

三江多才玛超大型铅锌矿床同位素地球化学及矿源研究*

刘长征¹, 李世金¹, 高永旺¹, 陈岳龙², 孙 剑², 郭海明¹, 刘 群¹

(1. 青海省第五地质矿产勘查院, 青海 西宁 810028;

2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083)

摘 要: 多才玛超大型铅锌矿床是三江北段铅锌铜银多金属成矿带中的典型矿床, 其主要硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围大, 主要集中于 $-26.72\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$ 之间, 具塔式分布特征; 其中, 方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 最高值大于黄铁矿的相应值。这表明成矿过程中硫同位素未达到平衡, 硫主要是细菌还原硫酸盐的产物。矿区 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38.985 \sim 39.253$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18.825 \sim 18.918$; 铅同位素构造环境演化图解和 $\Delta\beta - \Delta\gamma$ 成因分类图解显示铅的来源复杂多样, 不仅来自上地壳和造山带, 还来自壳幔混合的俯冲带。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} = 1.2\text{‰} \sim 6.7\text{‰}$, 而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 16.4\text{‰} \sim 23.4\text{‰}$, 碳氧同位素明显来源于海相碳酸盐岩, 成矿过程中应伴随有碳酸盐岩的溶解作用。综上, 多才玛大型铅锌矿成矿物质来源复杂, 碳酸岩围岩和深部物质都有可能提供成矿物质来源, 生物作用参与成矿的痕迹明显。

关键词: 硫铅碳氧同位素; 成矿物质来源; 多才玛铅锌矿床; 三江北段成矿带

中图分类号: P618.42 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)01-0136-09

Isotopic Geochemistry and Origin of the Duocaima Lead-Zinc Deposit in the Northern Sanjiang Area

LIU Changzheng¹, LI Shijin¹, GAO Yongwang¹, CHEN Yuelong², SUN Jian², GUO Haiming¹, LIU Qun¹

(1. Fifth institute of Geology and Mineral Resources of Qinghai Province, Xining 810028, China;

2. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The Duocaima Pb-Zn deposit is located in the northern Sanjiang polymetallic metallogenic belt. The values of $\delta^{34}\text{S}$ in main sulfides are significantly variable, mainly ranging in between -26.72‰ and -4.1‰ with a normal distribution. The maximum $\delta^{34}\text{S}$ value of galena is larger than the corresponding value of pyrite, indicating that the sulfur isotopes are in disequilibrium during the process of mineralization and that sulfur is originated mainly from bacterial sulfate reduction. The $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ values vary from 38.985 to 39.253, and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ from 18.825 to 18.918. Tectonic evolution and $\Delta\beta \sim \Delta\gamma$ genetic classification diagrams of lead isotope show that the source of lead is complex and diverse. It is not only originated from the upper crust and orogenic belts, but also from the subducted zone with crust and mantle mixed. The values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}} 1.2 \sim 6.7\text{‰}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} 16.4 \sim 23.4\text{‰}$ show that the C and O are derived from marine carbonates, accompanied by carbonate dissolution. The origin of the Duocaima Pb-Zn deposit is complex, The hosting carbonates and the mantle may provide metals, while biomineralization may play an important role in the ore-forming process.

* 收稿日期: 2014-03-24

基金项目: 中国地调局青藏专项基金(1212010530502); 青海地勘基金项目(青国土资矿[2013]64号)联合资助项目

作者简介: 刘长征(1970年生), 男, 研究方向: 地质找矿勘查、地球化学勘查研究工作; E-mail: qhszcz@126.com

Key words: isotopic geochemistry; metals origins; Duocaima Pb-Zn deposit; Northern Sanjiang metallogenic belt

2002 年以来，通过国土资源大调查工作，在青海南部玉树 - 沱沱河地区发现了多处铅锌矿床(点)，其中的主要矿床有东莫扎抓铅锌矿床、莫海拉亨铅锌矿床、多才玛铅锌矿床和楚多曲铅锌矿床等，经对其相似的成矿地质特征对比、研究^[1-5]，认为这些矿床类似于典型的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床，具有较好的找矿前景。

MVT 铅锌矿床^[6-11]一般是指分布于稳定的克拉通边缘或浅水碳酸盐岩台地边缘，与岩浆活动无明显成因联系的浅成后生层状铅锌矿床，是在中低温条件下由盆地卤水沉淀形成的^[6]。世界上典型的 MVT 矿床的矿石硫、铅同位素组成变化范围较大，总体表现出壳源特征；硫同位素 $\delta^{34}S$ 在 $-25\text{‰} \sim +30\text{‰}$ 之间，硫源主要是海水中的硫酸盐或者同生海水，并与有机质参与的还原作用密切相关，硫同位素为负值时，主要由硫酸盐的生物还原和有机质热化学还原而来；铅同位素组成 $^{206}Pb/^{204}Pb$ 在 $13.8 \sim 22.8$ 之间， $^{207}Pb/^{204}Pb$ 约在 $14.54 \sim 16.20$ 之间，具有上地壳来源特征。

多才玛超大型铅锌矿床位于青海南部沱沱河地区，类属于青藏高原东北缘的三江北段成矿带，是中国著名的西南三江多金属成矿带的北延部分，构造上属特提斯巨型成矿带的重要组成部分^[12-13](图 1)。侯增谦等^[14]研究认为，三江成矿带是一条延伸上千公里的受新生代逆冲推覆构造控制的巨型 Pb-Zn-Cu-Ag 成矿带。多才玛铅锌矿区从 2005 年开始开展地质普查，2013 年地质找矿工作取得

重大进展^[15]，探明铅锌资源量 500 万 t 以上，是目前沱沱河整装勘查区域工作程度较高、资源量最大的铅锌矿床，也是三江北段成矿带最具代表性的超大型铅锌矿床之一，因而，对该矿床开展深入研究，对于认识三江北段铅锌矿区域成矿规律具有重要意义。近年来，前人在逆冲推覆构造与铅锌矿床^[14]、矿区古溶洞构造^[16]、构造变形与成矿之间的关系^[17-18]、以及矿床成因^[3,19]、找矿潜力^[20]等方面相继取得了一些研究成果，为认识多才玛铅锌矿床的成因类型与逆冲推覆构造之间的关系奠定了良好基础，但关于该矿床的成矿物质来源尚未开展研究工作。作者选取具有典型意义的多才玛铅锌矿床，在野外地质观察基础上，对其硫铅碳氧同位素组成进行研究，以探讨其成矿物质来源，进一步查明多才玛铅锌矿床的成因类型。

