

# 胶东金矿成矿系列硫同位素研究

黄德业

(山东省地矿局第六地质队, 招远)

**提 要:** 胶东金矿的早晚两期成矿系列中, 岩浆成因或在岩浆期即有天然水和表生矿质加入的矿床,  $\delta^{34}\text{S}$  值均有自早而晚依次降低的规律。为重熔岩浆分异成矿理论和成矿系列的建立提供了重要证据。焦家式和某些晚期矿床, 在形成矿液后有表生硫加入, 扰乱了这一规律性。胶东群中的硫同位素没有达到均匀化, 副变质岩偏重, 而斜长角闪岩偏轻, 接近陨石硫值, 是近似原始岩浆的产物。

**关键词:** 硫同位素 成矿系列 表生矿质 岩浆分异 深熔岩浆

在论述胶东金矿的文献中, 大都对硫同位素的组成特征比较重视, 诸学者得出的结论也比较一致。随着样品的不断增多, 其数据变化范围日益增大, 前人所总结出的变化规律就不明显了。本文拟在前人资料的基础上, 按成矿系列的分异演化观点, 对制约胶东金矿硫同位素的因素和演变特征予以探讨, 与同行商榷。

## 1 前人的研究成果概述

前人对胶东地区的地层、岩体、矿床的硫同位素组成进行了广泛而深入的研究, 归纳起来, 主要有如下几点结论:

- (1) 胶东群中的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化均一, 说明其经历了强烈的构造活动和变质作用;
- (2) 各类花岗岩体中的硫同位素均一化程度高, 具有岩浆成因特征;
- (3) 矿床硫的变化范围较窄,  $\delta^{34}\text{S}$ 值正向偏离陨石硫, 与胶东群者雷同, 证明硫源和矿源均来自胶东群;

(4) 矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值有自西而东依次递降的变化规律, 证明矿液的运移方向为自西而东。

据笔者的研究, 上述结论除岩体硫具有岩浆成因特征外, 其它几点均值得探讨。

## 2 制约胶东金矿硫同位素的因素

控制胶东金矿硫同位素的因素较多, 主要有如下几点。

### (1) 成矿期次的不同

黄德业, 56岁, 高级工程师、长期在胶东从事金银矿地质工作。邮政编码: 265400  
1991-5-4 收稿, 1993-4-30 修改回

胶东的内生金矿可分为两大期次。由于各成矿期的重熔岩浆深度不同,温度和压力亦有明显区别,其 $\delta^{34}\text{S}$ 的含量各异,主生金矿期(以下简称早期)与晚侏罗世产出的深成-浅成岩浆岩系列密切相关。其最早侵位的栾家河型岩体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均为8.9‰,形成矿床时演化至6.7‰。伴生金矿期(以下简称晚期)与早白垩世的浅成-超浅成岩浆岩系列( $\gamma_5^{3-1}$ )密切相关,其重熔岩浆深度较浅,含 $^{34}\text{S}$ 量较低,最早产出的艾山花岗闪长岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均6.6‰,形成矿床时演化至-2.6‰。当两期矿床相叠加时,即造成了硫同位素组成的复杂性,如洼孙家金矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值高者达8.3‰,低者只有-2.4‰,尹格庄金矿亦有7.2‰和-3.5‰之分。

此外,当主生金矿液可能因同生构造活动微弱(如金牛山成矿带),或覆盖岩层围岩压力大(如玲珑金矿田108、55号脉)等原因未能侵位成矿,而与晚期矿液合为一体形成的共生矿床(前人称金牛山式),其硫源若为岩浆成因时, $\delta^{34}\text{S}$ 值则处于主、伴生两期矿床之间,如108号脉平均为6.3‰,其 $\text{Ag}/\text{Au}$ 、 $\text{Zn}/\text{Pb}$ 值等亦具有同样特征。此外,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值和包体金含量显著偏高(表1),包裹体压力偏大(见表2),而且在温度与压力相关图解中呈团状分布(见图1),这一特征均说明矿液在深部储存的时间较长,为共生矿床的成因理论提供了充分证据。

表1 各类型矿床微观特征类比

Table 1. Microscopic characteristics of various types of ore deposits

| 矿床类型 | 矿床名称  | $\delta^{34}\text{S}$<br>(‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) |      |      | $\text{Ag}/\text{Au}$ 值 |       | $\text{Zn}/\text{Pb}$ 值 |      | 包体金<br>(%) |
|------|-------|------------------------------|---------------------------|------|------|-------------------------|-------|-------------------------|------|------------|
|      |       |                              | I                         | II   | III  | 矿 石                     | 黄铁矿   | 矿 石                     | 黄铁矿  |            |
| 玲珑式  | 玲 珑   | 7.41                         | 12.2                      | 12.9 | 14.3 | 0.50                    | 0.10  | 0.08                    | 0.04 | 22.96      |
| 焦家式  | 台 上   | 7.43                         | 12.8                      | 13.5 | 15.9 | 2.37                    | 2.06  | 0.70                    | 0.11 | 5.26       |
| 共生矿  | 108 脉 | 6.30                         | 13.5                      | 14.8 | 19.9 | 3.26                    | 7.82  | 1.45                    | 4.13 | 68.52      |
| 伴生矿  | 十里堡   | -4.10                        | 9.4                       | 9.8  | 10.0 | 622.31                  | 96.83 | 1.88                    | 2.07 | —          |

## (2) 海水硫和生物硫参与成矿作用

许多晚期矿床和早期的焦家式金矿都有海水或大气降水参与成矿作用,海水中含有大量硫(885mg/l, 戈尔德别格, 1963)。生物的新陈代谢或死亡腐烂而生成的 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应后亦能生成大量 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子。

