

粤东锡多金属矿床稳定同位素 地球化学研究

雷新勇

(合肥工业大学地质系, 合肥)

提要: 粤东锡多金属矿床硫同位素具有两个显著特征, 即共生硫化物间硫同位素的不平衡性和东西矿带硫同位素的差异性。前者是由不同来源的硫的混合引起的, 后者则可归因于主要硫源的差异。成矿流体氢、氧同位素复杂多变, 既不同于该区初始花岗岩浆水的同位素组成, 也不完全同于区内中生代大气降水的氢、氧同位素组成, 显示其是混合成因的。混合的端员流体是再平衡的岩浆水和再平衡的大气降水。

主题词: 粤东 锡多金属矿床 硫氢氧同位素

粤东地区中生代酸性火山岩、花岗岩广泛分布, 沉积地层主要为下侏罗统金鸡组和上三叠统小坪组砂页岩。锡多金属矿床(点)主要分布于东部的普宁-潮州断裂带和西部的莲花山断裂带, 形成东、西两个矿带。受前者控制的有大尖山、西岭、厚婆坳等矿床(点); 与莲花山断裂带有关的矿床(点)有吉水门、牛头山、长埔和塌山等(图1)。矿床(点)多出

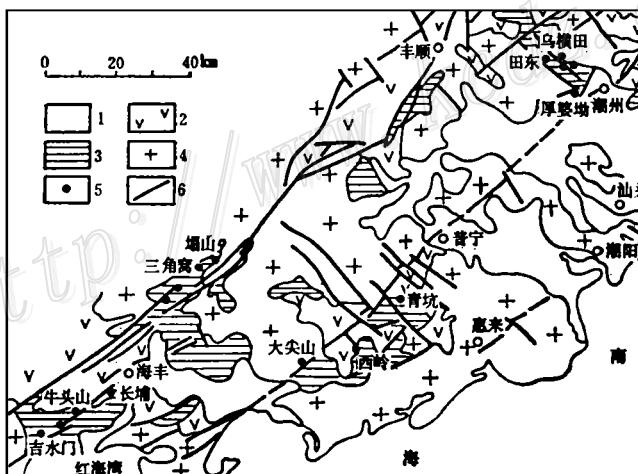


图1 粤东主要锡多金属矿床(点)的地质分布
1—第四系; 2—上侏罗-下白垩统火山岩; 3—上三叠-下侏罗统砂页岩层; 4—中生代花岗岩; 5—锡多金属矿床(点); 6—断裂

Fig. 1. Distribution of major tin-polymetallic deposits (occurrences) in eastern Guangdong.
1—Quaternary; 2—Upper Jurassic-Lower Cretaceous volcanic rocks; 3—Upper Triassic-Lower Jurassic sandshale; 4—Mesozoic granite; 5—Tin-polymetallic orebody(occurrence); 6—Fault.

雷新勇, 男, 1955年生, 副教授(博士), 从事矿床地球化学的教学和科研工作, 邮政编码: 230009
1993-3-5收稿, 1993-9-23修改回

现于花岗岩、次火山岩与砂页岩的内外接触带附近, 矿体明显受低序次断裂构造控制, 以矿脉为主。蚀变矿化作用分为三个阶段, 第一阶段发生锡矿化, 主要矿物组合为锡石、石英及少量黄铁矿、磁铁矿和毒砂, 蚀变以云英岩化和绢英岩化为主; 第二阶段以锡矿化为主, 晚期出现铅锌矿化, 主要矿物组合为锡石、黄铁矿、毒砂、磁黄铁矿及稍晚的闪锌矿、方铅矿等, 相应的蚀变为硅化、绢云母化和绿泥石化; 第三阶段以铅和/或锌为主, 伴生有银, 个别矿床金也具相当规模, 主要矿物包括闪锌矿、方铅矿、黄铁矿和黄铜矿, 蚀变有硅化、绢云母化、绿泥石化和碳酸盐化。不同矿床这三个蚀变成矿作用阶段发育程度有所不同。