1 矿区地质概况

1.1 矿区地质

区内出露主要地层由老到新为：二叠纪九十道班组(P_{2j})出露于矿区中部，呈长条带状自西段孔莫陇向东段多才玛展布，分为上下 2 个岩性段：下岩段(P_{2j}^1)主要为浅灰白色块层状结晶灰岩、生物碎屑灰岩夹少量长石岩屑砾岩，所圈定的铅锌矿体大多产于该段，与成矿关系较密切；上岩段(P_{2j}^2)由浅灰白色层状灰岩组成。三叠纪甲丕拉组(T_{3jp})主要分布于矿区中部，岩性以灰紫色厚层岩屑石英砂岩、岩屑长石砂岩为主，夹巨厚层复成

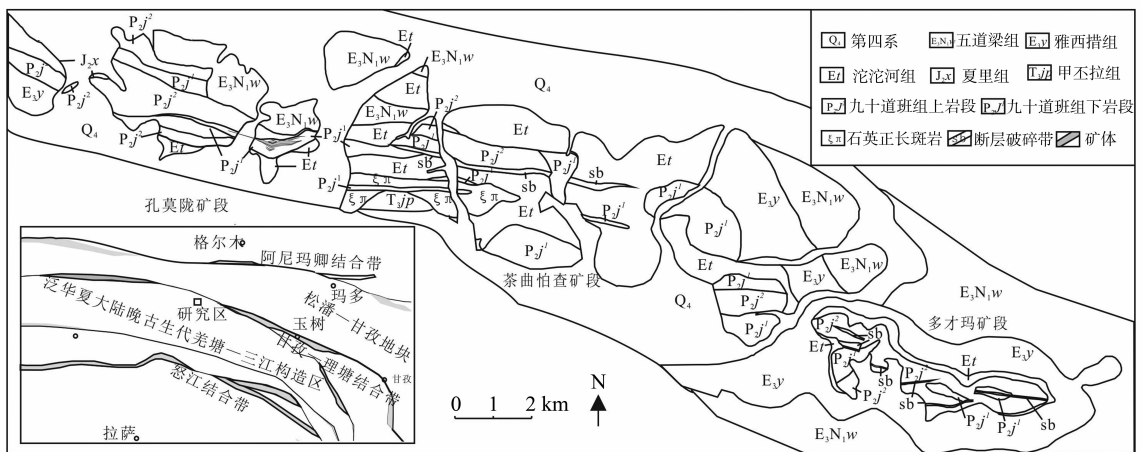


图 1 多才玛铅锌矿床地质简图

Fig. 1 Simplified geological map of Duocaima Pb-Zn deposit

分砾岩、含砾粗砂岩、长石石英砂岩、泥质粉砂岩及微晶灰岩透镜体,局部夹中基性火山角砾岩及玄武岩。侏罗纪夏里组 (J_2x) 在矿区西部,主要为紫红色长石石英砂岩夹灰绿色长石石英砂岩、含少量深灰色生物碎屑灰岩。古近纪沱沱河组 (E_t) 分布较广,主要为紫红色砾岩、复成分砾岩夹泥钙质粉砂岩,底部砾岩中见有铅锌矿化,矿体规模较小、品位较低;雅西措组 (E_{3y}) 在矿区东部,为青灰色-灰绿色长石石英岩屑砂岩;五道梁组 (E_3N_{1w}) 分布于矿区东部,主要为灰白色灰黄色薄-中厚层状泥灰岩、泥晶灰岩、白云质灰岩夹浅灰色含灰质粘土岩、钙质粉砂岩、石膏层及岩屑砂岩和岩屑砾岩等。第四系 (Q) 分布于山前平地及沟谷地带,主要为一些砂、砾石层 (图 1)。

区内新生代构造活动十分活跃,主要表现为断裂活动、沱沱河走滑拉分盆地、褶皱作用等。区内断裂构造发育,主要有区域 F1 断裂带及其附近衍生的平行或走滑断层,近东西向和北东向。铅锌矿体位于区域大断裂 F1 中,为张性正断裂,近东西向,倾向总体向北,倾角 $25^\circ \sim 40^\circ$,沿断裂带形成长约 19 km、宽 100 ~ 400 m 不等的破碎带,呈波状弯曲,破碎带由构造角砾岩、断层泥等组成,具明显的碳酸盐化、泥化及褐铁矿化。角砾成份为灰岩,硅化较弱,偶见针状毒砂矿化, F3 走向逆断层是 F1 主断层的次级断层,为茶曲怕查矿段主要的控矿构造; F4、F5 次级走向逆断层位于多才玛矿段,呈北西向和近东西向。褶皱构造不发育,主要在东南部出露多才玛背斜,轴向北北西-南东东,轴线在多才玛山脊一带,核部为九十道班组下岩段 (P_2j^1),两翼为九十道班组上岩段 (P_2j^2) 及沱沱河组 (E_t),最外部为五道梁组 (E_3N_{1w})。其中北翼地层倾向北东,倾角 $16^\circ \sim 65^\circ$;南翼地层倾向南西,倾角 $10^\circ \sim 60^\circ$,轴部及两翼断裂构造发育。

岩浆侵入活动相对微弱,主要起始于晚古生代,止于新生代。在矿区孔莫陇矿段东南处有一石英正长斑岩出露,呈岩株状,岩体侵位于二叠纪火山岩、灰岩中,面积约 0.02 km^2 ,岩石肉红色,含灰岩及少量玄武岩捕掳体,岩体有后期构造变形的影响,空间上受构造控制明显,产于断裂带附近。最新的锆石 U-Pb 年龄为 $253.9 \pm 4.3 \text{ Ma}^{[19]}$,这一年龄仅代表岩浆的结晶年龄,与成矿无直接关系^[21]。