当天然水及其携带的表生矿质加入浅部矿浆房后,降低了矿液的温度和压力,延缓了其侵位时间。大部分矿浆房在强大的围岩压力下于构造活动中止时即圈闭成还原条件,促使 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子被还原成 $\text{S}^{2-}$ ,始能与 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{2+}$ 等金属离子化合成硫化物。在这一还原过程中,生成的 $\text{H}_2\text{S}$ 带出了较多的 $^{32}\text{S}$ ,余下的 $\text{S}^{2-}$ 的必然萃集 $^{34}\text{S}$ 。从而导致矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值增大,尤其是晚期矿床,由负值增至7‰以上,恰与早期矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值相当,造成两期矿床硫源单一的假象。

天然水和表生矿质参与成矿作用,降低了矿浆房中的温度和压力,扰乱了矿物的晶出秩序,增加了 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zn}$ 的含量(见表1)和 $\text{K}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 的浓度(表2),相对地降低了 $\text{Au}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{CO}_2$ 的含量,致使焦家式金矿的 $\text{Ag}/\text{Au}$ 、 $\text{Zn}/\text{Pb}$ 、 $\text{K}^+/\text{Na}^+$ 等明显增大。其 $\delta^{18}\text{O}$ 值也较玲珑式偏重。反映在温度与压力相关图解中,玲珑式自早而晚依次降低(图1),

表 2 各类型矿床包裹体成分、温度、压力类比

Table 2. Composition, temperature and pressure of inclusions from various types of ore deposits

| 成矿系列及矿床类型        |                |     | 气 相 成 分         |                  |                 | 离 子 成 分        |                 |                               | 温 度  | 压 力                  | 资 料<br>来 源       |
|------------------|----------------|-----|-----------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|------|----------------------|------------------|
|                  |                |     | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CH <sub>4</sub> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | (°C) | (10 <sup>5</sup> Pa) |                  |
| 玲珑型岩体 (边部相)      |                |     | 0.22            | 8.42             | 0.05            | 0.49           | 1.05            | 0.26                          | 345  | 438                  | 本文               |
| 栾家河型岩体 (内部相)     |                |     | 0.36            | 20.32            | 0.15            | 0.37           | 1.32            | 0.32                          | 355  | 448                  |                  |
| 郭家岭型岩体           |                |     | 0.65            | 16.56            | 0.05            | 0.83           | 7.58            | 0.35                          | 318  | 304                  |                  |
| 成<br>矿<br>阶<br>段 | 玲 珑 式<br>(玲珑)  | I   | 21.72           | 101.90           | 0.10            | 2.00           | 13.70           | 2.30                          | 310  | 677                  | 杜<br>心<br>君<br>等 |
|                  |                | II  | 18.97           | 81.84            | 0.10            | 6.55           | 9.80            | 9.46                          | 289  | 246                  |                  |
|                  |                | III | 32.82           | 115.61           | 0.07            | 6.00           | 14.70           | 2.46                          | 260  | 153                  |                  |
|                  | 焦 家 式<br>(台上)  | I   | 2.41            | 32.09            | 0.14            | 4.19           | 1.13            | 1.04                          | 260  | 181                  | 本<br>文           |
|                  |                | II  | 0.09            | 315.29           | 0.79            | 34.54          | 18.20           | 26.16                         | 224  | 696                  |                  |
|                  |                | III | 6.82            | 64.08            | 0.34            | 5.63           | 5.05            | —                             | 140  | —                    |                  |
|                  | 伴 生 矿<br>(十里堡) | I   | 0.97            | 182.39           | 0.02            | 31.53          | 4.92            | 16.11                         | 168  | 364                  |                  |
|                  |                | II  | 1.69            | 314.45           | 0.04            | 32.33          | 5.71            | 18.75                         | 171  | 145                  |                  |
|                  |                | III | 0.22            | 37.32            | 0.05            | 12.19          | 3.87            | 8.13                          | 133  | —                    |                  |
|                  | 共 生 矿<br>(盛家沟) | I   | 1.68            | 112.91           | 0.04            | 1.27           | 4.47            | 0.71                          | 244  | 855                  |                  |
|                  |                | II  | 1.66            | 86.62            | 0.05            | 6.88           | 3.48            | 0.87                          | 242  | 850                  |                  |

注：由地科院矿床研究所程莱仙等测试；化学成分单位为摩尔浓度

且温度与压力呈正相关；而焦家式则与之相反，第 I 成矿阶段的温度与压力呈负相关，至第 II 阶段始呈微弱的正相关（图 2），说明矿液曾一度处于氧化环境。一些焦家式金矿中，常可见到磁铁矿或镜铁矿与金属硫化物同体并存，其原因也在此。十里堡银矿的包裹体成分特征与焦家式相似，温度与压力也明显偏低，但其演变特征却与玲珑式雷同，证明其在岩浆阶段即与大气降水和表生矿质相通。H<sub>2</sub>S 不易逸出，导致其  $\delta^{34}\text{S}$  值偏负，也是其重熔岩浆深度较浅的重要证据。玲珑式的 K<sup>+</sup> 普遍低于 Na<sup>+</sup>，其它成分特征也与诸类花岗岩体雷同，是其成矿溶液为岩浆分异演化成因的重要佐证。此外，玲珑式的金银矿物自自然金始，至金银矿终，构成了一个连续的矿物系列，而台上矿床则缺失金银矿（表 3），即缺失了成色为 500~200 的金矿物。产生这一“断层”的原因显然是大气降水加入所致。以后在恢复成还原条件时，再晶出含金自然银和自然银。

