

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

云南会泽超大型铅锌矿床硫同位素 和稀土元素地球化学研究

李文博^{1,2)} 黄智龙¹⁾ 陈进³⁾ 许成^{1,2)} 管涛^{1,2)} 尹牡丹^{1,2)}

1) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室, 贵阳, 550002

2) 中国科学院研究生院, 北京, 100039; 3) 云南会泽超大型铅锌矿采选厂, 云南会泽, 654211

内容提要 云南会泽超大型铅锌矿床规模大、品位富、伴生有用元素多, 暗示其成矿环境较为特殊。本文分析该矿床原生矿体中矿石矿物的硫同位素组成和脉石矿物方解石的 REE 含量, 结合前人的碳、氢、氧、铅同位素分析资料和成矿年代测试结果, 探讨矿床成矿流体的来源。矿床原生矿体中的硫化物均富集重硫, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中于 13‰~17‰ 之间, 且有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$, 表明成矿流体的硫已达到平衡; 硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值与矿区和区域地层中膏盐层的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相近, 暗示成矿流体中的硫主要来自地层海相硫酸盐的还原, 热化学还原是地层海相硫酸盐形成还原态硫的主要还原机制。矿区脉石矿物方解石的 REE 含量相对高于本区各时代碳酸盐地层, 低于非碳酸盐地层和峨眉山玄武岩, 其 REE 配分模式和有关 REE 参数也与地层和峨眉山玄武岩存在明显差异; 进一步分析结果显示, 矿床成矿流体是一种壳—幔混合流体, 伴随峨眉山玄武岩岩浆活动过程中地幔流体(包括地幔去气和岩浆去气形成的流体)参与了矿床成矿流体的形成。

关键词 硫同位素 REE 成矿流体 云南会泽超大型铅锌矿床

成矿物质和成矿流体的来源是矿床成因机制研究的关键, 对建立合理的矿床成因模式、指导找矿具有重要意义。位于扬子板块西缘的川滇黔铅—锌—银多金属成矿区是中国重要的铅、锌、银、锗生产基地, 云南会泽超大型铅锌矿床位于该成矿区的中南部, 该矿床以其铅锌品位特高(Pb+Zn 多在 25%~35%, 部分矿石 Pb+Zn 含量超过 60%)、伴生有用元素多(Ag、Ge、Cd、In、Ga 等)、近年在找矿方面取得重大突破而引起国内外地学界的极大关注。许多学者对该矿床做过研究工作, 对矿床成因提出过不同模式(张位及, 1984; 陈士杰, 1986; 陈进, 1993; 周朝宪, 1998; 柳贺昌等, 1999; 方华, 2000; 韩润生等, 2001a, 2001b; Zhou et al., 2001; 周朝宪^①), 由于不同学者对矿床成矿物质和成矿流体来源有不同认识, 这些模式都无法全面解释矿床的成矿机制。

会泽超大型铅锌矿床赋存于下石炭统摆佐组(C_{1b})白云岩中, 区域上有大面积峨眉山玄武岩分布(图1), 较多学者认为成矿物质由碳酸盐地层和玄武岩提供(陈进, 1993; 柳贺昌等, 1999; 韩润生等, 2001)。但也有不同的认识, 如 Zhou 等(2001)根据铅、锌等成矿物质的背景含量、Pb 和 Sr 同位素

组成认为成矿物质主要由早震旦世火山岩提供; 李连举等(1999)提出上震旦统、下寒武统、中上泥盆统和石炭系地层是矿区重要的矿源层。同位素地球化学是探讨成矿流体特征和成矿物质来源最为有力的工具, 但是 Dejonghe 等(1989)指出, 仅仅利用少量、单一的同位素数据可能会得出与地质事实不符的结论, 有时几种同位素方法研究的结果可能会互相矛盾。因此, 本文不仅测试了会泽超大型铅锌矿床硫同位素组成, 而且系统测定了矿石中脉石矿物方解石及矿区各时代碳酸盐地层、晶洞方解石和峨眉山玄武岩的 REE 组成, 结合已有的铅、碳、氢、氧同位素资料(柳贺昌等, 1999; Zhou et al., 2001; Huang et al., 2003), 从多个方面探讨了矿床成矿流体来源。

1 矿床地质概况

会泽超大型铅锌矿床由相距约 3 km 的矿山厂和麒麟厂两个矿床组成(图1)。许多学者已详细地介绍了矿床地质特征(韩润生等, 2001; Zhou et al., 2001; 李文博等, 2002; Huang et al., 2003)。与国内外铅锌矿床相比, 该矿床具有以下独特的地

注: 本文为国家自然科学基金项目(编号 40172038)和云南省省院省校科技合作项目(编号 2000YK-04)的成果。

收稿日期: 2003-04-14; 改回日期: 2004-02-16; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 李文博, 男, 1976 年生。博士研究生, 主要从事矿床地球化学研究。通讯地址: 550002, 中国科学院地球化学研究所; Email: liwenbos@hotmail.com。

质特征:矿区出露从震旦系灯影组至二叠系栖霞—茅口组多个时代的碳酸盐地层,但矿体均赋存于下石炭统摆佐组(C_1b)白云岩中;矿体与围岩接触界线清晰,与矿体接触的围岩有几到几十厘米的“红化”现象;矿床的上部为氧化矿、下部为原生矿、中间为混合矿,氧化矿组成相当复杂,而原生矿组成相对简单,矿石矿物为方铅矿、闪锌矿和黄铁矿,脉石矿物主要为方解石;矿石铅锌品位极高(开采 $Pb+Zn$ 出矿品位大于 30%,部分矿石 $Pb+Zn$ 含量超过 60%)、伴生有用元素多(Ag, Ge, Ga, Cd, In 等);从浅部到深部,矿体有变厚、变富的趋势。

2 样品及分析方法

柳贺昌等(1999)已系统分析了会泽超大型铅锌矿床上部氧化矿的硫同位素组成。本文主要分析了该矿床近年在深部发现的 6 号、10 号、8 号和 1 号原生矿体硫同位素组成,其中 1 号矿体局部有弱的氧

化现象。为便于对比,本文还分析了矿区部分碳酸盐地层中黄铁矿的硫同位素组成。样品粉碎到 40 目~80 目,在双目镜下挑选黄铁矿、闪锌矿和方铅矿。样品的前处理在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放研究实验室进行,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 $1000^\circ C$ 真空条件下反应 15 min,将 S 氧化成 SO_2 。硫同位素组成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 MAT-252 型质谱仪上测定,相对误差小于 0.2‰。

方解石为会泽超大型铅锌矿床最主要的脉石矿物,按产状可分为三种类型:团块状、团斑状及脉状,三种产状方解石的相对数量为团块状>团斑状>脉状,Huang 等(2003)已介绍了三种产状方解石的基本特征,其形成时间顺序为团块状→团斑状→脉状方解石。本文分析了三种产状方解石的 REE 含

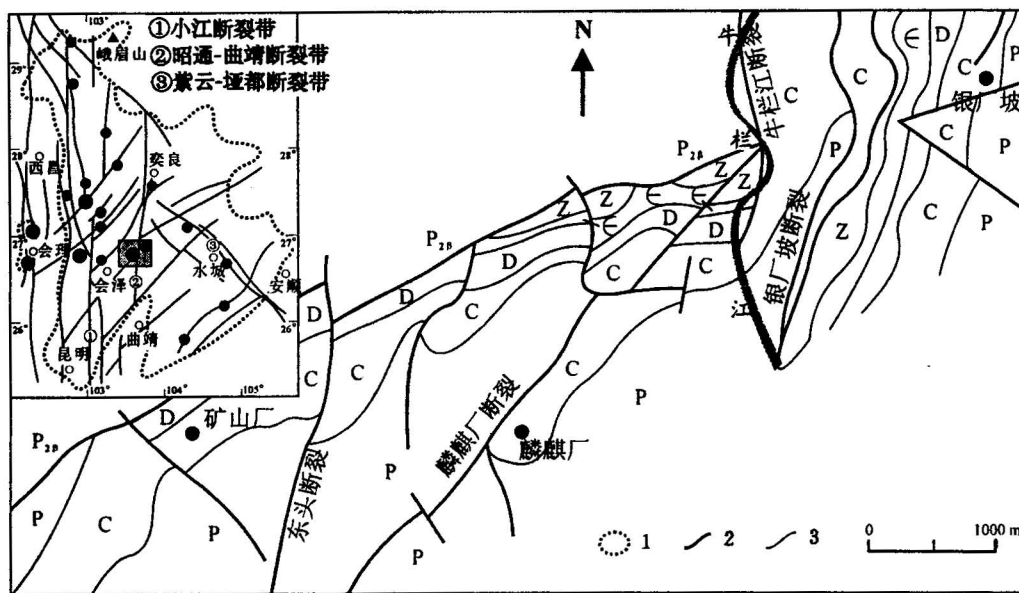


图 1 会泽超大型铅锌矿田地质图

Fig. 1 Geological map of the Huize giant Pb—Zn deposits

P_{2b} —二叠系峨眉山玄武岩; P —二叠系:包括栖霞—茅口组(P_{1q+m})灰岩,白云质灰岩夹白云岩,梁山组(P_{1l})碳质页岩和石英砂岩; C —石炭系:包括马平组(C_{3m})角砾状灰岩威宁组(C_{2w})鲕状灰岩,摆佐组(C_{1b})粗晶白云岩夹灰岩及白云质灰岩,大塘组(C_{1d})隐晶灰岩及鲕状灰岩; D —泥盆系:包括宰格组(D_{3z})灰岩、硅质白云岩和白云岩,海口组(D_{2h})粉砂岩和泥质页岩; E —寒武系:包括筇竹寺组(E_{1q})泥页岩夹砂质泥岩; Z —震旦系地层:包括灯影组(Z_{2d})硅质白云岩; 1—峨眉山玄武岩分布区边界线; 2—断裂; 3—地层界线; ●—铅—锌矿床

