

莲花山斑岩型钨矿床的氢、氧、硫、 碳和铅同位素地球化学

张理刚^①

(地质矿产部宜昌地质矿产研究所)

黎彤等⁽¹⁾⁽²⁾曾对莲花山钨矿床的地质特征、成矿作用和原生分带等问题做过详细研究,并命名为硫化物型黑钨矿-白钨矿矿床。近年来,莫柱荪等(1978、1981)⁽²⁾提出该矿床为斑岩型钨矿床。本文试从该矿床的氧、氢、硫、碳和铅同位素资料来探讨其成矿、成矿物质和水的来源、水-岩交换作用等问题。

一、矿床地质概述

矿区位于粤东滨海地带。区域构造属于闽浙沿海穹折带。本区自下侏罗世以来,经历过

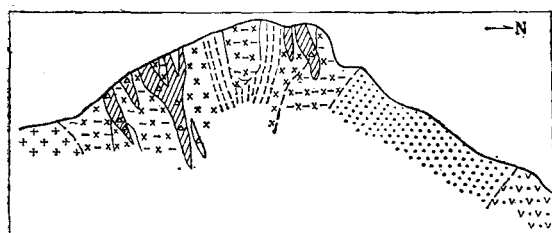


图1 莲花山斑岩型钨矿床地质剖面图

(据朱焱龄等人, 1981)

1—花岗岩, 2—黑云母化石英斑岩, 3—绢英岩化石英斑岩, 4—绢英岩化绢云母砂岩, 5—青磐岩化绢云母砂岩, 6—青磐岩化石英闪长玢岩, 7—网脉和角砾状矿石

Fig. 1. Geological section of the Lianhuashan porphyry type tungsten deposit.

1—granite; 2—biotitized quartz porphyry; 3—altered sericite-quartz porphyry; 4—altered sericite-quartz sandstone; 5—propylitized sericite-sandstone; 6—propylitized quartz diorite porphyry; 7—stockwork and brecciated ore.

强烈的断裂运动和岩浆活动, 深大断裂控制着本区的岩浆作用和成矿作用。区域地层发育不全, 大面积出露的下侏罗统金鸡群砂岩、粉砂岩为基底, 上覆了数千米厚的酸性火山岩——流纹岩。

矿区出露有黑云母花岗岩和石英斑岩 ($t=137\pm 2.5$ 百万年, 初始 $Sr^{87}/Sr^{86}=0.7069\pm 0.0006$) 以及火山岩 ($t=135\pm 7$ 百万年, 初始 $Sr^{87}/Sr^{86}=0.7061\pm 0.0004$)^③。主矿体赋存于石英斑岩内外接触带附近的石英-绢云母化蚀变带岩石中 (图1), 呈大致平行的两条矿化带。岩体内早、晚蚀变矿化作用重叠。第I、II阶段为钾化和云英岩化阶段, 白云母-石英-红柱石型钨铁矿矿石呈平行细脉或微脉产出; 第III、IV阶段主要为硅化、青磐岩化和绢云母

① 参加部分室内工作的还有郭英顺、翟平、钱雅倩、庄龙池和李仁福等。

② 黎彤1959年“硫化物型黑钨矿-白钨矿网脉带矿床的找矿问题”。

③ 黎彤等1982年“莲花山钨矿床的同位素地质学”。

化, 分别形成不规则网脉状硫化物-(黑钨矿)-白钨矿-石英细脉浸染状主矿体和成矿后黄铁矿-石英平行细脉。两条矿化带受石英斑岩体接触带附近断裂破碎带控制。

二、同位素分析技术

氧同位素分析 采用矿物或岩石与 BrF_5 在450—550℃下反应12小时, 所提取的 O_2 与热石墨碳棒反应, 定量地转化生成 CO_2 , 然后供质谱计分析^[3]。

氢同位素分析 提取矿物气液包裹体水采用标准的加热法技术, 然后将提取出的水与锌粒在400℃下反应生成氢气, 用活性碳回收氢气供质谱计分析。

硫同位素分析 采用在高真空条件下加热(1150℃)硫化物样品与氧化铜的混合物而取出 SO_2 , 所释放出的 SO_2 立即用液氮冻入收样管, 然后供质谱计分析。

