

四川雪宝顶钨铍矿二元成矿流体混合模式： $\delta^{13}\text{C}$ 含量的定量分析*

Fluid of the Xuebaoding W-Be deposits, Sichuan: Calculation of $\delta^{13}\text{C}$ in fluids formed by two different sorts of fluids

江少卿^{1,2}, 周应华^{1,2}, 郭春影^{1,2}, 徐浩^{1,2}

(1 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083; 2 中国地质大学 岩石圈构造、深部过程及探测技术教育部重点实验室, 北京 100083)

JIANG ShaoQing^{1,2}, ZHOU YingHua^{1,2}, GUO ChunYing^{1,2} and XU Hao^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2 Key Laboratory of Lithosphere Tectonics and Lithoprobng Technology of Ministry of Education, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

摘要 以二元混合流体中碳同位素平衡计算模式为基础, 推导出二元混合流体中 $\delta^{13}\text{C}$ 含量计算公式, 利用此公式对四川雪宝顶钨铍矿大气水和深部热卤水形成的混合成矿流体的分配模式进行探讨, 表明成矿流体形成的过程中有碳酸盐加入。

关键词 成矿流体; 钨铍矿床; 碳同位素; 雪宝顶; 四川

四川雪宝顶钨铍矿主要赋矿层扎奈山群为一套由变质碎屑岩类夹碳酸盐岩组成的地层。成矿过程中有无碳酸盐参与尚未明了, 成矿混合流体中地壳深部热卤水和大气水的分配模式亦尚无定论。流体中碳同位素含量可以为成矿物质来源及物理化学条件提供重要信息。Criss等(1999)基于铅锌矿床中由深部卤水和大气水组成的混合成矿流体的 $\delta^{13}\text{C}$ 分配模式, 提出了二元混合流体中碳同位素平衡的计算公式, Gregor等(2006)以此为基础, 提出了二元体系中两种初始流体在不同混合比例下的分配模式。本文以该分配模式为基础, 推导出二元混合流体体系中 $\delta^{13}\text{C}$ 含量的计算方程, 以此方程为基础, 进一步探讨四川雪宝顶钨铍矿成矿流体的来源及分配模式。

1 矿床地质背景

四川雪宝顶钨铍矿床典型的由地壳深部热卤水和大气水组成的混合流体。扎奈山群为一套由变质碎屑岩类夹碳酸盐岩组成的地层, 是雪宝顶地区钨铍矿床的主要赋矿层。矿区断裂构造不甚发育, 然而张解理发育, 为矿液流动和储集提供了良好的通道和场所。雪宝顶成矿流体的来源主要分为大气降水和地壳深部热卤水(曹志敏等, 2002)。雪宝顶钨铍矿床成矿深度为0.16~0.28 km, 属于浅成热液矿床。

2 成矿流体来源

*本文为国家自然科学基金项目(No. 40572063)、教育部“跨世纪人才培养计划”和教育部科技研究重点项目(No. 01037)及中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室基金(No.GPMR0529和No.GPMR0528)联合项目资助成果

第一作者简介 江少卿, 男, 1983年生, 硕士研究生, 主要从事矿床地球化学研究。Email: jiangshaoqing83@163.com

雪宝顶绿柱石包裹体研究表明成矿流体中富含高浓度的碳酸或碳酸气体(陈志军等, 2002), 结合三叠统成矿地层中出露大量的灰岩和石灰岩, 矿床产于巨厚的碳酸盐地层之上, 具有明显的岩控特征, 结合地壳流体中有机质、海相碳酸盐岩和岩浆—地幔源中碳、氧同位素组成的变化趋势(刘家军等, 2004), 雪宝顶样品的碳、氧同位素数据(表1)在图1中位于碳酸盐溶解作用范围内, 反映成矿流体中可能有碳酸盐参与。通过成矿流体中 $\delta^{13}\text{C}$ 的计算, 可进一步定量分析碳酸盐在成矿流体中的参与程度。