P_{2b} —Permian Emeishan basalt; P —Permian, include: limestone and dolomitic limestone with dolostone beds of the Qixia Formation—Maokou Formation(P_{1q+m}), carbonaceous shale and quartz sandstone of the Liangshan Formation; C —Carboniferous, include: gravel limestone of the Maping Formation(C_{3m}), oolitic limestone of the Weining Formation(C_{2w}), sparry dolostone with limestone and dolomitic limestone beds of the Baizuo Formation(C_{1b}), aphanitic limestone and oolitic limestone of the Datang Formation(C_{1d}); D —Devonian, include: limestone, siliceous dolostone and dolostone of the Zaige Formation(D_{3z}), siltstone and muddy shale of the Haikou Formation(D_{2h}); E —Cambrian: mudstone—shale with sandy mudstone of the Qiongzhusi Formation(E_{1q}); Z —Sinian: siliceous dolostone of the Dengying Formation(Z_{2d}); 1—boundary line of the Emeishan basalt; 2—fault; 3—stratum boundary; ●—lead—zinc deposit

量,为便于对比,还分析了矿区各时代碳酸盐地层、晶洞方解石和峨眉山玄武岩的 REE 含量。样品的 REE 含量在中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 分析实验室完成,分析方法同 Qi 等(2000)的介绍。相对误差小于 10%。

3 分析结果

3.1 硫同位素组成

表 1 为会泽超大型铅锌矿床深部 4 个原生矿体

中黄铁矿、闪锌矿和方铅矿及矿区部分碳酸盐地层中黄铁矿的硫同位素组成,图 2 为硫同位素组成直方图。

(1) 矿石富集重硫。4 个矿体黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值的变化范围为 10.94‰~17.42‰,平均 14.57‰,大部分样品集中于 13‰~17‰ 之间(图 2)。

(2) 相同矿体同种矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值不具明显差别。如 10 号矿体黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值极差

表 1 会泽超大型铅锌矿床硫同位素组成

Table 1 The sulfur isotope compositions of the Huize giant Pb—Zn deposit

样品号	位置	测定对象	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	平均值 (‰)	样品号	位置	测定对象	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	平均值 (‰)
HZ-911-9	1 号矿体	方铅矿	11.07	11.64	H10-3-1	10 号矿体	闪锌矿	15.26	14.44
HZ-911-17	1 号矿体	方铅矿	11.53		H10-19-1	10 号矿体	闪锌矿	15.39	
H1-6-5	1 号矿体	方铅矿	13.02		H10-19-2	10 号矿体	闪锌矿(浅色)	14.92	
H1-11-1	1 号矿体	方铅矿	10.94		H10-20-1	10 号矿体	闪锌矿(浅色)	13.54	
H1-12-2	1 号矿体	方铅矿	11.62		H10-20-2	10 号矿体	闪锌矿(棕红色)	14.21	
H1-6-1	1 号矿体	闪锌矿(浅色)	17.23	14.85	H10-20-3	10 号矿体	闪锌矿(红色)	14.48	
H1-6-2	1 号矿体	闪锌矿(浅棕色)	15.51		H10-20-4	10 号矿体	闪锌矿(黄色)	14.17	
H1-6-3	1 号矿体	闪锌矿(深棕色)	14.41		H10-22-1	10 号矿体	闪锌矿	13.56	
H1-17-1	1 号矿体	闪锌矿(红色)	14.02		HQ-480	8 号矿体	黄铁矿(地层)	6.82	15.80 (地层 黄铁矿 除外)
H1-17-2	1 号矿体	闪锌矿(黄色)	12.53		HQ-481	8 号矿体	黄铁矿(地层)	10.60	
H1-22-1	1 号矿体	闪锌矿	15.40		HQ-483	8 号矿体	黄铁矿(地层)	4.19	
H1-23	1 号矿体	闪锌矿	15.99		HQ-484	8 号矿体	黄铁矿(地层)	8.12	
H1-10-1	1 号矿体	闪锌矿(浅色)	12.95		HQ-503	8 号矿体	黄铁矿(地层)	5.27	
H1-10-2	1 号矿体	闪锌矿(棕红色)	15.05		HQ-485	8 号矿体	黄铁矿	14.35	
H1-10-3	1 号矿体	闪锌矿	17.68		HQ-486	8 号矿体	黄铁矿	14.92	
H1-11-2	1 号矿体	闪锌矿	13.81		HQ-487	8 号矿体	黄铁矿	15.77	
H1-11-3	1 号矿体	闪锌矿(浅色)	14.34		HQ-488	8 号矿体	黄铁矿	16.24	
H1-12-3	1 号矿体	闪锌矿	14.06		HQ-489	8 号矿体	黄铁矿	16.41	
HZQ-21	6 号矿体	黄铁矿	15.76	15.83	HQ-490	8 号矿体	黄铁矿	15.64	
HZQ-38	6 号矿体	黄铁矿	15.06		HQ-492	8 号矿体	黄铁矿	16.04	
HZQ-81	6 号矿体	黄铁矿	16.68		HQ-493	8 号矿体	黄铁矿	15.78	
HZQ-38	6 号矿体	闪锌矿	14.14	15.48	HQ-495	8 号矿体	黄铁矿	16.17	
HZQ-53	6 号矿体	闪锌矿	14.67		HQ-497	8 号矿体	黄铁矿	16.68	
HZQ-69	6 号矿体	闪锌矿	15.87		HQ-487	8 号矿体	闪锌矿	15.78	14.73
HZQ-81	6 号矿体	闪锌矿	17.24		HQ-488	8 号矿体	闪锌矿	16.02	
HZQ-21	6 号矿体	方铅矿	12.56	12.81	HQ-491	8 号矿体	闪锌矿	15.30	
HZQ-38	6 号矿体	方铅矿	11.56		HQ-493	8 号矿体	闪锌矿	13.51	
HZQ-69	6 号矿体	方铅矿	13.01		HQ-494	8 号矿体	闪锌矿	13.51	
HZQ-81	6 号矿体	方铅矿	14.12		HQ-495	8 号矿体	闪锌矿	13.36	
H10-23	10 号矿体	黄铁矿(地层)	5.22	16.54	HQ-497	8 号矿体	闪锌矿	13.62	
H10-3-3	10 号矿体	黄铁矿	17.42	(地层 黄铁矿 除外)	8-1	8 号矿体	闪锌矿	15.53	
H10-18	10 号矿体	黄铁矿	15.71		8-2	8 号矿体	闪锌矿	15.84	
H10-20-5	10 号矿体	黄铁矿	16.48		15 号	8 号矿体	闪锌矿	14.78	
H10-3-2	10 号矿体	方铅矿	14.35	13.94	8-1	8 号矿体	方铅矿	14.49	12.87
H10-22-2	10 号矿体	方铅矿	13.53		15 号	8 号矿体	方铅矿	11.25	

注:样品由中国科学院地球化学研究所分析;没有注明颜色的闪锌矿均为深色闪锌矿;8 号矿体的样品取自不同标高钻孔岩芯;6 号矿体和 8 号矿体样品号相同者为同一手标本;1 号矿体样品号(H1-6-1、H1-6-2、H1-6-3、H1-6-5)、(H1-10-1、H1-10-2、H1-10-3)、(H1-11-1、H1-11-2、H1-11-3)、(H1-12-2、H1-12-3)和(H1-17-1、H1-17-2)均为同一手标本;10 号矿体样品号(H10-3-1、H10-3-2、H10-3-3)、(H10-19-1、H10-19-2)、(H10-20-1、H10-20-2、H10-20-3、H10-20-4、H10-20-5)和(H10-22-1、H10-22-2)均为同一手标本。

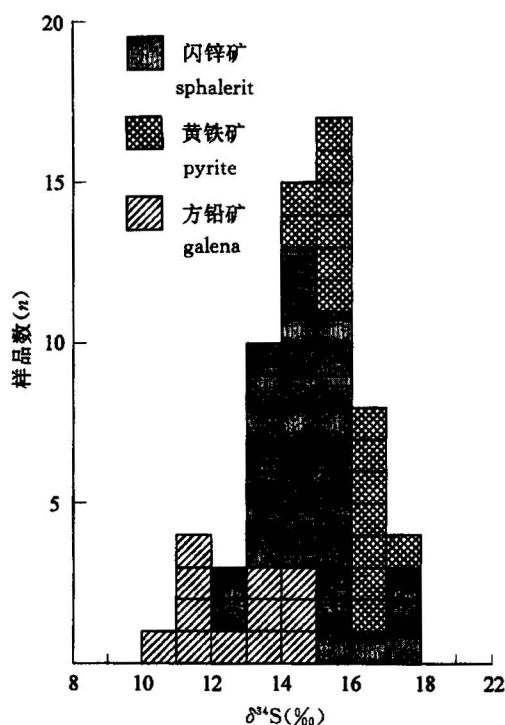


图 2 会泽超大型铅锌矿床硫同位素组成直方图

Fig. 2 The sulfur isotope histogram of the Huize giant Pb-Zn deposit

分别为 1.71‰、1.85‰和 0.82‰;从图 3 上也可看出,8 号矿体不同标高黄铁矿和闪锌矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值不具明显变化。