碳同位素分析 碳酸盐矿物中的碳和氧采用磷酸法, 使其与百分之百的纯磷酸在25℃恒温下反应12小时, 然后收集释出的二氧化碳送质谱计测定。

符号 本文中使用的我国常用的符号表达。所有同位素值用样品(A)和相应标准之间R比率的千分差值表示, 即

$$\delta M_A = [(R_A - R_{\text{std}}) / R_{\text{std}}] \times 1000$$

式中 $R = (\text{D}/\text{H})$, $(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})$, $(\text{S}^{34}/\text{S}^{32})$ 和 $(\text{C}^{13}/\text{C}^{12})$; $M = \text{D}$, O^{18} , S^{34} 和 C^{13} ; R_{std} 是参考标准比率, 氧和氢用SMOW, 碳用PDB, 而硫用CDT。 δ 值平均分析误差, 氧、硫和碳为 $\pm 0.2\%$, 氢为 $\pm 2\%$ 。

三、结果和讨论

(一) 氢、氧同位素组成

1. 矿物的 δO^{18} 值

不同蚀变矿化阶段不同矿物的和石英包裹体的 δO^{18} 和 δD 值列于表1中。黑云母化阶段生成的两个黑云母的 δO^{18} 值为+2.8‰和+3.2‰, 很接近。不同阶段脉石英的 δO^{18} 值变化于+8.8—+14.0‰之间, 但在云英岩化黑钨矿石英脉阶段脉石英的 δO^{18} 值较高, 为+10.8—+14.0‰, 而硫化物-白钨矿石英脉生成期脉石英的 δO^{18} 值较低, 为+8.8—+11.0‰。两个黑钨矿的 δO^{18} 值明显低于西华山脉钨矿床^①。后者被认为是再平衡含矿岩浆水成因而几乎没有大气降水混入, 它们的黑钨矿和石英的 δO^{18} 平均值分别为+4.5‰和+12.0‰左右。早期黑钨矿石英脉一个白云母的 δO^{18} 值(+6.2‰)大于中期硫化物-白钨矿石英脉中白云母的值(+4.9‰)。成矿后方解石石英脉阶段石英和方解石的 δO^{18} 值很稳定, 分别为+9.8‰和+13‰左右。

2. 成矿热液的 δO^{18} 和 δD 值

(1) 黑云母化阶段: 根据两个蚀变黑云母的 δD 值^②, 并假定它的蚀变温度为500℃左右, 则采用黑云母-水分馏方程计算的 $\delta\text{O}^{18}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值大致为+5.3—+5.7‰。这一数值反映与钨

① 张理刚等1981年“江西西华山—漂塘地区花岗岩及其钨锡矿床的稳定同位素地球化学”

② 谭运金1981年“广东莲花山斑岩钨矿床地质地球化学特征及矿床成因”。

表 1 莲花山斑岩型钨矿床不同成矿阶段矿物和包裹体水的氧、氢和碳同位素组成

样号	产状及位置	样品	$\delta\text{O}_{\text{矿物}}^{18}(\text{‰})$	$\delta\text{C}_{\text{矿物}}^{13}(\text{‰})$	T℃	$\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{18}(\text{‰})$ ⑥	$\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{‰})$ ⑤
I 黑云母化阶段							
L 253 ①	黑云母化	460米中段	黑云母	+3.2		500②	+5.7
L 363 ①	同上	430米中段	黑云母	+2.8		500②	+5.3
II 云英岩化-黑钨矿-石英脉阶段							
R 23	黑钨矿-石英	402采场	黑钨矿	+0.8			
R 24	同上	240运输道	石英	+14.0		305—355③	+7.2—+8.7
			黑钨矿	+1.4		(202)④	-60
R 26	云英岩脉	地表	石英	+11.0		290—330③	+3.7—+5.0
R 27	同上	地表	石英	+10.8		290—330③	+3.5—+4.8
219M①	同上	406米中段	白云母	+6.2		350②	+4.0
0-8 ①	含钨石英脉	地表	石英	+11.7		320③	+5.4
6-28 ①	同上	240米中段	石英	+12.6		332③	+6.7
III 硅化-硫化物-白钨矿-石英脉阶段							
R 7	硫化物石英脉	240米中段	石英	+10.3		270④	+2.2
			白云母	+4.9			+1.6
R 11	同上	同上	石英	+10.6		220—270③	+0.2—+2.5
R 33	同上	420米中段	石英	+11.0		265—290③	+2.7—+3.7
633 ①	同上	240米中段	石英	+9.7		285③	+2.2
541 ①	同上	213米中段	石英	+8.8		287③	+1.4
IV 碳酸盐-黄铁矿-石英脉阶段							
R 16	石英细脉	240米中段	石英	+9.8		220②	-0.6
R 15	方解石石英脉	同上	石英	+9.8		190—255③	-2.4—+1.1
			方解石	+12.7	-6.0		
R 40	方解石石英脉	240米中段	方解石	+13.0	-7.2		
700 ①	石英细脉	213中段	石英	+9.7		231③	-0.2

