



论文

铅锌矿床中的 Cd 同位素组成特征及其成因意义

朱传威^{①②}, 温汉捷^{①*}, 张羽旭^①, 樊海峰^①, 付绍洪^①, 徐娟^③, 覃廷荣^④^① 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 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049;^③ 厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005;^④ 贵州省有色金属和核工业地质勘查局二总队, 六盘水 553004

* 联系人, E-mail: wenhanjie@vip.gyig.ac.cn

收稿日期: 2012-12-26; 接受日期: 2013-05-24; 网络版发表日期: 2013-10-30

国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB421005)和国家自然科学基金项目(批准号: 41173029, 40930425, 40873014)资助

摘要 由于 Cd 同位素分馏主要受蒸发和冷凝以及海洋生物摄取等作用的控制, Cd 同位素已被广泛应用于宇宙演化和海洋环境等方面的研究. 然而, 在复杂的成矿环境中, 特别是在热液参与的成矿体系中, Cd 同位素是否能够指示成矿物质来源或成矿演化过程还鲜有研究. 通过对我国西部五个铅锌矿床闪锌矿中 Cd 同位素的研究, 发现铅锌矿床中 Cd 同位素组成变化范围大, 其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 -1.53‰ ~ 0.34‰ , 总变化范围为 1.87‰ , 远大于目前所测定的大部分地质样品. 同时, 通过不同矿床 Cd 含量和 Cd 同位素的对比研究, 不同成因的铅锌矿床其 Cd 含量和 Cd 同位素组成不同, 具有明显的“元素-同位素”分组, 这可为矿床成因研究提供重要信息. 另外, 生物(有机质)作用和结晶分异作用也可能是导致 Cd 同位素组成差异的原因. 尽管 Cd 同位素的研究还处在初始阶段, 特别是涉及成矿过程的研究, 然而, 通过本次初步研究, 我们认为 Cd 同位素有可能作为一种示踪成矿流体以及成矿环境演化的有效手段.

关键词分散元素
Cd 同位素
同位素分馏
铅锌矿床
同位素示踪

Cd 是典型的分散元素, 其地壳丰度为 0.2 ppm ($1 \text{ ppm}=1 \mu\text{g g}^{-1}$), 通常较难形成独立矿物(涂光炽等, 2004). 目前被国际矿物协会(IMA)认可的 Cd 的单矿物只有 12 种, 至今很少发现 Cd 的独立矿床. 然而, 由于 Cd 具亲硫性, 它可以通过类质同像的方式取代其他元素进入到硫化物晶格中而富集(如 Cd 取代 Zn 进入闪锌矿中), 在特殊条件下甚至可以达到工业富集. 因此, Cd 通常能够伴生在其他金属矿床中, 特别是中低温铅锌矿床中形成富 Cd 的伴生或共生矿床. Cd 在不同铅锌矿床中呈现不同的富集特征. 例如, 闪锌矿中 Cd 的含量随矿床成因类型的不同而有很大

的差异, 其中密西西比河谷型(MVT)矿床中的闪锌矿含 Cd 量最高(106 个矿床平均 Cd 含量为 4850 ppm), 而火山喷流型(VOLCEX)和沉积喷流型(SEDEX)矿床中的闪锌矿含 Cd 量最低(87 个 VOLCEX 矿床和 19 个 SEDEX 矿床平均 Cd 含量分别为 2360 和 2560 ppm), 矽卡岩型矿床则介于两者之间(54 个矿床平均 Cd 含量为 3540 ppm)(Schwartz, 2000). 显然, 这种差异是成矿过程中多种因素综合影响的产物, 诸如源区化学成分的不均一性、Cd/Zn 比值、流体的性质和溶液中配位体的数量与种类(Cl^- , HS^- , S^{2-})等等.

随着热电离固体质谱仪(TIMS)和多接收诱导耦

中文引用格式: 朱传威, 温汉捷, 张羽旭, 等. 铅锌矿床中的 Cd 同位素组成特征及其成因意义. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 1847–1856

英文引用格式: Zhu C W, Wen H J, Zhang Y X, et al. Characteristics of Cd isotopic compositions and their genetic significance in the lead-zinc deposits of SW China. Science China: Earth Sciences, 2013, doi: 10.1007/s11430-013-4668-4

合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的逐渐普及,一类新的同位素体系——“非传统稳定同位素”(例如 Fe, Cu, Zn, Se, Mo, Cr, Hg 和 Ca 等的同位素)的研究得到爆发性的飞速发展,并且这些同位素体系很快被广泛应用到矿床、环境等多个研究领域,成为地球化学家的重要研究工具。其中,作为分散元素的 Cd,由于其特殊的分馏效应, Cd 同位素的研究正逐渐得到重视,并在多个研究领域显示了其独特的示踪作用(樊海峰等, 2009)。

自然界中, Cd 有 8 个稳定同位素 ^{106}Cd (1.25%), ^{108}Cd (0.89%), ^{110}Cd (12.5%), ^{111}Cd (12.8%), ^{112}Cd (24.1%), ^{113}Cd (12.2%), ^{114}Cd (28.7%)和 ^{116}Cd (7.49%)(Christophe, 2005)。目前 Cd 的同位素分馏机理还不是很清楚,一些初步的研究表明, Cd 同位素主要表现为动力学分馏作用,如受蒸发和冷凝以及海洋生物摄取等作用的控制。生物吸收过程可能导致 Cd 同位素的动力学分馏,海洋浮游生物吸收海水中的 Cd,导致轻的 Cd 同位素富集在有机质中(Ripperger 等, 2007; Lacan 等, 2006)。无机的吸附过程也可能导致 Cd 同位素分馏,如 Schmitt 等(2009)测试 Fe-Mn 结核的 Cd 同位素组成为 -0.16‰ ~ 0.35‰ 。上述两个 Cd 同位素分馏过程可能是导致海水中富集 Cd 的重同位素的主要因素。Cd 是一个高挥发性元素,在宇宙形成过程中的蒸发和冷凝过程会导致 Cd 同位素的分馏(Wombacher 等, 2003, 2004, 2008),因此,可以用来示踪陨石、月壤等宇宙样品以及星云演化等(Schediwy 等, 2006; Sands 等, 2001)。Wombacher 等(2008)研究表明 Cd 在普通球粒陨石和 R 型球粒陨石中有显著的同位素分馏,在一些顽辉石球粒陨石和普通球粒陨石中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值达 -8‰ ~ 16‰ 。I 型, II 型, EH4 型顽火辉石球粒陨石以及钙长辉长无球粒陨石与固体硅酸盐地球(BSE)有相似的 Cd 同位素组成($\delta^{114/110}\text{Cd} \approx (0.0 \pm 0.4)\text{‰}$),这表明部分太阳星云与内太阳系天体共生,它们最初形成时具有相同的 Cd 同位素组成。

