云南兰坪盆地成矿流体性质：氧、碳同位素制约*

Ore-forming Fluids Characteristics in Lanping Basin,Yunnan: Restricted by O- and C-Isotope Composition

薛春纪[1] 陈毓川[2] 杨建民[2] 王登红[2] 杨伟光[3] 杨清标[3]

(1 国土资源部成矿作用及其动力学开放研究实验室，长安大学，陕西 西安 710054；2 中国地质科学院，北京 100037；3 云南地质三大队，云南 大理 671000)

Xue Chunji[1], Chen Yuchuan[2], Yang Jianmin[2], Wang Denghong[2], Yang Weiguang[3] and Yang Qingbiao[3]

(1 Mineralization Dynamics Open Laboratory of Territory and Resources Ministry, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2 Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3 Geological No.3 of Yunnan, Dali 671000, Yunnan, China)

摘 要 在对兰坪盆地金顶、白秧坪矿床翔实矿相学和流体包裹体研究的基础上，笔者分析了热液成因方解石 O、C 同位素组成和流体包裹体内 CO_2 的碳同位素组成。成矿主阶段热液方解石氧、碳同位素组成（$\delta^{18}O_{SMOW}$=－2.5‰～5.5‰，平均 0.2‰；$\delta^{13}C_{PDB}$=－0.0‰～－0.6‰，平均－1.9‰）与超基性-基性岩浆、火成碳酸岩及地幔岩包体的相应值重合或接近；成矿主阶段热液天青石流体包裹体内 CO_2 的碳同位素组成（$\delta^{13}C_{PDB}$= －20.0‰～－2.2‰，平均－10.4 ‰）部分样品具有幔源 CO_2 特点。成矿主阶段之后与粗晶自形黄铁矿、方铅矿及天青石、石膏共生的方解石 O、C 同位素组成（$\delta^{18}O_{SMOW}$=19.4‰～22.6‰，平均 20.8‰；$\delta^{13}C_{PDB}$=－8.1‰～2.7‰，平均－4.5‰）反映晚阶段流体主要起源于沉积地层和大气水。推测幔源成矿流体升至地壳与盆地卤水混合可能是大规模基本成矿方式。

关键词 热液方解石 流体包裹体 氧、碳同位素组成 壳幔混合流体 金顶和白秧坪

滇西兰坪盆地产有金顶超大型铅锌矿床,最近在其外围（北边约 30 km）发现白秧坪大型铜钴银矿床（薛春纪等，2000）❶。矿床学研究已取得许多重要成果，但成矿流体的性质是目前争论的焦点之一（王京彬等，1991；胡瑞忠等，1998；薛春纪等，2000）。作者新近在该区矿石中获得 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 值最低-2.5‰的一组热液方解石氧同位素组成，这在迄今地球各类正常岩石矿物（$\delta^{18}O_{SMOW}$=5.4‰~34‰，J Hofes，1997）中是比较少见的，为认识兰坪盆地内成矿作用提供了新事实。

1 样品、分析方法和结果

分析样品为取自金顶铅-锌矿床、白秧坪铜钴银矿床的原生矿石，样品新鲜且未受蚀变。同位素分析对象包括从原生矿石中分离出的方解石和天青石流体包裹体内的 CO_2。

镜下观察矿石中方解石自形程度较高，在白秧坪与铜-银-钴硫化物矿物同时或稍早形成，共生矿物主要是银黝铜矿、砷黝铜矿、辉砷钴矿及含钴毒砂，实测方解石气液包裹体均一温度：白秧坪 190~320℃（薛

* 基金项目：国家重点基础研究发展规划项目（G1999043201）和中国博士后科学基金项目联合资助
第一作者简介 薛春纪，男，1962 年生，博士，教授，博士导师，从事矿床学和矿产勘查研究。
❶ 中国地质调查局.2001.云南兰坪县白秧坪铜银钴矿化集中区评价.见:国土资源大调查:矿产资源调查评价工程重要成果汇编.57~66.