① 温度资料及样品来源据谭运金；②假定温度；③均一化温度；④氧同位素平衡温度；⑤矿物包裹体水测定值；⑥计算值，采用方程为：

$$1000\ln\alpha_{\text{石英-H}_2\text{O}} = 3.26 \times 10^6 T^{-2} - 2.98 \text{ (Becker 等人, 1976);}$$

$$1000\ln\alpha_{\text{黑云母-H}_2\text{O}} = 0.03 \times 10^6 T^{-2} - 2.59 \text{ (Botting, 1974);}$$

$$1000\ln\alpha_{\text{白云母-H}_2\text{O}} = 1.90 \times 10^6 T^{-2} - 3.1 \text{ (Botting, 1974);}$$

$$1000\ln\alpha_{\text{方解石-H}_2\text{O}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 2.89 \text{ (O'Neil, 1969)}$$

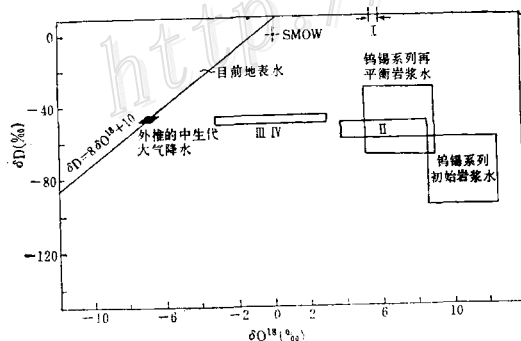


图 2 莲花山斑岩型钨矿床不同阶段 (I、II、III 和 IV) 流体水的氢、氧同位素组成
Fig. 2. Hydrogen and oxygen isotopic compositions of hydrous fluids during the different evolution stages (stages I, II, III and IV) of the Lianhuashan porphyry type tungsten deposit.

锡系列再平衡岩浆水有关^① (图2)。

(2) 云英岩化-黑钨矿-石英脉阶段: 该阶段石英的 δO^{18} 值为 $+10.8$ — $+14.0\%$, 而且从地表向深部明显增高, 即从 $+10.8\%$ 增加到 $+14.0\%$ 。根据石英气液包裹体均一化温度资料 (未作压力校正) 并采用石英-水分馏方程计算的 $\delta O_{H_2O}^{18}$ 值为 $+3.5$ — 8.7% , 它同样从地表向深部增加。三个石英气液包裹体水的 δD 值为 -49 — -60% , 而且地表两个石英包裹体水的 δD 值高于深部的值。结合氢和氧同位素资料分析, 该阶段成矿热液水主要与再平衡岩浆水有关, 但靠近地表位置有少量大气降水的混入, 导致 $\delta O_{H_2O}^{18}$ 值和 δD_{H_2O} 值分别低于和高于深部的值。这是由于大气降水具有低 O^{18} 以及中生代时期莲花山附近大气降水 δD 值高于 -50% (见后) 之故。也许是大气降水的混入而促使黑钨矿沉淀, 两个黑钨矿的 δO^{18} 值偏低就反映了这一点。而且石英-黑钨矿对氧同位素温度低于均一化温度, 也暗示有大气降水的混入而导致不平衡。

(3) 硅化-硫化物-白钨矿-石英脉阶段: 本阶段为该矿区主要成矿阶段并构成细脉浸染状工业矿体 (图1)。本阶段五个石英的 δO^{18} 值明显低于前一阶段, 为 $+8.8$ — $+11.0\%$, 而且由深部向地表略有升高。根据均一化温度资料计算的 $\delta O_{H_2O}^{18}$ 值为 $+0.2$ — $+3.7\%$, 而石英包裹体水的 δD 值为 -47 — -52% , 变化很小。上述成矿热液水的氢、氧同位素组成, 我们可以用再平衡岩浆水与大气降水的混合给予解释。但是, 当我们考虑到与本阶段有关蚀变岩石的氧同位素资料 (见后) 时, 我们可以断定这种热液水是低 O^{18} 的大气降水, 几乎没有岩浆水混入, 而只是由于蚀变岩石中的水与岩石间的交换作用而导致 O^{18} 漂移。