1 硫同位素

1.1 硫同位素特征

粤东锡多金属矿床硫同位素组成具有两个明显的特征, 一是东、西矿带硫同位素的差异性, 二是同一矿床中共生硫化物间硫同位素的不平衡性。

1.1.1 硫同位素的差异性 图2列出了该区主要锡多金属矿床(点)的硫同位素组成分布。位于西带矿床的硫同位素组成相对富³²S, 两个主要矿床长埔和吉水门δ³⁴S主要在-1.02‰~+3.93‰间和+0.23‰~+3.56‰间。相反位于东矿带矿床的硫同位素组成相对富³⁴S, 主要矿床厚婆坳的δ³⁴S主要在+0.32‰~+2.8‰之间, 大尖山矿床δ³⁴S主要在+0.30‰~+1.85‰间; 西岭矿床δ³⁴S在+3‰~+7‰间。

理论上看, 造成东西两矿带硫同位素差异的主要因素可能有两个方面: ①成矿物物理化学参数, 尤其是氧逸度值的差异; ②硫源的不同。

如果硫源相同, 则成矿物物理化学参数, 尤其是氧逸度值或pH值的明显差异, 将会导致硫同位素组成的明显不同, 此时成矿氧逸度高的矿床硫同位素组成将明显偏低; 如果成矿物物理化学参数相同或相似, 则矿床硫同位素组成的差异便反映了硫源的差异。成矿物理化学条件分析表明, 粤东锡多金属矿床相应成矿阶段的物理化学条件是一致的, 成矿过程中热液中水溶硫化氢均占99%以上, 因此导致东西带矿床硫同位素差异的决定因素不是成矿物物理化学参数的差异, 而是硫源的不同。

1.1.2 共生硫化物间硫同位素的不平衡性 所研究矿床(点)共生矿物硫同位素组成均出现

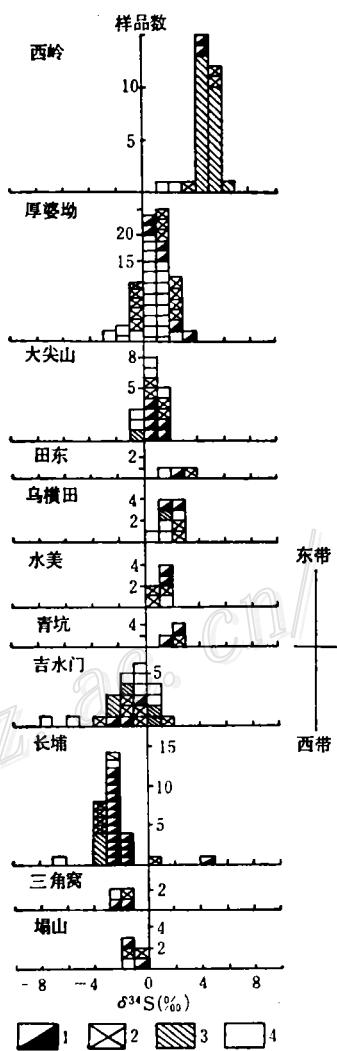


图2 粤东锡多金属矿床(点)硫同位素分布

1—黄铁矿; 2—闪锌矿; 3—磁黄铁矿; 4—方铅矿

Fig. 2. Sulfur isotope composition of sulfides from tin-polymetallic deposite in eastern Guangdong.
1—Pyrite; 2—Sphalerite; 3—Pyrrhotite;
4—Galena.

异常现象，每一矿床（点）共生硫化物间硫同位素之差基本上小于相应温度场的硫同位素富集系数，且变化极大，以这些差值计算的“平衡温度”多在450~1500℃之间，与矿物包裹体测温结果及矿床地质特征明显不符。这个事实表明：这些矿床形成过程中硫化物矿物间尚未达到硫同位素平衡。这种硫同位素的不平衡性又暗示矿床形成过程中热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 是变化的。

理论上看下列因素可以导致热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 发生变化。①成矿过程中热液的氧逸度的变化。若氧逸度的变化导致热液中 H_2S 和 SO_4^{2-} 或 SO_2 的相互转变，则在氧化态硫与还原态硫间将发生动力同位素分馏，而引起热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 发生变化。②硫源同位素组成的变化。若成矿热液来源于花岗岩（类）熔体，则随花岗岩（类）熔体结晶的氧逸度的变化，从中析出的岩浆热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 也将发生变化。③不同来源的硫的混合。不同来源的溶液可能具有不同的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 值，它们的混合也将引起热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 发生变化。