顺便指出，当大气降水加入矿浆房后，若由于构造活动等原因不能将其及时圈闭时，在开放系统内，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 Au、Ag 等成矿元素被稀释，导致成矿作用夭折。许多矿脉带的磁铁矿、镜铁矿含量甚高而含金甚微，其道理在此。这是找矿工作的一个重要判别标志。

（3）硫同位素的平衡温度较低，只有 160~300℃（魏菊英等，1988），在矿液温度内即可达到均匀化乃至平衡。缘此，虽有多种成因硫参与成矿作用，颇易造成硫源单一的假象。

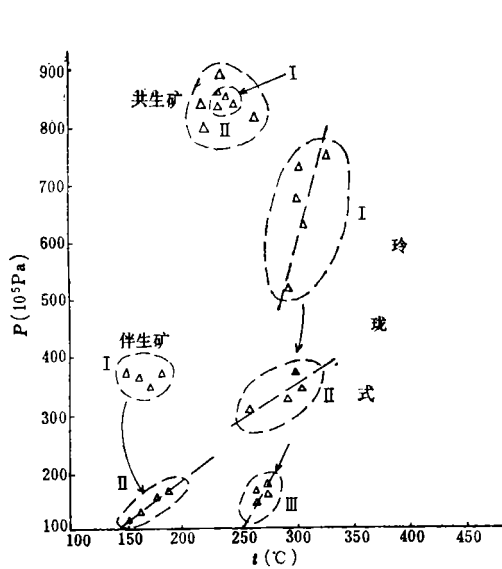


图 1 各类矿床石英CO<sub>2</sub>包裹体温度与压力相关图解

罗马数字表示相应成矿阶段

Fig. 1. Correlation between temperature and pressure of CO<sub>2</sub> inclusions in quartz from various ore deposits.

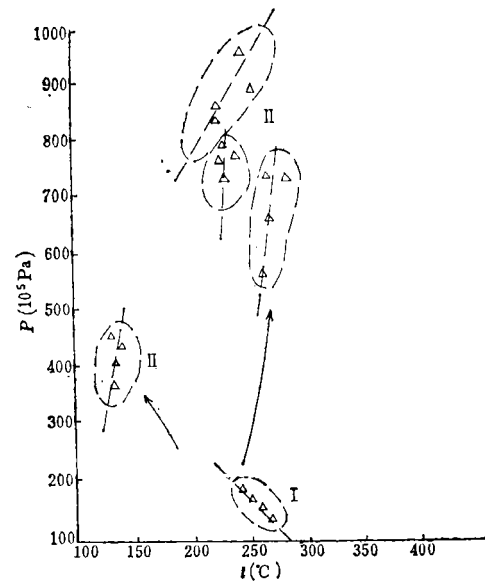


图 2 台上矿床石英CO<sub>2</sub>包裹体温度与压力相关图解

罗马数字表示相应成矿阶段

Fig. 2. Correlation between temperature and pressure of CO<sub>2</sub> inclusions in quartz from the Taishang gold deposit.

表 3 不同矿床类型金银矿物系列类比

Table 3. Gold-silver mineral series in different types of ore deposit\*

| 矿床类型及矿床名称 |     | 自然金 (%)<br>(100~90) | 含银自然金 (%)<br>(90~80) | 银金矿 (%)<br>(80~50) | 金银矿 (%)<br>(50~20) | 含金自然银 (%)<br>(20~10) | 自然银 (%)<br>(10~0) |
|-----------|-----|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|-------------------|
| 玲珑式 (玲珑)  | 范 围 | 95.4~91.6           | 89.9~80.0            | 79.2~51.7          | 49.8~38.2          | —                    | —                 |
|           | 均 值 | 94.6 (6)            | 85.8 (18)            | 69.2 (19)          | 45.0 (9)           | —                    | —                 |
|           | 含 量 | 11.5                | 34.6                 | 36.5               | 17.3               | —                    | —                 |
| 焦家式 (台上)  | 范 围 | —                   | 84.6~80.3            | 79.5~50.8          | —                  | 16.7~15.8            | 7.2~1.8           |
|           | 均 值 | —                   | 52.6 (8)             | 67.3 (61)          | —                  | 16.3 (5)             | 4.1 (3)           |
|           | 含 量 | —                   | 10.4                 | 79.2               | —                  | 6.5                  | 3.9               |

注: ( ) 内为矿物数量

(4) 同一矿脉甚至同一矿体可由数个浅部矿浆房的矿液充填而成, 同一个矿浆房也可形成多条矿脉或多个矿体<sup>①</sup>, 由于诸矿浆房的深度、压力、温度等条件不同, 含<sup>34</sup>S量和分馏程度也不相同, 从而导致硫同位素组成的不均匀性。

① 黄德业等, 1990, 焦家式金矿成矿模式及找矿方向的研究报告

### 3 胶东群中硫同位素组成特征

前人对胶东群的硫同位素测试了6件,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值在6.1‰~7.8‰之间(表4)。由此得出了胶东群硫同位素达到均匀化的论断。又因其与玲珑型花岗岩硫和矿床硫值雷同,据此认为该类花岗岩来源于胶东群,属原地半原地交代成因,进而作为矿质来源于胶东群的证据之一。