(3) 不同矿体同种矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围相近。相比之下,1 号矿体的闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低于其他矿体的相应矿物,这可能与该矿体局部有弱的氧化现象有关,柳贺昌等(1999)的分析资料也表明,会泽超大型铅锌矿床上部氧化矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对较低(13 件方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 4.8‰~7.9‰,平均 6.2‰)。也就是说,该区原生矿石氧化过程也是一个脱重硫过程。

(4) 虽然不同矿石矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围有部分重叠,但总体有 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$ 的特征,同一块手标本上这种规律更明显(如 HZQ-38 和 HZQ-81),图 2 也清楚显示,不同标高黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对大于闪锌矿。该特征表明矿床成矿流体中硫已达到平衡。

(5) 地层中黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值明显低于矿体中黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,暗示地层黄铁矿和矿石中的硫具有不同来源。

3.2 方解石 REE

表 2 为矿区脉石矿物方解石、晶洞方解石、各时

代碳酸盐地层及峨眉山玄武岩的 REE 含量分析结果,图 4 为脉石矿物方解石的 REE 配分模式。

(1) 从团块状→团斑状→脉状脉石矿物方解石, $\sum\text{REE}$ 、LREE 和 HREE 含量减少, LREE/HREE 增加。虽然三种产状方解石的 REE 配分模式均为 LREE 富集型,但团块状方解石 REE 配分模式为 $n_{\text{La}} < n_{\text{Ce}} < n_{\text{Pr}} \approx n_{\text{Nd}}$, $\delta\text{Eu} < 1$; 团斑状方解石为 $n_{\text{La}} < n_{\text{Ce}} < n_{\text{Pr}} \approx n_{\text{Nd}}$, $\delta\text{Eu} > 1$, 而脉状方解石为 $n_{\text{La}} > n_{\text{Ce}} > n_{\text{Pr}} > n_{\text{Nd}}$, $\delta\text{Eu} > 1$ 。

(2) 虽然矿区三种产状方解石的 REE 含量、REE 配分模式以及 LREE/HREE、 $n_{\text{La}}/n_{\text{Pr}}$ 和 δEu 等 REE 参数均有较明显的差别,但三者之间(尤其是团块状与团斑状之间)REE 含量以及有关 REE 参数的变化范围有重叠部分,显示出连续变化的趋势(图 5);同种产状方解石的 REE 含量及有关参数也表现有规律的变化,其变化特征与不同产状方解石的 REE 地球化学变化特征相似(图 5)。

(3) 矿区碳酸盐地层中的晶洞方解石 REE 含量明显低于脉石矿物方解石,除一件样品(HZQ-35)的 $\sum\text{REE}$ 为 9.736×10^{-6} 外,其余样品的 $\sum\text{REE}$ 均小于 3×10^{-6} 。由于晶洞方解石大部分稀土元素的含量低于 ICP-MS 检出限,其 REE 配分模式无规律(没作图), δEu 和 δCe 具有较大的变化范围。

(4) 矿区脉石矿物方解石的 REE 含量相对高于各时代碳酸盐地层(Z_2d 、 D_3zg 、 C_1d 、 C_1b 、 C_2w 、 C_3m 和 P_1q+m)、低于非碳酸盐地层($C_{-1}q$ 、 D_2h 和 P_1l)和峨眉山玄武岩,其中各时代碳酸盐地层和非碳酸盐地层的 REE 配分模式为 $n_{\text{La}} > n_{\text{Ce}} > n_{\text{Pr}} > n_{\text{Nd}}$, $\delta\text{Eu} < 1$ (未作图),峨眉山玄武岩的 REE 配分模式具 $n_{\text{La}} > n_{\text{Ce}} > n_{\text{Pr}} > n_{\text{Nd}}$, $\delta\text{Eu} \approx 1$ 的特征,也与脉石矿物方解石的 REE 配分模式存在差异。

4 讨论

目前对会泽超大型铅锌矿床成矿流体来源的认识还有很大争论。柳贺昌等(1999)报道矿床脉石矿物方解石流体包裹体的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 $-55.8\text{‰} \sim -75\text{‰}$ 和 $6.44\text{‰} \sim 8.04\text{‰}$,表明成矿流体中的 H_2O 主要来自深部;Huang 等(2003)测得矿床脉石矿物方解石的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 分别介于 $-2.1\text{‰} \sim -3.5\text{‰}$ 和 $+16.7\text{‰} \sim +18.6\text{‰}$ 之间,介于赋矿地层白云岩($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$: $0.85\text{‰} \sim -3.55\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$: $+14.5\text{‰} \sim +24.1\text{‰}$;陈士杰, 1986)和典型地幔岩($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$: $-4\text{‰} \sim -8\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$: $+6\text{‰} \sim$

表 2 会泽铅锌矿床脉石矿物方解石、峨眉山玄武岩和晶洞方解石稀土元素含量 ($\times 10^{-6}$)
 Table 2 The REE contents of gangue calcites, strata, Emeishan basalts and mirolitic calcites in the Huize giant Pb-Zn deposit ($\times 10^{-6}$)