成矿物理化学条件分析表明：每一矿床形成过程中，虽然随温度降低，氧逸度发生系统变化，但成矿热液中水溶 H_2S 自始至终占99%以上，因此成矿过程中不会发生明显的氧化态硫与还原态硫的动力学分馏作用；另一方面区内花岗岩（类）结晶的温度，氧逸度变化范围不大，花岗岩（类）硫同位素组成也相当均匀（表1），因此岩浆热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S(aq)}}$ 也不会发生明显的变化。显然不同来源的硫的混合是矿床共生硫化物间硫同位素不平衡的主要原因。

表 1 粤东花岗岩、火山岩和沉积岩硫同位素资料
Table 1. Sulfur isotopic data of granite, volcanic rock
and sedimentary rock in eastern Guangdong

样号	产 状	样 品	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$	来 源
H-0	二长花岗岩	全 岩	9.05	本 文
H-3	黑云母花岗岩	全 岩	8.26	本 文
D-1	酸性火山岩	全 岩	8.67	本 文
H-1	石英斑岩	全 岩	9.52	本 文
R-10	黑云母花岗岩	全 岩	8.88	本 文
J-16	金鸡组沉积岩	全 岩	-4.41	本 文
T-8	小坪组沉积岩	全 岩	-4.03	本 文
	小坪组沉积岩	黄铁矿结核	-6.67	朱 昕
	金鸡组沉积岩	黄铁矿	-2.41	朱 昕
	全 岩	-3.79	谢华光	

1.2 硫的来源

矿床硫同位素组成主要取决于两个因素：①硫源岩石的硫同位素组成；②硫从硫源转移到矿床过程中同位素组成的变化。根据粤东锡多金属矿床形成的地质背景，可以确定，区内可作为硫源地质体的主要为火山-花岗岩体（浆）和上三叠统小坪组-下侏罗统金鸡组沉积地层。两类地质体的硫同位素组成明显不同（表1），前者在8.26‰~9.52‰间，后者在-2.41‰~-6.67‰间。

硫从硫源转移到矿床中的可能机理包括：①岩浆热液从深部火山-花岗岩浆房中分离出来时，直接带出了部分岩浆硫；②高温的岩浆热液作用于已固结的火山岩和花岗岩淋滤出部分岩浆硫；③较低温的大气降水热液作用于沉积岩或已固结的火山岩和花岗岩淋滤出部分地层

硫或岩浆硫。这三个过程中热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 变化分析如下。

过程(1): 由花岗岩熔体中分离出的热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 取决于热液与熔体分离时, 体系的温度和氧逸度(图3)。图3的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 为8.87‰, 相当于火山-花岗岩硫同位素的平均值, 其中圆圈为区内花岗岩结晶的 $\log f_{\text{O}_2}$ 和温度范围。由Rayleigh分馏原理^[3]可知, 热液从花岗岩熔体中分离出来时, 若热液相对于熔体体积较大, 或热液带出了熔体中绝大部分硫, 则 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})} \doteq \delta^{34}\text{S}_{\text{熔体}} \doteq 8.87\text{‰}$; 若热液相对于熔体体积较小, 或仅带出了熔体中所含的部分硫, 则热液与熔体间将发生同位素分馏, 由图3可见, 此时热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 应比熔体的 $\delta^{34}\text{S}$ 低约2.87‰。因此由该机理产生的岩浆热液 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 应为5.39‰~9.52‰。

过程(2): 从深部上升的岩浆热液与已固结的花岗岩(类)作用时, 热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 与温度、氧逸度的函数关系也示于图3。由于该区蚀变花岗岩(类)中出现的特征矿物组合为磁铁矿、黄铁矿、石英, 或磁铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿和石英, 因此可以确定岩浆热液与花岗岩(类)作用的氧逸度上限不高于由Mt-Py-Po组合限定的值域(图3中MPP曲线), 氧逸度下限必定高于Q-Mt-Fa组合确定的值域(图3中曲线QMF); 成矿物理化学条件分析表明岩浆热液的氧逸度应低于由MPP组合确定的氧逸度, 参与成矿的岩浆热液的温度可能在400℃左右, 假定作用过程温度上限为600℃, 则由图3可见, 热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 应主要在7.00‰~8.87‰间。

