

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

论兰坪盆地白秧坪铜(钴)矿床成因的 氦氩同位素证据

范世家¹⁾, 王安建²⁾, 刘汉斌³⁾, 修群业³⁾, 曹殿华¹⁾, 李瑞萍¹⁾, 高辉¹⁾, 陈其慎⁴⁾

1) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 2) 中国地质科学院, 北京, 100037

3) 核工业北京地质研究院, 北京, 100029; 4) 中国地质大学, 北京, 100083

内容提要:对兰坪盆地白秧坪铜钴矿床围岩及流体包裹体的研究揭示, 蚀变围岩中存在锂元素的高浓集异常, 相对于上地壳值(20×10^{-6})平均富集系数为 14.55; 在成矿早阶段(主成矿阶段)的流体包裹体中, Li^+ 的含量占阳离子总量的 20% 以上; 在假定锂的丰度同地壳一致的前提下, 前人依据白秧坪铜钴矿床矿物流体包裹体中 He 和 Ar 同位素值, 得出成矿流体中有幔源氦加入的结论。但由于核反应 ${}^6\text{Li}(n, \alpha) \rightarrow {}^3\text{He}$ 的存在, 其 ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ 值异常于正常地壳值的原因是由于矿区存在锂的元素高浓集。故笔者认为, 尚无确切证据推断白秧坪铜钴矿床成矿流体中及成矿过程中有幔源氦的参与。

关键词: 幔源流体; 氦同位素; 锂元素丰度; 白秧坪; 兰坪盆地

在兰坪盆地内的铜多金属及其类似金顶超大型铅锌矿床的成矿作用过程中, 是否有深源流体的参与, 前人已做了有益的工作, 对兰坪盆地内深源流体参与成矿进行了一定的探讨。

前人对幔源流体参与成矿的其主要依据是对金顶、白秧坪流体包裹体的氦、氩、氦、氩惰性气体同位素开展的测试研究, 尤其是氦同位素的组成, 依据惰性气体同位素在壳、幔明显的分布差异特征, 是确定有无幔源流体加入的主要依据之一。

前人对金顶矿床惰性气体同位素的研究的结论是不一致的: 胡瑞忠等(1998)认为金顶成矿流体中没有幔源氦的加入; 薛春纪等(2003)结合氦、氩同位素的组成, 推断金顶成矿流体中有幔源流体的加入; 王彦斌等(2004)对金顶成矿流体的研究结果认为, 其成矿流体中含大气饱和水。

而对云南白秧坪铜钴矿床进行的氦氩惰性气体同位素的研究结果, 薛春纪等(2003)及王彦斌等(2004)得出的结论较为一致, 均认为成矿流体中有幔源流体的加入。而这一结论都是在设定金顶及白秧坪矿区地壳为正常地壳, 其中锂的含量为正常地壳含量的前提条件下得出的。随着这两个矿床研究的深入, 发现锂离子的丰度在白秧坪矿区有着明显的富集。本文以前人的研究成果为基础, 探讨了锂离子的高异常丰度对氦同位素组成的影响。

1 地质背景及矿床地质概况

滇西北兰坪盆地是在古特提斯的基础上演化而来的中—新生代盆地, 盆地中赋有我国目前最大的金顶铅锌矿床。白秧坪铜钴银矿床处于兰坪盆地的北部, 位于金顶矿床北 30 km 处。

矿区出露地层为一套中、新生代的陆相红色碎屑沉积岩系, 侏罗系中统花开左组上段岩性为粉砂岩夹细砂岩, 下段为砂岩与粉砂岩互层; 白垩系下统景星组下段为石英砂岩、砂岩夹粉砂岩, 上段为泥岩、粉砂岩夹细砂岩; 白垩系下统南新组岩性为中厚层状细—中粒岩屑砂岩。粉砂岩夹泥岩; 古近系云龙组岩性为泥岩、粉砂岩、砂岩夹泥砾岩。其中, 景星组的下段岩层为主要的含矿层位。

矿区内的断裂由近南北相的逆冲推覆断裂和与其派生的北东—南西向的压扭性断裂构成, 南北向的逆冲推覆断裂倾向西、倾角 $30^\circ \sim 40^\circ$, 为该区矿液的导矿构造; 北东—南西向的压扭断裂以 300~500m 的间距平行展布, 倾向北西, 倾角为 $70^\circ \sim 87^\circ$, 这组断裂由早期的右行压扭性转变为左行张扭性(龚文君等, 2000; 田洪亮, 1997), 白秧坪矿床的主要矿体即产于该组断裂中(图 1, 2)。

矿体的分布受断裂控制, 呈似层状、大脉状, 与断层的产状一致, 矿区中部一条北西西—南东东的

注: 本文为科技部 973 项目(编号 2002CB412607)的成果。

收稿日期: 2006-03-21; 改回日期: 2006-07-16; 责任编辑: 章雨旭。

作者简介: 范世家, 男, 1967 年生。博士, 矿床学专业。电话: 01068999655; Email: fanshijia_2005@yahoo.com.cn。