1.2 矿体特征

矿区圈出了长约 19 km 矿化蚀变带,在其西部

为孔莫陇矿段、中部为茶曲怕查矿段、东部为多才玛矿段。其中孔莫陇矿段圈出铅锌矿体 20 条,含矿岩性为浅青灰色 (方铅矿化褐铁矿化) 碎裂灰岩、结晶灰岩,锌矿体多在近地表出露,铅锌矿体呈薄板状、板状、哑铃状、纺锤状等,长度 300 ~ 1 400 m 不等,平均厚度在 2.1 ~ 82.5 m,铅矿体品位在 $(0.66 \sim 8.82) \times 10^{-2}$,锌矿体品位在 $(1.31 \sim 3.38) \times 10^{-2}$,有铅锌共生矿体,也有独立铅、锌矿体。工作中发现多条隐伏矿体,在 ZK006 孔中 262.84 ~ 264.79 m、273.2 ~ 275.5 m 处见厚度 1.38 m 和 1.63 m 的较富铅锌矿体,铅加锌品位 51.92×10^{-2} 和 33.82×10^{-2} ;茶曲怕查矿段圈出铅锌矿体 5 条,控制矿体长度 100 ~ 393 m,厚度 3 ~ 25.2 m,锌矿体品位 $(1.64 \sim 9.66) \times 10^{-2}$,铅锌矿体铅加锌品位变化于 $(1.07 \sim 7.69) \times 10^{-2}$ 之间,含矿岩性均为复成分砾岩和浅紫红色-黄褐色褐铁矿化泥晶灰岩;多才玛矿段圈定铅锌矿 4 条,含矿岩性为含生物碎屑泥晶灰岩、中薄层状碎裂结晶灰岩,地表控制长度为 100 m,铅矿体厚度为 1.0 ~ 9.9 m,品位为 $(0.53 \sim 1.95) \times 10^{-2}$,锌矿体厚度为 1.9 ~ 4.9 m,品位为 $(0.82 \sim 4.8) \times 10^{-2}$ 。

1.3 矿石特征及围岩蚀变

矿石类型主要分为角砾状铅锌矿石、块状、网脉状、浸染状、星点状铅锌矿石等几种。王贵仁等^[15]总结矿区原生矿石主要有 2 种类型:①方铅矿交代灰岩角砾间的泥灰质/钙质胶结物 (充填物);②皮壳状-糖粒状方解石 ± 方铅矿围绕灰岩角砾;还见有极少量方铅矿或方解石 + 闪锌矿呈脉状穿切灰岩角砾。张洪瑞等^[16-19,22]认为多才玛铅锌矿区的热液成矿期次为:①脉状黄铁矿;②灰岩中脉状/浸染状方铅矿 ± 黄铁矿、交代灰岩角砾间胶结物的方铅矿 ± 方解石;③皮壳状-糖粒状方解石 ± 生长在其边缘的方铅矿。脉状、晶簇状、皮壳状方解石 + 方铅矿的特点,说明矿质是开放空间充填的产物。矿石结构类型丰富,主要为自形-半自形-它形晶粒状结构、生物碎屑结构、碎裂结构;角砾状、细脉状、星点状、稀疏浸染状等构造。原生矿石矿物主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿,次生矿物主要有铅矾、菱锌矿、褐铁矿等,脉石矿物主要为方解石、白云石以及少量石英等。多才玛铅锌矿床可能为古溶洞构造控制的新近纪铅锌矿床^[16],溶洞构造和矿质开放充填等特点表明该矿床具有 MVT 型矿床特征^[3,22]。

含矿围岩蚀变类型主要有碳酸盐化 (白云石化)、硅化、高岭土化等,其中碳酸盐化于近地表

最强，主要以重晶石、方解石脉形式广泛发育于构造破碎带及其两侧地层中，脉体厚度一般小于 10 cm，局部呈网脉状；硅化则以晚期石英细脉发育于构造角砾岩中，与矿化关系较密切。常见矿化主要为方铅矿化、闪锌矿化、白铅矿化、菱铁矿化、菱锌矿化等。方铅矿、闪锌矿主要以细脉形式产出；白铅矿化、菱铁矿化、菱锌矿化主要以次生富集的形式沿岩石的层理、节理面或裂隙面产出。铅锌矿化出现在灰岩内部或灰岩与泥灰岩接触部位，与张性破碎角砾密切共生^[18]。矿化强弱与裂隙发育程度有关，裂隙密集且宽时，形成矿脉较多，矿石品位亦较高。

2 样品和分析方法

本次研究的样品主要采自多才玛矿区孔莫陇矿段不同钻孔中原生金属硫化物矿石，分析测试在北京核工业地质研究院完成，用于测试的样品首先经过破碎，然后在双目镜下挑纯。

进行 S 同位素测试的 11 件矿石矿物（含方铅矿、黄铁矿）样品采自 8 个钻孔（ZK102、ZK108、ZK602、ZK603、ZK3901、ZK8001、ZK10401、ZK11201）中的原生金属硫化物矿石。实验条件为：把待测矿物碎样，在镜下挑出单矿物，研磨至 200 目以下，称取含 S 的待测样品，在 1 020 °C 下氧化为 SO₂，用 Flash-EA 与 MAT-253 质谱仪联机测试所得，精度： $\delta^{34}\text{S} \leq 0.2\text{‰}$ 。

进行 Pb 同位素测试的 6 件方铅矿样品采自 5 个钻孔（ZK102、ZK108、ZK602、ZK603、ZK10401）中的原生金属硫化物矿石。分析前，首

先需在聚四氟乙烯柱中应用 250 μL AG1-8x 阴离子交换树脂提纯 Pb。应用 1M HBr 酸淋洗后，Pb 留在交换树脂中，而其余大部分元素则被洗脱；之后，应用 6M HCl 将 Pb 洗脱接收。重复提纯两次后，Pb 同位素应用单 Re 灯丝在热离子质谱仪上静态模式测得。Pb 与硅胶和磷酸一起上样。实验过程中，标样 NBS 981 未校正结果如下： $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 16.895 \pm 0.026$ (2σ)， $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15.437 \pm 0.029$ (2σ)， $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 36.357 \pm 0.121$ (2σ)，全流程空白值 0.1。