(4) 碳酸盐-黄铁矿-石英细脉阶段: 这是成矿末期的一次热液矿化作用。三个石英的 δO^{18} 值异常相近, 均为 $+9.8\%$ 左右。根据温度资料计算的 $\delta O_{H_2O}^{18}$ 值为 -2.4 — $+1.1\%$ 。矿物包裹体水的 δD 值为 -44 — -53% 。因而表明也全部为大气降水来源。并由此用外推法获得中生代大气降水的 δD 值略高于 -50% , δO^{18} 值略低于 -7% 。这比现代粤东沿海年平均大气降水的 δD 值 (-25%) 和 δO^{18} 值 (-4%) 要低得多, 即对 δD 值来讲要偏低 25% 左右。其原因是大气降水受大陆效应等因素控制。根据最近几年南海以及东海等海区石油钻井资料, 我国东部及东南部在中侏罗世至白垩纪时期海岸线位置要远离现代海岸线, 即台湾海峡及南海诸岛区域当时均为陆地。因此粤东沿海中生代大气降水的氢、氧同位素组成要比现代大气降水轻得多, 但北美洲第三纪大气降水的情况正好相反^[3]。

3. 蚀变岩石的水-岩石交换作用

由于各种水中的氧和氢同位素组成是不同的, 对大气降水来说, 它的 δO^{18} 值低于 0% , 而海水的 δO^{18} 值大约为 0% (显生代), 岩浆水的要高于 0% 。因此由不同成因水所造成的蚀变岩石的 δO^{18} 值也就有不同的特点。一般来说, 由低 O^{18} 的大气降水蚀变的岩石, 它们的 δO^{18} 值要低于未蚀变的岩石; 由海水蚀变产生的蚀变岩石, 当温度低于 250°C 时, 它的 δO^{18} 值要高于新鲜未蚀变岩石, 而温度高于 250°C 时, 则情况相反; 对高 O^{18} 的岩浆水来说, 蚀变岩石的 δO^{18} 值要高于未蚀变岩石的 δO^{18} 值。表2中列出了莲花山矿床240米中段同一剖面上不同位置蚀变带岩石的氧同位素组成。表中还列出了新鲜流纹岩以及石英斑岩的氧同位素组成。表

① 张理刚等1981年“江西西华山一漂塘地区花岗岩及其钨锡矿床的稳定同位素地球化学”。

表 2 莲花山斑岩型钨矿床中新鲜岩石和蚀变岩石的氧同位素值

样 号	样 品 产 状 及 位 置	样 品	$\delta O^{18}(\text{‰})$	$(W/R)_{\text{封}}$	$(W/R)_{\text{开}}$
R30	绿泥石化石英斑岩 420中段	全 岩	+8.3	0.30	0.26
R1	绿泥石化石英斑岩 240中段	全 岩	+6.1	0.72	0.54
R2	绿泥石化石英斑岩 240中段	全 岩	+7.5	0.43	0.36
R3	绿泥石化石英斑岩 240中段	全 岩	+7.0	0.52	0.42
R5	强硅化砂岩 240中段	全 岩	+7.1	0.50	0.41
R13	强硅化砂岩 240中段	全 岩	+6.7	0.58	0.46
R19	弱硅化砂岩 240中段	全 岩	+8.9	0.21	0.20
R20	绢云母石英砂岩 240中段	全 岩	+11.6		
R21	流纹岩 地表	全 岩	+10.8		
	石英斑岩 ① 地表	全 岩	+10.8 (全岩 $\approx$ +9.6‰)		

设 $\delta_{\text{岩}}^i = +11\text{‰}$, $\delta_{\text{H}_2\text{O}}^i = -7\text{‰}$, $t = 250^\circ\text{C}$, $\Delta = \delta_{\text{岩}}^f - \delta_{\text{H}_2\text{O}}^f = 2.68 \times 10^6 T^{-2} - 3.53$

$$(W/R)_{\text{封}} = (\delta_{\text{岩}}^f - \delta_{\text{岩}}^i) / (\delta_{\text{H}_2\text{O}}^f - \delta_{\text{H}_2\text{O}}^i - (\delta_{\text{岩}}^f - \Delta))$$

$$(W/R)_{\text{开}} = \log_e [(W/R)_{\text{封}} + 1]$$

①引自张大椿等人1982年资料。

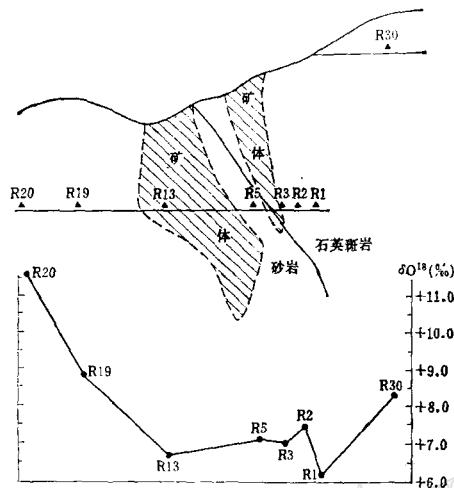


图 3 样品分布、矿体位置和全岩 δO^{18} 值变化关系图

Fig. 3 Diagram showing sampling sites, locations of ore bodies and variations in whole rock δO^{18} values.