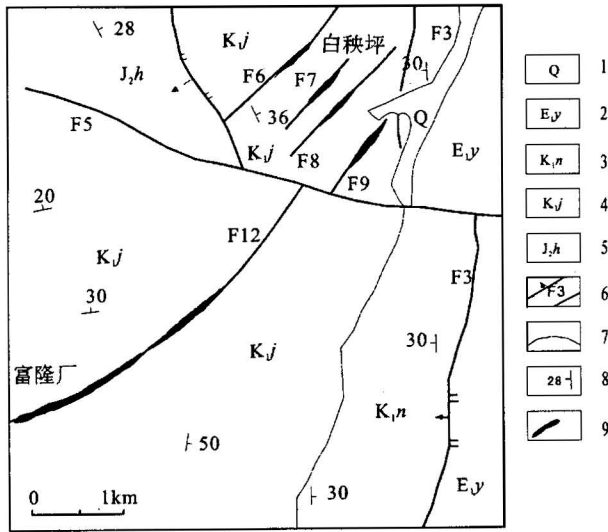


图 1 兰坪盆地白秧坪—富隆厂矿区平面地质图
Fig. 1 The geological sketch map of the Baiyangping—Fulongchang deposits in the Lanping basin

1—第四系;2—古近系云龙组含膏盐红色砂岩及砂砾岩;3—下白垩统南新组砂岩及砂砾岩;4—下白垩统景星组砂岩及砂砾岩;5—中侏罗统花开左组粉砂岩及泥岩;6—断层及编号;7—地层界线;8—地层产状及倾角;9—矿体位置

1—Quaternary; 2—Paleogene: gypsum-bearing red sandstone and sandy conglomerate; 3—Lower Cretaceous Nanxin Group: sandstone intercalated with sandy conglomerate; 4—Lower Cretaceous Jingxin Group: sandstone intercalated with sandy conglomerate; 5—Middle Jurassic Huakaizuo Group: siltstone and mudstone; 6—fault and its serial number; 7—geological boundary; 8—attitude of stratum; 9—location of ore body

断裂将矿区分为南北两个矿区,北部的白秧坪矿区分布有四个矿体,分别赋存于四条北东向平行展布的断裂中,已控制的矿体长 510~1080m,平均厚 2.53~4.32m,矿体控制的最大斜深为 300m,矿体平均品位 Cu: 0.89%~2.51%, Co: 0.025%~0.094%;富隆厂矿体长 60~1420m,平均厚 1.00~1.71m,品位 Cu: 0.829%~10.99%, Ag: 41.47 g/t~486.22g/t Pb: 1%~6.5%(龚文君等,2000)。其中据李志明(2003)的研究,白秧坪矿段以铜、钴为主,次为银,铅锌含量较低,矿石中钴的品位为 $91.9 \times 10^{-6} \sim 11352 \times 10^{-6}$,平均 3455×10^{-6} ;钴元素的赋存状态有两种,在原生矿石中,以辉砷钴矿的独立矿物存在,氧化矿中以钴华存在;其二是以类质同象的形式赋存于砷黝铜矿和黄铁矿中。

白秧坪矿段的矿石矿物主要为砷黝铜矿、黄铜

矿、黄铁矿、辉砷钴矿、硫铜铋矿、富隆厂矿段的矿石矿物为砷黝铜矿、闪锌矿、方铅矿、黄铜矿、黄铁矿、辉银矿、辉铜矿等;脉石矿物为菱铁矿、铁白云石、方解石等,次为重晶石,少量石英。

矿石结构主要见有自形一半自形和他形粒状结构、镶边结构、交代结构和交代残余结构;矿石构造主要有脉状和网脉状构造、块状构造、角砾状构造、浸染状构造。

矿床的围岩蚀变发育,成矿前蚀变主要有硅化、黄铁矿化(因蚀变之后的岩石颜色变浅,称之为退色蚀变岩);成矿期蚀变主要有碳酸盐化、重晶石化。矿床蚀变分带明显,自矿体向外,依次为碳酸盐化—重晶石化—黄铁矿化—黄铁矿化—硅化。

薛春纪等(2003)、李志明(2003)先后对白秧坪矿床中不同成矿阶段的石英开展了⁴⁰Ar—³⁹Ar快中子活化法的测年工作,其中,薛春纪等(2003)以白秧

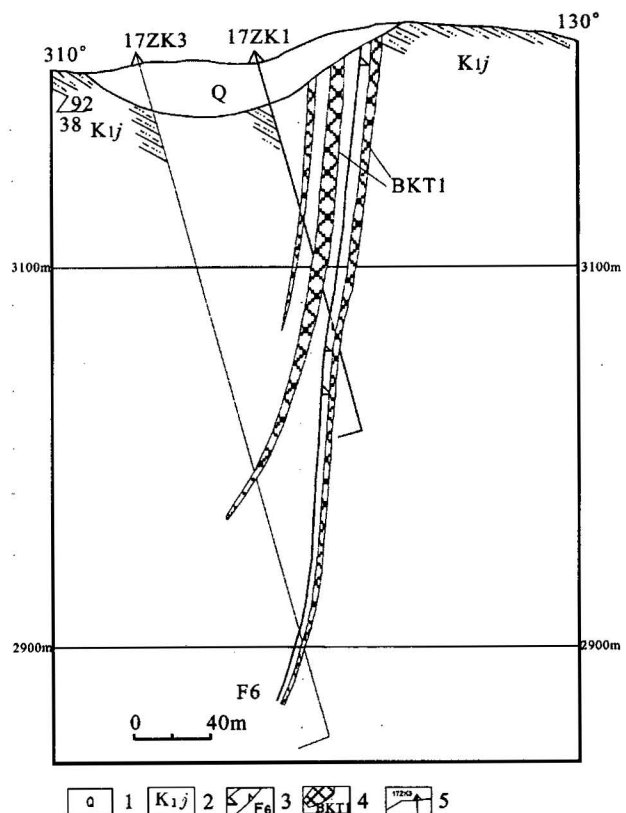


图 2 兰坪盆地白秧坪矿床 17 勘探线地质剖面图
Fig. 2 17th section of the Baiyangping deposits in the Lanping basin