C-O 同位素测定的 4 件样品采自 4 个钻孔（ZK108、ZK8001、ZK9601、ZK10401）中的原生金属硫化物矿石中碳酸盐脉。样品用磷酸分解并冷冻收集纯净的 CO₂ 气体，在 MAT-253 质谱仪上进行测定，测定结果分别以 PDB 和 SMOW 为标准，精度优于 $\pm 0.2\text{‰}$ 。

3 测试结果

3.1 硫同位素

本次得到的多才玛铅锌矿区 11 件金属硫化物的 S 同位素结果及李政^[19]研究数据列于表 1 中。18 件样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化较大（ $-29.5\text{‰} \sim 30.1\text{‰}$ ），极差为 59.6‰，平均值为 -13.87‰ ，除一个样品为正值外，其余全部为负值，且相对集中，峰值主要分布在 $-26.72\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$ 之间，具有塔式分布特征。其中 14 件方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围大： $-26.72\text{‰} \sim 30.1\text{‰}$ ，极差 56.82‰，平均值为 -11.76‰ ；4 件黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $-29.5\text{‰} \sim -14.7\text{‰}$ ，极差 14.8‰，平均值为 -21.23‰ 。

表 1 多才玛铅锌矿床硫同位素组成

Table 1 The isotopic composition of sulfides from the Duocaima Pb-Zn deposit

样品编号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDB}}$	数据来源	样品编号	测试矿物	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDB}}$	数据来源
09KZK11201-1	黄铁矿	-29.5	本文	09KZK8001-PbS	方铅矿	-4.1	本文
09KZK108-PbS	方铅矿	30.1		09KZK10401-PbS	方铅矿	-11.4	
09KZK603-B12-PbS	方铅矿	-19.1		09KZK3901-FeS ₂	黄铁矿	-14.7	
09KZK603-B12-FeS ₂	黄铁矿	-22.1		09KZK602	方铅矿	-19.8	
09KZK603-B11-PbS	方铅矿	-5.7		09KZK102	方铅矿	-26.5	
09KZK603-B11-FeS ₂	黄铁矿	-18.6					
DTC6-1	方铅矿	-22.45	文献 [19]	CWZK01-13	方铅矿	-11.13	文献 [19]
DTC9-1-3	方铅矿	-26.72		CWZK01-19	方铅矿	-7.05	
CWZK01-7	方铅矿	-15.77		070914-8	方铅矿	-13.25	
CWZK01-11	方铅矿	-11.80					

3.2 铅同位素

选取矿床的 6 个钻孔方铅矿样品进行铅同位素分析, 测试结果和前人资料列于表 2: 矿区²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb 比值为 38.985 ~ 39.253, 均值为 39.08,

极差 0.268; ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb 比值为 15.647 ~ 15.72, 均值为 15.69, 极差 0.073; ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb 比值为 18.825 ~ 18.918, 均值为 18.86, 极差 0.093; 三种铅同位素比值变化范围小, 组成相对稳定。

表 2 多才玛铅锌矿床方铅矿铅同位素组成

Table 2 The Pb isotopic composition of galena from the Duocaima Pb-Zn deposit

样品编号	测试矿物	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	模式年龄/Ma	数据来源
09KZK108-Pb	方铅矿	38.995	15.647	18.854	-819.89	本文
09KZK603-B12-PbS	方铅矿	39.195	15.717	18.891	-740.65	
09KZK603-B11-PbS	方铅矿	39.021	15.668	18.85	-782.05	
09KZK10401-PbS	方铅矿	39.253	15.720	18.918	-760.14	
09KZK602	方铅矿	39.047	15.659	18.870	-814.94	
09KZK102	方铅矿	39.046	15.655	18.868	-819.64	
DTC6-1	方铅矿	39.0426	15.6891	18.8295	-729.66	文献 [22]
DTC9-1-3	方铅矿	39.0403	15.6876	18.8411	-742.5	
CWZK01-7	方铅矿	39.0828	15.6891	18.8581	-755.46	
CWZK01-11	方铅矿	39.1243	15.6912	18.8816	-773.36	
CWZK01-13	方铅矿	39.1307	15.6923	18.8849	-774.58	
070914-8	方铅矿	39.0880	15.6901	18.8595	-755.13	
070914-19	方铅矿	39.0893	15.6903	18.8626	-757.61	
070914-21	方铅矿	39.1187	15.6904	18.8821	-775.1	
070914-28	方铅矿	39.1268	15.6895	18.8895	-783.25	
TC32	方铅矿	38.9849	15.6833	18.8253	-735.11	
070923-5	方铅矿	39.0443	15.6895	18.8273	-727.04	
070923-6	方铅矿	39.0336	15.6874	18.8271	-730.2	
CWTC5-3	方铅矿	39.0963	15.6889	18.8668	-763.66	

3.3 碳氧同位素

对孔莫陇矿段 4 件矿石样品中碳酸盐脉进行了 C、O 同位素测定, 将前人研究资料一并列于表 3, 结果表明, $\delta^{13}C_{V-PDB}$ 范围为 1.2‰ ~ 6.7‰, 而 $\delta^{18}O_{V-SMOW}$ 分布于 16.4‰ ~ 23.4‰ 之间。

4 讨论

4.1 硫的来源

前人研究资料表明^[23-25], 在硫同位素分馏达到平衡的条件下, 共生硫化物 (包括硫酸盐) 的 $\delta^{34}S$ 值按硫酸盐 - 辉钼矿 - 黄铁矿 - 磁黄铁矿 - 闪锌矿 - 黄铜矿 - 方铅矿 - 辉铜矿 - 辉银矿 - 辰砂的顺序递减。多才玛铅锌矿床中方铅矿具有最高的 $\delta^{34}S$ 分布范围 (表 1): -26.72‰ ~ 30.1‰, 黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 在 -29.5‰ ~ -14.7‰ 范围内, 单矿物 $\delta^{34}S$ 变化范围大, 而且, 方铅矿的 $\delta^{34}S$ 最高值大于黄铁矿的相应值, 显示出该矿床硫化物 $\delta^{34}S$ 的富集顺序与正常的平衡交换顺序不尽一致, 说明硫化物不是在硫同位素平衡交换条件下形成的, 而是