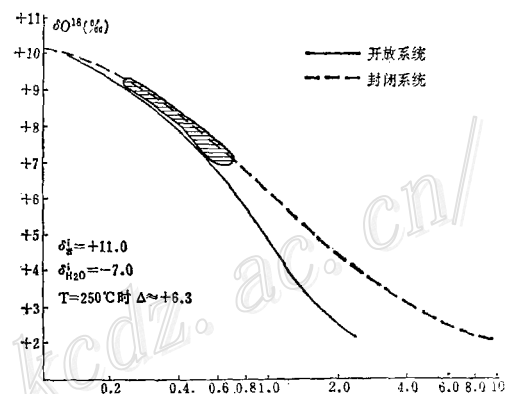


图 4 莲花山斑岩型钨矿床全岩 δO^{18} 值与W/R比值坐标图

Fig. 4. Diagram showing whole rock δO^{18} values versus W/R of the Lianhuashan porphyry type tungsten deposit.

2 表明, 石英斑岩、流纹岩具有稍高的 O^{18} , 我们曾把它划为钨锡系列花岗岩①。从图 3 中看出, 由主矿体内采集的蚀变岩石最贫 O^{18} , 而向两侧 O^{18} 升高。这就表明, 主要成矿作用阶段热液水是大气降水来源, 而且主矿体附近是大气降水热液循环蚀变的中心, 发生强烈的一岩石交换作用, 导致蚀变岩石的 δO^{18} 值降低。根据流纹岩、石英斑岩和绢云母石英砂岩的 δO^{18} 值以及中生代大气降水 δO^{18} 值($\approx -7\text{‰}$)和均一化温度资料($\approx 250^\circ\text{C}$), 我们计算出

① 张理刚等1982年“中国东南部地区某些中生代花岗岩蚀变岩石的氧同位素研究”。

$W/R \approx 0.2-0.7$ (原子%), 结果见图4。这一 W/R 比值范围仅仅是近似的, 实际上可能变化还要大一些。

(二) 硫、碳和铅同位素组成

1. 硫同位素

该矿床已分析了将近70个硫化物的硫同位素成分^①, 所获结果相当一致, 即 δS^{34} 值大致在 $-0.5-+4.0\%$ 之间。为此我们仅象征性地采集少数几个样品, 结果见表3。表3中还列出了程基伟等人的资料。这些硫化物样品均系主要成矿阶段——硫化物白钨矿成矿阶段产物。两个矿物对硫同位素平衡温度为 208°C (黄铜矿-方铅矿) 和 288°C (黄铁矿-磁黄铁矿)^②, 再考虑到主要成矿阶段石英气液包裹体均一化温度在 $220-290^\circ\text{C}$ 之间, 因此我们断

表3 莲花山斑岩型钨矿床不同产状硫化物的 δS^{34} 值

样号	产状及位置	δS^{34} (‰)				T (°C)
		黄铁矿	磁黄铁矿	黄铜矿	方铅矿	
R 28-1.3*	地表北矿带中矿脉			+4.5	+1.7	208
R 15*	240中段矿体中矿脉	+3.3				
R 11*	同上		-1.1			
S 55-175-1	石英斑岩中石英脉		+0.3			
S 55-175-2	矿体中矿脉	+1.9				
S 55-175-3	石英砂岩中石英脉	+3.2	+2.2			288
S 25-240-2	矿体中矿脉		+2.2			
S 25-240-3	石英砂岩中石英脉		+3.3			
S 25-240-4	同上		+3.2			
S 45-240-1	同上		-0.9			
S 36-300-2	矿体中矿脉	+2.5				
S 36-300-1	石英砂岩中石英脉		+2.8			
S 36-300-1	矿体中矿脉	+2.1				
S 6-1	石英砂岩中石英脉	+2.2	+2.3			
S 6-2	同上	-0.1	+1.6			
S 15-300-1	同上		+2.3			
S 45-240-2	同上	+2.6				

