳同位素组成、 f_{O_2} 、pH、离子强度和温度的函数，当成矿热液脉中未见方解石与石墨共生时，则方解石的碳同位素组成可近似代表成矿热液的总碳同位素组成 (Ohmoto, 1972)。因此，该矿床方解石的碳同位素组成可代表热液的碳同位素组成。

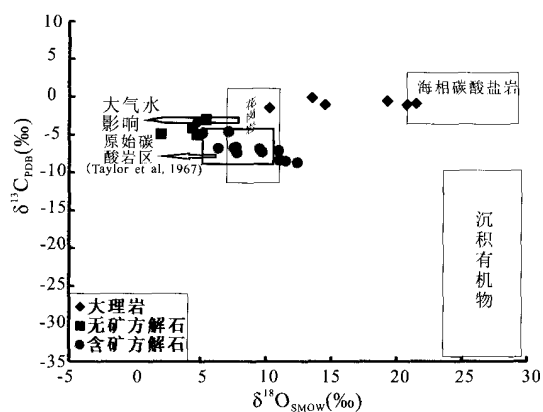


图 4 都龙锡锌多金属矿床方解石和大理岩的 C-O 同位素组成图解 (底图据刘建明和刘家军, 1997 修改)

Fig. 4 C-O isotopic compositions of calcite and marble in the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit (modified after Liu Jianming *et al.*, 1997)

早期含矿方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围为 $-5.0\text{‰} \sim -8.6\text{‰}$ ，均值 -6.8‰ ，与岩浆碳或幔源碳的碳同位素组成基本一致。在图 4 中数据投点位于岩浆源区，明显与大理岩不同，远离海相碳酸盐岩的范围，说明碳主要来源于岩浆。从图 4 可以看出，晚期方解石细脉的碳同位素组成与早期含矿方解石基本相同，但是氧同位素组成明显偏离岩浆源区范围。说明晚期成矿流体的氧同位素向富 ^{16}O 方向漂移，可能预示着有大气降水加入，但碳同位素仍保留岩浆碳特征。因此判断，成矿主阶段与成矿晚期，热液中的碳来源是相同的，属于同一个热液成矿体系的不同阶段。

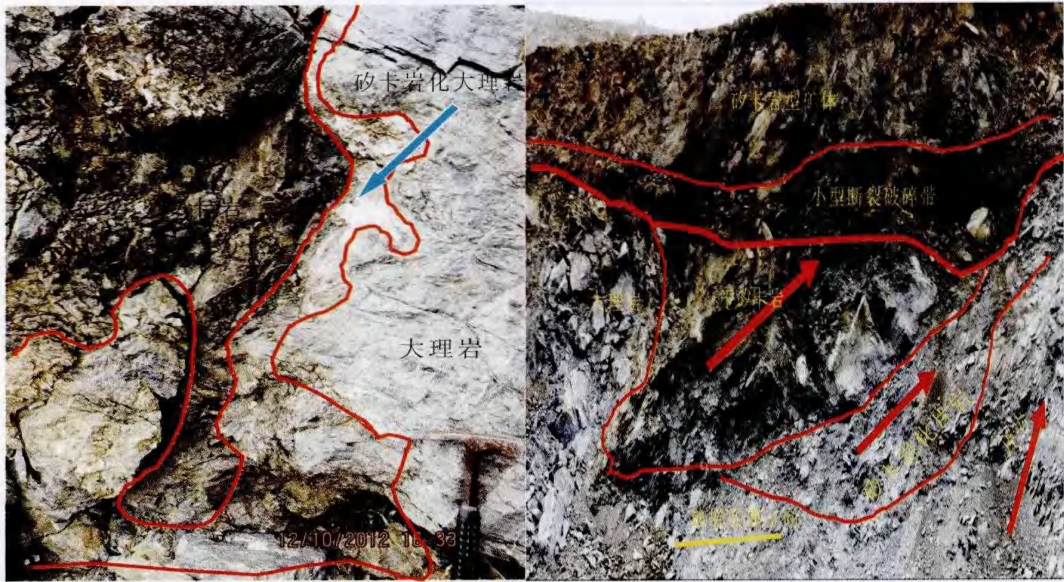
大理岩具有稳定的碳同位素组成， $\delta^{13}\text{C}$ 值明显高于方解石，样品在图 4 中的分布呈水平状，从海相碳酸盐岩区域一直延伸至花岗岩区，说明不同样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化不大，但 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化明显。从大理岩样品的分布分析，重结晶越明显的大理岩以及越靠近深部矽卡岩的大理岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值越向岩浆源区漂移，这与日本 Nakatatsu 矿床一致 (Shimazaki *et al.*, 1986)，可能是岩浆来源的成矿热液与碳酸盐岩反应的结果。然而，有一个问题还不明白，就是寒武系地层中的沉积碳酸盐岩，经由岩浆烘烤及岩浆热液交代，在大理岩化-矽卡岩化过程中，沉积岩中的碳为什么没有大量进入热液系统，以至于热液中的碳仍能保持岩浆来源碳的特点。