可能形成于不同的成矿阶段, 矿床含矿流体在成矿过程中未达到硫同位素分馏平衡, 推测这是由于较低成矿温度所致。

Rye et al.^[26] 研究了世界著名的一些热液矿床的硫同位素, 大致归纳了其总硫同位素组成: ① $\delta^{34}S_{SS} = 0$, 硫源为地幔硫; ② $\delta^{34}S_{SS} = +20\%$ 左右, 硫来源于大洋水和海水蒸发岩; ③ $\delta^{34}S_{SS} = +5\% \sim +15\%$, 介于前两种之间, 硫来源则相对复杂; ④ $\delta^{34}S_{SS}$ 为较大负值, 矿床硫来源是开放的沉积条件下的有机 (细菌) 还原成因硫^[27]。一般情况下, 生物成因硫化物的硫同位素具有两个明显的特征, 一是还原形成的硫化氢或硫化物中³²S 的富集明显超过原始硫酸盐, $\delta^{34}S$ 通常为负值; 二是硫化氢或硫化物中³²S 的富集随还原程度而变化, 表现为 $\delta^{34}S$ 值具有大幅度波动^[25]。陆相沉积盆地中, 特别是在富石膏、重晶石、天青石等含膏盐的沉积地层中, 往往以富集³²S 为特征, 因此, 矿石中硫同位素为负值的硫化物, 其硫应以生物还原硫为主。

表 3 多才玛铅锌矿床碳氧同位素组成¹⁾

Table 3 Oxygen and carbon isotopic compositions of the Duocaima Pb-Zn deposit

样品编号	测试矿物	$\delta^{13}C_{V-PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-PDB}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{V-SMOW}/\text{‰}$	数据来源
09KZK108	碳酸盐脉	2.6	-12.2	18.3	本文
09KZK8001	碳酸盐脉	2.5	-11.2	19.4	
09KZK9601	碳酸盐脉	2.1	-12.3	18.2	
09KZK10401	方解石	1.2	-12.0	18.5	
CWTC5-1	方解石	5.8	-13.5	16.9	文献 [19]
CWTC5-2	方解石	6.6	-13.4	17.0	
DTC6-1	方解石	3.9	-7.2	23.4	
DTC9-1-1	方解石	2.6	-12.0	18.5	
DTC9-1-2	方解石	1.7	-9.5	21.1	
CWZK01-1	方解石	6.3	-12.6	17.9	
CWZK01-4	方解石	4.4	-13.4	17.0	
CWZK01-10	方解石	2.4	-14.0	16.4	
CWZK01-16	方解石	4.4	-12.8	17.7	
CWZK01-17	方解石	2.0	-11.7	18.8	
CWZK01-20	方解石	2.0	-11.3	19.2	
CQ-001	方解石	6.7	-7.6	23.0	
070912-16	方解石	6.5	-12.8	17.7	
070912-17	方解石	6.2	-13.7	16.7	
070912-18-2	方解石	6.0	-13.7	16.7	
070914-21	方解石	1.9	-10.9	19.6	
070914-28	方解石	1.4	-13.0	17.5	

1) 李政数据测试工作在中国地质科学院矿产资源所完成, CWTC5 样号指采于茶曲帕查矿段 5 号探槽; DTC6、DTC9 指采于多才玛矿段 6、9 号探槽; CWZK01 指采于茶曲帕查矿段 CWZK01 号钻孔; CQ-001 与 070912 和 070914 采于 5 号探槽。本文数据由北京核工业地质研究院测试

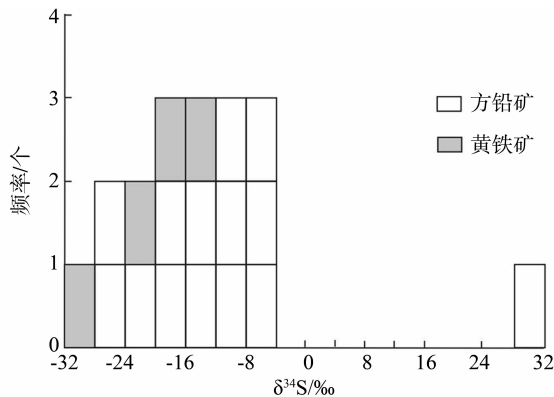


图 2 多才玛铅锌矿床硫同位素组成直方图

Fig. 2 Composite sulfur isotopic histogram of the Duocaima Pb-Zn deposit

本区矿床硫同位素组成变化范围较大, 其峰值主要分布在 $-26.72\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$ 之间 (图 2), 本文及前人所测绝大部分样品具负 $\delta^{34}S$ 值 (表 1), 硫同位素组成富集 ^{32}S , 反映硫的来源与沉积物中生物还原硫有关。有学者认为 MVT 矿床的硫主要来源是含膏盐的地层^[28-30], 而多才玛矿区发育含

膏盐建造, 这就意味着成矿流体在溶解了膏盐后可能形成了中高盐度的卤水, 卤水在与细菌等生物有机质反应后, 形成高硫 ^{32}S 的 H_2S , 含硫有机物的分解亦是硫的可能来源, 与 MVT 矿床特点相类似。宽的 $\delta^{34}S$ 变化范围可以解释为流体在沱沱河拉分盆地内活动期间与不同地层单元发生相互作用, 从而继承了不同地质单元的 S 同位素特征, 因而导致其 $\delta^{34}S$ 有很大的变化范围。李政^[19]对该矿床进行了硫同位素地球化学研究, 结果表明, $\delta^{34}S$ 的值在 $-7.05\text{‰} \sim -34.53\text{‰}$ 之间, 平均为 -20.8227‰ , 极差 27‰, 认为硫的来源是细菌还原硫酸盐的产物。综合以上, 推测硫的主要来源是矿区古新近纪盆地卤水中的硫酸盐, 也并不排除矿区及区域灰岩地层中的蒸发海水也发挥了作用。