* 为作者资料, 其余为程基伟等人(1982)资料。

定成矿温度主要在 $250 \pm 50^\circ\text{C}$ 。另外, 考虑到该矿床蚀变为硅化、绢云母化及青磐岩化、泥化组合, 而金属矿物中以出现大量磁黄铁矿、毒砂及白钨矿为特征, 由此将估算的在 $T=250^\circ\text{C}$, $I=1$ 时的矿物稳定场和 H_2S 的 δS^{34}_{S} 等值线的 $\log f_{\text{O}_2}-\text{pH}$ 关系示于图5中。图中阴影区为圈定的可能的成矿范围和所反映的物理化学条件, 据此估算出的 $\delta S^{34}_{\text{S}} \approx +2-+3\%$ 。

西华山等脉钨矿床, 根据硫化物的 δS^{34} 值所估算出的 δS^{34}_{S} 值为 $-1-+2\%$ ^③。那么为什么莲花山钨矿床的 δS^{34}_{S} 值大于 0% 呢? 有一种可能是大气降水循环流动过程中从围岩(绢云母石英砂岩)中淋滤获得部分稍富 S^{34} 的硫, 从而导致成矿热液的 δS^{34}_{S} 值略高于 0% 。但是, 根据碳同位素资料表明这种可能性较小(见后讨论)。另一种可能性是同南岭地区一样, 与

① 据谭运金和黎彤等1982年资料。

② 据程基伟等1982年资料。

③ 张理刚等1981年“江西西华山—漂塘地区花岗岩及其钨锡矿床的稳定同位素地球化学”。

钨锡系列高 O^{18} 岩浆有关,但岩浆的物质来源组成和成因上可能有一定的差异。这一方面表现在莲花山区域内岩浆岩的初始 Sr^{87}/Sr^{86} 比值较低,为0.706到0.707,而南岭地区千里山、

邓埠仙、小南山等钨锡系列花岗岩的初始 Sr^{87}/Sr^{86} 比值一般大于0.715。因此,这两种岩浆岩的物质来源或(和)形成过程是有一定差异的。此外,还可以从矿石铅同位素组成上的差异进一步证明物质来源组成上的差异(见后)。

(2) 碳同位素

表1中列出了晚期阶段两个方解石的碳、氧同位素组成。碳的同位素组成很一致, δC^{13} 值为-6.0—-7.2‰,这一数值表明碳来自岩浆岩。

(3) 铅同位素

表4中列出了该矿床四个方铅矿和闪锌矿的铅同位素值。它们的变化很大, Pb^{206}/Pb^{204} 比值从18.10—19.09;即使在同一块标本(R28)上,两个铅同位素组成变化也大大超过实验误差,因此可以肯定它们是属于异常铅。在 Pb^{207}/Pb^{204} 对 Pb^{206}/Pb^{204} 直角坐标图上,它们可构成一条线性关系较好的异常铅线。一般表现出良好线性关系的异常铅线大多为两阶段演化模式,只有少数属于特殊情况的三阶段模式。对两阶段模式来说,由于异常铅线和普通铅线有两个交点,其下交点 t_1 所代表的年龄值为铅自同源区分离进入“寄生”岩石或形成同生矿物的时间,通常代表来源岩石生成年龄,而上交点 t_2 所代表的年龄值为矿化的时间。根据石英斑岩和火山岩的Rb/Sr年龄值(135百万年左右),因此设 $t_2=135$ 百万年,然后根据两阶段模式公式计算得出 t_1 值。其公式如下:

$$R = \frac{1}{137.88} \times \frac{e^{\lambda' t_1} - e^{\lambda' t_2}}{e^{\lambda' t_1} - e^{\lambda' t_2}}$$

表4 莲花山斑岩型钨矿床铅同位素组成

样品号	产状及位置	样品	$\frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$
R 24	北矿体地表	方铅矿	19.09	15.64	39.09
R 28	北矿体地表	方铅矿	18.38	15.49	38.62
R 28-1	北矿体地表	闪锌矿	18.10	15.43	38.99
R 32	北矿体地表	方铅矿	18.22	15.50	38.80

(分析误差为1%)

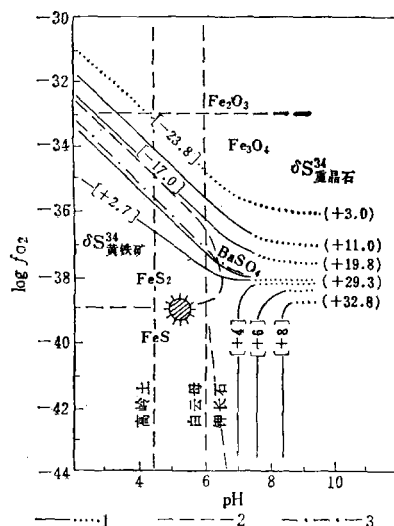


图5 莲花山斑岩型钨矿床 pH-f_{O2}图解

1— $\delta S_{34}^{34} = +3\text{‰}$ 和 $T = 250^\circ\text{C}$ 时硫同位素等值线; 2— $\Sigma S = 0.01$ 克分子/公斤 H_2O 时Fe-S-O矿物稳定界线; 3— $m_{Ba2} \cdot m_{S4} = 10^{-4}$ 时可溶/不可溶重晶石稳定界线; 阴影区是由黄铁矿的 δS_{34}^{34} 值表明的化学环境大致范围

Fig. 5. pH-f_{O2} plot of the Lianhuashan porphyry type tungsten deposit.

