

文章编号: 0258-7106(2012)04-0718-09

西藏驱龙斑岩铜矿床岩浆演化过程中的 Cu 同位素分馏*

聂龙敏^{1,2,3} 李振清¹ 房小捷⁴

(1 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 2 江西省地质调查研究院, 江西 南昌 330030;
3 东华理工大学, 江西 抚州 344000; 4 北京师范大学, 北京 100875)

摘要 随着同位素测试技术的发展, 高温下重同位素分馏逐渐运用到地球化学领域。为了探索岩浆演化过程中是否会发生 Cu 同位素分馏, 文章对西藏驱龙斑岩铜矿床同来源、不同演化阶段的两套岩浆岩(闪长岩包体和花岗闪长岩)进行了 Cu 同位素测试。测试结果显示, 闪长岩包体的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值集中在 $+0.08\text{‰} \sim +0.35\text{‰}$ 之间, 平均值为 $+0.25\text{‰}$, 花岗闪长岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $+0.42\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$, 平均值为 $+0.60\text{‰}$ 。 $\Delta^{65}\text{Cu}$ 花岗闪长岩-闪长岩包体 $\approx +0.4\text{‰}$, 并且 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与样品 $x(\text{SiO}_2)$ 变化存在一定的正相关性。结合地质学及同位素方面考虑, 花岗闪长岩和闪长岩包体的 Cu 同位素组成差异可能是岩浆演化过程中发生了 Cu 同位素分馏所致。在驱龙矿区中新世岩浆演化过程中, 随着岩浆去气作用, ^{63}Cu 随 HS^- 、 Cl^- 等挥发分优先进入气相, 导致残留岩浆熔体相对富集 ^{65}Cu 。此外, 两者的 Cu 同位素组成差异也可能与岩浆演化过程中斜长石、角闪石、黑云母等矿物的不断结晶分离有关, 矿物结晶分离时, 基性矿物富集 ^{63}Cu , 而残余熔体则富集 ^{65}Cu 。

关键词 地球化学; Cu 同位素分馏; 岩浆演化; 岩浆去气作用; 矿物分离结晶; 驱龙; 西藏

中图分类号: P618.41

文献标志码: A

Cu isotope fractionation during magma evolution process of Qulong porphyry copper deposit, Tibet

NIE LongMin^{1,2,3}, LI ZhenQing¹ and FANG XiaoJie⁴

(1 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 2 Jiangxi Provincial Institute of Geological Survey, Nanchang 330030, Jiangxi, China; 3 East China Institute of Technology, Fuzhou 344000, Jiangxi, China; 4 Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract

In order to explore the problem that whether Cu isotope fractionation would happen in magmatic evolution process or not, this paper analyzed Cu isotope compositions of the granodiorite pluton and dioritic enclaves from the Qulong porphyry copper deposit, which have the same source but different evolutionary stages. The results show that the $\delta^{65}\text{Cu}$ values of dioritic enclaves are in the range of $+0.08\text{‰} \sim +0.35\text{‰}$, $+0.25\text{‰}$ on average, and the $\delta^{65}\text{Cu}$ values of granodiorite pluton are $+0.42\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$, $+0.60\text{‰}$ on average. The mean difference value is about $+0.4\text{‰}$, and the $\delta^{65}\text{Cu}$ values are somewhat positively correlated with the SiO_2 content. Considering the geological and isotope factors, the authors hold that the difference of Cu isotopic compositions between the dioritic enclaves and the granodiorite pluton might be attributed to the reason that the Cu isotope fractionation occurred during the magmatic evolution process. During the Miocene magmatic evolution pro-

* 本文得到国土资源部公益性行业科研专项(201011011)、国家自然科学基金重点基金(40730419)和国家自然科学基金(41040023)联合资助
第一作者简介 聂龙敏,女,1988年生,硕士研究生,主要从事同位素地球化学研究。Email: nielongmin@126.com
收稿日期 2012-05-10; 改回日期 2012-06-28。许德煊编辑。

cess, ^{63}Cu would first enter gas phase along with volatiles such as HS^- and Cl^- when the magma experienced the degassing process, which then led to the relative enrichment of ^{65}Cu in remaining magmatic melt. In addition, the differences of Cu isotopic compositions might have also been related to the crystallization differentiation of such minerals as plagioclase, amphibole and biotite in the magmatic evolution process. In the mineral crystallization differentiation process, the ^{63}Cu would enter mafic minerals whereas the residual melt was relatively enriched with ^{65}Cu .