春纪等,2000）；在金顶方解石形成比铅-锌硫化物矿物晚，共生矿物主要是粗晶自形黄铁矿和方铅矿、重晶石、天青石和石膏,形成温度 100~250℃。

天青石柱状自形晶，粒径 0.05~0.2 mm，与硫化物矿物镶嵌共生，但在生成时间上比工业硫化物矿物稍早。天青石内发育富 CO_2 包裹体（薛春纪等，2002）。实体镜下挑选的方解石、天青石单矿物纯度 98%~100%，又经 X-射线衍射证实分析对象确是方解石和天青石。

针对方解石的同位素分析,用 100%磷酸盐法制样,在 MAT-251EM 质谱仪上进行同位素测定,同时给出样品的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 和 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值(表 1、图 1)。测试在两个实验室进行，内检样结果几乎完全重现，说明数据可信。

表 1　金顶和白秧坪矿床热液方解石的氧、碳同位素组成

矿床及样品编号	样品性质	$\delta^{18}O_{SMOW}$/ ‰	σ/‰	$\delta^{13}C_{PDB}$/‰	σ/‰	资料来源
金顶矿床						
J-35	脉石矿物	20.11		−7.0		
J-81	脉石矿物	20.7		−7.4		叶庆同(1992)
J-92	脉石矿物	19.4		−6.9		
JCO-1	砂岩胶结物	21.1		−8.1		
JCO-2	砂岩胶结物	19.9		−6.6		姚 永(1991)
JCO-3	砂岩胶结物	21.8		−4.9		
白秧坪矿床						
BYP-8	脉石矿物	0.6		−0.8		
BYP-9	脉石矿物	−0.2		−1.5		
BYP-15	脉石矿物	0.8		−1.2		本文实测
BYP-16	脉石矿物	0.5		−1.4		(在国土资源部同
BYP-17	脉石矿物	−0.3		−2.2		位素地质开放研
BYP-36	脉石矿物	−0.4		−0.6		究实验室完成)
BYP-38	脉石矿物	5.5		−2.3		
BYP-5	脉石矿物	−0.3	0.02	−1.9	0.007	
BYP-6	脉石矿物	−0.9	0.02	−2.4	0.008	
BYP-33	脉石矿物	−0.2	0.01	−2.4	0.006	
BYP-34	脉石矿物	−0.3	0.01	−2.3	0.003	本文实测
BYP-17	脉石矿物	−0.3	0.01	−2.3	0.01	(在中国科学院矿
BYP-81	脉石矿物	−0.3	0.02	−1.9	0.01	物资源探察中心
BYP-91	脉石矿物	4.5	0.02	−1.2	0.006	稳定同位素实验
BYP-93	脉石矿物	−0.5	0.01	−1.9	0.004	室完成)
BYP-143	脉石矿物	−0.2	0.01	−2.4	0.01	
BYP-152	脉石矿物	−0.3	0.01	−2.3	0.01	
BYP-161	脉石矿物	−0.6	0.02	−3.0	0.008	
BYP-181	脉石矿物	−2.5	0.03	−3.0	0.01	
兰坪盆地						
三叠系	灰 岩	22.6~23.1		−24.5~−19.9		据叶庆同、姚永及云南地质三大队 15 件样品的变幅

注：BYP-17 为内检样。

2　讨　论

2.1　成矿主阶段热液方解石出现少见的氧同位素组成

地球各类正常岩石矿物氧同位素组成 $\delta^{18}O_{SMOW}$ (J Hofes,1997) 分别为：基性-超基性岩 5.4‰~7.4,‰安山岩、粗面岩、正长岩 5.4‰~7.5‰,花岗岩类 7.0‰~10.0‰,火成碳酸岩 6.0‰~10.0‰,地幔包体 5.4‰~7.0‰;沉积岩中自生长石 18.8‰,各种粘土矿物 13.0‰~28.0‰,海相硅藻、蛋白石、燧石等 20.0‰~34.0‰,海相碳酸盐岩 22.0‰~23.0‰(其中喜马拉雅期者为 25‰~35‰),淡水碳酸盐岩 17.0‰~29.0‰(其中喜马拉雅期者 17‰~27‰);变质岩和变质矿物的氧同位素分馏影响因素较多,但大于以上火成岩和沉积岩(变质水也在 5‰~25‰);各类热液矿床中晶出矿物多在 10‰~25‰。白秧坪成矿主阶段 19 件热液方解石的 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为-2.5‰~5.5‰，平均为 0.24‰，这是目前碳酸盐矿物比较少见的氧同位素组成。

曾报道过花岗岩 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 低于 5.4‰(最低到-6.3‰)的情况，但这种花岗岩被证明是经过长期大规模地下雨水循环而发生氧同位素交换的非正常花岗岩(Taylor,1978)。而本文方解石喜马拉雅期形成后未受风化和蚀变等同位素交换影响。