1—第四系;2—下白垩统景星组砂页岩;3—断裂位置及编号;4—矿体位置及编号;5—钻孔位置及编号
1—Quaternary; 2—Lower Cretaceous Jingxin Group; 3—location and serial number of fault; 4—location and serial number of ore body; 5—location and serial number of drill hole

坪矿床中成矿开始时形成的石英为测试对象,得到白秧坪铜钴矿的成矿年龄为 $61.13 \pm 0.19\text{Ma}$;李志明(2003)则以白秧坪矿床成矿期与砷黝铜矿共生的石英作为测试对象,得到白秧坪铜钴矿的成矿年龄为 $55.90 \pm 0.29\text{Ma}$ 。其成矿年龄与出露于兰坪盆地南部的莲花山斑岩($38.6 \pm 2.5\text{Ma}$)及卓潘碱性岩体($36.49 \pm 0.43\text{Ma}$)的形成年龄相比(王勇,2004),表明白秧坪铜钴矿的成矿要早于盆地内喜马拉雅期岩体,成矿与岩浆岩侵入没有成因上的联系。

表1中数据是王彦斌等(2004)、薛春纪等(2003)对白秧坪及金顶矿床金属矿物及脉石矿物中流体包裹体进行的测试。

已有的研究表明,黄铁矿的流体包裹体中 He 的流体包裹体被圈闭后不可能有明显的丢失(Stuart et al., 1994; Hu R Z et al., 1998, 2004; Burnard et al., 1999)。矿物内的 He 和 Ar 主要有3种赋存状态存在:①圈闭在流体包裹体中;②封闭在矿物晶格中,由 U+Th 和 K 衰变而产生的后生放射成因 ^4He 和 ^{40}Ar ;③矿物表面吸附的 He 和 Ar。

2 前人惰性气体同位素数据对比

黄铁矿具有很低的氦扩散系数(Baptiste et al.,

1996),黄铁矿被认为是保存氦的理想矿物。Trull et al. (1991)、Stuart et al. (1994)、Hu et al. (1998, 2004)、Burnard et al. (1999)研究证明用压碎样品来提取稀有气体,矿物晶格内放射成因的 ^4He 和 ^{40}Ar 并未释放出来,且研究证实流体包裹体对氦有很好的保存能力,氦在漫长的地质历史时期也可以定量保存下来。Qiu(1996)和 Turner et al. (1992)研究流体包裹体内原地放射成因 ^{40}Ar 的产率,结果表明,虽然对钾或含钾矿物中的流体包裹体不能完全排除原地放射成因 ^{40}Ar 的叠加,但对于非含钾矿物(本研究属于这种情况)(王彦斌等,2004),其流体包裹体内原地放射成因 ^{40}Ar 的量则可以忽略不计。同时由于矿床在深部成矿,成矿流体在被包裹体捕获时,大气的影可以忽略(据薛春纪等,2003),因而上述数据基本代表了成矿流体的初始值。

氦氩同位素组成特征见下:

(1)大气饱和水(ASW)中稀有气体,包括大气降水和海水,其典型的 He 和 Ar 同位素组成为: $^3\text{He}/^4\text{He}=1\text{Ra}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}=295.5$ 。

(2)地幔流体,具有高 ^3He 的特征, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的特征值为 $6\text{Ra} \sim 9\text{Ra}$ (Farley and Neroda, 1998), $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 变化较大,一般比较高(> 40000),放射成因 Ar 和地幔 Ar 都具有高的 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 的特点,但

表1 兰坪盆地白秧坪及金顶矿床流体包裹体 He、Ar 同位素组成

Table 1 The helium and argon isotopic composition of fluid inclusions in the mineral of fluid of the Baiyangping and Jinding deposit, Lanping basin

矿床	样品号	测定矿物	$^3\text{He}/^4\text{He}$ ($\times 10^{-6}$)	^4He ($\times 10^{-7}$)	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	$^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	^{40}Ar ($\times 10^{-7}$)	R/Ra	资料来源
白秧坪	BYP2-1	辉铜矿	6.44 ± 1.74	9.9	334 ± 1	1821 ± 3	5.45 ± 0.02	7.62	4.06	王彦斌等, 2004
	BYP2-4	方铅矿	0.62 ± 0.21	71.04	309 ± 2	1825 ± 22	5.24 ± 0.06	4.63	0.44	
	DZY-1	重晶石	0.981	0.313	295				0.71	薛春纪等, 2003
	DZY-11	天青石	2.18	0.214	305				1.56	
	DZY-12	天青石	2.74	0.148	290				1.96	
	DZY-13	天青石	1.9	0.185	未测				1.36	
金顶	JD1-1-D	黄铁矿	1.43 ± 0.39	15.000	274 ± 3	1605 ± 22	5.87 ± 0.04	11.99	1.02	王彦斌等, 2004
	JD1-1-J	黄铁矿	1.18 ± 0.28	9.810	291 ± 4	17015 ± 26	5.82 ± 0.04	15.18	0.84	
	JD1-1-E	黄铁矿	1.28 ± 0.25	11.260	289 ± 6	1604 ± 26	5.58 ± 0.04	1.37	0.91	
	JD1-1-L	黄铁矿	1.40 ± 0.21	17.750	298 ± 4	1684 ± 14	5.68 ± 0.03	11.09	1.00	
	XP-2①	重晶石	1.140	3.970					0.82	薛春纪等, 2003
	BC-3①	黄铁矿	0.463	0.703					0.33	
	K2J-3①	闪锌矿	0.270	0.841					0.19	
	JYS-3①	天青石	0.665						0.48	
	JD14	黄铁矿	0.0667	1.699	313.20 ± 10.25				0.05	胡瑞忠等, 1998
	JD11	黄铁矿	0.0428	6.130	347.51 ± 9.85				0.03	
JD15	黄铁矿	0.0361	0.7173	653.95 ± 18.58				0.03		
JD17	黄铁矿	0.0381	0.5106	354.48 ± 11.65				0.03		