表1 四川雪宝顶钨锡铍矿床绿柱石、白钨矿和石英碳氧同位素组成

样品编号	测试矿物	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{PDB})}/\text{‰}^*$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/\text{‰}^*$	$t_{\text{h}}/^\circ\text{C}^*$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Brine}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/\text{‰}$
XD09B2	石英	-5.94	-18.56	284	-6.28	11.75
XD02B1	石英	-5.91	-18.00	284	-6.24	12.30
XD05B1	石英	-5.69	-18.17	284	-6.01	12.15
XbD01	绿柱石	-5.51	-18.52	258	-5.81	10.68
XD08B2	石英	-5.32	-17.56	284	-5.60	12.75
XbD03	绿柱石	-5.09	-16.11	282	-5.35	13.70
XbD06	白钨矿	-5.00	-18.11	234	-5.26	13.98
XbD08	白钨矿	-4.98	-17.09	234	-5.24	15.04

*数据引自曹志敏等(2002)。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Brine}}$ 值取 $R_c=2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0$, 计算所得 $\delta^{13}\text{C}$ 值的平均值。对绿柱石、白钨矿和石英3种矿物的包裹体依次采用氧同位素分馏平衡方程: $1000\ln\alpha=3.98\times 10^6 T_{\text{h}}^{-2}-8260 T_{\text{h}}^{-1}+2.34$ (郑永飞等, 2000)、 $1000\ln\alpha=3.99\times 10^6 T_{\text{h}}^{-2}-7630 T_{\text{h}}^{-1}+0.96$ (郑永飞等, 2000)、 $1000\ln\alpha=3.38\times 10^6 T_{\text{h}}^{-2}-3.40$ (Clayton, 1972), 获得3种矿物在成矿流体中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值。

2.1 二元混合流体体系中 $\delta^{13}\text{C}$ 含量计算方法

对于由两种含有不同组分的两种不同流体(A和B)混合后形成的流体(M), Gregor等(2006)提出的碳同位素平衡方程为:

$$\delta^{13}\text{C}_M = \frac{m_A f_A}{m_A f_A + m_B (1-f_A)} \delta^{13}\text{C}_A + \frac{m_B (1-f_A)}{m_A f_A + m_B (1-f_A)} \delta^{13}\text{C}_B \quad (1)$$

(1)式中, m_A 和 m_B 分别表示流体A、B中碳的摩尔分数; f_A 、 f_B 分别表示流体A、流体B中的 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于混合后流体M中 $\delta^{13}\text{C}$ 的摩尔分数比值(流体A中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数假设为X, 流体B中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数假设为Y, 混合后流体M中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数可近似为X+Y, 则流体A中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数与混合流体M中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数比值为 $X/(X+Y)$, 把 $X/(X+Y)$ 记作 f_A , 流体B中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数与混合流体M中 $\delta^{13}\text{C}$ 摩尔分数比值为 $Y/(X+Y)$, 把 $Y/(X+Y)$ 记作 f_B , 那么 $f_B=1-f_A$)。去掉方程(1)的分母, 合并含有 f_A 的项, 可得:

$$(\delta^{13}\text{C}_B \times m_B - \delta^{13}\text{C}_M \times m_B + \delta^{13}\text{C}_M \times m_A - \delta^{13}\text{C}_A \times m_A) \times f_A = \delta^{13}\text{C}_B \times m_B - \delta^{13}\text{C}_M \times m_B \quad (2)$$

方程(2)两边同时乘 $m_B \times (\delta^{13}\text{C}_B - \delta^{13}\text{C}_M) / f_A$ 可得:

$$\frac{(m_B \times \delta^{13}\text{C}_B - m_B \times \delta^{13}\text{C}_M) + (m_A \times \delta^{13}\text{C}_M - m_A \times \delta^{13}\text{C}_A)}{m_B (\delta^{13}\text{C}_B - \delta^{13}\text{C}_M)} = \frac{1}{f_A} \quad (3)$$

方程(3)左端整理可得:

$$\frac{1}{f_A} = \frac{m_A (\delta^{13}\text{C}_M - \delta^{13}\text{C}_A)}{m_B (\delta^{13}\text{C}_B - \delta^{13}\text{C}_M)} + 1 \quad (4)$$