可以看到, Cd 同位素研究主要集中在对陨石、月壤等样品示踪行星、星云演化方面和示踪海洋营养物质的循环和演化等方面(Ripperger 等, 2007; Lacan 等, 2006; Schmitt 等, 2009; Wombacher 等, 2003, 2004, 2008; Schediwy 等, 2006; Sands 等, 2001)。近年来, Cd 作为一个重要的环境毒害元素, Cd 同位素也被应用到示踪环境中 Cd 的污染源(Christophe 等, 2006)。遗憾的是,作为 Cd 重要储库之一的铅锌矿床, Cd 同位

素是否能够指示成矿物质来源或成矿演化过程还鲜有研究。因此,探讨热液成矿环境中 Cd 同位素的组成及其分馏机制,有可能为热液矿床的形成机制提供重要的信息。基于这一目的,本文试图将 Cd 同位素作为一种新的地球化学示踪剂引入对铅锌矿床成矿流体、成矿环境等方面的研究,为矿床成因的讨论提供新的佐证。

1 样品和方法

扬子地台西南缘是我国重要的低温成矿域,它既是重要的 Au, Hg, Sb, As, Pb, Zn 和 Ag 多金属成矿区,同时也是分散元素富集区(涂光炽等, 2004)。其中,川滇黔地区分布着大量铅锌矿床,如四川会东大梁子铅锌矿、四川会理天宝山铅锌矿、云南会泽铅锌矿、云南富源富乐铅锌矿、贵州水城杉树林铅锌矿、贵州都匀牛角塘铅锌矿、贵州水城青山铅锌矿等,这些矿床除铅锌资源外,也伴生有大量 Cd, Ge, In, Ga 和 Se 等分散元素。本文所采集的样品主要来自上述铅锌矿床。同时,作为中国最大的铅锌矿,也是全球第四大的铅锌矿——云南兰坪金顶铅锌矿床,其中伴生的 Cd, Ag, Tl 等储量达到大、中型规模,也作为本次研究的对象之一。

20 世纪 70 年代, Rosman 等(1976)利用双稀释剂法测定了陨石样品中的 Cd 同位素组成。然而,由于地球样品中 Cd 同位素的分馏较小,质谱仪测定 Cd 同位素精度无法满足要求,导致 Cd 同位素的研究一直处于停滞状态。近 10 年来,随着高精度质谱仪的出现, Cd 同位素的测试精度可达 $\pm 0.10\text{‰}$ ($\delta^{114/110}\text{Cd}$)(Ripperger 等, 2007),完全满足了对自然样品中 Cd 同位素的测试要求。

在测定地质样品中 Cd 同位素比值前必须对样品进行分离和纯化操作,以除去 ^{106}Pd 对 ^{106}Cd , ^{108}Pd 对 ^{108}Cd , ^{110}Pd 对 ^{110}Cd , ^{112}Sn 对 ^{112}Cd , ^{113}In 对 ^{113}Cd , ^{114}Sn 对 ^{114}Cd 和 ^{116}Sn 对 ^{116}Cd 以及其他基质的干扰。目前, Cd 同位素的化学分离主要有两种: (1) 离子交换树脂双柱法(Wombacher 等, 2003),此方法操作过程较为繁琐; (2) 离子交换树脂单柱法(Christophe 等, 2005; Gao 等, 2008),其操作过程简单,被大多数实验室所采用。我们在离子交换树脂单柱法的基础上作了一些调整和改进,其中条件实验的详细情况及实验化学分离效果见文献(张羽旭等, 2010)。

具体化学前处理流程如下: 样品经捣碎、筛选(20~40 目)后编号入袋, 在双目镜下挑选结晶好、颜色纯的闪锌矿 5 g. 取 0.15 g 左右的样品置于特氟龙杯(10 mL)中, 加入少量去离子水湿润样品, 然后加入 6 mL 亚沸硝酸, 盖紧瓶盖置于电热板(110℃)上加热 24 h, 待样品完全溶解后, 蒸干样品, 再将其配成 5 mL 2 mol L⁻¹盐酸介质(二次亚沸盐酸). 样品经过离心处理后, 取 2 mL 上层清液用作测定样品中 Cd 浓度, 另取 2 mL 上层清液用作 Cd 同位素化学分离和纯化. 样品的化学分离流程见表 1.

上述实验所用盐酸均为亚沸二次蒸馏, 实验用水为超纯水. 将经过化学分离后的样品蒸干并配置成 3 mL 1% 的硝酸介质.

Cd 同位素的测定现多在多接收器等离子质谱(MC-ICPMS)上进行分析. Wombacher 等(2003, 2004)和 Christophe 等(2005)已经对由于基质效应、浓度效应和介质效应等引起的质量歧视有了详细的实验论证, 为我们准确测定 Cd 同位素提供了良好基础. Cd 同位素的测试在厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室的 Nu Plasma HR 上进行, 仪器工作条件类似于 Wombacher 等(2004), 标准溶液和纯化后的样品通过 Nu-Instruments 公司生产的 DSN-100 型膜去溶进入等离子体. 进样浓度为 0.2 μg mL⁻¹, 介质为 1% 的 HNO₃, 进样速率为 100 μL min⁻¹, 能产生约 52 V ppm⁻¹ 的信号强度.

信号采集方式借鉴参考了 Wombacher 等(2003, 2004)和 Christophe 等(2005)的方法. 8 个 Cd 同位素均被测量, 同时, ¹⁰⁵Pd, ¹¹⁵In 和 ¹¹⁷Sn 也同时被监测去校正可能带来的同重元素的干扰. 信号采集在计算机的控制下自动进行. 每个样品共采集 2 组数据, 每组(block)数据采集 30 个数据点, 每个数据点的积分时间为 10 s. 每组数据采集前进行 20 s 的背景值测量.

表 1 改进的离子交换树脂单柱法

试剂	试剂用量(mL)	备注
AG-MP-1M	3	
2 mol/L HCl	20	平衡
样品	2	样品引入
2 mol L ⁻¹ HCl	10	去基质
0.3 mol L ⁻¹ HCl	30	去 Pb 等
0.06 mol L ⁻¹ HCl	20	去 Sn 等
0.012 mol L ⁻¹ HCl	5	去 Zn, Sn 等
0.0012 mol L ⁻¹ HCl	20	洗脱并收集 Cd

测试过程中, 计算机自动将背景值扣除.