注:薛春纪等(2003)流体样品测定精度为1%;王彦斌等(2004)的测试单位为中国地质科学院,其 Ra 的 $^3\text{He}/^4\text{He}=1.4 \times 10^{-6}$,流体样品测定精度为3%;胡瑞忠等(1998),在英国 Manchester 大学测定,氦和氩同位素的分析误差 $<10\%$,其 Ra 的 $^3\text{He}/^4\text{He}=1.39 \times 10^{-6}$ 。

同时具有高 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 和高含量的 ^3He 是地幔所特有的(胡瑞忠,1999;毛景文等,2005)。

(3) 地壳放射成因的 He 和 Ar, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的特征值为 $0.01\text{Ra} \sim 0.05\text{Ra}$ (Tolstkhin, 1978), 而 $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ 也很高。

王彦斌等(2004)对白秧坪矿床辉铜矿中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 4.60Ra , 方铅矿 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 0.44Ra ; 薛春纪等(2003)测得东至岩(为白秧坪矿集区的一个矿区)重晶石和天青石的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 $0.71\text{Ra} \sim 1.97\text{Ra}$ (表 1)。他们认为白秧坪矿床成矿流体的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值高出地壳特征值 $1 \sim 2$ 个数量级, 与地幔特征值在一个数量级上, 这表明成矿流体中含有地幔 He, 有地幔流体的参与。结合氩同位素的特征, 该区成矿流体为从地壳中获得过放射成因氦的饱和空气水体(雨水或同生水等)及与地幔流体混合而成。

3 白秧坪铜钴矿床蚀变围岩及成矿流体中的锂的含量变化

前人对白秧坪及金顶矿床 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的探讨, 都是基于矿床围岩锂的含量与地壳相近, 矿体周围不存在锂的高异常, 对惰性气体同位素的讨论是建立在兰坪盆地锂含量为正常地壳含量的前提下的(胡瑞忠等, 1998; 薛春纪等, 2003), 或认为研究区缺乏含锂矿物(王彦斌等, 2004), 但是随着对白秧坪矿床研究的深入, 发现白秧坪矿床蚀变围岩及矿石流体

包裹体中存在有锂的极高异常(表 2、表 3)。

3.1 蚀变围岩中的锂的异常变化

据李志明(2003)的研究, 自正常围岩、退色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石的主成矿元素的含量变化, 在退色蚀变岩中, 除 Ni、Zn 的含量与正常围岩中的含量相近外, 其它元素均有不同程度的相对富集, 其中以 Li 元素的富集程度最高, 其丰度变化于 $275 \times 10^{-6} \sim 313 \times 10^{-6}$ 之间, 其平均含量为 291×10^{-6} , 相比于大陆上地壳 Li 的元素丰度 20×10^{-6} 为基准, 其平均富集系数为 14.55; 在碳酸盐化蚀变岩中, 较正常围岩的含量而言, Ni、Zn、Ba 的含量相对亏损, 其他元素的不同程度地相对富集, 以 Sr、Li、Cd 的相对富集程度较大, 富集系数分别为 12.59、9.49、和 5.21。在矿石中, 相对于正常围岩岩石的元素含量, 异常富集的元素有 Li、Co、Cu、As、Sb、Bi 及 Ag; 其中, 锂的含量变化范围在 $98.2 \times 10^{-6} \sim 662 \times 10^{-6}$ 之间, 其平均含量为 533×10^{-6} , 相比于大陆上地壳 Li 的元素丰度, 富集系数介于 $4.91 \sim 33.1$, 其平均富集系数为 26.65, 从 Li 在白秧坪矿床的元素富集规律来看, 在退色蚀变岩、碳酸盐化蚀变岩和矿石中明显富集, 并且存在自退色蚀变岩及碳酸盐化蚀变岩—矿石其富集程度加大的趋势。

3.2 成矿流体中的锂的异常变化

王峰(2004)从成矿阶段早期、成矿阶段晚期至成矿后阶段对白秧坪铜钴矿床成矿流体成分进行了

表 2 兰坪盆地白秧坪矿床主成矿元素及伴生元素含量(10^{-6}) [据李志明(2003)]

Table 2 The content (10^{-6}) of major and syngenetic elements of some rocks from the Baiyangping deposit in the Lanping basin (from Li Zhiming, 2003)