表4 前人对胶东群硫同位素测试结果

Table 4. Sulfur isotope analyses of Jiaodong Group obtained by previous workers

| 样品名称    | 采样地点  | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) | 采样单位              |
|---------|-------|---------------------------|-------------------|
| 黑云角闪变粒岩 | 栖霞十八盘 | 6.1                       | 沈阳所               |
| 地 层     | 招远梧桐夼 | 7.8                       | 山东省<br>冶金勘<br>查三队 |
| 黑云变粒岩   | 招远梧桐夼 | 7.5                       |                   |
| 斜长角闪岩   | 招远梧桐夼 | 7.0                       |                   |
| 斜长角闪岩   | 招远梧桐夼 | 7.4                       |                   |
| 斜长角闪岩   | 招远蒋家西 | 7.3                       |                   |

一。

本文采取了4件新鲜的斜长角闪岩样品,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值大致在陨石硫范围内变化(表5),也与月球上的基性结晶岩相当。显然是地球形成初期分异程度甚低的原始岩浆(不是幔源物质)侵入或喷出的正变质岩。与宏观认识和其它微观资料(如氧同位素组成)完全吻合。

表5 胶东群中正变质岩全岩硫、氧同位素结果

Table 5. Sulfur and oxygen isotope determinations of orthometamorphic rocks in Jiaodong Group

| 样 号    | 取 样 位 置 | 岩 性   | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) | 资料来源           |
|--------|---------|-------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| 86-702 | 尹格庄钻孔   | 斜长角闪岩 | 2.2                       | 5.1                       | 地科院矿床研究所白瑞梅等测试 |
| -707   | 尹格庄钻孔   | 斜长角闪岩 | 1.2                       |                           |                |
| -708   | 尹格庄钻孔   | 斜长角闪岩 | 0.0                       |                           |                |
| 88-609 | 苍上地表    | 斜长角闪岩 | 1.7                       |                           |                |
|        |         | 球粒陨石  | $0 \pm 0.7$               | 平均5.5                     | 美国地球化学手册       |
|        |         | 月球基性岩 | $0 \pm 2.5$               | 平均5.8                     |                |

前人所取样品亦有3件描述为斜长角闪岩者,推测是样品代表性问题,或是混合岩化形成的硫,或属副变质岩中者。

基于上述,可对胶东群的硫同位素组成得出如下几点结论。

(1) 胶东群中的硫同位素远未达到均一化,说明在区域变质过程中没有达及熔融状态。该结论不仅与氧同位素组成特征一致,也与其岩性的多样性相符。

(2) 副变质岩中的  $\delta^{34}\text{S}$  值较高, 前人的三件样品平均为 7.1‰; 正变质岩中者较低, 在陨硫石范围内变化, 平均为 1.3‰。

(3) 玲珑期花岗岩基的内部相栾家河型的  $\delta^{34}\text{S}$  值平均为 8.9‰, 边部相玲珑型为 7.3‰。前者可代表岩浆硫值, 后者可代表岩浆硫与胶东群的混合硫值, 两者相差 1.6‰。若以内部相的 8.9‰ 为准, 减去差值 1.6‰ 的两倍, 为 5.7‰。这一数值可大致代表胶东群总体的  $\delta^{34}\text{S}$  值。当较其它方法 (如利用岩性的比值) 更有代表性。

#### 4 成矿系列硫同位素的演变特征

据笔者的研究, 焦家式与玲珑式金矿的本质区别在于有无大气降水和表生矿质参与成矿作用。玲珑式是矿液充填于次级陡倾断裂的连续空间内, 基本上代表了岩浆成因的矿液特征。焦家式的矿液充填渗透于缓倾而宽大破碎蚀变岩带的弥散空间内。其中蓄积的大气降水和表生矿质量多, 当构造活动导致其与矿浆房沟通时, 即参与了成矿作用。从而使焦家式金矿具有规模大、延展深、金品位较低而稳定、石英脉体少 (岩浆成因矿液中的 Si、Al 等与

表 6 成矿系列硫、氧同位素演化特征

Table 6. Evolution characteristics of sulfur and oxygen isotopes in the metallogenic series

| 成矿期                                  | 成矿系列       | $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} (\text{‰})$ |           |      | $\delta^{18}\text{O} (\text{‰})$ |     |
|--------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|-----------|------|----------------------------------|-----|
|                                      |            | 均值                                            | 范围        | 极差   | 均值                               | 极差  |
| 主生金矿期<br>( $\gamma_2^{\text{S}}$ )   | 玲珑型花岗岩     | 7.3(7)                                        | 4.2~14.9  | 10.7 | 9.8(15)                          | 3.1 |
|                                      | 栾家河型花岗岩    | 8.9(10)                                       | 3.9~14.0  | 10.1 | 9.1(13)                          | 3.2 |
|                                      | 郭家岭型花岗岩    |                                               |           |      | 10.6(17)                         | 2.1 |
|                                      | 中基性岩脉      | 6.9(6)                                        | 5.3~10.8  | 5.5  | 7.2(5)                           | 6.0 |
|                                      | 玲珑式矿床      | 6.7(98)                                       | 4.9~8.5   | 3.6  | 12.8(20)                         | 5.7 |
|                                      | 焦家式矿床      | 7.3(35)                                       | 2.6~11.9  | 9.3  | 12.4(33)                         | 8.6 |
|                                      | 焦家式        | 第 I 成矿阶段                                      | 5.9~8.1   | 2.2  | 12.3(11)                         | 4.2 |
|                                      |            | 第 II 成矿阶段                                     | 5.7~9.5   | 3.8  | 13.3(12)                         | 2.1 |
|                                      |            | 第 III 成矿阶段                                    | 6.6~7.2   | 0.6  | 14.0(5)                          | 3.8 |
| 伴生金矿期<br>( $\gamma_3^{\text{S}-1}$ ) | 艾山型花岗闪长岩   | 6.6(3)                                        | 3.9~9.9   | 6.0  | 9.2(7)                           | 2.4 |
|                                      | 次中基性岩脉     | 2.4(2)                                        | 1.4~3.4   | 2.0  | 8.1(2)                           | 0.1 |
|                                      | 超浅成矿床      | -2.6(21)                                      | -5.7~+0.9 | 6.6  | 9.8(5)                           | 0.6 |
|                                      | 第 I 成矿阶段   |                                               |           |      | 9.4(1)                           |     |
|                                      | 第 II 成矿阶段  | -2.6(21)                                      | -5.7~+0.9 | 6.6  | 9.8(3)                           | 0.1 |
|                                      | 第 III 成矿阶段 |                                               |           |      | 10.0(1)                          |     |