样品号	产地	分析对象	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Σ REE	LREE	HREE	$\frac{LREE}{HREE}$	δEu	δCe	$\frac{n_{La}}{n_{Pr}}$	$\frac{n_{Gd}}{n_{Yb}}$	$\frac{n_{La}}{n_{Yb}}$
HZ-911-8	1号矿体	团块状方解石	2.49	10.42	1.70	8.44	2.36	0.38	2.17	0.37	2.09	0.37	1.08	0.13	0.66	0.07	14.09	46.81	25.80	6.92	3.73	0.52	1.22	0.58	2.67	2.56
HZ-911-10	1号矿体	团块状方解石	3.36	14.26	2.42	11.72	2.90	0.41	2.79	0.37	2.13	0.38	1.06	0.13	0.79	0.10	17.15	59.95	35.07	7.73	4.54	0.45	1.20	0.55	2.85	2.87
HZ-911-12	1号矿体	团块状方解石	5.41	20.05	3.18	12.97	2.50	0.36	2.06	0.20	0.69	0.12	0.17	0.02	0.04	0.01	5.19	52.96	44.48	3.30	13.50	0.48	1.16	0.67	44.84	98.65
HZ-911-15	1号矿体	团块状方解石	15.82	51.15	7.46	29.09	5.16	0.68	3.98	0.34	1.25	0.15	0.29	0.02	0.08	0.01	8.70	124.16	109.35	6.11	17.91	0.46	1.13	0.84	39.60	131.63
HZ-911-37	1号矿体	团块状方解石	6.59	22.63	3.46	14.83	2.46	0.48	1.96	0.19	0.66	0.09	0.21	0.01	0.09	0.01	4.77	58.44	50.45	3.22	15.69	0.67	1.14	0.75	17.39	48.85
HZQ-20	6号矿体	团块状方解石	2.96	8.45	1.19	4.62	0.75	0.23	0.75	0.07	0.35	0.06	0.13	0.02	0.11	0.01	2.42	22.09	18.19	1.48	12.27	0.94	1.09	0.98	5.67	18.81
HZQ-25	6号矿体	团块状方解石	7.35	32.39	5.90	29.18	6.18	1.14	4.94	0.50	2.31	0.34	0.66	0.05	0.20	0.02	15.12	106.28	82.15	9.02	9.11	0.63	1.18	0.49	19.74	24.54
HZQ-27	6号矿体	团块状方解石	2.73	11.54	2.16	10.35	2.08	0.46	1.98	0.17	0.81	0.12	0.22	0.03	0.11	0.01	5.66	38.43	29.32	3.45	8.49	0.70	1.14	0.50	15.07	17.35
HZQ-47	6号矿体	团块状方解石	13.91	58.09	10.65	52.20	11.51	2.03	10.46	1.23	6.39	0.99	2.30	0.24	1.14	0.12	42.29	213.56	148.39	22.88	6.49	0.57	1.15	0.51	7.39	8.21
HZQ-61	6号矿体	团块状方解石	4.93	21.56	3.75	20.98	4.72	0.76	3.95	0.46	2.22	0.32	0.67	0.05	0.21	0.02	14.66	79.25	56.70	7.89	7.18	0.54	1.21	0.52	15.49	16.15
HZQ-66	6号矿体	团块状方解石	3.15	10.07	1.61	7.45	1.48	0.36	1.28	0.16	0.76	0.11	0.24	0.02	0.06	0.00	5.17	31.90	24.11	2.62	9.20	0.79	1.08	0.77	17.18	35.34
HZQ-80	6号矿体	团块状方解石	6.55	29.35	5.51	28.46	5.88	0.88	4.84	0.43	1.75	0.26	0.53	0.04	0.22	0.02	12.86	97.57	76.62	8.09	9.47	0.51	1.18	0.47	18.17	20.52
HZQ-96	6号矿体	团块状方解石	4.38	20.53	3.65	19.44	4.56	1.29	3.73	0.38	1.70	0.25	0.53	0.05	0.34	0.04	11.14	72.03	53.86	7.02	7.68	0.96	1.24	0.47	8.81	8.64
HZQ-100	6号矿体	团块状方解石	3.91	20.75	4.46	25.91	6.91	1.54	6.20	0.82	4.41	0.65	1.36	0.13	0.56	0.06	28.03	105.68	63.47	14.18	4.48	0.72	1.20	0.35	8.88	4.68
HZQ-101	6号矿体	团块状方解石	2.03	9.28	1.84	10.47	2.79	0.63	2.30	0.25	1.12	0.17	0.31	0.03	0.15	0.02	8.03	39.40	27.03	4.35	6.22	0.76	1.16	0.43	12.81	9.43
方-1	6号矿体	团块状方解石	13.51	62.12	11.43	54.31	14.52	1.45	12.78	1.46	6.72	0.98	2.03	0.16	0.71	0.07	48.36	230.60	157.33	24.91	6.32	0.33	1.20	0.47	14.58	12.88
方-3	6号矿体	团块状方解石	18.30	91.06	16.98	85.50	23.05	3.51	20.62	2.44	11.16	1.58	3.20	0.27	1.09	0.10	78.30	357.14	238.39	40.45	5.89	0.49	1.24	0.42	15.33	11.37
1571-2	6号矿体	团块状方解石	8.34	39.84	7.31	33.98	7.23	1.56	5.63	0.47	1.57	0.16	0.26	0.01	0.07	n.d.	11.48	117.91	98.26	8.17	12.03	0.75	1.23	0.45	64.90	
1631 (38m)	6号矿体	团块状方解石	7.22	30.96	4.92	22.90	4.22	1.13	3.55	0.41	2.21	0.34	0.89	0.09	0.48	0.06	13.39	92.77	71.35	8.03	8.89	0.89	1.25	0.58	5.97	10.14
HZQ-40	6号矿体	团块状方解石	2.27	7.73	1.24	5.71	1.00	0.44	0.79	0.07	0.34	0.06	0.20	0.04	0.18	0.03	2.51	22.60	18.39	1.71	10.79	1.53	1.11	0.72	3.50	8.44
HZQ-70	6号矿体	团块状方解石	10.27	31.62	4.54	18.23	2.40	1.14	1.92	0.13	0.48	0.06	0.10	0.01	0.03	0.00	3.37	74.31	68.21	2.73	24.95	1.63	1.11	0.89	50.08	223.44
HQ-84	6号矿体	团块状方解石	17.52	45.96	5.70	21.78	3.14	1.82	2.37	0.18	0.81	0.16	0.52	0.10	0.56	0.11	5.94	106.67	95.92	4.81	19.94	2.04	1.11	1.21	3.42	21.09
HZQ-85	6号矿体	团块状方解石	4.50	16.66	2.88	13.96	2.59	1.13	1.97	0.17	0.64	0.09	0.18	0.02	0.11	0.02	4.39	49.29	41.71	3.19	13.08	1.52	1.12	0.62	14.75	28.07
HZQ-90	6号矿体	团块状方解石	5.52	26.74	4.77	24.77	4.73	1.64	3.65	0.37	1.84	0.33	0.84	0.09	0.54	0.06	11.32	87.20	68.16	7.72	8.83	1.21	1.25	0.46	5.49	6.92
HZQ-89-1	6号矿体	团块状方解石	4.21	15.57	2.63	12.31	1.94	0.99	1.32	0.09	0.34	0.03	0.09	0.01	0.08	0.01	2.09	41.72	37.66	1.97	19.09	1.88	1.13	0.63	13.19	35.08
HZQ-89-2	6号矿体	团块状方解石	4.27	21.76	3.91	20.66	4.56	1.47	3.40	0.36	1.72	0.26	0.60	0.08	0.42	0.06	10.80	74.32	56.63	6.89	8.22	1.14	1.28	0.43	6.53	6.86
HZQ-55	6号矿体	脉状方解石	7.85	16.07	1.89	7.34	0.79	0.52	0.63	0.04	0.11	0.02	0.03	0.01	0.02	0.00	0.92	36.24	34.48	0.85	40.70	2.25	1.00	1.63	34.11	353.01
HZQ-77	6号矿体	脉状方解石	6.84	14.75	1.80	7.07	1.00	0.49	0.74	0.05	0.16	0.02	0.04	0.01	0.03	0.00	1.13	34.10	31.94	1.04	30.71	1.73	1.01	1.50	18.00	139.80
HZQ-108	6号矿体	脉状方解石	4.68	10.56	1.31	4.91	0.63	0.44	0.45	0.02	0.06	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.57	23.70	22.53	0.60	37.30	2.53	1.03	1.41	15.75	137.10

续表 2

样品号	产地	分析对象	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	ΣREE	LREE	HREE	LREE/HREE	δEu	δCe	$\frac{n_{La}}{n_{Pr}}$	$\frac{n_{Gd}}{n_{Yb}}$	$\frac{n_{La}}{n_{Yb}}$
HZ-S-26	孙家沟	Z_2d 地层	0.25	0.58	0.08	n. d.	0.12	0.03	0.10	0.02	0.10	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01	0.61	1.99	1.05	0.34	3.07	0.70	1.02	1.31	2.38	4.80
HZ-S-27	孙家沟	Z_2d 地层	1.33	2.73	0.28	0.76	0.26	0.06	0.29	0.04	0.27	0.04	0.12	0.02	0.13	0.02	1.37	7.72	5.42	0.94	5.79	0.63	1.07	1.85	1.79	6.81
HZ-X-9	小黑管	ϵ_{1q} 地层	41.02	82.23	9.37	35.99	6.73	1.26	6.00	0.93	6.20	1.23	3.59	0.57	3.64	0.51	28.20	227.47	176.60	22.67	7.79	0.60	1.01	1.72	1.33	7.60
HC-S-50	孙家沟	D_2h 地层	20.54	38.93	4.09	14.66	1.87	0.28	1.65	0.35	2.29	0.47	1.70	0.25	1.70	0.27	13.68	102.74	80.38	8.68	9.26	0.48	1.02	1.98	0.78	9.13
HZ-S-30	孙家沟	D_3z 地层	5.72	11.49	1.41	5.34	1.34	0.29	1.16	0.16	1.08	0.21	0.56	0.09	0.50	0.07	5.04	34.46	25.59	3.84	6.67	0.70	0.97	1.60	1.89	7.79
HZ-X-7	小黑管	D_3z 地层	4.06	5.62	0.74	2.91	0.64	0.13	0.67	0.12	0.71	0.17	0.46	0.07	0.44	0.07	5.74	22.54	14.09	2.70	5.21	0.63	0.78	2.16	1.23	6.17
HZ-911-19	911 工程	D_3z 地层	1.57	4.30	0.39	1.32	0.49	0.08	0.46	0.07	0.39	0.10	0.28	0.03	0.21	0.03	3.40	13.11	8.14	1.57	5.20	0.51	1.32	1.57	1.77	5.02
HZ-2053-27	矿山厂	C_1d 地层	2.96	6.24	0.64	2.08	0.45	0.10	0.47	0.07	0.34	0.06	0.18	0.03	0.18	0.02	2.11	15.92	12.48	1.33	9.37	0.68	1.09	1.81	2.15	11.34
HZQ-74	麒麟厂	C_1b 地层	0.39	1.37	0.09	0.11	0.13	0.02	0.12	0.02	0.12	0.02	0.08	0.01	0.06	0.01	1.14	3.68	2.10	0.44	4.80	0.42	1.82	1.80	1.64	4.36
HZ-S-39	孙家沟	C_1b 地层	0.74	1.04	0.19	0.25	0.14	0.03	0.16	0.02	0.17	0.03	0.11	0.02	0.12	0.01	1.44	4.47	2.39	0.64	3.72	0.64	0.67	1.55	1.11	4.29
HZ-S-40	孙家沟	C_1b 地层	1.55	3.34	0.33	1.07	0.29	0.06	0.27	0.04	0.18	0.04	0.13	0.02	0.09	0.02	1.56	8.97	6.63	0.78	8.45	0.63	1.13	1.87	2.38	11.22
HZ-X-3	小黑管	C_1b 地层	0.75	1.35	0.16	0.26	0.16	0.02	0.19	0.03	0.15	0.03	0.10	0.02	0.08	0.01	1.10	4.40	2.70	0.60	4.49	0.39	0.95	1.90	1.85	6.26
HZ-S-32	孙家沟	C_2w 地层	1.28	3.48	0.42	1.32	0.35	0.07	0.31	0.04	0.32	0.05	0.13	0.02	0.14	0.02	1.37	9.31	6.92	1.03	6.74	0.61	1.15	1.21	1.77	6.22
HZ-S-34	孙家沟	C_2w 地层	1.99	3.75	0.40	1.09	0.25	0.04	0.30	0.04	0.35	0.06	0.13	0.03	0.16	0.02	1.21	9.80	7.51	1.08	6.92	0.43	1.02	1.97	1.52	8.47
HZ-S-43	孙家沟	C_3m 地层	3.98	5.35	0.96	3.82	0.80	0.17	0.92	0.14	0.84	0.15	0.43	0.06	0.35	0.04	5.10	23.11	15.07	2.93	5.15	0.60	0.66	1.64	2.10	7.63
HC-S-63	孙家沟	P_1l 地层	11.31	24.37	2.65	10.77	1.89	0.23	1.53	0.25	1.52	0.32	1.00	0.16	1.00	0.14	8.63	65.75	51.21	5.90	8.68	0.41	1.07	1.68	1.24	7.66
HZ-S-24	孙家沟	P_1q+m 地层	0.35	0.31	0.04	n. d.	0.02	0.01	0.06	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.05	0.01	1.11	2.04	0.72	0.22	3.25	0.84	0.68	3.88	1.08	5.17
HZQ-54	麒麟厂	P_1q+m 地层	0.18	0.45	0.04	n. d.	0.05	0.02	0.03	0.00	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.25	1.10	0.74	0.11	6.45	1.32	1.26	1.78	1.15	6.42
HZK-20	孙家沟	峨眉山玄武岩	39.52	93.47	11.93	51.77	12.09	3.29	10.94	1.53	9.30	1.60	4.18	0.62	3.59	0.45	36.49	280.75	212.05	32.20	6.59	0.87	1.04	1.30	2.46	7.42
HZK-37	孙家沟	峨眉山玄武岩	48.32	110.26	13.85	61.13	13.25	3.80	12.08	1.83	10.18	1.85	4.98	0.67	4.02	0.52	39.13	325.88	250.61	36.14	6.93	0.92	1.03	1.37	2.42	8.10
HZK-38	孙家沟	峨眉山玄武岩	41.42	99.02	12.77	55.64	12.27	3.33	10.95	1.64	9.47	1.67	4.36	0.64	3.61	0.46	36.19	293.41	224.43	32.79	6.84	0.88	1.04	1.28	2.45	7.73
HZK-47	孙家沟	峨眉山玄武岩	42.81	98.60	12.33	54.52	11.69	3.23	10.81	1.57	9.02	1.60	4.16	0.58	3.49	0.46	36.93	291.78	223.16	31.68	7.04	0.88	1.03	1.37	2.50	8.28
HZQ-30	麒麟厂	峨眉山玄武岩	36.04	81.01	9.93	42.34	9.40	2.82	8.77	1.37	8.02	1.50	4.09	0.53	3.51	0.48	32.72	242.53	181.54	28.26	6.42	0.95	1.03	1.43	2.02	6.93
HZ-X-5	小黑管	峨眉山玄武岩	28.01	62.67	8.21	35.78	8.63	2.53	8.81	1.35	8.62	1.64	4.41	0.64	3.87	0.52	34.49	210.16	145.83	29.84	4.89	0.89	1.00	1.34	1.84	4.89
HZ-C-20	罗布古	峨眉山玄武岩	41.77	93.81	11.46	49.22	10.33	2.97	9.67	1.42	8.22	1.49	3.97	0.55	3.34	0.43	33.54	272.19	209.56	29.08	7.21	0.91	1.03	1.44	2.34	8.44
HZQ-35	麒麟厂	晶洞方解石	0.98	1.04	0.17	0.51	0.17	0.06	0.34	0.05	0.36	0.09	0.27	0.03	0.15	0.02	5.49	9.74	2.93	1.32	2.22	0.74	0.61	2.22	1.84	4.38
HZK-33	矿山厂	晶洞方解石	0.28	0.29	0.04	n. d.	0.03	0.01	0.07	0.01	0.08	0.02	0.04	0.01	0.03	0.01	1.22	2.13	0.66	0.25	2.60	1.02	0.65	2.64	1.77	5.94
99-18-6	9918 工程	晶洞方解石	0.29	0.48	0.05	n. d.	0.04	0.04	0.06	0.01	0.07	0.01	0.03	0.01	0.03	0.01	0.77	1.90	0.91	0.22	4.09	2.26	0.95	2.26	1.53	6.81
HZ-911-3	911 工程	晶洞方解石	0.43	0.91	0.08	0.00	0.09	0.11	0.09	0.01	0.06	0.02	0.05	0.01	0.05	0.01	0.89	2.81	1.63	0.29	5.67	3.71	1.18	2.11	1.60	6.29