4.2 铅的来源

从表 2 可知, 铅同位素组成相对稳定, 变化范围小, 分布相对集中。将矿石铅同位素数据投在 Zartman^[31]的构造环境演化图 (图 3) 中, 可以发现: 方铅矿投在上地壳铅演化曲线上下或造山带铅演化曲线附近, 集中在上地壳及造山带增长线附

近。造成铅同位素均一稳定的可能原因有：铅为混合来源且混合完全、铅为单一来源^[32]。虽然这些矿石硫化物的铅同位素组成变化范围小，但在图 3b 上显示具有线性趋势，来自同一矿体的样品线性趋势就更为明显，通常将这种线性趋势解释为铅具有混合来源^[33-35]。

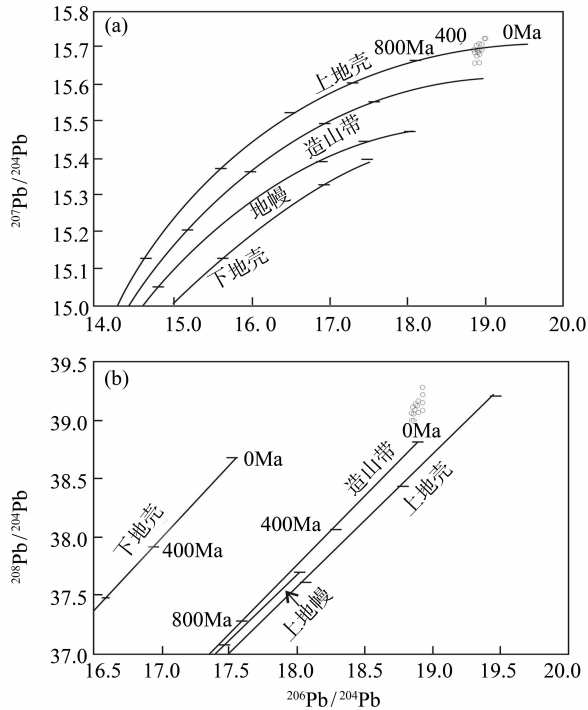


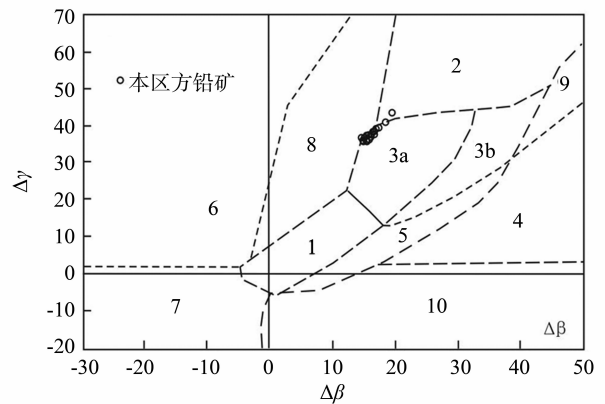
图 3 多才玛铅锌矿床硫化物铅同位素构造环境演化图解 (据文献 [31])

Fig. 3 Diagram showing evolutionary tectonic settings of lead isotopes in ore sulfides from the Duocaima Pb-Zn deposit

将多才玛矿区不同矿石铅的数据投在朱炳泉等^[36]研究绘制的 $\Delta\beta - \Delta\gamma$ 成因分类图解中 (图 4)，按照 $\Delta\beta = [(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{CP}} / (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} - 1] \times 1000$ ， $\Delta\gamma = [(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{CP}} / (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} - 1] \times 1000$ 计算相对偏差，其中 CP 表示普通铅，MP 表示地幔铅，采用地幔现在值 $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} = 17.51$ ， $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} = 15.43$ ， $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}} = 37.63$ ， $\mu = 7.9$ ， $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb} = 31.92$ 。可知：除 3 个数据点的铅同位素落在上地壳铅源区外，其他投影点均位于与岩浆作用有关的壳幔混合俯冲铅源区及其与壳源铅边界线附近。可见，矿石铅的同位素组成具有岩浆作用有关的壳幔混合来源铅，以及与壳源铅相混合的造山带铅特点，反映了该矿床成矿物质在成矿过程中可能受到一定程度多源混染影响。

矿区 7 个钻孔 (KZK102、KZK108、KZK602、KZK603、KZK10401、CWZK01) 中同种硫化物的同位素组成总体来说不随深度的变化而发生变化。单阶段模式计算出 Pb 年龄 (地幔初始值取 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9.307$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10.294$ ^[37]) 与真实年龄不符，均为负值：-727.04 ~ -819.89 Ma，属于异常铅。对于异常铅的形成方式主要有两种解释^[38]：一是混合铅模式；另一是两阶段或多阶段铅增长模式，铅的演化经历了 2 个或 2 个以上的不同 μ 值源区，表明这些铅是多阶段、多来源富集形成的。

区内矿石铅来源复杂多样，成矿金属物质不仅来自上地壳和造山带，还来自壳幔混合的俯冲带铅，预示着深部幔源物质可能参与了成矿作用。



1. 地幔源铅；2. 上地壳源铅；3. 上地壳与地幔混合的俯冲带铅 (3a 岩浆作用；3b 沉积作用)；4. 化学沉积作用铅；5. 海底热水作用铅；6. 中深变质作用铅；7. 深变质下地壳铅；8. 造山带铅；9. 古老页岩上地壳铅；10. 退变质作用铅

图 4 多才玛铅锌矿床铅同位素

$\Delta\beta - \Delta\gamma$ 成因分类图解 (据文献 [36])

Fig. 4 Diagram of $\Delta\beta - \Delta\gamma$ genetic classification of Lead isotopes from the Duocaima Pb-Zn deposit

4.3 碳的来源

热液方解石碳氧同位素组成是示踪成矿流体来源的有效手段，对于解决成岩过程中碳酸盐矿物碳的来源、流体性质和成岩温度方面可以提供帮助^[39-43]。

刘建明等^[44]研究认为，地壳流体中的 CO_2 主要有 3 个来源，即有机物质、海相碳酸盐岩、岩浆-地幔，在 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 图解中给出了三大来源 CO_2 的碳氧同位素范围及变化趋势。大部分海相碳酸盐岩的 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围为 $0 \pm 4\text{‰}$ ^[24,39]；深部来源或岩浆来源的碳， $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围为 $-2 \sim -8\text{‰}$ ^[25,42]；沉积岩、煤、石油和石墨中的有机物，有机碳一般富集 ^{12}C ，因而碳同位素组成很低，其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的分布范围为 $-10\text{‰} \sim -35\text{‰}$ ，