在分析过程中, 采用标样-样品交叉法(standard-sample-bracketing)来校正仪器的质量分馏, 标准样品和样品进样溶液的浓度相对偏差控制在 10% 以内. 在整个测试过程中, 只有当仪器工作条件和样品信号都比较稳定时, 所采集的数据才考虑被采用. 数据质量控制采取 2 种方法: (1) 所有分析样品溶样后, 在化学分离前后各取 1 份溶液测试微量元素, 以评估样品的回收率和基质剔除效果. 根据微量元素的测试结果, Cd 的回收率在 95% 以上, 大部分样品在 98% 以上, Christophe 等(2005)的实验表明, 离子交换过程中会造成 Cd 同位素分馏, 但当回收率大于 95% 时, 化学分离过程造成的 Cd 同位素分馏可忽略不计, 同时 Pd, Sn 和 In 等主要的同重元素去除率接近 100%, 保证了在化学前处理过程中可能带来的质量分馏效应以及在质谱测定过程中的基质效应被去除. (2) 在化学前处理过程中加入已标定的 Cd 标准溶液(Münster)以及若干平行样进行同步化学处理, 从表 2 可以看出, 所测试样品的数据质量较可靠.

由于目前没有统一的 Cd 同位素国际标样, 我们采用 Christophe 等(2005)推荐的 SPEX 标准溶液作为同位素参考标准(本文所有引用数据均已换算成 SPEX 标准), 标样的重现性好, 被多数实验室所采用. Cd 的同位素组成采用 δ 值表示:

$$\delta^{114/110}\text{Cd}(\text{‰}) = \left(\frac{{}^{114/110}\text{Cd}_{\text{样品}}}{{}^{114/110}\text{Cd}_{\text{标准}}} - 1 \right) \times 1000.$$

2 结果

测试结果见表 2. 作为主要的载 Cd 矿物, 不同矿床的闪锌矿中 Cd 含量明显可以分为两组: 一组以会泽铅锌矿床和杉树林铅锌矿床为代表, Cd 含量相对较低, 其中会泽铅锌矿床闪锌矿中 Cd 的平均含量为 862 ppm, 杉树林铅锌矿床闪锌矿中 Cd 的平均含量为 682 ppm; 另一组以富乐、牛角塘和金顶铅锌矿床为代表, Cd 含量较高, 三个矿床的 Cd 的平均含量分别为 10107 ppm(富乐)、4383 ppm(牛角塘)和 16221 ppm(金顶, 按单矿物计算). Cd 同位素组成变化范围较大, 各矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 -0.59‰~0.34‰, 总变化幅度为 0.93‰, 其中会泽铅锌矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 -0.08‰~0.31‰, 平均 0.14‰; 杉树林铅锌矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 -0.34‰~0.12‰, 平均 -0.11‰; 富乐铅锌矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 -0.30‰~

表 2 铅锌矿床中 Cd 含量和 Cd 同位素组成^{a)}

矿床	样号	样品	颜色	Cd(ppm)	$\delta^{114/110}\text{Cd}(\text{‰})$
会泽	HZP5-11-2(平行)	闪锌矿	黑棕色	913	0.12±0.08
会泽	HZP5-11-2(平行)	闪锌矿	黑棕色	923	0.07±0.04
会泽	HZP9-2-1-①	闪锌矿	红棕色	770	0.16±0.23
会泽	HZP9-2-1-②	闪锌矿	红棕色	1410	0.31±0.28
会泽	HZP9-6-1	闪锌矿	黑棕色	623	0.24±0.21
会泽	HZP9-7-1	闪锌矿	黑棕色	673	0.15±0.11
会泽	HZP10-7	闪锌矿	黑棕色	725	-0.08±0.20
会泽	HZP5-11-2	方铅矿		8	-1.53±0.18
会泽	HZP9-2-2	方铅矿		24	-0.60±0.10
会泽	HZP9-8-2(平行)	方铅矿		21	-0.63±0.12
会泽	HZP9-8-2(平行)	方铅矿		15	-0.58±0.08
杉树林	SS01	闪锌矿	黑棕色	590	-0.13±0.24
杉树林	SS13	闪锌矿	黑棕色	571	0.12±0.03
杉树林	SS14-1	闪锌矿	黑棕色	930	-0.07±0.21
杉树林	SS14-3	闪锌矿	红棕色	884	0.02±0.34
杉树林	SS16(平行)	闪锌矿	黑棕色	608	-0.34±0.24
杉树林	SS16(平行)	闪锌矿	黑棕色	510	-0.28±0.28
富乐	FL128-①	闪锌矿	红棕色	5430	0.32±0.16
富乐	FL128-②	闪锌矿	米黄色	11477	0.32±0.13
富乐	FL43-①	闪锌矿	红棕色	9263	0.34±0.21
富乐	FL43-②	闪锌矿	黑棕色	19714	0.03±0.07
富乐	FL48	闪锌矿	黑棕色	6953	-0.20±0.13
富乐	FL46	闪锌矿	黑棕色	10799	-0.30±0.11
富乐	FL86	闪锌矿	红棕色	7116	0.02±0.03
牛角塘	LJP3-3	闪锌矿	米黄色	5330	-0.48±0.01
牛角塘	LJP4-3	闪锌矿	米黄色	7128	-0.34±0.16
牛角塘	LJP2-2	闪锌矿	米黄色	2177	0.18±0.07
牛角塘	LJP2-8	闪锌矿	米黄色	5207	-0.59±0.01
牛角塘	LJP 3-1	闪锌矿	米黄色	2075	-0.41±0.07
金顶	Z-3	氧化矿		3240(13697)	-0.58±0.09
金顶	Z-4	氧化矿		4440(15290)	-0.74±0.09
金顶	Z-5	原生矿		541(7490)	-0.35±0.13
金顶	Z-6	原生矿		1930(13685)	-0.39±0.07
金顶	Z-7	原生矿		344(30941)	-0.50±0.10
Münster		标样			4.47±0.08

a) Münster 为测试过程中插入的标样, 其参考值为 4.48‰(Christophe 等, 2005). 本批样品中有三组平行样, 分别为 HZP5-11-2, HZP9-8-2 和 SS16. 金顶铅锌矿床中 Cd 含量为矿石含量, 括号内为按 Zn 含量换算的闪锌矿或菱锌矿中 Cd 含量(假设 Cd 在原生矿中全部赋存在闪锌矿中, 氧化矿中全部赋存在菱锌矿中)

0.34‰, 平均 0.07‰; 牛角塘铅锌矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于-0.59‰~0.18‰, 平均-0.33‰. 此外, 金顶铅锌矿床原生矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值平均为-0.41‰, 氧化矿中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值平均为-0.66‰, 显示了富集 Cd 轻

同位素的特征. 尤其值得注意的是, 我们测定了 3 个会泽铅锌矿床中方铅矿的 Cd 同位素组成, 显示目前已知自然地质样品(除陨石样品)最大的轻同位素富集, 其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于-1.53‰~-0.60‰, 平均-0.92‰.