Gregor等(2006)认为, 若 X_A 、 X_B 两种溶液中 $\delta^{13}\text{C}$ 富集显著, 则 f_A 、 f_B 分别等于流体A、流体B的摩尔分数, 那么 $\frac{m_A}{m_B + m_A} = f_A$, 则式(4)可转化为:

$$\frac{1}{f_A} = \frac{1}{1-f_A} \frac{\delta^{13}\text{C}_M - \delta^{13}\text{C}_A}{\delta^{13}\text{C}_B - \delta^{13}\text{C}_M} + 1 \quad (5)$$

整理出式 (5) 中的 $\delta^{13}\text{C}_A$ 可得：

$$\delta^{13}\text{C}_A = \delta^{13}\text{C}_M - \frac{(1-f_A)^2(\delta^{13}\text{C}_B - \delta^{13}\text{C}_M)}{f_A^2} \quad (6)$$

当已知 $\delta^{13}\text{C}_M$ 、 f_A 和 $\delta^{13}\text{C}_B$ (或 $\delta^{13}\text{C}_A$)，使用公式 (6) 可以计算出 $\delta^{13}\text{C}_A$ (或 $\delta^{13}\text{C}_B$)。

两种流体混合后形成的混合成矿流体中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以测定，当已知组成混合成矿流体中的某一组分 A (B) 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值，则可以使用公式 (6) 计算出另一组分 B (A) 中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。

2.2 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素来源分析

绿柱石、白钨矿和石英包裹体的碳、氧同位素组成在大气降水与深部卤水混合比例 (Rc) 图 2 中位于 $Rc=0.7\sim 7$ 之间，且靠近曲线 $Rc=7$ 。为获取大气降水和地壳深部热卤水所占的准确比例，对其进行了进一步计算：

设深部卤水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Brine}} = \delta^{13}\text{C}_A$ ，大气水 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} = \delta^{13}\text{C}_B$ ，混合流体 $\delta^{13}\text{C}_M = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ，则式 (6) 转化为：

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Brine}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \frac{(1-f_A)^2(\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2})}{f_A^2} \quad (7)$$

中国华南地区三叠纪大气中 $\delta^{13}\text{C}_{\text{atm}}$ 含量约为 2‰ (Frank et al, 2005)，Rc 值分别取 7、6、5、4、3、2、1.5、1.2、1.1、1.0，则 f_A 值分别为 7/8、6/7、5/6、4/5、3/4、2/3、1.5/2.5、1.2/2.2、1.1/2.1、1/2，把以上数值代入式 (7) 可计算出深部卤水的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Brine}}$ 值。非海相碳酸岩中 $\delta^{13}\text{C}$ 值平均近 -6.2‰，火成岩中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -25‰ (Hoefs, 2004)。当 $2 < Rc < 7$ 时，计算获得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Brine}}$ 平均值范围为 -6.3~ -5.5‰，计算所得 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值接近于碳酸盐 $\delta^{13}\text{C}$ 值，说明成矿流体中确实有碳酸盐参与。

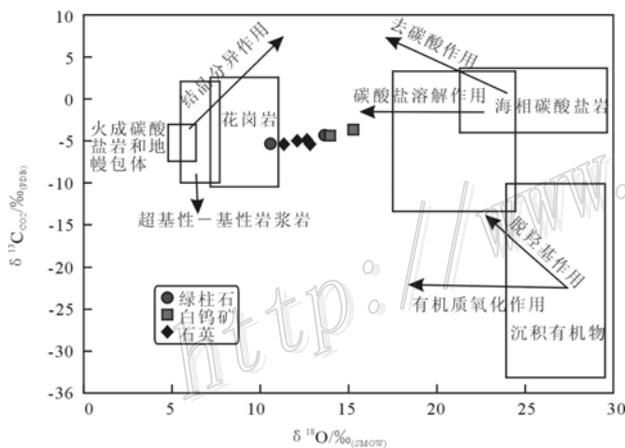


图 1 矿石中绿柱石、白钨矿、锡石以及石英的 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 图解

(底图据刘建明等 (1997) 资料修改)