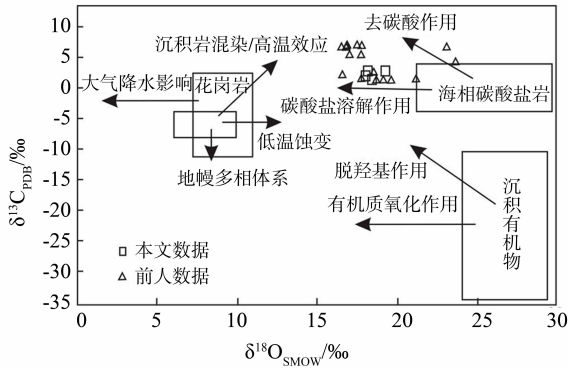


图 5 多才玛铅锌矿床 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 组成关系图解
(据文献 [43-46])

Fig. 5 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ versus $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ diagram of the
Duocaima Pb-Zn deposit

平均为 -22‰ [24,39]。Ohmoto H [41] 经研究认为, 当矿床热液脉中无石墨与方解石共生时, 方解石 (或流体包裹体热液中的 CO_2) 的碳同位素组成可以近似作为成矿热液的总碳同位素组成。

对表 3 中 C、O 同位素结果进行投图 (图 5), 可见大部分样品落于海相碳酸盐岩溶解作用所形成的范围内, 指示成矿流体中的碳主要来自围岩, 碳酸盐岩围岩在成矿过程中发生了溶解作用, 即说明矿区成矿流体在金属沉淀的过程中溶解围岩中二叠纪九十道班组 (P_2j) 的灰岩, 使与方铅矿伴生的方解石脉呈现出海相碳酸盐岩的特征。反映了矿床的热液流体主要是在与灰岩地层发生强烈水岩反应中沉淀金属的, 成矿流体具盆地卤水 + 大气降水的特点, 与幔源物质无关 [5,19]。

5 结 论

经过对多才玛铅锌矿床的地质背景、成矿地质特征、同位素地球化学特征的分析研究, 初步得出以下结论:

1) 矿区硫同位素组成变化范围较大, 其峰值主要分布在 $-26.72\text{‰} \sim -4.1\text{‰}$ 之间, 具有塔式分布特征, 表明硫的来源是细菌还原硫酸盐的产物; 单种硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化大, 方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 最高值大于黄铁矿的相应值, 表明矿床含矿流体在成矿过程中未达到硫同位素分馏平衡。

2) 矿区矿石铅同位素组成稳定, 铅同位素构造环境演化图解、 $\Delta\beta - \Delta\gamma$ 成因分类图解以及铅同位素单阶段 Pb 模式年龄为负值, 显示铅的来源复杂多样, 金属成矿物质不仅来自上地壳和造山带, 还来自壳幔混合的俯冲带, 揭示了成矿热液在成矿

过程中受到一定程度多源混染影响, 具有多阶段、多来源富集形成特征。碳-氧同位素显示碳主要来源于海相碳酸盐岩, 成矿过程中伴随有碳酸盐岩的溶解作用。

3) 多才玛矿床形成与碰撞造山逆冲推覆带环境有关, 矿床受断层控制, 矿体产于构造空间, 矿物组合简单, 成矿与岩浆活动关系不显著, 具有明显的后生特征; 矿床的成矿物质来源复杂, 碳酸岩围岩和深部物质可能提供了成矿物质来源, 生物作用参与成矿的痕迹明显、成矿作用与盆地热卤水关系密切, 与典型的 MVT 铅锌矿床有一定的相似性。

综上, 多才玛超大型铅锌矿床应是碰撞造山逆冲推覆带环境下形成的具浅成低温热液特点的铅锌矿床, 可归属于 MVT 型矿床的范畴, 具有较好的找矿前景。

致谢: 感谢项目组成员对野外工作的大力支持; 感谢王岳军教授、姜常义教授、宋忠宝研究员, 高永宝博士以及审稿人的宝贵意见。

参考文献:

- [1] 田世洪, 杨竹森, 侯增谦, 等. 青海玉树东莫扎抓铅锌矿床 S、Pb、Sr-Nd 同位素组成: 对成矿物质来源的指示 [J]. 岩石学报, 2011, 27(7): 2173-2183.
- [2] 田世洪, 侯增谦, 杨竹森, 等. 青海玉树莫海拉亨铅锌矿床 S、Pb、Sr-Nd 同位素组成: 对成矿物质来源的指示兼与东莫扎抓铅锌矿床的对比 [J]. 岩石学报, 2011, 27(9): 2109-2120.
- [3] 宋玉财, 侯增谦, 杨天南, 等. “三江”喜山期沉积岩容矿贱金属矿床基本特征与成因类型 [J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(3): 355-380.
- [4] 童随有, 祝新友, 王京彬. 青藏高原周边地区与新生代盆地卤水活动有关铅锌矿床 [J]. 矿产与地质, 2009, 23(3): 210-213.
- [5] 宋玉财, 侯增谦, 李政, 等. 沱沱河茶曲帕查 Pb-Zn 矿: 大陆碰撞背景下盆地流体活动的产物 [J]. 矿物学报, 2009(增刊): 186-187.
- [6] LEACH D L, SANGSTER D F. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. Geological Association of Canada Special Paper, 1993, 40: 289-314.
- [7] 刘英超, 侯增谦, 杨竹森, 等. 密西西比河谷型 (MVT) 铅锌矿床: 认识与进展 [J]. 矿床地质, 2008, 27(2): 253-264.
- [8] 张长青, 余金杰, 毛景文, 等. 密西西比型 (MVT) 铅锌矿床研究进展 [J]. 矿床地质, 2009, 28(2): 195-210.
- [9] 甄世民, 祝新友, 李永胜, 等. 关于密西西比河谷型 (MVT) 铅锌矿床的一些探讨 [J]. 矿床地质, 2013, 32(2): 367-379.
- [10] 周灵洁, 张正伟, 张中山, 等. MVT 铅-锌矿床的地球化学研究方法及其成矿系统探讨 [J]. 矿物岩石地