注:样品由中国科学院地球化学研究所 ICP-MS 分析;n. d. 为未检出。地层代号及岩性: Z_2d —震旦系灯影组硅质白云岩; ϵ_{1q} —寒武系筲竹寺组泥质页岩夹砂质泥岩; D_2h —泥盆系海口组粉砂岩和泥质页岩; D_3z —泥盆系宰组灰岩、硅质白云岩和白云岩; C_1d —石炭系大塘组隐晶灰岩及鲕状灰岩; C_1b —石炭系摆佐组粗晶白云岩夹灰岩及白云质灰岩; C_2w —石炭系威宁组鲕状灰岩; C_3m —石炭系马平组角砾状灰岩; P_1l —二叠系梁山组炭质页岩和石英砂岩; P_1q+m —二叠系栖霞—茅口组灰岩、白云质灰岩夹白云岩。

+10‰;Taylor et al. , 1967)的 C、O 同位素组成之间,从而认为成矿流体是一种壳—幔混合流体。本文的研究结果也证实,会泽超大型铅锌矿床成矿流体是一种壳—幔混合流体。

4.1 硫同位素证据

会泽超大型铅锌矿床方铅矿、闪锌矿和黄铁矿均相对富集重硫,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要集中在 13 ‰~17 ‰之间,明显不同于 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 0‰附近的幔源硫。区域上包括震旦系灯影组、石炭系摆佐组等多个时代的碳酸盐地层中都含有膏盐层,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值在 15‰左右(柳贺昌等,1999),与会泽超大型铅锌矿床硫同位素组成相近,因而该区成矿流体中的硫可能主要来自地层,为海相硫酸盐的还原产物。这与世界范围内众多硫化物富集重硫的铅锌矿床硫主要来自海相硫酸盐的还原一致(Dejonghe et al. , 1989; Anderson et

al. ,1989, 1998; Ghazban et al. , 1990; Hu et al. , 1995; Dixon et al. , 1996);黄智龙等(2001)和李文博等(2002)的研究结果“矿区(或区域)各时代碳酸盐地层均可能提供会泽超大型铅锌矿床的成矿物质”也支持该结论。

至于海相硫酸盐的还原机制,目前主要存在两种观点,即热化学还原和细菌还原,前者发生在相对高温条件(大于 175℃)、能产生大量还原态硫、形成还原态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相对稳定(Ohmoto, 1990),后者发生在相对低温条件(小于 120℃)、不能产生大量还原态硫、形成还原态硫的 $\delta^{34}\text{S}$ 值具有较大的变化范围(Machel, 1989; Jorgenson et al. , 1992; Dixon et al. , 1996)。会泽铅锌矿床硫同位素组成相对稳定,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值集中在 13‰~17‰之间;矿床规模达超大型,需要大量还原态硫;笔者测得会泽铅锌矿床矿

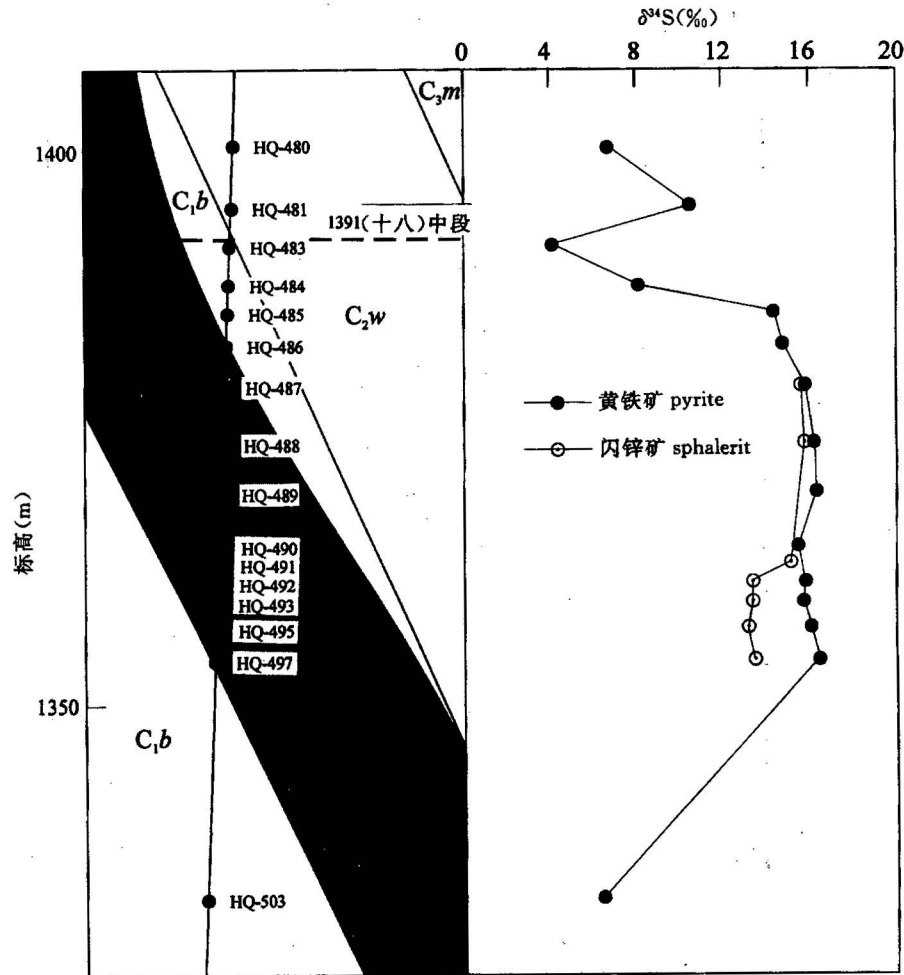


图 3 会泽超大型铅锌矿床 8 号矿体硫同位素组成变化趋势

Fig. 3 The changes of sulfur isotope in No. 8 ore body of the Huize giant Pb-Zn deposit