3 讨论

3.1 地质样品中 Cd 同位素组成对比

对于一个新兴的同位素体系的研究, 将实际测试的样品数据与其他地质样品进行比较, 以了解同位素组成的差异及可能的原因, 从而推测同位素分馏机制是同位素研究的重要途径. 对于 Cd 同位素而言, 其研究的历史和程度相比较其他非传统同位素体系(如 Fe, Cu, Zn, Se 和 Mo 等)还显得非常薄弱, 不同地质样品的 Cd 同位素数据积累也较少, 因此对比研究显得格外重要.

图 1 列出了目前所收集到的主要自然样品(陨石样品未包括在内)的 Cd 同位素组成. 两个洋岛玄武岩(OIB)和两个洋中脊玄武岩(MORB)样品显示了均一的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值, 平均为 $-0.24\text{‰} \pm 0.11\text{‰}$, Schmitt 等(2009)认为这一值基本代表了总硅酸盐地球(BSE)的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值. 现代海水显示了较大的不均一性, 从已发表的数据显示, 在全球的各大海洋海水中的 Cd 同位素组成变化较大. 北太平洋海水中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值为 $-0.65\text{‰} \sim 3.75\text{‰}$, 而在北大西洋海水中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值 $0.26\text{‰} \sim 1.08\text{‰}$, 北冰洋海水中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值则为 $0.34\text{‰} \sim 0.65\text{‰}$. Ripperger 等(2007)认为海水中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值的变化主要与浮游生物吸收作用有关, 其中轻的 Cd 同位素优先富集在浮游生物中. 因此, 造成各大洋海水中 Cd 同位素组成不一致的原因可能是各大洋的温度、盐度等因素导致浮游生物种群和数量变化, 从而导致海水中 Cd 同位素组成的变化. Schmitt 等(2009)测试了 23 个来自不同大洋的 Fe-Mn 结核的 Cd 同位素, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 $-0.17\text{‰} \sim 0.35\text{‰}$, 其不同深度 Fe-Mn 结核与对应深度海水的 Cd 同位素组成差别较小, 反应了海水中 Cd 在被吸附到 Fe-Mn 结核的过程中只有很小的同位素分馏.

Schmitt 等(2009)测定了 9 个主要 VMS 型矿床闪锌矿和太平洋东部海底黑烟囱中硫化物(含闪锌矿)的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值, 其中 VMS 型矿床中闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围为 $-0.24\text{‰} \sim -0.04\text{‰}$, 而海底黑烟囱喷流沉积形成的闪锌矿中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围为 $-0.65\text{‰} \sim 0.19\text{‰}$. Wombacher 等(2003)测定了一个闪锌矿 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值 0.19‰ . 这表明在热液体系中 Cd 同位素总的变化范围可达 0.84‰ . 这些研究结果表明不同类型热液体系中闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值可能具有不同的同位素组成范围.

相比较以上的不同地质样品的 Cd 同位素变化, 我们测定的 5 个铅锌矿床显示了不同的 Cd 同位素分布特征, 主要包括: (1) 全部 33 个样品(包括闪锌矿、方铅矿和矿石)Cd 同位素组成变化范围大, 其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 $-1.53\text{‰} \sim 0.34\text{‰}$, 总变化范围为 1.87‰ , 对比图 1, 其同位素分布范围仅次于现代海水的 Cd 同位素变化; (2) 各矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 $-0.59\text{‰} \sim 0.34\text{‰}$, 总变化范围为 0.93‰ , 远大于 Schmitt 等(2004)测定的九个主要 VMS 型矿床闪锌矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值变化范围(0.25‰), 而与海底热液硫化物的 Cd 同位素变化范围较为一致; (3) 3 个会泽铅锌矿床中方铅矿的 Cd 同位素组成显示目前已知自然地质样品(除陨石样品)最大的轻同位素富集, 其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 $-1.53\text{‰} \sim -0.60\text{‰}$, 平均 -0.92‰ , 尽管这一结果还需更多的样品来验证, 然而这一分布

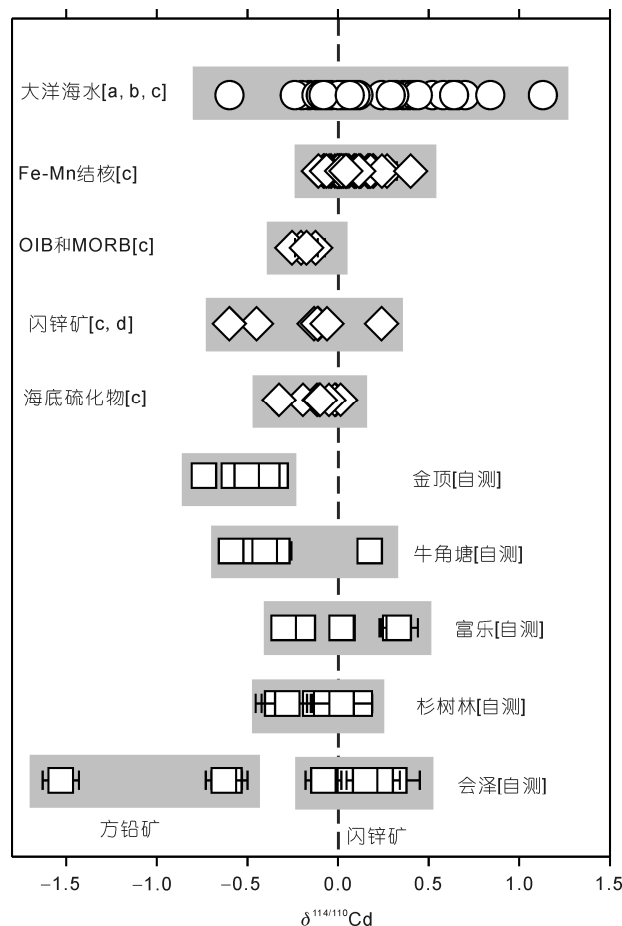


图 1 自然地质样品 Cd 同位素分布

数据来源: a, Ripperger 等(2007); b, Lacan 等(2006); c, Schmitt 等(2009); d, Wombacher 等(2003)