- 球化学通报,2011,30(2):223-233.
- [11] 王奖臻,李朝阳,李泽琴,等.川、滇、黔交界地区密西西比河谷型铅锌矿床与美国同类矿床的对比[J].矿物岩石地球化学通报,2002,21(2):127-132.
- [12] 侯增谦,杨竹森,徐文艺,等.青藏高原碰撞造山带: I. 主碰撞造山成矿作用[J].矿床地质,2006,25(4):337-358.
- [13] 侯增谦,潘桂棠,王安建,等.青藏高原碰撞造山带: II. 晚碰撞转换成矿作用[J].矿床地质,2006,25(5):521-543.
- [14] 侯增谦,宋玉财,李政,等.青藏高原碰撞造山带 Pb-Zn-Ag-Cu 矿床新类型: 成矿基本特征与构造控矿模型[J].矿床地质,2008,27(2):421-441.
- [15] 王贵仁,宋玉财,邹公明,等.青海南部茶曲帕查 Pb-Zn 矿床的勘查历史、现状与下一步找矿方向[J].岩石矿物学杂志,2012,31(1):79-90.
- [16] 张洪瑞,杨天南,宋玉财,等.古溶洞构造在青藏高原中部的发现及意义—以茶曲帕查铅锌矿床为例[J].矿床地质,2012,31(3):449-458.
- [17] 张洪瑞.三江北段沉积岩容矿铅锌矿床矿区构造变形与控矿模型[D].北京:中国地质科学院,2010.
- [18] 张洪瑞,杨天南,侯增谦,等.三江北段茶曲帕查矿区构造变形与铅锌矿化[J].岩石矿物学杂志,2011,30(3):475-486.
- [19] 李政.青海省沱沱河地区茶曲帕查铅锌矿床的成因研究[D].北京:北京科技大学,2009.
- [20] 刘长征,陈岳龙,许光,等.地球化学块体理论在青海沱沱河地区铅锌资源潜力预测中的应用[J].地学前缘,2011,18(5):271-282.
- [21] 张洪瑞,侯增谦,杨天南,等.青藏高原北羌塘南缘俯冲型石英正长斑岩的发现: 来自地球化学分析证据[J].地质论评,2010,56(3):403-412.
- [22] 宋玉财.“三江”沉积岩容矿贱金属矿床: 发育特点与成矿模型[D].北京:中国地质科学院,2009.
- [23] 张理刚.稳定同位素在地质科学中的应用: 金属活化热液成矿作用及找矿[M].西安:陕西科学技术出版社,1985.
- [24] 郑永飞,陈江峰.稳定同位素地球化学[M].北京:科学出版社,2000.
- [25] 韩吟文,马振动,张宏飞,等.地球化学[M].北京:地质出版社,2003.
- [26] RYE R O, OHMOTO H. Sulfur and carbon isotope and ore genesis: A review[J]. Econ Geol, 1974, 69(6): 902-909.
- [27] 邹志超,胡瑞忠,毕献武,等.云南白秧坪银铜多金属矿集区成矿流体的稳定同位素地球化学研究[J].地球化学,2012,41(6):515-529.
- [28] SVERJENDKY D A. Genesis of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits[J]. Annual Review of Earth and Planetary Sciences,1986,14:177-199.
- [29] LEACH D L, SANGSTER D F. Mississippi Valley-type lead-zinc deposits [J]. Geological Association of Canada Special Paper,1993,40:289-314.
- [30] BEALES F W. Precipitation mechanisms for Mississippi Valley-Type ore deposits[J]. Econ Geol,1975,70:943-948.
- [31] ZARTMAN R E, DOE B R. Plumbotectonics the model [J]. Tectonophysics,1981,75:135-162.
- [32] 李文博,黄智龙,张冠.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,2006,22(10):2567-2580.
- [33] CANALS A, CARDELLACH E. Ore lead and sulphur isotope pattern from the low-temperature veins of the Catalan Coastal Ranges (NE Spain) [J]. Mineralogy Deposita,1997,32:243-249.
- [34] 侯明兰,丁昕,蒋少涌.胶东蓬莱河西金矿床铅、硫同位素地球化学特征[J].地球学报,2004,25:145-150.
- [35] 蒋少涌,杨涛,李亮,等.大西洋洋中脊 TAG 热液区硫化物铅和硫同位素研究[J].岩石学报,2006,22(10):2597-2602.
- [36] 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.
- [37] 陈岳龙,杨忠芳,赵志丹.同位素地质年代学与地球化学[M].北京:地质出版社,2005.
- [38] 张长青,李厚民,代军治,等.铅锌矿床中矿石铅同位素研究[J].矿床地质,2006,25(增刊):213-216.
- [39] OHMOTO H, RYE R O, 周树强.硫与碳同位素[M]//BARNES H L 主编,热液矿床地球化学[M].北京:地质出版社,1979:162-163.
- [40] OHMOTO H, RYE R O. Isotope of sulfur and carbon. Barnes H L. Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits [M]. New York: John Wiley, 1979:509-567.
- [41] OHMOTO H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. Econ Geol, 1972, 67: 551-578.
- [42] HOEFS J. Stable isotope geochemistry [M]. New York: Springer Verlag, 1996:99.
- [43] 刘建明,刘家军.滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式[J].矿物学报,1997,17(4):448-456.
- [44] 刘建明,刘家军,顾雪祥.沉积盆地中的流体活动及其成矿作用[J].岩石矿物学杂志,1997,16(4):341-352.
- [45] 刘建明,刘家军,郑明华,等.微细浸染型金矿床的稳定同位素特征与成因探讨[J].地球化学,1998,27(6):585-590.
- [46] 毛景文,郝英,丁悌平.胶东金矿形成期间地幔流体参与成矿过程的碳氧氢同位素证据[J].矿床地质,2002,21(2):121-127.