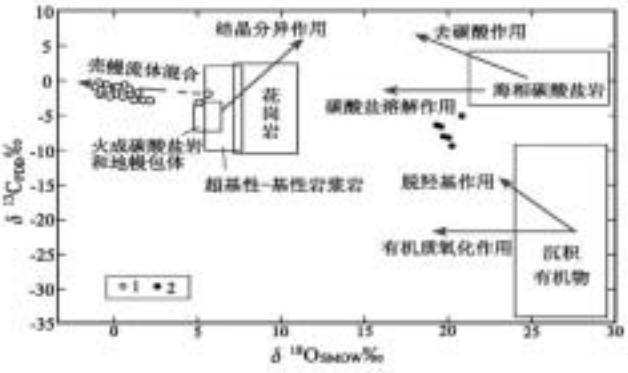


图 2 兰坪盆地某些热液方解石的氧、碳同位素组成
（背景图据刘建明，1997）
1—白秧坪矿石中热液方解石；2—金顶矿石中热液方解石及矿化砂岩中方解石胶结物

2.2 成矿流体中 CO_2 的可能来源

热液中 CO_2 不外沉积碳酸盐岩分解、地层有机质降解及地幔 3 种来源,但自然界同位素分馏机制的复杂性导致利用单一某种同位素示踪 CO_2 较难奏效,可把氧、碳同位素结合起来有效示踪盆地流体中 CO_2 的起源(刘建明等,1997)。研究区不同成矿阶段热液方解石的氧、碳同位素组成(图 1)反映热液中 CO_2 有不同的来源。金顶矿区成矿晚阶段热液方解石及矿化砂岩中方解石胶结物的氧、碳同位素组成显示热液中 CO_2 起源于沉积碳酸盐岩和地层有机物分解,代表大气成因盆地卤水系统。而白秧坪成矿主阶段热液方解石远离沉积碳酸盐岩和地层有机物分布区,处在基性-超基性岩浆、火成碳酸岩及地幔岩包体范围内及左侧附近(图 1),极贫 ^{18}O 暗示地幔源 CO_2 向浅部地壳脱排的可能; 氧同位素向轻氧同位素方向漂移也许指示地幔源流体(富 ^{18}O)与盆地卤水(贫 ^{18}O)混合及氧同位素交换作用,CO_2 部分来自地幔。

对金顶和白秧坪矿床成矿主阶段 6 件热液天青石流体包裹体内 CO_2 的碳同位素分析表明 $\delta^{13}C_{PDB}$ 分别为-20.0‰、-18.3‰、-14.0‰、-11.1‰、-5.9‰、-2.2‰。沉积碳酸盐岩分解 CO_2 的 $\delta^{13}C_{PDB}$=-13.0‰~6.8‰，地层有机质降解 CO_2 的 $\delta^{13}C_{PDB}$=-36.1‰~ -8.1‰，地幔源 CO_2 的 $\delta^{13}C_{PDB}$=-16.0‰~ -1.0‰。在金顶和白秧坪成矿流体中 CO_2 的 $\delta^{13}C_{PDB}$(平均为-11.9‰)没有正值和很负的值，多在地幔源 CO_2 范围内，仅 2 个样品具有较负的 $\delta^{13}C_{PDB}$ 值,反映幔源 CO_2 流体上升过程中与地层中 CO_2 混合及同位素交换的特点。

2.3 成矿流体中 H_2O 的可能来源

方解石-水氧同位素分馏系数与温度关系是：$1000\ln\alpha=4.01\times10^{6}T^{-2}-4.66\times1000T^{-1}+1.71$。据此并结合白秧坪矿石中成矿主阶段热液方解石形成温度（190~320℃）得知晶出方解石的热液中水的 $\delta^{18}O_{SMOW}$= –7.9‰~1.7‰。在发生水-岩同位素交换时，水/岩=($\delta^{18}O_{岩}^{末}-\delta^{18}O_{岩}^{初}$)/($\delta^{18}O_{水}^{初}-\delta^{18}O_{水}^{末}$)。已知 $\delta^{18}O_{岩}^{末}$ =22.6‰, $\delta^{18}O_{岩}^{初}$=23.1‰（表 1），又知白秧坪成矿主阶段热液中水 $\delta^{18}O_{水}^{末}$= –7.9‰~1.7‰。假定最初的溶液是幔源水，其 $\delta^{18}O_{水}^{初}$=7.0‰~9.5‰，则水/岩无解，即 $\delta^{18}O$ 为 7.0‰~9.5‰的幔源水与灰岩等发生同位素交换而使之 $\delta^{18}O$ 低于 7.0‰是不可能的，说明白秧坪成矿流体中水不可能以地幔流体为主；假定最初的水是大气降水，兰坪地区大气降水的 $\delta^{18}O_{水}^{初}$= –20‰~ –9‰，平均为–14.5‰(卫克勤,1997)，则氧同位素组成所体现的水/岩比在 0.03~0.08 之间。在一个中新生代断裂裂隙发育的沉积盆地中出现如此之低的水/岩比是难以理解的，因为沉积盆地的水/岩一般在 0.25 左右(卢焕章，1997)，而且盆地时代越新，水/岩越大。主期成矿流体中水是纯大气降水或以大气降水为主也并不是最佳解释。