特征至少说明了在矿物形成过程中, 同一体系中不同矿物之间的同位素分馏可能是存在的。

3.2 Cd 同位素组成对矿床成因的可能指示

本次研究的 5 个铅锌矿床前人已进行了较为详细的地质地球化学工作, 为我们应用 Cd 同位素提供了较好的基础, 一些主要的地质地球化学特征见表 3。

由表 3 可见, 除金顶铅锌矿床外其余四个矿床与 MVT 矿床之间具有很多相似特征, 如赋矿围岩、矿体形态、成矿温度、成矿盐度和 $\delta^{34}\text{S}$ 范围, 一般认为它们属 MVT 型铅锌矿床(Schediwy 等, 2006; Khin 等, 2007; Ye 等, 2011; 张长青, 2008; 李泽琴等, 2002)。然而, 川滇黔地区铅锌矿床的成因观点还存在很大争议, 如 Khin 等(2007)详细介绍了我国南方矿床主要的矿床类型和矿床成因之间的联系, 认为会泽应属于 MVT 型铅锌矿, Ye 等(2011)也认为会泽和牛角塘为 MVT 型。但许典葵等(2009)认为尽管会泽铅锌矿床总体具有 MVT 矿床的特征, 但在铅锌品位、矿物组合、单个矿体的规模、围岩蚀变、形成物理化学条件等特征均与 MVT 铅锌矿床存在一定差别, 而将其定义为“麒麟厂式”铅锌矿床。概括起来这些矿床成因可分为 2 类: (1) 铅锌矿床的形成与峨眉山玄武岩岩浆活动密切相关, 主要观点有岩浆热液及复合成因(谢家荣, 1963; 薛步高, 2006)、沉积-改造-后成(柳贺昌和林文达, 1999)、深源流体贯入-蒸发岩层萃取-构造控制(韩润生等, 2006)、均一化成矿流体贯入(黄智龙等, 2004; 许典葵等, 2009); (2) 成矿与岩浆活动

无直接联系, 主要观点有 MVT 矿床(张长青等, 2005, 2008; 刘文周和徐新煌, 1996; 周朝宪, 1998; 王奖臻等, 2001, 2002)以及最近提出的非岩浆成因“扬子型”铅锌矿床(侯满堂等, 2007)。

对比闪锌矿中 Cd 含量和 Cd 同位素组成(图 2), 分布于川滇黔地区的铅锌矿床表现为两类, 它们分别落于完全不同的 2 个区域(I 和 II): (1) 富 Cd 型(I 区), 以富乐和牛角塘为代表, Cd 含量为 2075~19714 ppm, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 变化范围为 -0.59‰ ~ 0.34‰ , Cd 含量和 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值之间没有明显的相关关系; (2) 贫 Cd 型, 以会泽和杉树林为代表, Cd 含量为 510~1410 ppm, $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 变化范围为 -0.34‰ ~ 0.31‰ , 1/Cd 和 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值之间呈大致的负相关关系。

因此, 从 4 个铅锌矿床 Cd 同位素提供的信息分析, 我们目前尚不能判别其矿床成因。然而, 与认识较一致的典型的 MVT 矿床(如富乐、牛角塘)相比, 会泽铅锌矿床和杉树林铅锌矿床可能确实具有不同的成矿演化过程。虽然这两类铅锌矿床中 Cd 同位素组成范围基本相同, 但是这两类铅锌矿床中 Cd 的含量差别较大, 具有明显的 Cd 元素-同位素分组。

由于目前未见发表的 SEDEX 型矿床 Cd 同位素数据, 我们试图将与 SEDEX 型铅锌矿床成矿机制相似的海底黑烟囱喷流沉积形成的硫化物代表 SEDEX 型矿床中的硫化物, 称其为“SEDEX-like”型, 即“类 SEDEX 型”铅锌矿。根据 Schmitt 等(2009)发表的数据, 不同成因的矿床在 1/Cd- $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 图解上的位置不同(图 3)。由图 3 可见, MVT 型铅锌矿床闪锌矿中

表 3 不同铅锌矿床主要特征对比情况表

	会泽 ^{a), b)}	杉树林 ^{b), c)}	富乐 ^{d), e)}	牛角塘 ^{f)}	金顶 ^{e), h)}
主要成矿元素	Pb, Zn	Pb, Zn	Pb, Zn	Zn, Pb	Pb, Zn
综合利用元素	Ge, Cd	Cd, Ge	Cd, Ge, Tl, Se	Cd	Cd, Sr
矿体产状	层状、似层状(主要)、 透镜状(次要)	层状、似层状(主要)、 网脉状(次要)	脉状-网脉状(主要)、 似层状(次要)	透镜状、似层状(主要)、 层状(次要)	层状、似层状(主要)、 网脉状(次要)
赋矿地层	石炭系下统摆佐组	石炭系下统摆佐组	下二叠统茅口组	下寒武统清虚洞组	下白垩统景星组和古新 统云龙组
赋矿围岩	结晶白云岩	白云岩和灰岩	灰岩	结晶白云岩	砂岩和角砾岩
成矿年代	早二叠世	海西-燕山期	燕山期	加里东中晚期	晚始新世-渐新世
成矿温度(℃)	175~276	175~276	140~280	110~170	50~240
成矿盐度(%)	10 左右	15~22	5~10	12 左右	7.5 左右
$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	11~17	11~17	8~15	22~30	-4.5~-19
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	17.980~18.830	18.276~19.030	18.470~18.821	18.148~18.226	18.168~18.402
$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	15.010~16.180	15.448~15.990	15.542~15.592	15.674~15.802	15.345~15.607
$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	36.930~40.620	38.299~39.190	38.283~38.638	38.214~38.651	37.803~38.329

a) 黄智龙等(2004); b) 周家喜(2011); c) 白江河等(2010); d) 司荣军(2005); e) 张长青等(2005); f) 叶霖等(2005); g) 薛春纪等(2002); h) 修群业(2007)