Key words: geochemistry, Cu isotope fractionation, magmatic evolution, magma degassing process, fractional crystallization, Qulong, Tibet

铜是自然界中普遍存在的一种过渡金属元素,广泛参与多种地质过程。随着同位素测试技术的发展,特别是多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的应用,使 Cu 同位素的测试精度大大提高(Maréchal et al., 1999)。近年来,地球化学工作者开展了大量的 Cu 同位素研究工作,基本查明了各地质储库的 Cu 同位素组成,并在此基础上对 Cu 同位素的地球化学示踪应用进行了相关探索(Maréchal et al., 1999, 2002; Zhu et al., 2000, 2002; 蒋少涌等, 2001; 蒋少涌, 2003; Luck et al., 2003; Albarède, 2004; Graham et al., 2004; Mathur et al., 2005; 2009; Li et al., 2009, 2010; 王跃等, 2010)。

目前,关于 Cu 同位素分馏过程的研究已取得了一些重要认识(Zhu et al., 2002; Rouxel et al., 2004; Asael et al., 2009; Mathur et al., 2009)。为了进一步探索高温岩浆演化过程中是否会发生 Cu 同位素分馏,本次研究选择驱龙斑岩铜矿床中新世岩浆系统进行了 Cu 同位素测试分析。驱龙斑岩铜矿床是冈底斯斑岩铜矿带的典型代表,其地质框架相对简单,在近 10 年的勘探和研究中积累了大量资料(郑有业等, 2004; 芮宗瑶等, 2006; 李冰等, 2007; 杨志明等, 2008a, 2008b; Yang et al., 2009)。杨志明等(2008a)通过详细的野外调查、系统的岩石地球化学分析及总结前人的研究成果,基本查明了该矿区岩浆岩的时空分布,建立了新世岩浆演化序列,为本次研究高温岩浆过程中 Cu 同位素分馏提供了很好的基础。李振清等(2009)分析了驱龙矿区早、中、晚 3 期热液脉体的黄铜矿 Cu 同位素组成,对矿区岩浆-热液演化过程中的 Cu 同位素分馏进行了探讨,认为 Cu 同位素证据显示出该矿区的成矿金属 Cu 主要来自深部岩浆,并得出了流体出溶过程会引起 Cu 同位素分馏的认识。

本文在前人研究的基础上,对驱龙矿区已进行过详细地球化学组分分析的几套岩浆体系样品进行

了 Cu 同位素测试,在尽可能控制其他变量的情况下进行 Cu 同位素分析,以探索岩浆演化过程中 Cu 同位素分馏的机理。

1 驱龙矿区岩浆岩特征

驱龙矿区的地质框架相对简单(图 1)。区内岩浆系统发育,除早侏罗世石英斑岩-花岗斑岩(西部斑岩, 182 Ma)和叶巴组火山岩(矿区地层, ~174 Ma)之外,还发育与成矿有关的 4 套中新世侵入岩,从早到晚依次为:闪长岩包体(22.2 ± 0.5) Ma → 花岗闪长岩(荣木错拉岩体, 16.4~22.2 Ma) → 二长花岗斑岩(东部斑岩,即成矿母岩, P 斑岩形成于 (17.6 ± 0.7) Ma, X 斑岩 (17.7 ± 0.3) Ma) → 闪长玢岩 (15.7 ± 0.2) Ma(芮宗瑶等, 2003; 王亮亮等, 2006; 杨志明等, 2008a)。

1.1 中新世岩浆岩特征

闪长岩包体 主要由斜长石和角闪石组成。主、微量元素分析结果(杨志明, 2008b)显示:该类岩石为钙碱性系列,偏铝质(铝饱和指数 $A/\text{CNK} = 0.87 \sim 1.02$); LREE 富集, HREE 亏损; Eu/Eu^* 为 $0.61 \sim 0.84$, 平均为 0.78, 具有较弱的 Eu 负异常; 大离子亲石元素明显富集, 高场强元素显著亏损。