过程(3): 在温度稍低($t < 350\text{~}400\text{ }^\circ\text{C}$)的情况下, 大气降水热液与沉积地层火山-花岗岩作用时, 热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 取决于体系的温度、氧逸度和pH值。用与过程(2)类似的方法可以确定, 当大气降水与火山岩和花岗岩作用时, 其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 与后者的硫同位素组成基本相同, 或比后者低约1.03‰~2.23‰, 范围应在6.64‰~8.87‰间。当大气降水与沉积地层($\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}} = -2.41\text{‰} \sim -6.67\text{‰}$)作用时, 其 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 不高于硫源的同位素组成, 主要范围在-3.44‰~-8.90‰间。

以上分析表明, 无论成矿热液通过何种机理获得硫, 不同硫源的硫同位素组成明显不同。完全来自火山岩和花岗岩源的硫明显富 ^{34}S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 下限值比硫源低约2.87‰, 最高不会超过硫源的同位素组成, 范围在5.39‰~9.52‰间; 完全源于沉积地层的硫明显富 ^{32}S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 小于-2.31‰, 主要约在-3.44‰~-8.90‰间。据此可以得出结论: 粤东锡多金属矿床硫

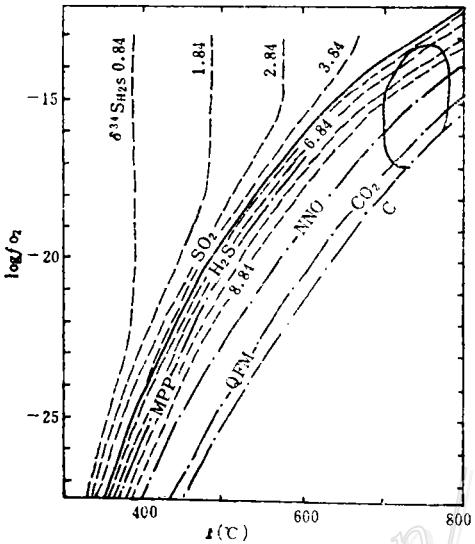


图3 由花岗岩熔体中分离出的岩浆热液或与花
岗岩类作用的岩

浆热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 随温度、氧逸度的变化
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-9} \text{ Pa}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}} = 8.87\text{‰}$ NNO:
Ni-NiO 缓冲曲线, QFM: Q-Mt-Fa 缓冲曲线, MPP:
Mt-Py-Po 缓冲曲线。

Fig. 3. variation of $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ of magmatic hydrothermal solutions (separated from granitic melts or interacting with granitoids) with temperature and oxygen fugacity.
 $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ kilobar}$, $a_{\text{H}_2\text{O}} \times 1$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}} = 8.87\text{‰}$;
NNO: Ni-NiO buffer curve; QFW: Q-Mt-Fa buffer curve; MPP: Mt-Py-Po buffer curve.

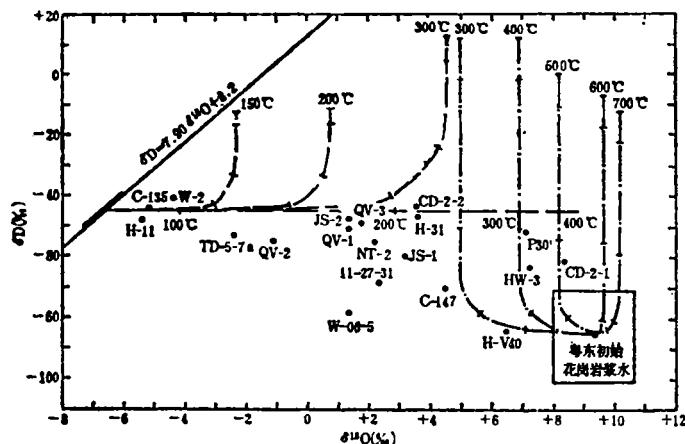


图 4 粤东锡多金属矿床成矿流体氢氧同位素关系图解

左上角直线为中国东部中生代大气降水线, 其中粗的一段为粤东中生代大气降水电离同位素范围^[1]。虚线: 再平衡的大气降水线, 其中水平的一条与沉积地层发生氧同位素再平衡的大气降水, 其余为与花岗岩类发生氢同位素再平衡的大气降水。点划线: 再平衡的岩浆水线。初始条件: 大气降水 $\delta D = -45\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -6.7\text{‰}$; 岩浆水 $\delta D = -85\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 9.5\text{‰}$; 花岗岩类 $\delta D = -108\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 9.5\text{‰}$; 沉积岩 $\delta^{18}\text{O} = 11.5\text{‰}$

Fig. 4. δD versus $\delta^{18}\text{O}$ plot for ore-forming fluids of the tin-polymetallic deposits in eastern Guangdong.