用水-岩同位素交换原理很难说明这种热液方解石的氧同位素组成,单一某种水都不能恰当解释水的来源。作者设想白秧坪成矿流体中的水是一种混合水，即地幔源水与大气成因盆地卤水混合的结果，因为成矿流体的 Na/K、Ca/Mg、Cl^-/SO_4^{2-}等比值和氢、氧同位素组成表明其中的水是混合水(杨友华,1991),氦同位素组成记录了成矿流体中一定量(2%~32%)地幔氦的存在(薛春纪等,2000)。取兰坪盆地大气水 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 为 -14.5‰，地幔源水 $\delta^{18}O_{SMOW}$=7‰，则白秧坪成矿流体中水（取 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 平均为-4.2‰）约有 20%是地幔源水。

金顶铅锌矿石晚阶段热液方解石氧同位素所反映的成矿流体中水为大气水。

3　初步认识

兰坪盆地白秧坪成矿主阶段热液方解石出现比较少见的极贫 ^{18}O 的氧同位素组成。

成矿主阶段流体中部分 CO_2 具有幔源氧-碳同位素组成,晚阶段热液内 CO_2 为地层碳酸盐岩和有机质分解成因。

白秧坪成矿作用主阶段流体中混入一定比例（20%）的地幔源水，晚阶段流体中水是大气水。

推测地幔流体沿断裂或随岩浆活动上升到地壳与大气成因盆地流体混合可能是大规模成矿的基本方式。

作者对丁悌平研究员给予的帮助表示敬意，感谢罗君烈教授和刘建明研究员的帮助。

参　考　文　献

胡瑞忠,钟 宏,叶造军,等. 1998. 金顶超大型铅锌矿床氦、氩同位素地球化学[J]. 中国科学（D 辑）， 28（3）：208~213.

刘建明,刘家军,顾雪祥. 1997. 沉积盆地中的流体活动及其成矿作用[J]. 岩石矿物学杂志, 16(4):341~351.

卢焕章.1997. 成矿流体[M]. 北京:北京科学技术出版社, 79~119.

王京彬,李朝阳. 1991. 金顶超大型铅锌矿床 REE 地球化学研究[J]. 地球化学, 20（4）：359~365.

卫克勤. 1997. 大气降水同位素地球化学[A].见：于津生,李耀菘主编.中国同位素地球化学研究[C]. 北京：科学出版社. 541~465.

薛春纪,陈毓川,杨建民,等.2002. 滇西北兰坪铅锌银铜矿田含烃富 CO_2 成矿流体及其地质意义[J]. 地质学报, 76(2).

薛春纪,杨建民,陈毓川,等.2000. 兰坪白秧坪 Cu-Ag-Co 多金属成矿学特征[A].见:陈毓川,王登红主编.喜马拉雅期内生成矿作用研究[C]. 北京: 地震出版社. 69~83.

杨友华. 1991 试论金顶铅锌矿床成矿模式[A].见:地质矿产部成都地质矿产研究所主编,中国西部特提斯构造演化及成矿作用[C]. 成都:成都电子科技大学出版社,.285~290.

Hofes J J. 1997. Stable Isotope Geochemistry(4^{th} Ed).Berlin: Springer Verlag, 65~168.

Taylor H P. 1978. Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. Earth and Plane. Sci. Lett. 38: 177~189.

Xue C J, Wang D H and C Y C et al. 2000. Helium, argon, and xenon isotopic composition of ore-forming fluid in Jinding-Baiyangping polymetallic deposits, Yunnan, SW-China[J]. Acta Geologica Sinica, 74(3): 205~216.