注: 表内引用了王义文、朱奉三、杜心君、安家桐、徐金方等人的部分资料; 中基性岩脉的  $\delta^{18}\text{O}$  值为全岩, 其它为石英; ( ) 内为样品数

表生矿质中的K化合成钾长石、绢云母而使 $\text{SiO}_2$ 减少)、钾化作用强等一系列与玲珑式不同的特征(见表1至表3),也使其硫同位素组成较复杂(见后表8)。只有玲珑式可基本代表岩浆成因硫,以其为代表组成成矿系列列入表6。晚期矿床亦选择了具有代表性的矿床列入其中。其它者另行讨论。为了证明成矿系列划分的正确性,将氧同位素组成一并列入,可看出如下演化特征。

(1) 在成矿系列中,早期的 $\delta^{34}\text{S}$ 自花岗岩体内部相的8.9‰,至中基性岩脉时降至6.9‰,到形成矿床时再降至6.7‰,晚期矿床自早至晚依次为6.6‰→2.4‰→-2.6‰。均可佐证硫同位素的演变主要遵循热力学效应、与Bachinski(1966)所排列的重硫同位素的矿物顺序(也大致是矿物的晶出顺序):辉钼矿>黄铁矿>闪锌矿>磁黄铁矿>黄铜矿>方铅矿>辉铜矿相一致。而 $\delta^{18}\text{O}$ 值则自早而晚依次递增。证明氧同位素的演变主要受动能定理所制约。也与Taylor jr等人排列的轻氧同位素的矿物顺序(与罗森布什矿物晶出法则吻合):磁铁矿<黑云母<角闪石<白云母<斜长石<石英相一致。两者的规律性演变,足以佐证成矿系列划分的正确性,进而证明成矿物质主要来自深熔岩浆。与其它资料一致。

顺便指出,两期的中基性岩脉的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较花岗岩体偏低,是受暗色矿物较多的影响所致。

(2) 玲珑型岩体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值较栾家河型者偏低,是由于边部相吞噬熔化的胶东群较多,受其中的轻型硫影响所致。

表7 尹格庄金矿晚期成矿系列 $\delta^{34}\text{S}$ 值

Table 7.  $\delta^{34}\text{S}$  values of the late metallogenic series in the Yingozhuang gold deposit

| 样号    | 成矿系列    | 样品  | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) |
|-------|---------|-----|---------------------------|
| 89706 | 次石英闪长玢岩 | 全岩  | 9.9                       |
| 705   | 次闪长玢岩   | 全岩  | 3.4                       |
| 712   | 次煌斑岩    | 全岩  | 1.4                       |
| 701   | 伴生金矿床   | 闪锌矿 | 0.9                       |
| 701   | 伴生金矿床   | 方铅矿 | -3.5                      |

(3) 玲珑式矿床的变化范围较窄,98件样品的极差只有3.6‰,证明其硫源单一,平均值6.7‰,可代表岩浆硫演化至矿液时的组成。玲珑金矿田的台上矿床(焦家式)因受表生硫的影响,其变化范围较宽。平均值为7.3‰,较玲珑式高出0.6‰。以玲珑式为基准,表生硫影响了9%。

(4) 晚期矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均为-2.6‰,与陨硫石相近,只是巧合。是其重熔岩浆较浅,成矿系列的温度较低,在岩浆期即有表生矿质加入等所导致。该结论可由表7中的演变

规律佐证。

## 5 关于高 $\delta^{34}\text{S}$ 值矿床硫源的研究

在早期矿床中,西部的三山岛—苍上及黄县—掖县成矿带中的矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值普遍较东部的招远—平度成矿带为高(表8)。这一自西而东依次递减的规律性不应当是矿液运移方向的反映,主要理由有二:其一,矿液不可能是一个或几个矿浆房的矿液再运至数十乃至百、千米充填成矿,其运移通道和所需热能都无从理解,也与成矿深度不符;其二,矿床硫显著较岩体硫富集 $^{34}\text{S}$ ,与硫同位素的演化规律相悖。