岩石 或矿石	景星组未蚀变岩石			景星组蚀变岩石			碳酸盐化 蚀变岩	矿石					
	wlp2-1	flc-140	chp1-1	hx-28-1	hx-28-2	hx-28-3		hx-28-4	hx-0	hx-23	hx-25	hx-27	byp101
Li	16.6	31.1	11.4	313.0	275.0	284.0	187.0	640.0	655.0	588.0	551.0	662.0	98.2
Co	11.3	7.9	15.1	16.3	29.6	21.5	32.0	1729.0	1594.0	5670.0	91.9	11352.0	234.0
Ni	29.8	22.9	39.3	25.2	35.4	33.5	26.9	242.0	686.0	3518.0	44.0	1733.0	95.9
Cu	57.1	10.2	34.6	22.0	68.5	28.2	113.0	10513.0	1832.0	5859.0	1940.0	37900.0	61600.0
Zn	56.9	97.9	75.3	75.2	68.3	67.3	47.8	1336.0	286.0	705.0	621.0		
As	21.7	36.7	27.3	37.0	82.9	33.3	133.0	7354.0	3571.0	14113.0	947.0	54539.0	32398.0
Sr	77.3	175.0	87.7	366.0	621.0	193.0	1427.0	359.0	309.0	274.0	287.0	194.0	774.0
Mo	0.7	0.5	0.7	0.7	4.1	0.7	1.2	2.0	9.9	28.4	0.8	12.1	39.5
Ag				0.1	2.8	0.2	0.8	30.0	7.0	10.5	3.1	189.0	198.0
Cd	0.3	0.2	277.0	0.3	0.4	0.3	1.4	5.4	0.8	3.7	1.4	39.2	16.3
Sb	8.0	5.1	1.5	5.5	3.8	10.0	12.6	1322.0	183.0	4323.0	192.0	5877.0	998.0
Ba	311.0	154.0	193.0	447.0	461.0	426.0	172.0	88.9	90.0	86.0	64.1	108.0	126.0
Pb	18.2	18.1	15.3	50.6	44.6	14.2	56.4	87.4	49.5	70.0	63.7		
Bi	0.6	0.3	0.3	0.3	0.5	0.7	1.2	268.0	55.2	121.0	23.0	1274.0	57.0

表3 白秧坪矿床流体包裹体成分表

Table 3 The composition of fluid inclusions in the mineral of fluid of Baiyangping

计量单位	样品号	测试矿物	K ⁺	Na ⁺	Ca ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂	HCO ₃ ⁻	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	资料来源
(×10 ⁻⁶)	BYP	方解石	0.2	1.63	82.92	1.783	0.01	0.53	2.7	0.5	0.06		1	0.5	121.5	360.4	杨伟光等, 2003
(mol/kg H ₂ O)	Hb-23	黝铜矿	0.028	0.677	0.206	0.115	0.259	0.025	0.541	0.175	0.038	0	0.002	0.291	5.565		王峰, 2004
	Hb-27	黝铜矿	0.455	1.527	1.098	3.1	2.453	0.415	2.225	0	0.331	0	0.008	0.035	24.74		
	Hb-33	黝铜矿	0.486	4.705	1.383	1.454	4.324	0.262	3.755	2.617	0.194	0	0.004	1.219	13.33		
	Lz-7	黝铜矿	0.413	3.732	0.398	1.022	0.454	0.3	3.294	1.618	0.411	0	0.026	0.013	35.44		
	Lz-8	黝铜矿	0.125	1.788	0.699	0.179	0.013	0.093	1.423	0.591	0.096	0	0.007	0.863	2.864		
	Hb-1	方解石	0.076	0.212	0.376	0.301	0	0.057	0.349	0	0.197	2.904	0.049	2.397	34.11		
	Wd-3	方解石	0.192	0.418	0.852	0.584	0.002	0.105	0.632	0	0.179	5.1	0.083	1.87	68.21		
	Wd-4	菱铁矿	0.251	0.64	0.928	0.633	0	0.465	0.969	1.277	0.304	2.835	0.022	0.038	5.437		

注:黝铜矿为成矿阶段早期,方解石为成矿阶段晚期,菱铁矿为成矿后阶段。

系统的研究(表3),从流体包裹体成分测试结果可以看出,白秧坪矿床含矿流体中Li⁺的丰度随成矿阶段有明显的变化,其流体成分特征变化如下:

(1)成矿阶段早期,含矿流体中阳离子主要为Na⁺,贫K⁺。除一个样品Hb-27较低外,此样品以Mg²⁺,Li⁺为主,其Na⁺/K⁺值为3.36。多数样品的Na⁺占阳离子总量的40%以上,Na⁺/K⁺值为9.03~24.40。含矿流体中Li⁺较高,5个样品中有3个样品的Li⁺占阳离子总量的20%以上。Ca²⁺、Mg²⁺变化较大,Ca²⁺占阳离子总量的6.61%~24.95%,Mg²⁺占阳离子总量的6.37%~35.91%,Ca²⁺、Mg²⁺总平均分别为14%及16%;阴离子主要为Cl⁻,占阴离子总量的56.60~84.27%,其次为SO₄²⁻,除一个样品为0外,其余占阴离子总量的23.57%~39.45%,贫HCO₃⁻。F⁻微量,F⁻/Cl⁻值很小,除一个样品为0.187,多数样品均在0.046~0.091之间。此时成矿流体中的Li⁺的含量达到最高,其含矿流体化学类型由于Li⁺的高含量,应该称之为Na⁺-Li⁺-Cl⁻-SO₄²⁻型。

(2)成矿阶段晚期,含矿流体中阳离子以Ca²⁺、Mg²⁺为主,而Li⁺的含量有明显的降低。在阳离子总量中所占比例分别为39.00%~41.61%和28.50%~31.19%,二者之和均在70%以上。Na⁺占阳离子总量的20.39%~21.92%,K⁺占阳离子总量的7.89%~9.39%。与早期相比,Ca²⁺、Mg²⁺增加,K⁺略增,Li⁺、Na⁺剧减,Na⁺/K⁺值为2.17~2.78。阴离子以HCO₃⁻为主,占阴离子总量的87%以上,贫SO₄²⁻,Cl⁻剧减,仅占阴离子总量的10%左右,F⁻仅占1.8%左右,F⁻/Cl⁻