4 矿床成因初步探讨

都龙锡锌多金属矿床的矿体宏观上似乎与围岩产状一致呈层状产出，野外观察发现这些层状矿体

明显受层间断裂构造控制,矿体内部热液充填交代现象普遍,常与不同类型的矽卡岩相伴产出,此现象在揭露较多的曼家寨矿段随处可见,而这些断裂构造的产生可能与区域构造活动及隐伏岩体侵位有

关。另外,强烈的大理岩化、矽卡岩与大理岩甚至片岩错综复杂的交代关系普遍,在矿体揭露较深的曼家寨南端,矿体明显切穿围岩,产状与地层并不一致(图5)。



左图-矽卡岩交代大理岩,右图-矿体顺断裂分布,矽卡岩化、充填交代现象明显

图5 都龙锡锌多金属矿床野外地质现象照片

Fig. 5 Photos of geological phenomena in the field of the Dulong Sn-Zn polymetallic deposit

这些现象与热液成因观点吻合,并不能用喷流沉积观点解释。因此从野外地质现象观察看来,区域构造活动及隐伏岩体的侵位使上覆地层上拱产生断裂-裂隙和层间滑脱(顺层断裂),岩浆热液沿着这些裂隙和区域构造产生的裂隙运移并与围岩发生反应,最终沿顺层断裂等有利部位沉淀成矿。

据前人对老君山花岗岩和矿体所测年龄,岩体年龄为 83.3 ± 1.5 Ma(冯佳睿等,2010)、 $87.6 \pm 1.4 \sim 91.7 \pm 1.8$ Ma(李进文等,2013)、 92.9 ± 1.9 Ma(刘玉平等,2007),锡石年龄约为 80 Ma(刘玉平等,2007),单矿物 Rb-Sr 等时线年龄 76.7 ± 3.3 Ma(刘玉平等,1999),本课题组获得锡石 LA-MC-ICP-MS 年龄为 $87.2 \pm 3.9 \sim 89.2 \pm 4.1$ Ma(未发表数据),显示矿石年龄略晚于岩体年龄,表明矿化与老君山岩体具有密切关系,属于岩浆期后热液成矿。S、C-O 同位素组成显示成矿流体中的硫和碳主要来自岩浆,很好地佐证了岩浆热液成因这一观点。

5 结 论

硫同位素组成基本介于 $-1.27\% \sim 4.85\%$,变化区间小,靠近零值,具岩浆硫特性。

早期含矿方解石 $\delta^{13}C$ 值为 $-3.09\% \sim -8.57\%$,

均值为 -6.57% ,其值也明显偏离大理岩分布范围 ($-1.13\% \sim -0.2\%$),与岩浆碳同位素组成一致。晚期方解石具有接近于早期含矿方解石的碳同位素组成,说明它们属于同一岩浆热液体系。

矿体内部热液充填交代现象普遍及其断裂构造控制等地质现象暗示岩浆热液交代围岩成矿。S 和 C-O 同位素数据同时指示 S 和 C 均来源于岩浆岩,这与野外地质现象和成岩-成矿时代信息一致,表明该矿床属于岩浆热液成因。

致谢: 云南华联锌铟股份有限公司李廷俊工程师等提供资料和野外帮助,中国科学院地球化学研究所安宁高级工程师对测试给予指导,在此一并致谢。

参考文献 (References):

- Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H, Zak I. 1980. The age curves of sulphur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretation [J]. *Chemical Geology*, 28: 199-206.
- Guo L G, Liu Y P, Li C Y, Xu W, Ye L. 2009. SHRIMP zircon U-Pb geochronology and lithogeochemistry of Caledonian Granites from the Laojunshan area, southeastern Yunnan province, Chi-