花岗闪长岩 以斜长石、钾长石、石英为主,属钙碱性-高钾钙碱性系列,过铝质(铝饱和指数 $A/\text{CNK} = 1.1 \sim 1.2$); LREE 明显富集, HREE 显著亏损; Eu/Eu^* 为 $0.6 \sim 0.8$, 平均为 0.7, Eu 负异常较弱,明显富集大离子亲石元素,强烈亏损高场强元素(Nb , Ta , Zr , Ti); $\omega(\text{HREE})$ 和 $\omega(\text{Y})$ 较低, Sr/Y 和 $(\text{La}/\text{Yb})_N$ 值较高(杨志明, 2008b)。

二长花岗斑岩(东部斑岩) 具斑状结构,可分为早期(P)斑岩和晚期(X)斑岩。主、微量元素分析结果(郑有业等, 2004; 高顺宝等, 2006; 芮宗瑶等, 2006; 李冰等, 2007; 杨志明, 2008b)显示:该类岩石

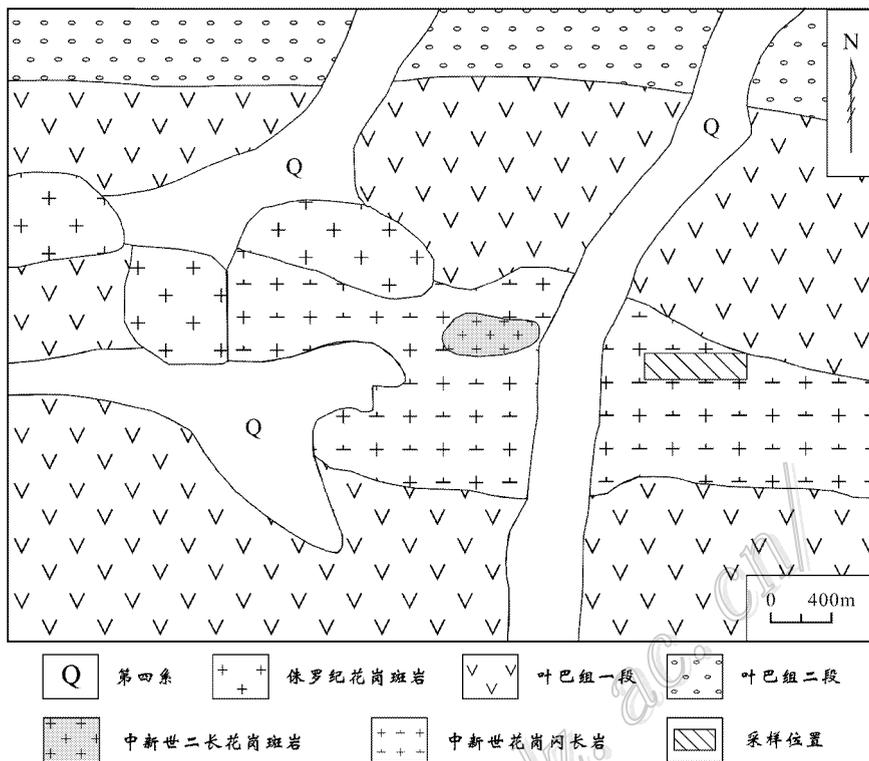


图1 驱龙矿区地质简图(底图据杨志明, 2008b)

Fig. 1 Geological sketch map of the Qulong ore district (base map after Yang, 2008b)

为高钾钙碱性-钾玄岩系列, 强过铝质(铝饱和指数 $A/CNK = 1.2 \sim 2.3$); $w(LREE)$ 及 $w(HREE)$ 较低, 显示强烈的 LREE 与 HREE 分异, Eu 呈负异常; 大离子亲石元素明显富集, 高场强元素 (Nb, Ta, Ti) 强烈亏损, 同时出现 P 负异常 (La/Yb)_N 值和 Sr/Y 值较高。