笔者认为,导致 $\delta^{34}\text{S}$ 值高的原因,是海水硫和表生硫参与了成矿作用,其依据如下。

表 8 三条主成矿带矿床硫变化特征

Table 8. Variation in sulfur of various ore deposits in three major metallogenic belts

| 成矿带名称           |     | 矿区名称  | 样数 | 矿床 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}(\%)$ |          |     | 资料来源 |
|-----------------|-----|-------|----|-------------------------------------------|----------|-----|------|
|                 |     |       |    | 均 值                                       | 区 间      | 极 差 |      |
| 三山岛<br> <br>苍上  |     | 三 山 岛 | 11 | 11.4                                      | 7.9~12.6 | 4.7 | 杜心君等 |
|                 |     | 苍 上   | 4  | 10.8                                      | 9.6~12.0 | 2.4 | 本 文  |
|                 |     | 均 值   | 15 | 11.2                                      | 7.9~12.6 | 4.7 |      |
| 黄 县<br> <br>掖 县 | 主矿带 | 焦 家   | 12 | 10.0                                      | 8.2~11.8 | 3.6 | 杜心君等 |
|                 |     | 新 城   | 14 | 9.6                                       | 8.0~10.5 | 2.5 | 朱奉三等 |
|                 |     | 马 塘   | 13 | 9.0                                       | 5.6~10.7 | 5.1 | 杜心君等 |
|                 |     | 均 值   | 39 | 9.6                                       | 5.6~11.8 | 6.2 |      |
|                 | 支矿带 | 红 布   | 4  | 8.9                                       | 4.8~10.9 | 6.1 | 本 文  |
|                 |     | 东 季   | 1  | 11.3                                      |          |     |      |
|                 |     | 河 西   | 4  | 8.8                                       | 7.6~9.5  | 1.9 | 本 文  |
|                 |     | 望 儿 山 | 4  | 8.4                                       | 7.9~10.0 | 2.1 | 王义文等 |
|                 |     | 均 值   | 13 | 8.9                                       | 4.8~10.9 | 6.1 |      |
| 招远—平度           |     | 台 上   | 35 | 7.3                                       | 2.6~11.9 | 9.3 | 本 文  |
|                 |     | 尹 格 庄 | 11 | 7.2                                       | 5.9~8.9  | 3.0 | 本 文  |
|                 |     | 曹 家 洼 | 4  | 6.7                                       | 6.3~7.3  | 1.0 | 张韞璞等 |
|                 |     | 均 值   | 50 | 7.2                                       | 2.6~11.9 | 9.3 |      |

(1) 高  $\delta^{34}\text{S}$  值的矿床均产于沿海地区。胶东地区是一个稳定的古老地台, 至晚侏罗世开始活化。活化后最强烈的时代当是玲珑期岩浆大规模的造山运动。自此以后的地势与现今的状态不会有太大的变化。本文在苍上和红布两矿区的玲珑型岩体取样测试, 其  $\delta^{34}\text{S}$  为 4.6‰~8.4‰, 与其它地区者雷同。说明成岩时没有表生硫加入, 只是到矿液时才参与。此外, 现在的三山岛、焦家等矿区的地下水具有海水的某些特征, 其  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{K}^+ + \text{Na}^+$  等离子及水质总硬度自西而东依次递降, 而  $\text{HCO}_3^-$  却依次递增 (表9), 可予旁证。支断裂中的

表 9 不同矿区地下水水质特征及类型类比

Table 9. Qualities and types of underground water in different ore districts

| 矿区名称 | 总硬度<br>(德度) | 阴离子 (mg/L)       |               |                    | 阳离子 (mg/L)                 |                  |                  | 水 质 类 型  |
|------|-------------|------------------|---------------|--------------------|----------------------------|------------------|------------------|----------|
|      |             | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ |          |
| 三山岛  | 922         | 112              | 34232         | 3098               | 17386                      | 2503             | 2713             | 氯-钠型     |
| 焦 家  | 196         | 156              | 3750          | 13                 | 892                        | 938              | 281              | 氯-钙钠型    |
| 台 上  | 19          | 349              | 78            | 115                | 83                         | 107              | 16               | 重碳酸盐-钙钠型 |

注: 据刘振明的资料整理

$\delta^{34}\text{S}$  值显著较主带者偏低 (见表 8), 也是证据之一。再者, 同是共生矿床, 两端与海洋相通的金牛山成矿带的  $\delta^{34}\text{S}$  值明显较产于内陆山区的 108 号脉和马家窑矿床为高 (表 10)。

表 10 共生矿床硫同位素组成类比

Table 10. Comparison of sulfur isotope compositions of associated ore deposits

| 矿区名称   |     | 样数 | $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} (\text{‰})$ |          |     | 资料来源 |
|--------|-----|----|-----------------------------------------------|----------|-----|------|
|        |     |    | 均值                                            | 范围       | 极差  |      |
| 金牛山成矿带 | 金牛山 | 8  | 8.1                                           | 5.8~9.7  | 3.9 | 安家桐等 |
|        | 邓格庄 | 13 | 8.1                                           | 5.7~13.6 | 7.9 |      |
|        | 玉林店 | 6  | 11.0                                          | 8.2~15.3 | 7.1 |      |
|        | 唐家沟 | 4  | 8.2                                           | 7.2~9.4  | 2.2 |      |
|        | 韩家庄 | 4  | 11.2                                          | 9.2~13.7 | 4.5 |      |
| 108号   |     | 6  | 6.3                                           | 5.6~6.8  | 1.2 | 朱奉三  |
| 马家窑    |     | 6  | 7.8                                           | 4.1~11.7 | 7.6 | 陈光远等 |

(2) 据 Prnmsack(1980) 对大西洋白垩纪黑色页岩的研究, 从海水里形成的富含有机质沉积物中, 金属富集的一般顺序是:  $\text{Ag} > \text{Mo} \geq \text{Zn} > \text{W} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} \approx \text{Co} > \text{Pb}$ 。这个顺序与海水中元素含量完全一致, 唯一的例外是 Ag。Ag 的溶解度虽低, 但当  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原为  $\text{S}^{2-}$  时, 在低温低压条件下, Ag 率先与之化合成  $\text{AgS}_2$ 。

上述元素的富集顺序, 恰与焦家式矿床自西而东的 Ag、Cu、Zn 含量逐渐递降的现象 (表 11) 相符, 从而为天然水和表生矿质参与成矿作用提供了有力证据, 也与海水中 Ag/Au 值高达 75 相吻合。