1—sulfur isotope contour at $\delta S_{34}^{34} = +3\text{‰}$ and $T = 250^\circ\text{C}$; 2—stable boundary of Fe-S-O minerals at $\Sigma S = 0.01$ GM/kg H_2O ; 3—stable boundary of soluble/insoluble barite at $m_{Ba2} \cdot m_{S4} = 10^{-4}$. (Cross-hatched area refers to approximate contour of chemical environment as defined by δS_{34}^{34} values of pyrite.

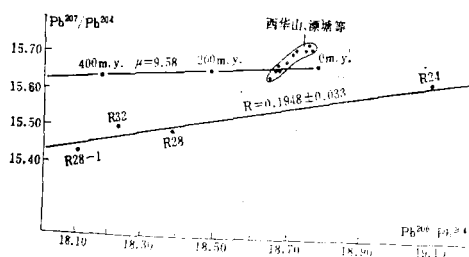


图6 莲花山斑岩型钨矿床 Pb^{207}/Pb^{204} 对 Pb^{206}/Pb^{204} 坐标图

Fig. 6 Pb^{207}/Pb^{204} versus Pb^{206}/Pb^{204} diagram of the Lianhuashan porphyry type tungsten deposit.

式中R为矿石铅异常铅线的斜率,由四个矿石铅的x、y用最小二乘法得出 $R = 0.1948 \pm 0.033$, 然后可根据R值查表^[4]得出 $t_1 \approx 2880$ 百万年左右。

此外,从图6中可以看出,这些矿石铅样品的R'值较低,均位于地壳铅平均演化曲线($\mu = 9.58$)之下,这反映出有关岩浆来源物质中混有较多地幔物质组分。相反,南岭地区西华山钨矿矿石铅同位素组成在 Pb^{207}/Pb^{204} 对 Pb^{206}/Pb^{204} 坐标图上紧靠地壳铅演化曲线,且为正常铅。因此,矿石铅

同位素组成表明我国东南沿海火山岩带与钨锡矿化有关的岩浆来源物质不同于南岭地区。

结 论

1. 莲花山斑岩型钨矿区内燕山期花岗岩类岩石(包括火山岩)与南岭地区钨锡系列花岗岩类岩石相比,前者具有稍低的 δO^{18} 值和初始 Sr^{87}/Sr^{86} 比值,以及富 S^{34} 和矿石铅为异常铅等特征;后者具有高 O^{18} 、高初始 Sr^{87}/Sr^{86} 比值以及贫 S^{34} 和矿石铅为正常铅等特征。莲花山花岗岩类岩石可能由28亿年前的古老地壳且含较多地幔物质成分的岩石经深熔作用而成。

莲花山斑岩型钨矿床早期钾化-云英岩化-黑钨矿成矿阶段(I、II),成矿热液主要为再平衡岩浆水,在黑钨矿沉积期间,特别是在靠近地表条件下,有局部大气降水混入。

3. 中期硅化-青磐岩化-白钨矿硫化物成矿阶段(III),大气降水沿断裂破碎带深部循环对流,淋滤出金属物质发生成矿。大气降水与岩石交换作用,使蚀变岩石贫 O^{18} ,并导致成矿热液的 O^{18} 漂移。大气降水循环蚀变期间,W/R比大致从0.2到0.7。

4. 根据第III、IV阶段热液水的氢、氧同位素组成,用外推法估计矿区附近中生代大气降水氢、氧同位素组成大致分别为-45‰和-7‰左右。此数值比现代局部大气降水的值低,这可能主要与我国东南部中生代海岸线位置比现代要远有关。