闪长玢岩 斑晶主要为斜长石, 基质以斜长石和角闪石为主。岩石为高钾钙碱性-钾玄岩系列, 偏铝质(铝饱和指数 $A/CNK = 0.97 \sim 1.05$); LREE 明显富集, HREE 显著亏损, Eu/Eu^* 为 $0.5 \sim 0.7$, 平均为 0.6 , Eu 负异常较弱; 大离子亲石元素明显富集, 高场强元素强烈亏损, 同时出现 P 负异常; $w(HREE)$ 和 $w(Y)$ 较低, Sr/Y 值较高(杨志明, 2008b)。

1.2 中新世岩浆演化过程

中新世的 4 套侵入岩, 早期为闪长岩包体, 属钙碱性系列, 无 Eu 负异常。随后形成的花岗闪长岩, 介于钙碱性系列与高钾钙碱性系列之间, 具有弱的 Eu 负异常。二长花岗斑岩(东部斑岩)则明显介于高钾钙碱性系列与钾玄岩系列之间, 浅部就位的 P 斑岩、X 斑岩, 其 Eu 负异常非常明显。最晚期侵位

的闪长玢岩处于高钾钙碱性系列与钾玄岩系列之间, 也具有明显的 Eu 负异常。

除闪长玢岩之外, 这些岩体的 SiO_2 与 Al_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 都呈现出明显的负相关关系, $Sr-Nd$ 、 Hf 同位素特征非常一致, Pb 同位素从早到晚构成了一条非常平滑的演化线(杨志明, 2008b)。

上述变化规律都说明, 这几套岩浆岩系统具有连续演化的地球化学特征, 可能是同一岩浆房不同演化阶段的产物(杨志明, 2008b)。

2 样品选择

2.1 选择原则

由于该矿区的东部斑岩(二长花岗斑岩)已经全岩矿化, 其 Cu 同位素组成不能代表该斑岩的初始 Cu 同位素组成, 因此, 未能采集到可用于 Cu 同位素测试的新鲜的二长花岗斑岩样品。

对于闪长玢岩, 其岩石地球化学组成特征与其他中新世侵入岩存在一定的差异, 具有相对较高的 $w(K_2O)$ ($3.3\% \sim 3.6\%$) 相对富集的 $Sr-Nd-Pb$ 同位素组成, 其岩浆成因很可能是 EMII 发生部分熔融

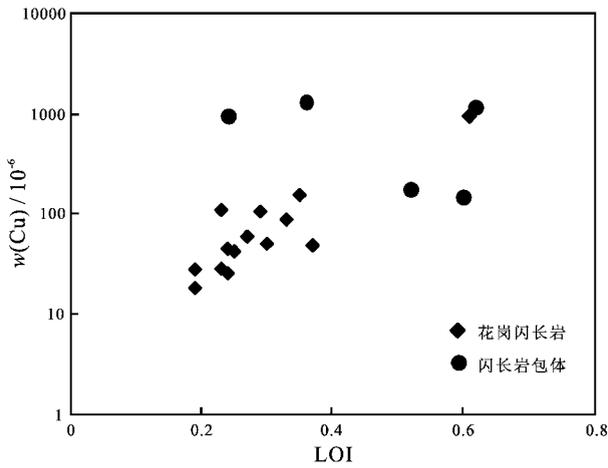


图 2 花岗闪长岩和闪长岩包体 LOI(烧失量)与 $w(\text{Cu})$ 关系图(数据引自杨志明, 2008b)

Fig. 2 Relationship between LOI and Cu of granodiorite pluton and diorite enclave (data after Yang, 2008b)

与埃达克质熔浆混合所成(杨志明等, 2008a)。鉴于闪长岩很可能有着不同于其他岩浆体系的成因模式, 因此, 也不对其进行 Cu 同位素组成分析。

2.2 样品有效性分析

铜极易随流体迁移, 源区混合、蚀变、流体淋滤以及水-岩反应等多种过程均会改变岩石中的铜同位素组成(Maréchal et al., 1999; 蒋少涌等, 2001; Graham et al., 2004; Maher et al., 2007; Mathur et al., 2009; Li et al., 2010)。由于驱龙矿区内流体活动比较频繁, 并且存在强烈的蚀变作用, 因此, 应该首先判断所测样品的有效性。