表 11 各成矿带中诸矿床成矿元素比值类比

Table 11. Ratios of ore-forming elements in ore deposits of various metallogenic belts

| 矿床类型 | 成矿带名称  | 成色  | Ag/Au 值 |      | Zn/Pb | Cu/Pb |
|------|--------|-----|---------|------|-------|-------|
|      |        |     | 矿石      | 黄铁矿  |       |       |
| 焦家式  | 三山岛—苍上 | 165 | 7.23    | 5.04 | 0.66  | 0.29  |
|      | 黄县—掖县  | 407 | 1.55    | 1.11 | 0.08  | 0.42  |
|      | 招远—平度  | 443 | 2.31    | 1.10 | 0.16  | 0.20  |
| 玲珑式  |        | 605 | 0.46    | 0.65 | 0.08  | 0.22  |

(3) 海水硫的  $\delta^{34}\text{S}$  值颇高, 在 16‰~28‰ 之间 (张理刚, 1978)。与矿床硫的高值组成相符。

(4) 同一矿体的黄铁矿, 细粒者较粗粒的  $\delta^{34}\text{S}$  值较高, 而且与 S/Fe 不相关 (表 12)。说明形成细粒黄铁矿的矿浆房较深, 温度较高、压力大, 矿物晶出较早, 硫同位素的分馏程度较低。此外, 其 Ag/Au 值低, 晶胞参数值较大, 与玲珑式的特征一致。形成粗粒黄铁矿的矿浆房较浅, 温度和压力值较低, 又有表生 S、Fe、Ag 等物质补充, 导致其颗粒粗、Ag/Au 值高, 晶胞值低, 与焦家式吻合。

表 12 不同标型黄铁矿  $\delta^{34}\text{S}$  值及化学成分分类Table 12.  $\delta^{34}\text{S}$  values and chemical composition of pyrites of different typomorphic characteristics

| 矿 区 | 标 型 | $\delta^{34}\text{S}$ (‰) | S (%) | Fe (%) | 分 子 式                          | Ag/Au | 晶胞 $a_0$ (Å) |
|-----|-----|---------------------------|-------|--------|--------------------------------|-------|--------------|
| 台 上 | 细 粒 | 8.1                       | 52.62 | 45.47  | $\text{Fe}_{0.9822}\text{S}_2$ | 0.62  | 5.4132       |
|     | 粗 粒 | 6.7                       | 52.98 | 45.79  | $\text{Fe}_{0.9926}\text{S}_2$ | 1.88  | 5.4115       |
| 红 布 | 细 粒 | 10.9                      | 52.05 | 45.32  | $\text{Fe}_1\text{S}_2$        | 0.28  | 5.4172       |
|     | 粗 粒 | 4.8                       | 51.33 | 44.49  | $\text{Fe}_{0.9952}\text{S}_2$ | 0.41  | 5.4113       |

注：由地矿部矿床所程莱仙等测试

(5) 煤层中均含有一定量的黄铁矿，据 J G Horne 等人的研究：顶板若是海相至半咸水相环境形成的煤层，通常含硫高于2%。说明这种环境适宜生物生息繁衍，表生硫较多。苍上含硫达5.4%，属中硫型矿床。而招远—平度成矿带中的尹格庄和台上矿床只有2%~3%。均属低硫型。

(6) 高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的矿床之碳酸盐矿物多为菱铁矿，且常有重晶石、石膏等硫酸盐矿物产出。说明表生的硫、铁加入成矿作用，化合成金属硫化物之后尚有剩余进行再分配。如苍上金矿。而台上和尹格庄矿床主要是方解石。

(7) 高 $\delta^{34}\text{S}$ 值的矿床含硫量甚高，如金牛山、邓格庄等共生矿床，含硫大于15%。矿床周围产出的黄铁闪长玢岩脉也可形成独立的硫矿床，其 $\delta^{34}\text{S}$ 值平均11.2‰，高于矿床硫的8.1‰（安家桐，1986），符合硫的自然分馏规律。

## 6 胶东金矿硫同位素的平衡温度

在胶东的诸类型金矿中，只有玲珑式的金属硫化物遵循Bachinski排列的重硫同位素序列。说明其硫源单一，同位素达到了平衡。其它类型的早期晶出矿物多不遵循这一序列。只有晚期晶出的闪锌矿—方铅矿对始呈规律性变化（表13），说明其硫源多样，矿液中的硫同位素只在晚期始达到了平衡或基本平衡。

表13是在众多样品中筛选出的全部或部分符合重硫同位素黄铁矿>闪锌矿>黄铜矿>方铅矿的样品。依据下列公式计算了其平衡温度：

$$1000\ln\alpha_{\text{Py-Sp}} = 3.0 \times 10^5 T^{-2} (\text{Kjware, 1971});$$

$$1000\ln\alpha_{\text{Py-Cp}} = 4.5 \times 10^5 T^{-2} (\text{Kjware, 1971});$$

$$1000\ln\alpha_{\text{Sp-Gn}} = 7.0 \times 10^5 T^{-2} (\text{Czamansk, 1974});$$

$$1000\ln\alpha_{\text{Py-Gn}} = 9.3 \times 10^5 T^{-2} (\text{Rye, 1974}).$$

由表13可看出如下特征：

(1) 玲珑式的矿物组合 $\delta^{34}\text{S}$ 值的规律性强，平衡温度相对较高，是单一的岩浆硫的有力佐证。焦家式的规律性差，矿物对的差值常有负数出现，温度范围变化大，说明其岩浆房的深度不一，是岩浆房多且有表生硫加入的有力佐证。