Straight line (upper left) stands for Mesozoic meteoric water, broken lines for reequilibrium meteoric water, dotted and dash lines for reequilibrium magmatic water. Initial conditions: meteoric water: $D = -4.5\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -6.7\text{‰}$; magmatic water: $\delta D = -85\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 9.5\text{‰}$; granitoidis: $\delta D = -108\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = 9.5\text{‰}$; sedimentary rock: $\delta^{18}\text{O} = 11.5\text{‰}$.

考虑到硫、氢和氧同位素质量平衡及流体的热平衡约束条件, 这一模式并不合适。因此本文着重讨论后一模式, 即初始花岗岩浆水、大气降水与火山-花岗岩或沉积岩的相互作用和同位素演化。根据粤东地区成矿地质背景, 这里考虑两类水/岩相互作用及氢氧同位素演化机理。①大气降水与花岗岩类的氢氧同位素交换作用或与沉积岩的氧同位素交换作用, 由此产生的水称为再平衡的大气降水; ②深部上升的初始花岗岩浆水与已固结的花岗岩、次火山岩的氢氧同位素交换作用, 由此产生的水称为再平衡的岩浆水。这两种类型流体的氢氧同位素演化趋势也示于图 4 中。成矿流体性质分析如下:

(1) 东带矿床 厚婆坳矿床第一阶段两个样品(P30、HW-3)确定的流体氢氧同位素组成位于约420℃的再平衡岩浆水线上, 由于该矿床附近的两个主要花岗岩体——馒头山和葫芦田岩体 $\delta^{18}\text{O}$ 均大于10‰, δD 最低达-126‰, 因此, 实际的再平衡岩浆水的 $\delta^{18}\text{O}$ 应比图中所示增大1‰, δD 降低约15‰, 即该两样品实际位于350℃再平衡岩浆水线上, 这与包体测温结果是一致的, 表明成矿流体应为再平衡岩浆水; 由同阶段另两个锡石确定的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 均大于7‰, 表明它们应都是从再平衡的岩浆水中沉淀的。由第二阶段锡石(H-V40)确定的成矿流体实际位于略大于300℃的再平衡岩浆水线上, 与成矿温度一致, 表明该阶段锡石是从再平衡的岩浆水为主的流体中沉淀的; 同阶段与硫化物共生的石英(H-31)样品位于与沉积岩再平衡的大气降水氢氧同位素变化范围内, 但这并不表明成矿流体是这种再平衡的大气降水, 因为此情况下, 流体的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}(\text{aq})}$ 应明显小于-2.39‰, 这与矿床硫同位素组成相矛盾, 因此其只可能是这种再平衡的大气降水与再平衡岩浆水的混合物。同属第二阶段的乌横田矿床石英样品(W-06-5)位置及硫同位素组成也提供了同样的信息。第三阶段石英样

品 (H-11) 及文祠矿点石英样品 (W-2) 的位置表明成矿流体是再平衡的大气降水。

西岭锡矿床三个石英样品 (QV-1、QV-2、QV-3) 确定的成矿流体位于再平衡的大气降水线变化范围内或其边缘, 该矿床具该区最高的硫同位素组成, 这个事实表明成矿流体主要是与含矿的次火山岩体再平衡的大气降水。

(2) 西带矿床 长埔矿床第一阶段锡石样品 (CD-2-1) 位于再平衡的岩浆水区内, 然而即使所有演化线 $\delta^{18}\text{O}$ 再增大 1‰, 该样品仍位于 400 °C 以上的再平衡岩浆水线上, 这与包体测温资料明显不符, 这可能是较高温的再平衡岩浆水在运动过程中混入了部分再平衡的大气降水引起的; 同阶段石英样品 (CD-2-2) 的位置表明, 成矿流体是再平衡的大气降水与再平衡的岩浆水的混合物。由第二阶段两个石英样品 (C-147、11-27-31) 及吉水门矿床的两个样品 (JS-1、JS-2)、牛头山矿床石英样品 (NT-2) 及塌山矿床石英样品 (TD-5-7a) 的位置和硫同位素约束条件确定, 成矿流体是混合成因的, 混合的一个端员无疑为再平衡岩浆水, 另一端员为再平衡的大气降水。长埔矿床第三阶段石英样品 (C-135) 的位置表明, 成矿流体为再平衡的大气降水。