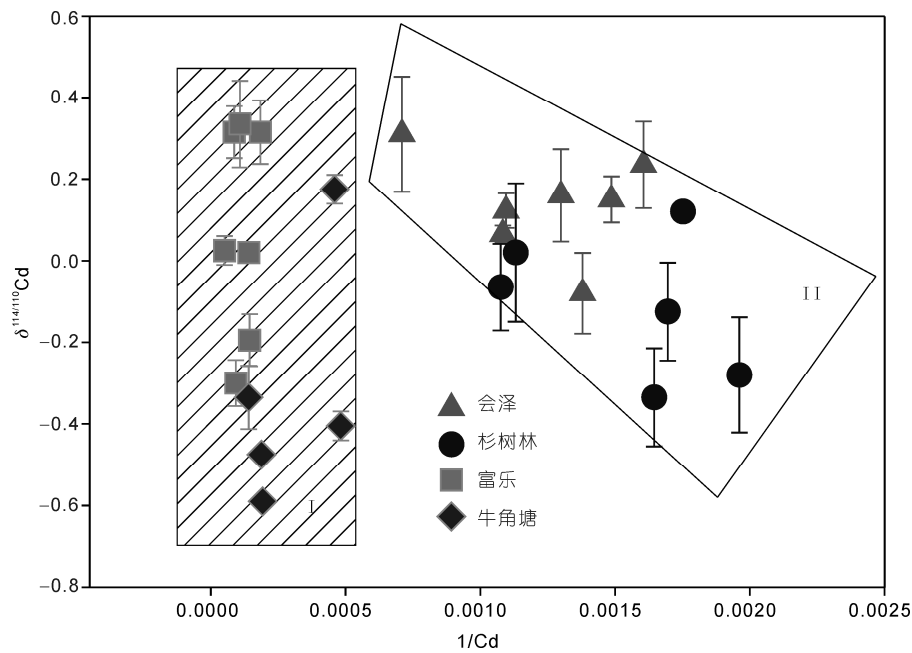


图 2 川滇黔地区 MVT 型铅锌矿 Cd 含量及同位素组成

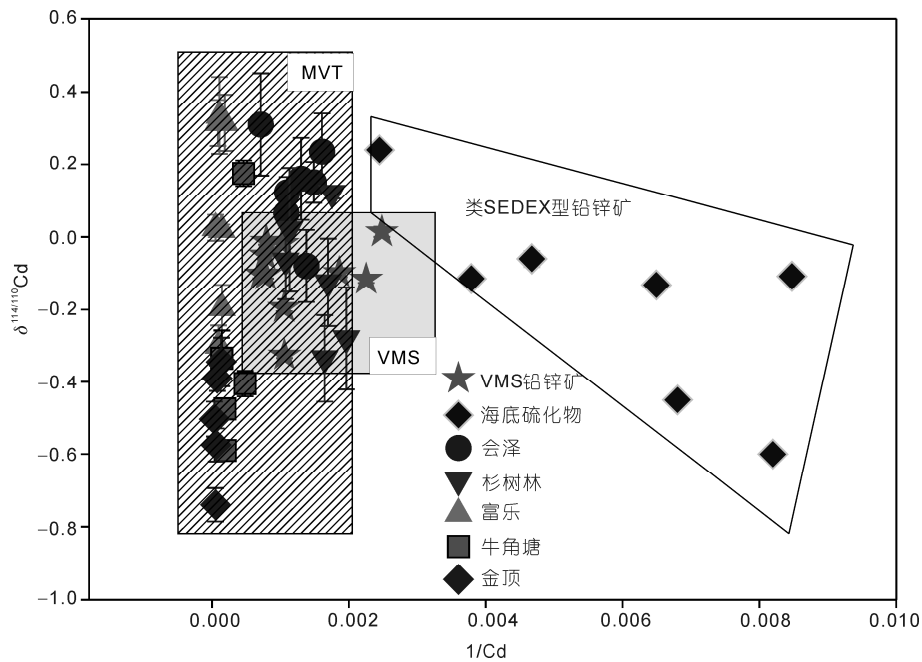


图 3 不同类型铅锌矿床中 Cd 含量及同位素组成

Cd 含量的相对变化和 Cd 同位素组成变化均较大, VMS 型铅锌矿中闪锌矿 Cd 含量的相对变化和同位素组成变化均最小, 而“类 SEDEX 型”铅锌矿中 Cd 含量绝对变化和同位素组成变化均介于 MVT 型和 VMS 型之间. VMS 型铅锌矿床 Cd 同位素组成变化小

的原因可能与此类铅锌矿床成矿流体中 Cd 主要来源于岩浆($\delta^{114/110}\text{Cd} \approx 0$)有关(王玉奇, 2009), 而 MVT 型铅锌矿成矿流体来源于盆地, 一般都与流经的地层发生了水岩作用, 因此, 成矿流体复杂, 这可能是导致 MVT 型矿床 Cd 同位素组成变化大的原因. 上述

现象说明,不同类型的铅锌矿床,其 Cd 的平均含量及同位素组成不同,这暗示 Cd 同位素可以作为矿床研究的示踪剂。

金顶铅锌矿床自 20 世纪 60 年代发现以来,受国内外学者广泛关注,矿床成因认识分歧大,有同生沉积-后期改造层控矿床(白嘉芬等, 1985)、中低温非岩浆热液成矿(高广立, 1989)、同生沉积-变形叠加成矿(吴淦国和吴习东, 1989)、喷气(热液)沉积成矿(赵兴元, 1989)、岩溶成矿(胡明安, 1989)、壳-幔流体混合成矿(尹汉辉, 1990)等不同认识。王安建等(2009)认为金顶铅锌矿床是世界上目前发现的完全不同于 MVT、SST 和 SEDEX 型的新型铅锌矿床,而命名为“JDT(金顶型)铅锌矿”,它的特点是陆陆碰撞造山,构造环境转换,盆地流体垂向上升在圈闭构造淀积成矿。从矿床的 Cd 同位素数据分析,金顶铅锌矿床原生矿的 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值平均为 -0.41‰ ,氧化矿中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值平均为 -0.66‰ ,显示了富集 Cd 轻同位素的特征。从图 3 金顶铅锌矿床的 Cd 含量和 Cd 同位素分布范围看,样品的 Cd 同位素组成与“类 SEDEX 型”分布范围存在较大区别,同时也与 MVT 和 VMS 型铅锌矿床存在一定的差别,反映了其成矿可能确实区别于常见的 3 种(MVT, SEDEX, VMS)成矿类型,而具有独特的成矿特征。

刘铁庚等(2000)在牛角塘矿床中发现了大量结核状和草莓状的闪锌矿、黄铁矿,这被认为是微生物参与成矿的标志。在金顶矿床中,薛春纪等(2009)和王新利等(2009)都发现矿石中含有大量的有机包裹体以及不同产状的干酪根、轻质原油、碳沥青等,通过对有机包裹体以及硫同位素等方面的研究,其结果显示金顶矿床可能经历了有机质成矿作用,而有机质的母质可能为藻类生物。由于 Cd 与营养元素 P 之间关系密切(Ripperger 等, 2007),生物吸收 Cd 会导致生物中富集 Cd 的轻同位素。因此,如果生物(有机质)参与成矿,那可能会导致矿床中的矿物相对富集 Cd 的轻同位素。这可能是牛角塘和金顶 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 分别可达 -0.59‰ 和 -0.50‰ ,比其他 3 个没有生物参与的矿床更富集 Cd 的轻同位素的原因。