值为0.165~0.166。与早期相比HCO₃⁻剧增,

SO₄²⁻、Cl⁻剧减,F⁻略减。此时的含矿流体化学类型转化为Ca²⁺-Mg²⁺-HCO₃⁻型。

(3)成矿后阶段,含矿流体中含碱金属离子从高到低依次为Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺、K⁺,占阳离子总量25%以上的有Ca²⁺、Na⁺、Mg²⁺。阴离子从高到低依次为HCO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻,仍以HCO₃⁻为主,占阴离子总量的50%以上。与成矿阶段晚期相比,Ca²⁺、Mg²⁺、HCO₃⁻降低,Na⁺、K⁺、SO₄²⁻、Cl⁻、F⁻均增加。Na⁺/K⁺值为2.55,F⁻/Cl⁻值为0.48。此时的含矿流体化学类型为Ca²⁺-Na⁺-Mg²⁺-HCO₃⁻型,此阶段与成矿后硫化物的氧化形成硫酸溶解盐类物质有关。

从前人对白秧坪铜钴矿床的包裹体流体成分随成矿阶段演化的变化来看,总的趋势是,Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺增加,而Na⁺、Li⁺减少。尤其值得一提的是Li⁺的含量,在成矿阶段早期,其含量占阳离子总量的20%以上,反映出在白秧坪铜钴矿床的主成矿阶段,在成矿流体中也存在着Li⁺的高异常。因而在白秧坪铜钴矿床的围岩深蚀变中,也同时存在有Li⁺的极高异常就不足为怪了。

4 锂元素含量高异常对氦同位素丰度的影响

较高的³He/⁴He值有两个解释:其一是富含锂的地壳岩石;其二是地壳与地幔He的混合(Kendric et al., 2002)。对于氦同位素而言,大气不是一个重要的来源。

由于核反应 ${}^6\text{Li} + n \longrightarrow {}^3\text{H} + \alpha$ 在自然条件下的存在(本反应没有时间上的限制)(Stuart, et al., 1995; Burnard et al., 1999),而 ${}^3\text{H} \longrightarrow {}^3\text{He} + \beta$,

反应的半衰期仅为 12.4a,因而富锂的地壳岩石是 ^3He 的重要来源。

以锂辉石为例,对其的分步加热,在 200°C 和 300°C, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的值分别为 0.8×10^{-6} 和 2.5×10^{-6} , (Mamyrin and Tolstkhin, 1984); 相比于大气 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值 1.4×10^{-6} 而言,分别为 0.571 和 1.786Ra; 富含锂的花岗质岩石,使得英国 North Pennine 矿田萤石流体包裹体中的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值能增加 0.1Ra (stuart and Turner, 1992)。

锂在岩石及矿物中的丰度的升高对 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值增加有着明确的趋势(图 3), 尽管二者之间并没有明确的线性关系,这是因为 ^3He 在矿物内的积累量本身受来源于地球内部不同圈层的影响,而后期的 ^3He 及 ^4He 的变化,一方面是受 $^6\text{Li} + n \rightarrow ^3\text{H} + \alpha$ 及 $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta$ 的控制,但同时也受封闭 ^3He 的矿物形成的时间长短的影响,因而 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值是一个受到多个因素影响的,但锂在岩石及矿物中的丰度的变化对 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值影响是显而易见的。

从上述的富锂岩石的影响造成流体包裹体 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值大幅增加的实例看到,在应用惰性气体同位素讨论幔源流体加入时,应该充分考虑围岩中锂的

含量,否则会造成对矿床成矿物质来源判断的误导。

从白秧坪铜钴矿床的围岩及流体包裹体中的锂元素的异常高值的存在背景前提下,其中,在蚀变围岩中, Li 元素的富集程度最高,其平均含量大 291×10^{-6} , 相比于大陆上地壳 Li 的元素丰度 20×10^{-6} (GERM, 1998) 为基准,其平均富集系数为 14.55; 在矿石中,锂的含量变化范围在 $98.2 \times 10^{-6} \sim 662 \times 10^{-6}$ 之间,其平均含量为 533×10^{-6} , 相比于大陆上地壳 Li 的元素丰度,富集系数介于 4.91~33.1, 其平均富集系数为 26.65, 如果以大陆地壳整体 Li 的元素丰度值 11×10^{-6} (GERM, 1998) 为基准,其平均富集系数则达到 48.46。从图 3 中可以明显看出在锂的丰度大于 100×10^{-6} 后, $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值则有一个明显的提高,而图 3 中阴影部分为白秧坪铜钴矿床蚀变岩石及矿石中 Li 元素丰度同 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值即处于该范围,因而白秧坪矿区的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值高于标准地壳值的范围就不足为怪了。

在前人以流体包裹体为对象的开展的氦等同位素测试中, Li 元素的丰度在也出现了极高的异常,尤其是在成矿的早期阶段, Li^+ 占阳离子总量的 20% 以上,而流体包裹体中的锂的含量也是非常高的,关于流体包裹体中的锂的高含量对 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值的影响,其研究有待进一步的工作。