C_{1b}—下石炭统摆佐组碳酸盐岩;C_{2w}—中石炭统威宁组碳酸盐岩;

C_{3m}—上石炭统马平组碳酸盐岩;●—取样位置;HQ-480~HQ-503—样品编号

C_{1b}—Carbonatite of Lower Carboniferous Baizuo Formation;C_{2w}—carbonatite of Middle Carboniferous Weining Formation;

C_{3m}—carbonatite of Upper Carboniferous Mapping Formation;●—sample location;HQ-480~HQ-503—No. s of the samples

物流体包裹体的均一温度主要分布在 200~300℃ 之间(未发表),利用同一手标本上闪锌矿和方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值(表 1)计算的成矿温度为 170~260℃ (矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{黄铁矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{闪锌矿}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{方铅矿}}$,表明矿石沉

淀时成矿流体中硫已达到平衡,可利用矿物对 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值来计算成矿温度)。这些特征均表明,会泽铅锌矿床成矿流体中的硫主要为各时代碳酸盐地层的硫酸盐(海相硫酸盐)热化学还原的产物。

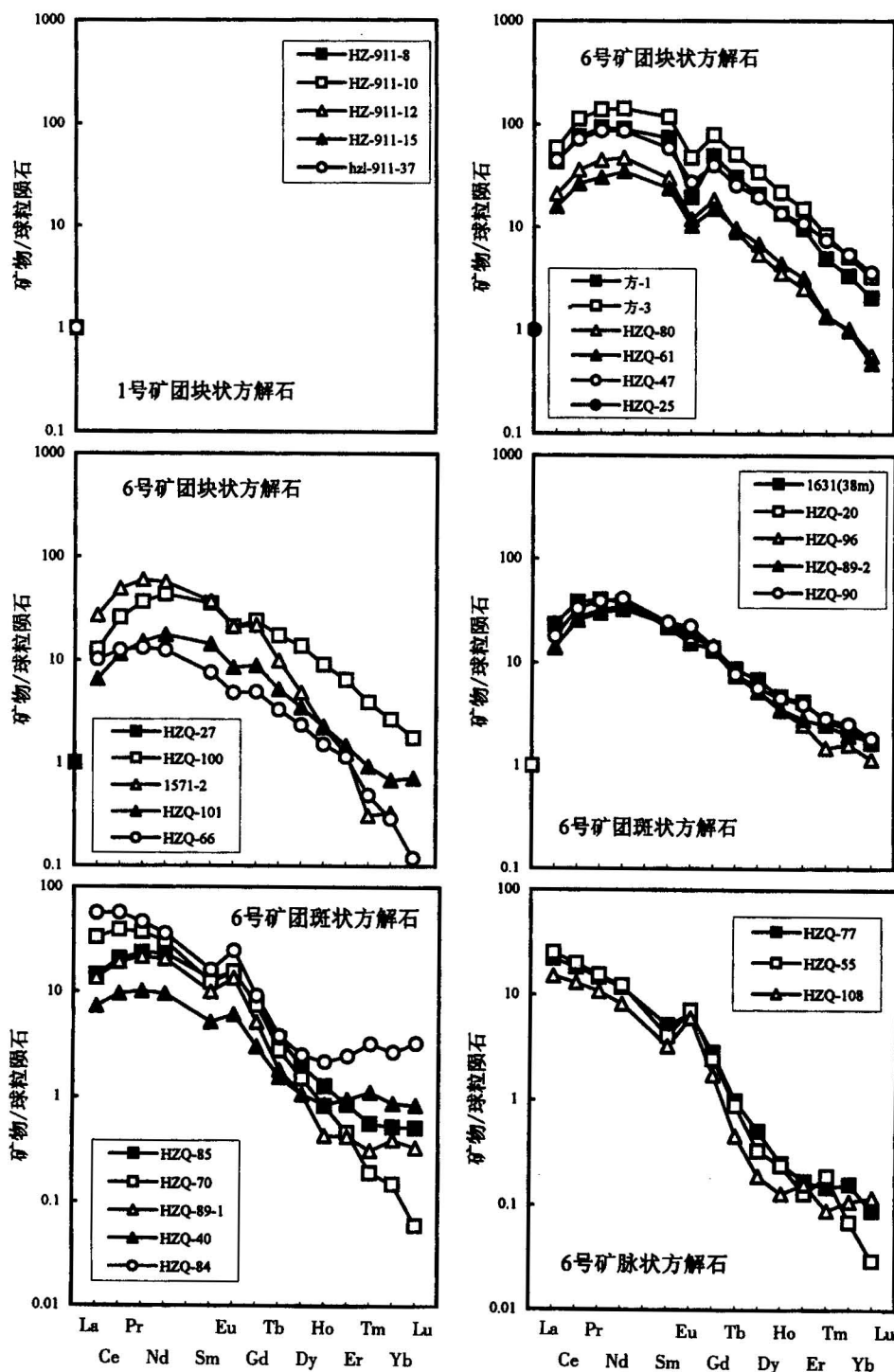


图 4 会泽超大型铅锌矿床脉石矿物方解石 REE 配分模式

Fig. 4 The REE patterns of gangue mineral calcites in the Huize Pb-Zn deposit
球粒陨石据 Boynton(1984),图中样品号同表 2

Data of the chondrite are from Boynton, 1984; The sample No. s are the same to those in Table 2

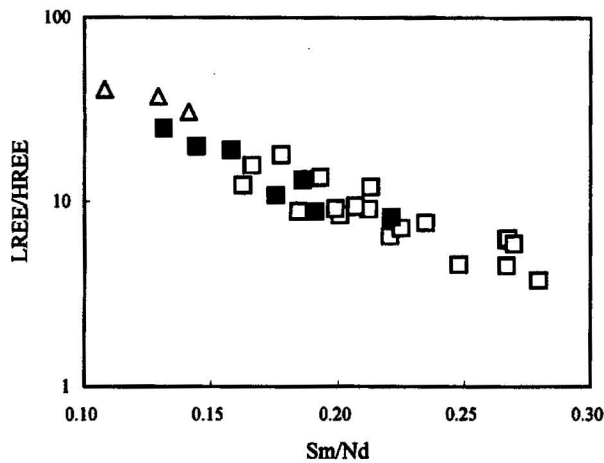


图5 脉石矿物方解石 LREE/HREE—Sm/Nd 图

Fig. 5 The LREE/HREE vs Sm/Nd diagram of gangue mineral calcites

□—团块状方解石; ■—团斑状方解石; △—脉状方解石
□—Bulk calcite; ■—bulk-porphyritic calcite; △—vein calcite

4.2 方解石 REE 证据

Zhong 等(1995)的研究表明,REEs 通过与 Ca^{2+} 发生置换而进入方解石晶体,除了晶体溶解之外,其他过程不可能破坏方解石稀土配分模式这个地质记录密码。方解石是会泽超大型铅锌矿床原生矿石中最重要的脉石矿物,其形成贯穿整个成矿过程,矿床闪锌矿、方铅矿和黄铁矿等硫化物的 $\sum \text{REE}$ 低于 3×10^{-6} (笔者未发表资料),因而方解石 REE 地球化学特征可代表成矿流体的 REE 地球化学特征,其变化规律记录了矿床成矿流体的来源及演化等方面的重要信息。

按矿区脉石矿物方解石的形成时间顺序,团块状→团斑状→脉状方解石, $\sum \text{REE}$ 、LREE 和 HREE 含量逐渐减少、LREE/HREE 逐渐增加,虽然三者的 REE 配分模式有较明显的差别,但其 REE 含量和 $n_{\text{La}}/n_{\text{Pr}}$ 和 δEu 等 REE 参数具有连续变化的趋势(表 2, 图 5)。Moller 等(1984)和 Davies 等(1998)的研究结果也表明,在同一碳酸盐体系中,早期结晶的方解石(或含 Ca 碳酸盐)的 REE 含量相对高于晚期结晶方解石(或含 Ca 碳酸盐);Huang 等(2003)的分析资料显示,本区三种产状脉石矿物方解石的 C、O 同位素组成基本一致。因此,本文认为矿区三种产状脉石矿物方解石为同源不同阶段的产物。由于会泽铅锌矿床脉石矿物方解石 REE 地球化学特征可代表成矿流体的 REE 地球化学特征,因而可认为早期成矿流体相对富集 REE (团块状方解石),随着成矿作用的进行,成矿流体的 REE 逐渐减