3 结 论

粤东锡多金属矿床 (点) 的成矿流体是具复杂演化历史的混合水溶液, 其端员流体包括: 再平衡的岩浆水和再平衡的大气降水; 成矿过程中两种演化历史的水比例变化较大, 从早阶段到晚阶段再平衡的岩浆水明显减少, 再平衡的大气降水明显增多, 到第三阶段尤以后者占优势。东带矿床硫同位素组成明显大于零, 以火山-花岗岩源硫为主; 西带矿床硫同位素组成明显小于零, 以沉积岩源硫为主; 再平衡的岩浆水与再平衡的大气降水的混合, 是导致矿床共生硫化物矿物间硫同位素不平衡的主要原因。成矿过程中, 多数矿床锡石是从以再平衡的岩浆水为主的成矿流体中沉淀的, 少数矿床 (西岭) 锡石则是从与次火山岩体发生氢氧同位素再平衡的大气降水中沉淀的。由此推论: 从深部岩浆房中分离出来的岩浆水及深循环的大气降水与已固结的火山-花岗岩的相互作用是成矿流体获得锡的主要机制, 而再平衡的大气降水在断裂裂隙中与再平衡的岩浆水的混合则是成矿物质发生沉淀的主要原因。

承蒙张理刚研究员帮助指导, 谨致谢意!

参 考 文 献

- 1 张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用——金属活化、热液成矿作用及找矿. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985. 54~62
- 2 张理刚. 成岩成矿理论与找矿. 北京: 北京工业大学出版社, 1989. 189~192
- 3 Ohno to H, Rye Q O. Isotope of sulfur and carbon. In: Barnes HL, ed. Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Wiley-interscience, 1979. 509~567
- 4 Ripley E L. Sulfur isotope studies of the Dunka Road Cu-Mi deposit, Duluth Complex, Minnesota. Econ. Geol., 1981, 76(2): 610~620
- 5 Sun S S, Eadington M. Oxygen isotope evidence for the mixing of magmatic waters during tin mineralization in the Mole Granite, New South Wales, Australia. Econ. Geol., 1987, 82(1): 43~52
- 6 Suzuki T, Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water,

Geochim. Cosmochim. Acta, 1976, 40(4): 1229~1240

- 7 Taylor H P, Jr. Water/rock interactions and the origin of H_2O in granitic batholiths. Jour. Geol. Soc. London, 1977, 133(2): 509~558

STABLE ISOTOPE GEOCHEMICAL STUDIES OF TIN-POLYMETALLIC DEPOSITS IN EASTERN GUANGDONG

Lei Xinyong

(Department of Geology, Hefei Polytechnic University, Hefei 230009)

Key words: eastern Guangdong, tin-polymetallic deposit, sulfur, hydrogen and oxygen isotopes

Abstract

The tin-polymetallic deposits in eastern Guangdong occur along two NNE-stretching fault belts, forming two metallogenic belts, namely the eastern and the western belt. Sulfur isotopic composition of the deposits in the eastern belt is higher than zero, suggesting the derivation of sulfur mainly from the granitoids. On the contrary, sulfur isotopic composition of the deposits in the western belt is lower than zero, indicating that sulfur was mainly derived from sedimentary rocks. Sulfur isotopes of coexisting sulfide minerals in most of these deposits are not in equilibrium. Hydrogen and oxygen isotopic composition of ore-forming fluids varies greatly and is different both from the composition of the local initial magmatic water and from that of the local Mesozoic meteoric water. It has been inferred from these facts that the fluids are mixed ones, with the end-member fluids including the reequilibrium magmatic water which interacted and exchanged hydrogen and oxygen isotopes with local granitoids and the reequilibrium Mesozoic meteoric water which interacted and exchanged hydrogen and oxygen isotopes with local granitoids or sedimentary rocks. The mixing of the two types of reequilibrium fluids accounts for the nonequilibrium of sulfur isotopes between coexisting minerals in the deposits.