(2) 从总体看，硫同位素的平衡温度较石英包裹体均一温度（其表2）偏高，说明其



重合或可构造甚小的三角区,而且都靠近AA'温度线(图3)。其温度均较高,在340~650℃之间,说明在高温阶段的岩浆热液中硫同位素曾一度达到过平衡,以后由于边界条件的变化遭到了破坏,在恢复成还原条件后再向平衡方向演化。由此可见,硫同位素的平衡只是暂时的,相对的,而不平衡则是永久的,绝对的。

## 7 结论

基于上述,可对胶东金矿成矿系列的硫同位素组成得出如下结论:

(1) 与深熔岩浆密切相关的硫同位素组成,具有自早而晚依次变轻的演化规律,为成矿系列的建立提供了有力佐证。早期成矿系列( $\gamma_2^*$ )的深熔岩浆 $\delta^{34}\text{S}$ 在8.9‰左右,至中基性岩脉时,全岩硫为6.9‰,演化至矿床时为6.7‰。晚期成矿系列( $\gamma_3^*$ ) $\delta^{34}\text{S}$ 则分别为6.6‰、2.4‰和-2.6‰。在两个成矿系列中,以煌斑岩为主,闪长玢岩和辉绿岩为次的中基性岩脉的 $\delta^{34}\text{S}$ 值均较高,且介于花岗岩体硫和矿床硫之间,为其属深熔花岗岩浆分异演化而成提供了充足证据。

(2) 由于海水硫和表生硫参与成矿作用以及成矿期次的不同,造成了胶东金矿硫同位素组成的复杂性,西部三山岛、焦家等矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值显著偏重,是受海水硫和表生硫的影响。

(3) 成矿系列自早而晚依次偏轻的演化规律只能在封闭的还原条件下进行,由此为浅部岩(矿)浆房理论提供了重要证据,也与金的赋存状态多为金银矿物形式相吻合。

(4) 胶东群中的硫同位素远未达到均匀化程度,证明其在变质过程中未能呈现熔融状态、其副变质岩的 $\delta^{34}\text{S}$ 值在7.1‰左右,正变质的斜长角闪岩平均为1.3‰,是近似原始岩浆的产物。胶东群总体的 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为5.7‰。

(5) 通过硫同位素资料证实,玲珑期花岗岩属重熔岩浆侵位而成,并非原地一半原地交代的产物。其产出时代为中生代,与矿床的形成时代一致,并非元古宙的产物。成矿物质主要来自深熔岩浆,与胶东群没有必然的依存关系。胶东群中的成矿物质只有被上侵和定位的花岗岩浆熔化侵吞之后,始能活化迁移于跟踵上移岩(矿)浆房中,成为部分矿质来源。

## 参 考 文 献

- 1 布朗洛.地球化学.北京:地质出版社,1979.
- 2 魏菊英等.同位素地球化学.北京:地质出版社,1988.
- 3 黄德业.胶东内生金矿成矿期次和成矿时代的讨论.矿产与地质,1991,(2):81~89

## SULFUR ISOTOPE STUDIES OF THE METALLOGENIC SERIES OF GOLD DEPOSITS IN JIAODONG (EASTERN SHANDONG) AREA

Huang Deye

(No. 6 Geological Party, Shandong Bureau of Geology and Mineral  
Resources, Zhaoyuan County, Shandong Province)

**Key words:** sulfur isotope, metallogenic series, supergene ore material, magmatic differentiation, anatectic magma

### Abstract

The endogenic gold deposits in Jiaodong area might be assigned to two metallogenic epochs: principal (late Jurassic) epoch and accompanying (Early Cretaceous) epoch, resulting both from the differentiation and evolution of anatectic magma. In each epoch of the metallogenic series,  $\delta^{34}\text{S}$  values tend to decrease gradually from early to late, while things are quite the opposite for  $\delta^{18}\text{O}$  values. The anatectic magma formed in the principal mineralization epoch occurred in larger depth, and its  $\delta^{34}\text{S}$  values are somewhat high, varying from 8.9‰ of the granite through 6.9‰ of the intermediate-basic dikes to 6.7‰ of the gold deposits. In contrast, the anatectic magma formed in the accompanying mineralization epoch occurred in shallower place, and the process of its formation was characterized by the participation of meteoric water and exogenic ore substances; as a result, its  $\delta^{34}\text{S}$  values are slightly lower, varying from 6.6‰ of the early granodiorite through 2.4‰ of the intermediate-basic dikes to -2.6‰ of the ore deposits. These data demonstrate that sulfur isotope fraction mainly follows the principle of thermodynamic effect, whereas oxygen isotope fractionation is chiefly restricted by the theorem of kinetic energy. All this has provided the important basis for the establishment of the metallogenic theory of differentiation and evolution of anatectic magma and the metallogenic series.

The Jiaojia type gold deposits occur in large-size and gently-dipping tectonic shatter zones where large quantities of meteoric water and exogenic ore substances are stored. Once connecting with ore magma, the meteoric water and exogenic ore substance would participate in the ore-forming process. After the ore magma was trapped under great confining pressure, exogenic sulfur would be mixed and exchanged with magma sulfur in a reducing environment. The equilibrium temperature between galena and sphalerite would remain stable at the end of the principal ore-forming stage. Hence the  $\delta^{34}\text{S}$  values of the Jiaojia type deposits obviously deviate toward the positive side. The participation of exogenic sulfur to the ore-forming process has confused the regularity of sulfur isotope evolution.