少(团斑状和脉状方解石)。

从表 2 中可见,本区脉石矿物方解石,尤其是团块状方解石的 REE 含量相对高于矿区各时代碳酸盐地层,Michard(1989)的研究结果表明,碳酸盐地层不可能淋滤出相对富含 REE 的流体,本次工作分析的晶洞方解石 REE 含量很低(表 2)也证实这一点,因而成矿流体不可能完全由地层提供,而应有相对富集 REE 的源区。从表 2 中还看出,本区脉石矿物方解石的 REE 含量相对低于矿区非碳酸盐地层和峨眉山玄武岩,但其 REE 配分模式与后两者存在较明显的差别(前文), $n_{\text{La}}/n_{\text{Yb}}$ 也相对高于后两者,Ohl 等(1994)的实验结果也表明,泥质沉积岩(与矿区非碳酸盐地层成分相近)淋滤液的 $\sum \text{REE}$ 一般低于 5×10^{-6} 、 $n_{\text{La}}/n_{\text{Yb}}$ 在 2 左右,可见本区成矿流体也不可能完全由非碳酸盐地层和峨眉山玄武岩提供,同样暗示相对富集 LREE 的流体参与了成矿流体的形成。

众多地质事实和实验证据表明,地幔流体(包括地幔去气和岩浆去气形成的流体)相对富集 REE,尤其是 LREE。从这一点看,地幔流体可能参与了会泽超大型铅锌矿床成矿流体的形成。但是,矿区脉石矿物方解石的 $n_{\text{La}}/n_{\text{Pr}}$ 相对低于地幔流体,暗示成矿流体中还有相对较低 $n_{\text{La}}/n_{\text{Pr}}$ 的流体参与。本文认为这种相对较低 $n_{\text{La}}/n_{\text{Pr}}$ 的流体可能为来源于本区各时代碳酸盐地层和非碳酸盐地层,Moller 等(1984)和 Ohl 等(1994)的实验结果证实,碳酸盐和泥质沉积岩(与矿区非碳酸盐地层成分相近)淋滤液的 REE 含量较低($\sum \text{REE}$ 一般低于 5×10^{-6})、且其 $n_{\text{La}}/n_{\text{Pr}}$ 一般小于 1。

从以上分析结果可见,地幔流体参与了会泽超大型铅锌矿床的成矿作用,矿床成矿流体是一种壳—幔混合流体。矿区及区域上出露不同时代含膏盐层的碳酸盐地层和非碳酸盐地层,成矿流体部分来源于地层不难理解。至于成矿流体中的幔源组分,在柳贺昌等(1999)的 H、O 同位素、Huang 等(2003)的 C、O 同位素和黄智龙等(2003)的控矿构造带中方解石 REE 地球化学的研究成果均有显示;柳贺昌(1995)和黄智龙等(2001)从多方面论证了“包括会泽超大型铅锌矿床在内的川滇黔铅—锌—银多金属成矿区与西南大面积峨眉山玄武岩岩浆活动存在密切的成因联系”也支持该结论;笔者(李文博等, 2003)获得本区 1 号和 6 号矿体的脉石矿物方解石 Sm-Nd 等时线年龄分别为 $(225 \pm 38)\text{Ma}$ 和 $(226 \pm 15)\text{Ma}$,与矿区外围大面积分布的峨眉山玄武岩的

成岩时代 250 Ma 左右 (Boven et al., 2002; Zhou et al., 2002) 接近, 也为地幔流体 (与峨眉山玄武岩岩浆活动有关的流体) 参与了成矿作用提供了直接的证据。

5 结语

云南会泽超大型铅锌矿床不仅具有有利的成矿地质背景、独特的地质特征, 暗示其成矿机制较为特殊。对比分析结果表明 (Hanet et al., 2003), 该矿床的地质、地球化学特征既不同于 MVT 铅锌矿床, 也不同于 SEDEX 型铅锌矿床。因此, 会泽超大型铅锌矿床可能是一种新的铅锌矿床类型, 本文暂称之为“麒麟厂式”铅锌矿床。这种铅锌矿床类型最大的特征是 Pb+Zn 品位极高、伴生有用元素多、规模大, 具有很高的经济价值; 众所周知, 分散元素 (Ge、Ga、Cd 和 In 等) 只有在较为特殊地质环境下才能聚集成矿, “麒麟厂式”铅锌矿床除 Pb+Zn 品位高外, 集众多分散元素于一身, 暗示其成矿环境极为特殊, 加上这种矿床类型在川滇黔铅—锌—银多金属成矿区中很具代表性, 矿区内众多铅锌矿床的外围有大面积峨眉山玄武岩分布, 因而具有很高的研究价值。

硫同位素组成分析结果显示, 会泽超大型铅锌矿床成矿流体中的硫主要来自地层海相硫酸盐的还原, 硫酸盐还原机制主要为热化学还原; 而脉石矿物方解石 REE 地球化学研究结果表明, 矿床成矿流体为一种壳—幔混合流体。结合已有的 C、H、O、Pb 同位素分析资料和成矿年龄测试结果, 证实矿床成矿与大面积峨眉山玄武岩岩浆活动存在密切成因联系, 伴随峨眉山玄武岩岩浆活动过程中地幔流体 (包括地幔去气和岩浆去气形成的流体) 参与了矿床成矿流体的形成。这些初步认识为进一步揭示会泽超大型铅锌矿床 (包括川滇黔铅—锌—银多金属成矿区) 的成矿机制具有重要意义。

致谢 野外工作得到会泽铅锌矿地质科高德荣、吴代城、赵德顺等的大力支持; 硫同位素组成和 REE 含量分析得到中国科学院地球化学研究所冯家毅高级工程师和漆亮高级工程师的指导; 中国科学院地球化学研究所王中刚研究员、彭建堂博士、昆明理工大学韩润生教授、加拿大魁北克大学卢焕章教授对本文提出宝贵意见。在此一并表示感谢!

注 释

- ① 周朝宪. 1996. 滇东北麒麟厂铅锌矿床成矿金属来源、成矿流体特征和成矿机理研究. 中国科学院地球化学研究所硕士学位论文.

参 考 文 献

- 陈进. 1993. 麒麟厂铅锌硫化矿床成因及成矿模式探讨. 有色金属矿床与勘查, 2(2): 85~89.
- 陈士杰. 1986. 黔西滇东北铅锌矿成因探讨. 贵州地质, 3(3): 211~222.
- 方华, 杨继林, 吴代城, 马建设. 2000. 麒麟厂铅锌矿床稳定同位素特征及成因探讨. 有色金属矿产与勘查, 9(1~2): 114~116.
- 韩润生, 陈进, 李元, 马德云, 高德荣, 赵得顺. 2001a. 云南会泽麒麟厂铅锌矿床构造地球化学及定位预测. 矿物学报, 21(4): 667~673.
- 韩润生, 刘从强, 黄智龙, 陈进, 马德云, 李元. 2001b. 论云南会泽富铅锌矿床成矿模式. 矿物学报, 21(4): 674~680.
- 黄智龙, 陈进, 刘从强, 韩润生, 李文博, 赵德顺, 高德荣, 冯志宏. 2001. 峨眉山玄武岩与铅锌矿床成矿的关系初探—以云南会泽铅锌矿床为例. 矿物学报, 21(4): 681~688.
- 李连举, 刘洪涛, 刘继顺. 1999. 滇东北铅、锌、银矿床矿源层问题探讨. 有色金属矿产与勘查, 8(6): 333~339.
- 李文博, 黄智龙, 陈进, 韩润生, 管涛, 许成, 高德荣, 赵德顺. 2002. 云南会泽超大型铅锌矿床成矿物质来源: 来自矿区外围地层及玄武岩成矿元素含量的证据. 矿床地质, 21(增刊): 413~416.
- 李文博, 黄智龙, 王银喜, 陈进, 许成, 管涛, 尹牡丹. 2003. 云南会泽超大型铅锌矿床方解石 Sm-Nd 等时线定年及其地质意义. 地质论评, 50(2): 189~195.
- 柳贺昌, 林文达. 1999. 滇东北铅锌银矿床规律研究. 昆明: 云南大学出版社.
- 周朝宪. 1998. 滇东北麒麟厂铅锌矿床成矿金属来源、成矿流体特征和成矿机理研究. 矿物岩石地球化学通报, 17(1): 34~36.
- 张位及. 1984. 试论滇东北 Pb-Zn 矿床的沉积成因和成矿规律. 地质与勘探, (7): 11~16.

References

- Anderson I K, Andrew C J, Ashton J H, Boyce A J, Caulfield J B D, Fallick A E, Russell M J. 1989. Preliminary sulfur isotope data of diagenetic and vein sulfides in the Lower Palaeozoic strata of Ireland and southern Scotland: Implications for Zn + Pb + Ba mineralization. Geological Society of London Journal, 146: 715~720.
- Anderson I K, Ashton J H, Boyce A J, Fallick A E, Russell M J. 1998. Ore depositional processes in the Navan Zn + Pb deposit, Ireland. Econ. Geol., 93: 535~563.
- Boven A, Pasteels P, Punzalan L E, Liu J, Luo X, Zhang W, Guo Z, Hertogen J. 2002. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronological constraints on the age and evolution of the Permo-Triassic Emeishan volcanic Province, Southwest China. J. Asian Earth Sci., 20: 157~175.
- Chen Jin. 1993. Genesis and metallogenic pattern of the Qilinchang Pb-Zn deposit. Geological Exploration for Non-ferrous Metals, 2(2): 85~89 (in Chinese with English abstract).
- Chen Shijie. 1986. The discussions on genesis of Pb-Zn deposits in West Guizhou Province and Northeast Yunnan Province. Geology of Guizhou, 3(3): 211~222 (in Chinese with English abstract).
- Davies J F, Prevec S A, Whitehead R E, Jackson S E. 1998. Variations in REE and Sr-isotope chemistry of carbonate gangue, Castellanos Zn-Pb deposit, Cuba. Chem. Geol., 144(1~2): 99~119.
- Dejonghe J, Boulegue J, Demaffe D, Letolle R. 1989. Isotope