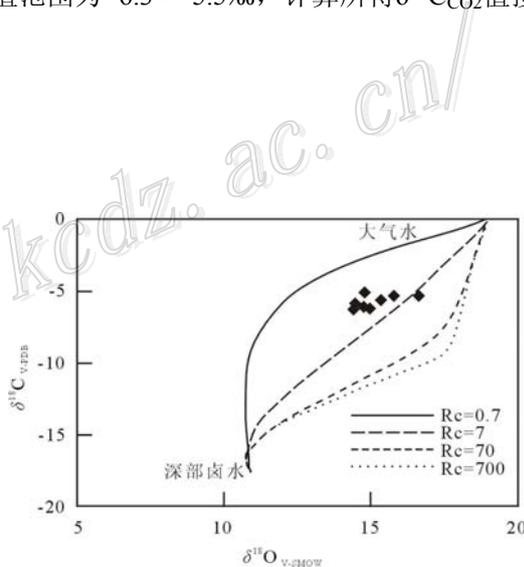


图 2 深部卤水与大气水混合比例的 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 图解

Rc: 深部卤水与大气水混合比例, 底图据 Gregor 等 (2006)

3 结 论

四川雪宝顶出露大量的石灰岩及灰岩等碳酸盐，结合 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{13}\text{C}$ 分析其值主要位于碳酸盐岩范围中，反映成矿过程中有碳酸盐参与。通过 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素计算，三叠纪主要成矿期深部卤水中 $\delta^{13}\text{C}$ 同位素含量接近 -6.2‰。成矿流体主要由大气降水和壳源深部卤水组成，两者比例接近 7 : 1，以大气降水为主。通过对前人二元混合流体中碳同位素来源分析模式的总结并进一步拓展，本文推导出定量分析二元混合流体中碳同位素来源定量分析的计算方法。密西西比型矿床大多由两种流体的混合形成，即富氯载矿卤水和富硫化物有机还原流体 (Sangster, 1983)，成矿围岩多为碳酸盐岩 (Hoefs, 1997)，因此深部卤水和大气水混合也是脉岩型 Pb-Zn 矿成矿的重要因素。这对于计算有着相似流体来源特征的密西西比型矿床大规模流体转

换具有重要意义。

参考文献

- 曹志敏, 李佑国, 任建国, 等. 2002. 雪宝顶绿柱石-白钨矿脉状矿床挥发成矿流体特征及其示踪与测年. 中国科学(D 辑), 32(1): 64~71.
- 陈志军, 万世明, 吕新彪, 等. 2002. 四川省平武县绿柱石中的流体包裹体研究. 地质科技情报, 21(3): 65~73.
- 刘家军, 何明勤, 李志明, 等. 2004. 云南白秧坪银铜多金属矿集区碳氧同位素组成及其意义. 矿床地质, 23(1): 1~9.
- 刘建明, 刘家军. 1997. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式 [J]. 矿物学报, 17(4): 448~456.
- 郑永飞, 徐宝龙, 周根陶. 2000. 矿物稳定同位素地球化学研究. 地学前缘, 7(2): 299~320.
- Bethke C M. 1996. *Geochemical Reaction Modelling*. New York: Oxford University Press, 110~125.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys Res.*, 77: 3057~3067.
- Criss R E. 1999. *Principles of Stable Isotope Distribution*. New York-Oxford: Oxford University Press, 264.
- Frank A C, Aymon B, Pedro J M. et al. 2005. Summary of Early Triassic carbon isotope records. *General Paleontology (Paleoecology)*, 4: 405~418.
- Gregor S, Thomas W, Baldorj B, et al. 2006. Quantification of mixing process in ore-forming hydrothermal systems by combination of stable isotope and fluid inclusion analyses. *Geochim Cosmochim Acta*. 70: 965~982.
- Hoefs J. 1997. *Stable Isotope Geochemistry*. Germany: Springer. 103, 112~197.
- Hoefs J. 2004. *Stable Isotope Geochemistry (Fifth Revised and Updated Edition)*. Germany: Springer. 108.
- Sangster D F. 1983. Mississippi Valley-type deposits: A geological mélange. *International Conference on Mississippi Valley Type Lead-Zinc Deposits*. University of Missouri-Rolla, Missouri. 1~15.

<http://www.kcdz.ac.cn/>