作者热忱感谢莲花山钨矿地测科同志协助本人一起采样,刘荣谟等同志帮助完成质谱分析。

参 考 文 献

- (1) 黎彤、张盛奇、刘国光、庄培之 1961 硫化物型黑钨矿-白钨矿矿床 科学出版社
- (2) 莫柱荪、叶伯丹等 1981 南岭花岗岩地质学 地质出版社
- (3) 张理刚、钱雅倩、庄龙池、郭英顺 1981 广西水晶矿床的氧同位素研究 中国地质科学院宜昌地质研究所所刊 第4号
- (4) 陈好寿 1981 铅同位素多阶段年龄计算图解 中国地质科学院宜昌地质研究所所刊 第2号
- (5) Taylor, H.P., 1974, The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problem of hydrothermal alterations and ore deposition. Econ. Geol., Vol. 69, No. 6, p. 843,

HYDROGEN, OXYGEN, SULFUR AND CARBON ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF THE LIANHUASHAN PORPHYRY TYPE TUNGSTEN DEPOSIT

Zhang Ligang

*(Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, Chinese Academy of
Geological Sciences)*

Abstract

Located in Mesozoic volcanic rock zone of east Guangdong and associated with Middle Yenshanian subvolcanic rocks, the well-known Lianhuashan porphyry type tungsten deposit consists of two major ore bodies: one is made up of wolframite-bearing quartz veinlets distributed extensively around both sides of the contact zone and accompanied by biotitization and greisenization, the other is composed of scheelite-and sulfides-bearing stockworks occurring inside the contact zone and accompanied by sericitization, silicification and propylitization. An attempt is made in this paper to investigate the sources of rock-forming and ore-forming materials and water as well as the material exchange between water and rocks in the light of stable isotopes.

Rhyolite and quartz porphyry are both characterized by high δO^{18} values; they have whole rock δO^{18} values of $+10.8\%$ and $+9.5\%$ respectively.

Of the deposition stage of wolframite (stage II), δO^{18} values are $+10.8-14.0\%$, ore-forming temperatures are $350-300^\circ\text{C}$, calculated $\delta O_{H_2O}^{18}$ values are $+3.5-+8.7\%$ with a decreasing tendency in upward succession, inclusion water of quartz has δD values from -49 to 60% , getting higher from great depth to shallow depth, and δO^{18} values of two wolframite samples are $+0.8\%$ and $+1.4\%$ respectively, obviously in unequilibrium state with those of quartz. These data imply that metallogenic water originated from re-equilibrium magmatic water and that during the deposition of wolframite, these waters mixed with meteoric water, especially at very shallow depths.

As for mineralization stages III and IV, δO^{18} values of quartzs vary in a relatively narrow range ($+8.8-+11.0\%$); ore-forming temperatures are from 300°C to 200°C ; equilibrium water has δO^{18} values of $-2.4-+3.7\%$; δD values of inclusion water in quartz are $-44- -53\%$, slightly heavier than those of the stage II; the whole rock δO^{18} values of the altered rocks ($+61-$

+8.9‰) are generally lower than the values of fresh rocks; calculated W/R ratios are 0.2—0.7. These data suggest that mineralized water of stages III and IV is principally meteoric water. It has also been noted that δD values of Mesozoic meteoric water in the mining area are lower than those of the present surface water by about 20‰, which must have had to do with the fact that in east China, coast line at Mesozoic era lay east of the present coast line.

δS^{34} values of sulfides are -1.1 — $+4.5$ ‰; mineral assemblage and temperature determinations suggest that H_2S is the dominant constituent in ore-forming fluids, and the δS_{ES}^{34} values are estimated to be about $+3$ ‰; δC^{13} values of two calcite samples are -6.0 ‰ and -7.2 ‰ respectively. These data denote a probable derivation of sulfur and carbon from igneous sources at depth.

Isotope composition shows anomalous nature of lead; slope of anomalous lead as obtained by the least square method is 0.1948; when $t_2=135$ m. y., the calculated t_1 is about 2880m. y.. This suggests that the Lianhuashan granitoids might have resulted from the anatexis of Precambrian basement rock 2800m. y. ago.

全国钼矿学术讨论会在河南钼矿之乡——栾川县召开

The Nationwide Symposium on Molybdenum Deposits Held at
the Home of Molybdenum Ore——Luanchuan County, Henan
Province in September 1984

中国地质学会矿床专业委员会钨锡钼铋专业组和河南省地质学会共同主办的“全国钼矿学术讨论会”，于1984年9月17日至22日在河南钼矿之乡——栾川县台开。

参加会议的112位代表来自15个省市的52个地质勘探、生产矿山、科学研究和高等院校等单位。大会收到学术论文82篇。

大会进行了三天学术交流，然后组织代表到三道庄、南泥湖、上房沟等著名矿区进行了现场地质考察，并参观了钼矿选厂。大会还组织有关同志分别与省钼矿和县钼业公司进行了技术咨询座谈。

河南省地矿局 任芳璜