结合前人已经确定的富锂岩石能使 ^3He 的含量产生富集,进而对 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值产生较大的影响的事实,可以确定白秧坪铜钴矿床中,对其金属及脉石矿物流体包裹体测试所得到的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 高于地壳岩石特征值的结果,极有可能是由于白秧坪铜钴矿床矿石中含有高异常的 Li^+ 丰度所致,尽管我们对白秧坪铜钴矿床中的锂元素的赋存状态、是否存在锂的独立矿物以及什么样的流体演化过程导致锂的极高异常存在还不是很清楚,甚至白秧坪铜钴矿床这样高的锂元素异常能否使正常的地壳 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值产生如此的变化幅度还有待于进一步的深入研究确定,但至少对由此比值来确定的白秧坪铜钴矿床成矿流体有幔源流体的参与的结论则应重新考虑。

由于兰坪盆地内其他矿区对氦同位素的研究数据较少,很难确定成矿时该区地壳的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值。其他矿区仅有的氦同位素数据是对与白秧坪铜钴矿同处兰坪盆地西成矿带的金满铜矿两个石英样品所进行的氦同位素的测试(曹志敏等, 2002), 其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 3.5×10^{-8} 及 3.7×10^{-8} , 如果以 Ra 的 $^3\text{He}/^4\text{He} = 1.4 \times 10^{-6}$ 为准,其 R/Ra 值范围为 0.0250~0.0264 Ra, 明显处于 0.01Ra~0.05Ra 之间,具有

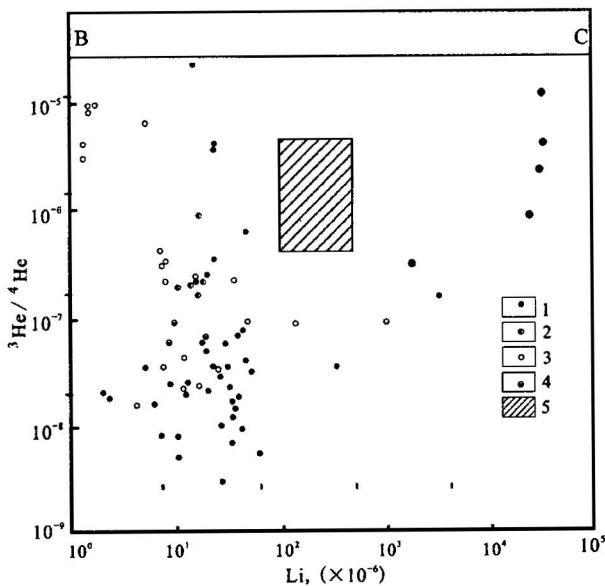


图 3 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值与岩石锂丰度关系
(据 Tolstikhin and Drubetskoy 修编)

Fig. 3 Measured ratios of $^3\text{He}/^4\text{He}$ and lithium content in rocks (Tolstikhin and Drubetskoy)

1—酸性岩; 2—中性岩; 3—基性岩; 4—碱性岩; 5—白秧坪矿床锂丰度及 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值范围; BC 线为地幔 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值
1—Acid rocks; 2—intermediate rocks; 3—basic rocks; 4—alkaline rocks; 5—measured ratios of $^3\text{He}/^4\text{He}$ and lithium content in Baiyangping deposit; BC=ratios of $^3\text{He}/^4\text{He}$ in mantle

典型的地壳放射成因的 He, 而不具有地幔氦的特点, 由于金满铜矿的围岩与白秧坪铜钴矿床的围岩均为中生代的红层砂岩, 成矿背景相似, 其 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值具有一定的可比性, 在对比白秧坪的氦同位素方面可具有一定的参考。从一定程度上说明兰坪盆地成矿带的成矿流体中没有幔源流体的加入。

5 结果与认识

通过对前人对白秧坪铜钴矿床已经取得的研究成果资料, 结合锂元素的富集异常导致 ^3He 的丰度产生明显的增高, 进而使 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值产生显著的增大的事实, 在白秧坪铜钴矿床的成矿流体演化方面得出下面的认识:

(1) 兰坪白秧坪铜钴矿床, 围岩及成矿流体中, 存在相对于大陆锂元素丰度 14.55 的元素富集系数。

(2) 前人通过对兰坪白秧坪铜钴矿床流体包裹体的测试得出的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 值为 0.71Ra~4.60Ra。明显高于地壳放射成因的 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 的特征值 0.01Ra~0.05Ra, 其原因极有可能是由于高异常丰度锂的原子反应产生 ^3He 的局部异常所致, 而并非存在地幔氦的加入。

致谢: 本文成文过程中, 得到高兰副研究员、王高尚研究员、胡朋博士的帮助, 在此谨表谢忱!