- na: Implications for the collision between the Yangtze and Cathaysia blocks [J]. *Geochemical Journal*, 43: 101-122.
- Kontak, D J. 1990. A sulfur isotope study of main-stage tin and base metal mineralization at the east kemptville tin deposit, yarmouth county, nova scotia, Canada: Evidence for magmatic origin of metals and sulfur[J]. *Economic Geology*, 85: 399-407.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Economic Geology*, 67: 551-578.
- Rye R O, Ohmoto H. 1974. sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review [J]. *Economic Geology*, 69: 826-842.
- Shimazaki H, Shimizu M, Nakano T. 1986. Carbon and oxygen isotopes of calcites from Japanese skarn deposits [J]. *Geochemical Journal*, 20: 297-310.
- Taylor H P Jr, Frechen J, Degens E T. 1967. Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See district, West Germany and the Alnö district, Sweden [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31: 407-430.
- Veizer J, Holser W T, Wilgus C K. 1980. Correlation of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ secular variations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 579-587.
- 安保华. 1990. 老君山岩体特征、成因及其找矿意义探讨 [J]. *西南矿产地质*, 4: 30-35.
- 蔡德坤. 1983. 滇东南老君山花岗岩类岩石的形成演化与锡、钨的矿化富集作用 [J]. *云南地质*, 2: 102-113.
- 冯佳睿, 毛景文, 裴荣富, 周振华, 杨宗喜. 2010. 云南瓦渣钨矿区老君山花岗岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 定年、地球化学特征及成因探讨 [J]. *岩石学报*, 26(3): 845-857.
- 付国辉. 1992. 云南都龙锡多金属矿床地质特征及成矿规律 [J]. *西南矿产地质*, 2: 25-37.
- 贾福聚, 秦德先, 张文源, 伍伟, 杨晓坤. 2010. 云南都龙锡多金属矿床矿化趋势分析及成矿规律 [J]. *有色金属*, 62: 84-87.
- 李进文, 裴荣富, 王永磊, 余宏全, 丰成友, 郭志军, 王浩琳, 徐可. 2013. 云南都龙锡钨矿区同位素年代学研究 [J]. *矿床地质*, 32(4): 767-782.
- 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.
- 林知法. 2010. 云南马关都龙锡多金属超大型矿床构造控矿特征及矿床成因研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 刘建明, 刘家军. 1997. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆体流体成因模式 [J]. *矿物学报*, 17(4): 448-456.
- 刘晓玮. 2008. 马关都龙曼家寨锡钨矿床外围成矿预测 [D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 刘玉平. 1998. 一个受后期改造和热液叠加的块状硫化物矿床: 都龙超大型锡钨多金属矿床 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 17(1): 22-24.
- 刘玉平, 李朝阳, 曾志刚, 王金良. 1999. 都龙锡钨矿床单矿物 Rb-Sr 等时线年龄测定 [J]. *昆明冶金高等专科学校学报*, 15(2): 5-8.
- 刘玉平, 李朝阳, 谷团, 王金良. 2000a. 都龙锡钨多金属矿床成矿物质来源的同位素示踪 [J]. *地质地球化学*, 28: 75-81.
- 刘玉平, 李朝阳, 刘家军. 2000b. 都龙矿床含矿层状矽卡岩成因的地质地球化学证据 [J]. *矿物学报*, 20(4): 378-384.
- 刘玉平, 李正祥, 李惠民, 郭利果, 徐伟, 叶霖, 李朝阳, 皮道会. 2007. 都龙锡钨矿床锡石和锆石 U-Pb 年代学: 滇东南白垩纪大规模花岗岩成岩-成矿事件 [J]. *岩石学报*, 23(5): 967-976.
- 毛圣洁. 1992. 云南都龙锡钨多金属矿工业指标研究 [J]. *有色金属矿产与勘查*, (1): 179-184.
- 彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锡矿床的碳、氧同位素体系 [J]. *地质论评*, 47(1): 34-41.
- 宋焕斌. 1988. 老君山含锡花岗岩的特征及其成因 [J]. *矿产与地质*, 2: 45-52.
- 宋焕斌. 1989. 云南东南部都龙锡石-硫化物型矿床的成矿特征 [J]. *矿床地质*, 8: 29-38.
- 王雄军. 2008. 云南老君山矿集区多因复成成矿模式及空间信息成矿预测模型研究 [D]. 长沙: 中南大学.
- 吴南平, 蒋少涌, 廖启林, 潘家永, 戴宝章. 2003. 云南兰坪一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.
- 忻建刚, 袁奎荣. 1993. 云南都龙隐伏花岗岩的特征及其成矿作用 [J]. *桂林冶金地质学院学报*, 13: 121-129.
- 薛步高. 1990. 试论都龙锡多金属矿床成矿特征: 与宋焕斌商榷 [J]. *西南矿产地质*, 4: 28-35.
- 杨世瑜, 李宗光. 1985. 滇东南老君山石英运营眼型锡矿床特征及其成矿环境拟议 [J]. *昆明工学院学报*, 2: 1-12.
- 杨世瑜, 颜以彬. 1994. 云南的锡矿床与花岗岩类在时空分布上的关系 [J]. *云南地质*, 13: 149-156.
- 张斌辉, 丁俊, 任光明, 张林奎, 石洪召. 2012. 云南马关老君山花岗岩的年代学、地球化学特征及地质意义 [J]. *地质学报*, 86(4): 587-601.
- 张洪培, 刘继顺, 李晓波, 章霞林. 2006. 滇东南花岗岩与锡、银、铜、铅、锌多金属矿床的成因关系 [J]. *地质找矿论丛*, 21: 87-90.
- 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.
- 郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 218-247.
- 周建平, 徐克勤, 华仁民, 赵懿英. 1997. 滇东南锡多金属矿床成因商榷 [J]. *云南地质*, 16(4): 309-349.
- 周建平, 徐克勤. 1998. 滇东南喷流沉积块状硫化物特征与矿床成因 [J]. *矿物学报*, 2: 158-168.