杨志明(2008b)对该矿区几套岩浆岩体系进行了详细的主、微量元素成分分析, 结果显示, 闪长岩包体和花岗闪长岩的烧失量(LOI)很小, 变化范围也非常小(0.19%~0.7%), 表明岩石受蚀变影响非常弱, 这与手标本及镜下观察结果相一致。如图 2 所示, 本研究所选择的花岗闪长岩样品的 LOI 值与其 $w(\text{Cu})$ 显示出很好的变化规律, 即 LOI 值越大, $w(\text{Cu})$ 越高。对于闪长岩包体样品, 其 $w(\text{Cu})$ 相对较高, 可达 1000×10^{-6} (图 2), 但这些样品中的 $w(\text{Mo})$ 异常低(杨志明, 2008b), 排除了矿化的可能。因此, 热液蚀变及矿化作用对花岗闪长岩和闪长岩包体岩石地球化学特征的影响极微, 对样品 Cu 同位素组成的影响可忽略不计。

3 实验过程

本次研究选取了斑岩体附近 15 件新鲜的花岗

闪长岩样品及 5 件赋存于花岗闪长岩中的闪长岩包体样品进行 Cu 同位素测试。

将花岗闪长岩样品表面去除后机械破碎至 200 目备用。由于闪长岩包体赋存在寄主岩体中, 为了尽量避免寄主岩体组分的干扰, 因而, 先将包体外周的岩石切除, 然后, 对包体部分进行粉碎并研磨至 200 目, 待化学处理。

3.1 化学分离

样品的化学分离在国土资源部同位素地质重点实验室的超净室内完成。实验所需的器皿都经过严格的清洗, 实验所用的 HCl、HNO₃、HF 均经双瓶蒸馏纯化, H₂O 经过 Millipore 水纯化系统纯化, 电阻为 18.2 MΩ·cm。

根据样品中 Cu 的含量, 用分析天平在带盖的氟塑料溶样瓶中称取合适的样品量, 闪长岩包体约 40 mg、花岗闪长岩约 80 mg。向称量好的试样中加入王水, 置于加热板上加热至样品完全溶解, 将溶解后的样品蒸干。将蒸干后的样品转换成 HCl 介质, 在阴离子交换树脂(100~200 目, 氯离子型)上, 用 6N HCl + 0.001% H₂O₂ 作为淋洗液, 将 Cu 淋洗出来。详细的化学处理流程见唐索寒等(2006)。

3.2 质谱测定

Cu 同位素组成的测定在国土资源部同位素重点实验室完成, 测试仪器为 Nu Plasma HR 型多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)。样品的进样浓度约为 (200×10^{-9}) , 介质为 1% HCl 溶液, 样品与标样之间分别用 10% 和 1% 的 HCl 清洗 3 min 和 2 min。使用牛津大学 Belshaw 博士提供的 Unix 操作系统的控制软件进行数据自动采集, 每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定。测试过程中采用“标样—样品—标样”交叉法进行仪器质量歧视和同位素分馏校正。具体的参数设置及操作过程见蔡俊军等(2006)。

4 Cu 同位素测试结果

本文测试的 Cu 同位素结果用 $\delta^{65}\text{Cu}$ (标准物质采用 NIST SRM 976) 表示, 表示方法为 $\delta^{65}\text{Cu} = [(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{样品}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NBS-976}} - 1] \times 1000$ 。

Cu 同位素测试精度约为 0.04‰, 其误差应小于 0.08‰(Maréchal et al., 1999), 本研究中绝大部分样品的测试误差均在此范围内, 个别样品可能由于仪器测试状态不佳而出现稍大的误差, 整体而言, 数据可靠。本次测试所得结果见表 1。

表1 驱龙矿区花岗闪长岩和闪长岩包体的Cu同位素组成

Table 1 Copper isotope compositions of granodiorite pluton and dioritic enclave from the Qulong ore district