3.3 闪锌矿颜色与 Cd 同位素组成的关系

颜色是闪锌矿重要的物理性质标型特征。纯闪锌矿近于无色,但通常因含铁而呈浅黄色、黄褐色、棕色甚至黑色,随含铁量的增加而变深。一般认为,

虽然深色和浅色闪锌矿属于同一期次,但是闪锌矿颜色越深其结晶时间越早,颜色越浅结晶时间越晚(刘铁庚等, 1994)。对比 25 个不同颜色闪锌矿样品中 Cd 的含量及 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(图 4),不同颜色闪锌矿中 Cd 含量及 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值的变化范围基本相同,并没有显现出颜色对 Cd 的含量及 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值的控制。然而,对比富乐矿床不同颜色闪锌矿中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(图 5),闪锌矿的颜色从黑棕色-红棕色-米黄色,其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值由 -0.30‰ 渐变为 0.32‰ ,这说明颜色深的闪锌矿中相对富集 Cd 的轻同位素,而颜色浅的闪锌矿则相对富集 Cd 的重同位素。因此,我们推测富乐矿床闪锌矿的结晶分异作用可能是导致早期结晶的黑色闪锌矿中相对富集 Cd 的轻同位素,而晚期浅色闪锌矿中相对富集 Cd 的重同位素。这也说明,在一个小的区间, Cd 同位素的动力学分馏应该是存在的,然而其分馏机制是否受到温度,流体 Eh, pH 条件,溶液中配位体的数量与种类(Cl^- , HS^- , S^{2-})控制,还需进一步研究。

由于 Cd 和 Zn 具有相似的地球化学行为,它们在

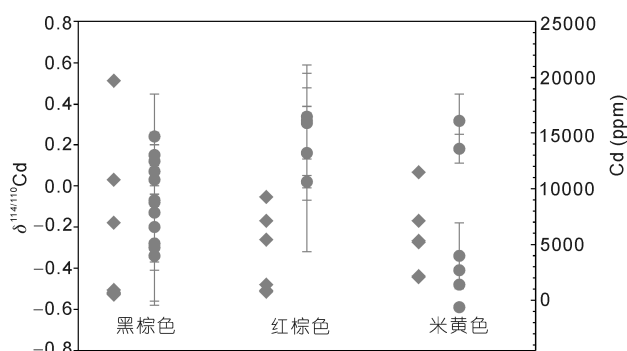


图 4 闪锌矿中 Cd 含量(菱形)及 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(圆点)对比图

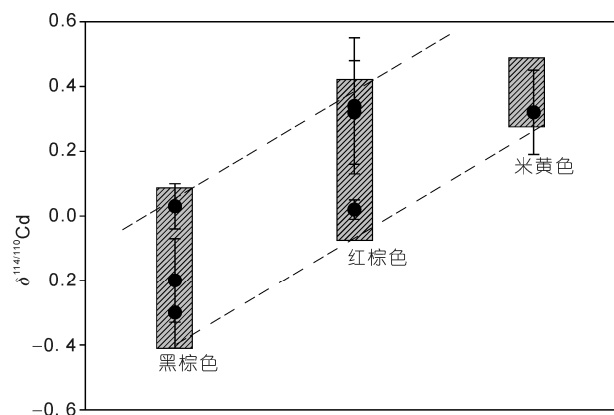


图 5 富乐铅锌矿床不同颜色闪锌矿中 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值

热液体系中具有相似的演化规律(涂光炽等, 2004), 因此, 二者的同位素组成可能具有相似的规律. Marchal 等(2002)对锌的碳酸盐矿物的沉淀实验表明, 沉淀的矿物中相对富集锌的轻同位素. John 等(2008)直接测定了洋底热液体系中流体和矿物样品中锌同位素组成, 结果表明无论是高温烟囱还是低温烟囱, 矿物中都相对富集锌的轻同位素, 而流体中相对富集重同位素. 王跃等(2010)很好地总结了锌同位素的组成及成矿流体的演化规律. 在成矿流体演化过程中, 矿物的结晶分异作用会引起锌同位素分馏, 其中矿物中相对富集锌的轻同位素. 这说明 Zn 同位素与 Cd 同位素在成矿流体中的演化具有相似性, 它们可以为研究成矿流体的演化提供重要信息. 同时, 在此基础上, 积极探索成矿流体演化中 Cd 和 Zn 同位素的差异性, 可能对这两个同位素联合示踪及解释成矿流体演化(如 Pb-Zn 矿床)具有重要的意义.

4 结论

通过多个铅锌矿床中 Cd 同位素的研究发现: (1) 铅锌矿床中 Cd 同位素(包括闪锌矿、方铅矿和矿石)组成变化幅度大, 其 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值介于 -1.53‰ ~ 0.34‰ , 总变化范围为 1.87‰ , 远大于目前所测定的大部分地质样品, 其同位素分布范围仅次于现代海水的 Cd 同位素变化; (2) 通过不同矿床 Cd 含量和 Cd 同位素的对比研究, 认为不同成因的铅锌矿床具有明显不同的 Cd“元素-同位素”分组, 这可为矿床成因判别提供重要信息; (3) 生物(有机质)作用和结晶分异也是导致 Cd 同位素组成差异的可能原因. 因此, 尽管 Cd 同位素的研究还处在初始阶段, 特别是涉及成矿过程的研究, 然而, 通过本次研究可知, Cd 同位素有可能作为一种示踪成矿流体以及成矿环境演化的有效手段.

致谢 感谢中国科学院地球化学研究所 ICM-MS 实验室李亮提供的技术支持.