参 考 文 献 / References

- 曹志敏, 郑建斌, 徐则民, 任建国, 李保华, 覃功炯. 2002. 云南思茅—南坪盆地边缘造山带金(铜)成矿流体动力学. 地球科学, 27(4): 425~433.
- 胡瑞忠, 钟宏, 叶造军, 毕献武, Turner G, Burnard P G. 1998. 金顶超大型铅锌矿床氦同位素地球化学. 中国科学(D辑), 28(3): 208~213.
- 龚文君, 谭凯旋, 李小明, 龚革联. 2000. 兰坪白秧坪铜银多金属矿床流体地球化学特征及成矿机制探讨. 大地构造与成矿学, 24(2): 175~181.
- 李志明. 2003. 兰坪盆地演化与多金属大型矿集区形成耦合关系研究. 中国科学院地球化学研究所博士论文.
- 毛景文, 李晓峰, 张荣华. 2005. 深部流体成矿系统. 北京: 中国大地出版社. 230~235.
- 田洪亮. 1998. 兰坪三山多金属矿床地质特征. 云南地质, 17(2): 199~206.
- 王峰. 2004. 云南白秧坪银多金属矿床形成的地球化学机制. 成都理工大学博士论文.
- 王彦斌, 曾普胜, 李延河, 田世洪. 2004. 云南金顶和白秧坪矿床 He, Ar 同位素组成及其意义. 矿物岩石, 24(4): 76~80.
- 王勇, 莫宜学, 董方浏, 毕先梅, 喻学惠, 曾普胜, 杨伟光. 2004. 云南巍山—永平矿集区碰撞成矿流体系统成矿物理化学条件分析. 矿物岩石, 24(3): 72~81.
- 薛春纪, 陈毓川, 王登红, 杨建民, 杨伟光, 曾荣. 2003. 滇西北金顶和白秧坪矿床: 地质和 He, Ne, Xe 同位素组成及成矿时代. 中国科学(D), 33(4): 315~322.
- 杨伟光. 2003. 云南兰坪白秧坪铜银多金属矿集区成矿作用的地质—地球化学条件和成矿机制. 中国地质大学博士论文.
- Baptiste P J, Fouquet Y. 1996. Abundance and isotopic composition of helium in hydrothermal sulfides from the East Pacific Rise at 13°N. Geochim. Cosmochim. Acta, 60: 8729~8738.
- Burnard P G, Hu R Z, Turner G, Bi X W. 1999. Mantle, crustal and atmospheric noble gases in Ailaoshan gold deposit, Yunnan province, China. Geochim. Cosmochim. Acta, 63: 1595~1604.
- Farley K A, Neroda E. 1998. Noble gases in the Earth's mantle. Annual Review of Earth and Planetary Science, 26: 189~218.
- Hu R Z, Burnard P G, Turner G, Bi X W. 1998. Helium and argon systematics in fluid inclusions of Machangqing copper deposit in west Yunnan province, China. Chem. Geol., 146: 55~63.
- Hu R Z, Burnard P G, Bi X W, Zhou M F, Peng J T, Su W C, Wu K X. 2004. Helium and argon isotope geochemistry of alkaline intrusion-associated gold and copper deposits along the Red River—Jinshajiang fault belt, SW China. Chem. Geol., 203: 305~317.
- Kendric M A, Burgess R, Leach D, Patrick R A. 2002. Hydrothermal fluid origins in Mississippi Valley-type ore districts: Combined noble gas (He, Ar, Kr) and halogen (Cl, Br, I) analysis of fluid inclusions from the Illinois—Kentucky fluorspar district, Viburnum Trend, and Tri-State Districts, Midcontinent United States. Economic Geology, 97: 453~469.
- Mamyrin B A, Tolstikhin L N. 1984. Helium Isotopes in Nature. Elsevier, 150~157.
- Qiu H N. 1996. ^{40}Ar — ^{39}Ar dating of the quartz samples from two mineral deposits in western Yunnan (SW China) by crushing in vacuum. Chem. Geol., 127: 211~222.
- Stuart F M, Burnard P G, Talor R P. 1995. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids: He—Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W—Mo mineralization, South Korea. Geochim. Acta, 59: 4663~4673.
- Stuart F M, Turner G, Duckworth R C. 1994. Helium isotopes as tracers of trapped hydrothermal fluids in ocean floor sulfides. Geology, 22: 823~826.
- Stuart F M, Turner G. 1992. The abundance and isotopic composition of the noble gases in ancient fluids. Chemical Geology, 101: 97~109.
- Tolstikhin I N. 1978. A review: Some recent advances in isotope geochemistry of light rare gases, terrestrial rare gases. Tokyo, Japan Scientific Society Press, 27~62.
- Tolstikhin I N, Drubetskoy E R. 1975. The $^3\text{He}/^4\text{He}$ and ($^4\text{He}/^{40}\text{Ar}$)rad isotope ratios for the earth's crust. Geochim. Int., 12: 133~145.

A Discussion on the Helium and Argon Isotopic Evidences for Genesis of the Baiyangping Copper—Cobalt Deposit in the Lanping Basin

FAN Shijia¹⁾, WANG Anjian²⁾, LIU Hanbin³⁾, XIU Qunye³⁾, CAO Dianhua¹⁾,
LI Ruiping¹⁾, GAO Hui¹⁾, CHEN Qishen⁴⁾

1) *Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

2) *Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037*

3) *Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing, 100029*; 4) *China University of Geosciences, Beijing, 100083*

Abstract

In Baiyangping copper—cobalt deposits, the lithium concentration in altered rock is 14.55 times by the lithium abundance (20×10^{-6}) of Upper Crust. In the fluid inclusion of main ore-forming stage, the concentration of Li^+ is more than 20% of total cations. It is obvious that there is an enrichment of Lithium in Baiyangping copper—cobalt deposits. The former conclusion that there is a mix of helium components between crust and mantle by the values of helium and argon isotope is based on the presupposition that the lithium abundance in Baiyangping copper—cobalt deposits is the same as that in normal crust. Lithium-rich crustal rocks can be an important source of ^3He due to the nucleogenic reaction: $^6\text{Li}(n, \alpha) \rightarrow ^3\text{He}$. The $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios may be elevated by the high concentration of lithium, so there are not confirmed evidences to concluded that the mantle fluids had engaged in the fluid activities and mineralizations in the Baiyangping copper—cobalt deposits.

Key words: mantle fluid; helium isotope; lithium abundance; Baiyangping; Lanping Basin