岩性	样号	$\alpha(\text{SiO}_2)\%$	$\alpha(\text{Cu})\times 10^{-6}$	$\alpha(\text{Fe})\%$	$\delta^{65}\text{Cu}/\text{‰}$	$\pm \text{SE}$
花岗闪长岩	QL02-1	66.4	42.8	4.03	0.65	0.017
	QL02-2	67.6	49.1	3.88	0.55	0.034
	QL02-3	68.3	18.5	3.71	0.52	0.031
	QL02-6	—	—	—	0.45	0.012
	QL02-7	66.1	45.4	4.28	0.50	0.02
	QL02-8	67.1	156	3.59	0.53	0.018
	QL02-10	66.8	25.9	3.80	0.42	0.023
	QL02-11	65.8	28.3	3.96	0.76	0.025
	QL02-13	67.0	88.7	3.83	0.87	0.022
	QL02-15	66.3	60.2	4.00	0.60	0.001
	QL02-16	67.6	111	3.53	0.52	0.031
	QL02-22	66.3	954	4.01	-0.02	0.002
	QL02-26	66.6	106	3.98	0.68	0.037
	QL02-27	67.1	51	3.87	0.77	0.023
	QL02-28	66.9	28.8	3.86	0.50	0.013
闪长岩包体	QL02-5	61.5	171	5.93	-0.48	0.017
	QL02-18	55.0	923	9.30	0.33	0.022
	QL02-19	57.8	1130	7.92	0.08	0.095
	QL02-20	55.5	1287	9.05	0.25	0.021
	QL02-24	59.1	130	6.41	0.35	0.021

注： $\alpha(\text{SiO}_2)$ 、 $\alpha(\text{Cu})$ 、 $\alpha(\text{Fe})$ 数据引自杨志明(2008b)；“—”为未测得数据。

测试结果表明,15件花岗闪长岩样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.02\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$,除QL02-22样品偏离较大($\delta^{65}\text{Cu} = -0.02\text{‰}$)外,其余14件样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值相对集中,为 $+0.42\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$,平均值为 $+0.60\text{‰}$ 。5件闪长岩包体样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $-0.48\text{‰} \sim +0.35\text{‰}$,其中,QL02-5样品偏离较大($\delta^{65}\text{Cu} = -0.48\text{‰}$)其余4件样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值集中在 $+0.08\text{‰} \sim +0.35\text{‰}$ 之间,平均值为 $+0.25\text{‰}$ 。

岩的测试结果显示,其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值整体在 $-0.46\text{‰} \sim +0.21\text{‰}$ 范围内,大多数位于0值附近,其中,I型花岗岩和S型花岗岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 平均值分别为 $(+0.03 \pm 0.15)\text{‰}$ 和 $(+0.03 \pm 0.42)\text{‰}$ (Li et al., 2009)。本次研究所测试的花岗闪长岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $+0.42\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$,平均值为 $+0.60\text{‰}$,赋存其中的闪长岩包体的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 $+0.08\text{‰} \sim +0.35\text{‰}$,平均值为 $+0.25\text{‰}$ 。

5 讨论

5.1 岩浆岩的Cu同位素组成

地球上的火山岩具有比较均一的Cu同位素组成(图3)。印度洋Piton de la Fournaise活火山玄武岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -0.03‰ (Maréchal et al., 1999);冰岛玄武岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -0.10‰ (Ben Othman, 2001);Lava Lake的2件玄武岩样品的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值分别为 -0.20‰ 和 -0.16‰ (Rouxel et al., 2004);Piton des Neiges洋岛玄武岩的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为 -0.05‰ (Herzog et al., 2009)。Ben Othman等(2006)分析了3件大洋MORB样品,发现其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值为常量(0‰),地幔橄榄岩铜同位素组成的变化范围为 $0.0\text{‰} \sim +0.18\text{‰}$ 。澳大利亚不同类型造山带花岗

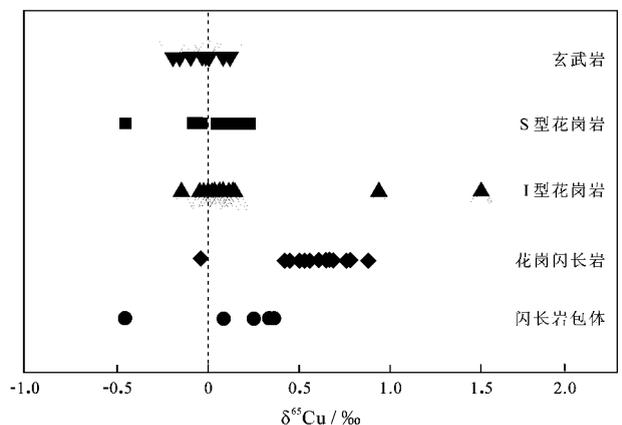


图3 岩浆岩Cu同位素组成(数据来源详见正文)