参考文献

- 白嘉芬, 王长怀, 纳荣仙. 1985. 云南金顶铅锌矿床地质特征及成因初探. 矿床地质, 4: 1-9
- 白江河, 罗卫, 尹展, 等. 2010. 黔西北地区铅锌矿床稳定同位素研究. 西部探矿工程, 22: 137-141
- 樊海峰, 温汉捷, 胡瑞忠, 等. 2009. 分散元素(Ge, Cd, Tl)稳定同位素研究. 地质前沿, 16: 344-353
- 高广立. 1989. 论金顶铅锌矿床的地质问题. 地球科学, 14: 468-475
- 韩润生, 陈进, 黄智龙, 等. 2006. 构造成矿动力学及隐伏矿定位预测——以云南会泽超大型铅锌(银、锗)矿床为例. 北京: 科学出版社. 1-185
- 侯满堂, 王党国, 邓胜波, 等. 2007. 陕西马元地区铅锌矿地质特征及矿床类型. 西北地质, 40: 42-60
- 胡明安. 1989. 试论岩溶型铅锌矿床的成矿作用及其特点——以云南金顶矿床为例. 地球科学, 14: 531-537
- 黄智龙, 陈进, 韩润生, 等. 2004. 云南会泽超大型铅锌矿床地球化学及成因——兼论峨眉山玄武岩与铅锌成矿的关系. 北京: 地质出版社. 50-146
- 李泽琴, 王奖臻, 倪师军, 等. 2002. 川滇密西西比河谷型铅锌矿床成矿流体来源研究: 流体 Na-Cl-Br 体系的证据. 矿物岩石, 22: 38-41
- 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. 1-419
- 刘铁庚, 袁愉卓, 叶霖. 1994. 闪锌矿颜色、成分和硫同位素之间的密切关系. 矿物学报, 14: 199-205
- 刘铁庚, 叶霖. 2000. 都匀牛角塘大型独立 Cd 矿床的地质地球化学特征. 矿物学报, 20: 279-285
- 刘文周, 徐新煌. 1996. 论滇川黔铅锌成矿带矿床与构造的关系. 成都理工学院学报, 23: 71-77
- 司荣军. 2005. 云南省富乐分散元素多金属矿床地球化学研究. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所. 87-99
- 涂光炽, 高振敏, 胡瑞忠, 等. 2004. 分散元素地球化学成矿机制. 北京: 地质出版社. 1-153
- 王安建, 曹殿华, 高兰, 等. 2009. 论云南兰坪金顶超大型铅锌矿床的成因. 地质学报, 83: 43-54
- 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 等. 2001. 川滇地区密西西比河谷型铅锌矿床成矿地质背景及成因探讨. 地质地球化学, 29: 41-45
- 王奖臻, 李朝阳, 李泽琴, 等. 2002. 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. 矿物岩石地球化学通报, 21: 127-132
- 王新利, 杨树生, 庞艳春, 等. 2009. 云南金顶铅锌矿床成矿物质来源及有机成矿作用. 地球科学与环境学报, 31: 376-382
- 王跃, 朱祥坤. 2010. 锌同位素在矿床学中的应用: 认识与进展. 矿床地质, 29: 843-852
- 王玉奇. 2009. Sedex 型矿床与 VMS 型矿床对比研究. 资源环境与工程, 23: 259-262
- 吴淦国, 吴习东. 1989. 云南金顶铅锌矿床构造演化及矿化富集规律. 地球科学, 14: 477-486
- 谢家荣. 1963. 中国矿床学总论. 北京: 学术书刊出版社. 56-172

- 修群业. 2007. 云南金顶矿床物源特征及成矿年代探讨. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院. 53–95
- 许典葵, 黄智龙, 邓红, 等. 2009. 云南会泽超大型铅锌矿床的矿床模型. 矿物学报, 29: 235–242
- 薛步高. 2006. 超大型会泽富锗铅锌矿复合成因. 云南地质, 25: 143–159
- 薛春纪, 陈毓川, 杨建民, 等. 2002. 金顶铅锌矿床地质-地球化学. 矿床地质, 21: 270–277
- 薛春纪, 高永宝, Chi G X, 等. 2009. 滇西北兰坪金顶可能的古油气藏及对铅锌大规模成矿的作用. 地球科学与环境学报, 31: 221–229
- 叶霖, 潘自平, 李朝阳, 等. 2005. 贵州都匀牛角塘富 Cd 锌矿同位素地球化学研究. 矿物岩石, 25: 70–74
- 尹汉辉, 范蔚茗, 林舸. 1990. 云南兰坪-思茅地洼盆地演化的深部因素及幔-壳复合成矿作用. 大地构造与成矿学, 4: 113–124
- 张长青, 毛景文, 吴锁平, 等. 2005. 川滇黔地区 MVT 铅锌矿床分布、特征及成因. 矿床地质, 24: 336–348
- 张长青. 2008. 中国川滇黔交界地区密西西比型(MVT)铅锌矿床成矿模式. 博士学位论文. 北京: 中国地质科学院. 9–148
- 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰, 等. 2010. Cd 同位素地质样品的预处理方法研究. 分析测试学报, 29: 633–637
- 赵兴元. 1989. 云南金顶铅锌矿床成因研究. 地球科学, 14: 523–530
- 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: 34–36
- 周家喜. 2011. 黔西北铅锌成矿区分散元素及锌同位素地球化学. 博士学位论文. 贵阳: 中国科学院地球化学研究所. 93–121
- Christophe C, Rouxel O, Carignan J, et al. 2005. Natural cadmium isotopic variations in eight geological reference materials (NIST SRM 2711, BCR 176, GSS-1, GXR-1, GXR-2, GSD-12, Nod-P-1, Nod-A-1) and anthropogenic samples, measured by MC-ICP-MS. *Geostand Geoanal Res*, 29: 95–106
- Christophe C, Carignan J, Libourel G, et al. 2006. Tracing source pollution in soils using cadmium and lead isotopes. *Environ Sci Technol*, 40: 2525–2530
- Gao B, Liu Y, Sun K, et al. 2008. Precise determination of cadmium and lead isotopic compositions in river sediments. *Anal Chim Acta*, 612: 114–120
- John S G, Rouxel O J, Craddock P R, et al. 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth Planet Sci Lett*, 269: 17–28
- Khin Z, Stephen G P, Paul C, et al. 2007. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China. *Ore Geol Rev*, 31: 3–47
- Lacan F, Francois R, Ji Y C, et al. 2006. Cadmium isotopic composition in the ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 70: 5104–5118
- Marchal C N, Sheppard S M F. 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30°C and 50°C. *Geochim Cosmochim Acta*, 66: 484
- Ripperger S, Rehkamper M, Porcelli D, et al. 2007. Cadmium isotope fractionation in seawater—A signature of biological activity. *Earth Planet Sci Lett*, 261: 670–684
- Rosman K J R, De Laeter J R. 1976. Isotope fractionation in meteoritic cadmium. *Nature*, 261: 216–218
- Sands D G, Rosman K J R, Laeter J R. 2001. A preliminary study of cadmium mass fractionation in lunar soils. *Earth Planet Sci Lett*, 286: 103–111
- Schediwy S, Rosman K J R, Laeter J R. 2006. Isotope fractionation of cadmium in lunar material. *Earth Planet Sci Lett*, 243: 326–335
- Schmitt A D, Stephen J G, Wafa A. 2009. Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment. *Earth Planet Sci Lett*, 277: 262–272
- Schwartz M O. 2000. Cadmium in zinc deposits: Economic geology of a polluting element. *Int Geol Rev*, 42: 445–469
- Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K, et al. 2003. Stable isotope compositions of cadmium in geological materials and meteorites determined by MC-ICP-MS. *Geochim Cosmochim Acta*, 23: 4639–4654
- Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K, et al. 2004. Determination of the mass-dependence of cadmium isotope fractionation during evaporation. *Geochim Cosmochim Acta*, 68: 2349–2357
- Wombacher F, Rehkamper M, Mezger K, et al. 2008. Cadmium stable isotope cosmochemistry. *Geochim Cosmochim Acta*, 72: 646–667
- Ye L, Nigel J K, Cristiana L C, et al. 2011. Trace and minor elements in sphalerite from base metal deposits in South China: A LA-ICPMS study. *Ore Geol Rev*, 39: 188–217