- geochemistry (S, C, O, Sr, Pb) of the Chaudfontaine mineralization (Belgium). *Mineral. Deposita*, 24: 132~134.
- Dixon G, Davidson G J. 1996. Stable isotope evidence for thermochemical sulfate reduction in the Dugald River (Australia) strata-bound shale-hosted zinc-lead deposit. *Chem. Geol.*, 129: 227~246.
- Fang Hua, Yang Jilin, Wu Daicheng, Ma Jianshe. 2000. Discussions on the characteristics of stable isotopes and genesis of Qilinchang Pb-Zn deposit. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 9 (1~2): 114~116 (in Chinese with English abstract).
- Ghazban F, Schwarcz H P, Ford D C. 1990. Carbon and sulfur isotope evidence for in situ reduction of sulfate in Nanisivik zinc-lead deposits, Northwest Territories, Baffin Island, Canada. *Econ. Geol.*, 85: 360~375.
- Han Runsheng, Chen Jin, Li Yuan, Ma Deyun, Gao Derong, Zhao Deshun. 2001a. Tectono-geochemical features and orientation prognosis of concealed ores of Qilinchang Lead-zinc Deposit in Huize, Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 667~673 (in Chinese with English abstract).
- Han Runsheng, Liu Congqiang, Huang Zhilong, Chen Jin, Ma Deyun, Li Yuan. 2001b. Genesis modeling of Huize Lead-zinc Ore Deposit in Yunnan. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 674~680 (in Chinese with English abstract).
- Hu Ming-An, Disnar J R, Surean J F. 1995. Organic geochemical indicators of biological sulphate reduction in early diagenetic Zn-Pb mineralization: the Bois-Madame deposit (Gard, France). *Applied Geochem.*, 10(4): 419~435.
- Huang Zhilong, Chen Jin, Liu Congqiang, Han Runsheng, Li Wenbo, Zhao Deshun, Gao Derong, Feng Zhihong. 2001. A preliminary discussion on the genetic relationship between Emeishan basalt and deposits as exemplified by Huize Pb-Zn deposit, Yunnan Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(4): 681~688 (in Chinese with English abstract).
- Huang Zhilong, Li Wenbo, Chen Jin, Han Runsheng, Liu Congqiang, Xu Cheng, Guan Tao. 2003. Carbon and oxygen isotope constraints on mantle fluid involvement in the mineralization of the Huize super-large Pb-Zn deposits, Yunnan Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 78~79: 637~642.
- Jorgenson B B, Isaksen M F, Jannasch H W. 1992. Bacterial sulfate reduction above 100°C in deep sea hydrothermal vent sediments. *Science*, 258: 1756~1757.
- Kaiser C, Ohmoto H. 1987. Kinetics of sulfate reduction by organic matter under hydrothermal conditions. *Geol. Soc. Am. Annu. Meet. Abstr.*, 19: 721.
- Li Lianju, Liu Hongtao, Liu Jishun. 1999. A discussion on the source bed of Pb-Zn-Ag deposits in Northeast Yunnan. *Geological Exploration for Non-ferrous Metals*, 8(6): 333~339 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenbo, Huang Zhilong, Chen Jin, Han Runsheng, Guan Tao, Xu Cheng, Gao Derong, Zhao Deshun. 2002. The source of ore-forming materials in the Huize Giant Pb-Zn Deposits of Yunnan Province: The proofs on ore-forming elements in Emeishan Basalt and strata distributed in periphery of mining area. *Mineral Deposits*, 21(Supp.): 413~416 (in Chinese).
- Li Wenbo, Huang Zhilong, Wang Yinxi, Chen Jin, Xu Cheng, Guan Tao, Yin Mudan. 2003. Sm-Nd isotope dating of calcites: implications for the genesis of the Huize Giant Pb-Zn deposits. *Geological Review*, 50(2): 189~195 (in Chinese with English abstract).
- Liu Hechang, Lin Wenda. 1999. Study on the law of Pb-Zn-Ag ore deposit in Northeast Yunnan, China. Kunming: Yunnan University Press.
- Machel H G. 1989. Relationships between sulphate reduction and oxidation of organic compounds to carbonate diagenesis, hydrocarbon accumulations, salt domes, and metal sulphide deposits. *Carbonates Evaporites*, 4: 137~151.
- Michard A. 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 745~750.
- Michael B. 1991. REE mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of Europium. *Chem. Geol.*, 93: 219~230.
- Moller P, Morteani G, Hoefs J, Parekh P B. 1979. The origin of the ore bearing solution in the Pb-Zn veins of western Harz/Germany as deduced from rare earth element and isotope distributions in calcite. *Chem. Geol.*, 26: 197~225.
- Moller P, Morteani G, Dulski P. 1984. The origin of the calcites from Pb-Zn veins in the Harz Mountains, Federal Republic of Germany. *Chem. Geol.*, 45: 91~112.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, 67: 551~579.
- Ohmoto H, Kaiser C J, Geer K A. 1990. Systematics of sulphur isotopes in recent marine sediments and ancient sediment-hosted base metal deposits. In: Herbert H K, Ho S E, eds. *Stable Isotopes and Fluid Processes in Mineralisation*. *Geol. Dep. Univ. Extens.*, Univ. of Western Australia. 23: 70~120.
- Ohr W. 1982. Rate and mechanism of non-microbial sulfate reduction. *Geol. Soc. Am., Abstr. Prog.*, 14: 580 (abstract).
- Qi Liang, Hu Jing, Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51: 507~513.
- Rye D M, Williams N. 1981. Studies of the base metal sulfide deposits at McArthur River, Northern Territory, Australia. III. The stable isotope geochemistry of the H. Y. C., Ridge, and Cooley deposits. *Econ. Geol.*, 76: 1~26.
- Sverjensky D M. 1984. Europium redox equilibrium in aqueous solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 70~78.
- Toland W G. 1960. Oxidation of organic compounds with aqueous sulfate. *J. Am. Chem. Soc.*, 82: 1911~1916.
- Zhang Weiji. 1984. The discussions on sedimentary genesis and metallogenic laws of Pb-Zn deposits in northeastern Yunnan Province. *Geology and Prospecting*, (7): 11~16 (in Chinese).
- Zhou Chaoxian. 1998. The source of mineralizing metals, geological characterization of ore-forming solution and metallogenetic mechanism of Qilinchang Zn-Pb deposit, Northeastern Yunnan Province, China. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 17(1): 34~36 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Chaoxian, Wei Chunsheng, Guo Jiyun, Li Chaoyang. 2001. The source of metals in the Qilinchang Zn-Pb deposit, Northeastern Yunnan, China: Pb-Sr isotope constraints. *Econ. Geol.*, 96: 583~598.
- Zhou Meifu, Malpas J, Song X Y, Paul T Robinson, Sun M, Allen K Kennedy, C Michael Leshner, Reid R Keays. 2002. A temporal link between the Emeishan large igneous province (SW China) and the end-Guadalupian mass extinction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 196: 113~122.

Zhong Shaojun, Mucci A. 1995. Partitioning of rare earth elements (REEs) between calcite and seawater solutions at 25°C and 1atm,

and high dissolved REE concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(3):443~453.

Sulfur Isotopes and Rare-earth Elements Geochemistry of the Giant Huize Zn-Pb Deposit in Yunnan Province

LI Wenbo^{1,2)}, HUANG Zhilong¹⁾, CHEN Jin³⁾, XU Cheng^{1,2)}, GUAN Tao^{1,2)}, YIN Mudan^{1,2)}

1) *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou, 550002*

2) *Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039*

3) *Huize Zinc-lead Mine of Yunnan Province, Huize, Yunnan, 654211*

Abstract

The Giant Huize Zn-Pb Deposit is well-known for its large scale, high grade and many associated byproduct trace elements. These characteristics imply that it maybe formed in a special background. In this paper, we report the sulfur isotope compositions of primary ores and the REE concentrations of gangue mineral calcites. Combining with the C, H, O, Pb isotope compositions and chronology data, we discuss the source of ore-forming fluid. The primary sulfides are enriched in heavy sulfur and the values of $\delta^{34}\text{S}$ are concentrated in the range of 13‰ to 17‰. $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{sphalerite}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{galena}}$ indicates that sulfur isotopes in ore-forming fluid have reached equilibrium. That the values of $\delta^{34}\text{S}$ of sulfides are close to that of sulfates in the ore field suggests that sulfur in ore-forming fluid mainly came from sulfate reduction and thermochemical sulfate reduction (TSR) maybe the most possible reduction mechanism. The REE contents of gangue mineral calcites are higher than those of carbonate strata of different ages but lower than those of non-carbonate strata and the Emeishan Basalt in this region. The REE patterns and related REE parameters of gangue mineral calcites are different from those of the strata and the Emeishan Basalt. Further discussion shows that the ore-forming fluid is a kind of mixed fluid coming from the crust and the mantle. Mantle fluids produced in the Emeishan Basalt activities (including fluid derived from mantle degassing and magma degassing) took part in forming the ore-forming fluid.

Key words: sulfur isotope; REE; ore-forming fluid; giant Huize Zn-Pb Deposit; Yunnan