Fig. 3 Copper isotope compositions of magma (data sources after the text)

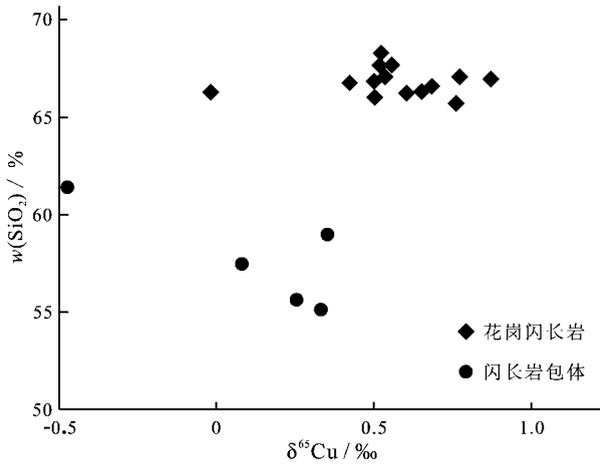


图 4 驱龙铜矿花岗闪长岩和闪长岩包体 Cu 同位素组成与 $w(\text{SiO}_2)$ 对比图

Fig. 4 Diagram of correlation map of copper isotope composition and SiO_2 content of granodiorite pluton and dioritic enclave in the Qulong deposit

5.2 驱龙矿区岩浆演化过程中的 Cu 同位素分馏机理

图 4 是本次研究所测得的花岗闪长岩和闪长岩包体的 Cu 同位素组成与 $w(\text{SiO}_2)$ 对比图。如图 4 所示,闪长岩包体与花岗闪长岩之间,在 Cu 同位素组成上存在差异 $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{花岗闪长岩-闪长岩包体}} \approx +0.4\text{‰}$,并且 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值与 $w(\text{SiO}_2)$ 变化存在一定的正相关性, $w(\text{SiO}_2)$ 较高的花岗闪长岩样品,其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值较高, $w(\text{SiO}_2)$ 较低的闪长岩包体,其 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值比花岗闪长岩偏低。

在理论上,稳定同位素的分馏尺度随温度和数量数的升高而显著减小(Urey, 1947)。一般认为,低温过程和氧化-还原过程可导致较大的 Cu 同位素分馏,而高温过程则不发生 Cu 同位素分馏,或者分馏很弱。由于技术手段和实验条件的限制,目前,对高温岩浆演化过程中的 Cu 同位素分馏机理尚不明确。

就理论而言,Cu 同位素分馏机理与稳定同位素分馏机理一致,包括动力学分馏和热力学平衡分馏(Albarède, 2004)。

动力学分馏 是指轻、重同位素在传输过程中,因其运动速度、反应速度存在差异而引起的同位素分馏效应。其中,蒸发、冷凝,扩散和沉淀等都可能引起 Cu 同位素动力分馏。

平衡分馏 是指同一种元素的不同同位素,在

一系列交换反应中达成动态平衡所形成的分馏。其中,化学键强弱、配位结构、温度、压力、氧化还原过程、吸附及溶解过程、离子效应等都可能引起同位素平衡分馏。

随着元素原子量增大,同位素效应减弱。但是,当矿物-熔体-流体相之间达到平衡时,如果元素 Cu 在不同相内的化学环境(如键长、价态等)显著不同,那么,即便在高温下,Cu 同位素在矿物-矿物之间以及矿物-熔体之间也可以发生分馏。

综合考虑驱龙矿区闪长岩包体与花岗闪长岩之间地球化学特征的相似性以及 Cu 同位素分馏机理,推断导致两者 Cu 同位素组成存在差异性的原因可能是,在岩浆演化过程中发生了 Cu 同位素分馏,具体过程如下:

(1) 岩浆结晶分异过程

岩相学观测结果显示,早期的闪长岩包体主要由斜长石、角闪石及黑云母组成,而花岗闪长岩则主要由斜长石、钾长石组成,暗色矿物明显减少。在岩浆结晶分异过程中,随着斜长石、角闪石、黑云母等矿物的不断结晶,当矿物结晶分离时,基性矿物可能富集相对轻的 Cu 同位素,导致残余熔浆相对富集重的 Cu 同位素。

(2) 岩浆去气作用

岩浆去气作用是岩浆演化过程中很重要的一个过程。岩浆在其去气过程中能向地表释放出大量的金属元素(Cu、Au、Mo 等),此过程对于矿床的形成具有重要意义。大量的实验及地质学证据表明,与斑岩矿床紧密相关的浅成侵入岩体内的石英矿物中存在大量的熔融包裹体,这些包裹体中存在一些大小不等的气泡,铜元素明显富集在这种气泡中。这些地质现象都清楚表明,在岩浆演化过程中,铜强烈富集在与硅酸盐熔体处于平衡状态的流体相(气相)内(朱永峰等,1995)。对富气和石盐包裹体的研究表明,Na、K、Fe 偏向于进入液相,而 Cu、Au 则倾向于进入气相。这种金属元素的集中偏向主要取决于络合物的配位基,在岩浆分异过程中,Cu 易与 HS^- 形成稳定配合物而优先进入气相(张德会等,2001)。

据此理论,杨志明等(2006,2008a)对驱龙矿区的热液脉体进行了大量的流体包裹体研究,在 UST 石英及 A、B 脉中均发现了大量的富气相包裹体及含子矿物多相包裹体(金属子矿物主要为黄铜矿)。这也说明,在驱龙矿区的岩浆流体演化过程中,Cu 优先进入气相并随气相运移。

在无机质量分馏过程中,重同位素总是优先进入结合键比较强的配位(Schauble, 2004),因此,在熔体-流体相-气相的分离过程中, Cu 的轻同位素会优先选择进入气相(Seo et al., 2007)。在岩浆去气过程中, ^{63}Cu 随着气相挥发分运移,脱离了原来的岩浆体系,由残余的岩浆熔体结晶形成的花岗闪长岩,则会显示出相对偏高的 Cu 同位素组成。早期结晶形成的闪长岩包体代表的是岩浆分异前的组分特征,其 Cu 同位素组成相对偏低于后期经历了岩浆结晶分异的花岗闪长岩。

(3) 热迁移和热扩散

在地球的形成及演化过程中,温度梯度无处不在,但是一直以来,温度梯度所造成的岩浆分异并未被重视,因为在岩浆房中热梯度存在的时间有限,在硅酸盐物质发生迁移前,热梯度已经消失(Lesher et al., 1986)。然而,详细的定年研究发现,驱龙铜矿闪长岩包体的结晶年龄为 (22.2 ± 0.5) Ma,而花岗闪长岩则经过了较长的结晶年龄,岩体边部结晶较早,开始于 (19.5 ± 0.4) Ma,岩体中心结晶较晚,结束于 $16.4 \sim 16.7$ Ma(王亮亮等, 2006; 杨志明, 2008b),这说明,驱龙铜矿侵入岩体的冷却可能不是一次热事件的结果,岩体中温度梯度存在的时间跨度较大,因此,或许应该考虑温度梯度对花岗闪长岩岩浆演化的影响。

温度梯度会造成流体中化学物质的迁移和扩散,最终达到元素的稳定浓度梯度(Lesher et al., 1986; Richter et al., 2008, 2009)。由于轻、重同位素在元素运移过程中具有不同的分配趋势,所有的同位素体系都会随温度系统的改变而发生变化(黄方, 2011)。很多学者都进行了热迁移及热扩散过程中同位素分馏的实验模拟,发现 H 、 O 等传统同位素及 Fe 、 Mg 等非传统稳定同位素在此过程中均会发生同位素分馏(Lesher et al., 1986; Richter et al., 2008; 2009; Ding et al., 2009; Huang et al., 2009; 黄方, 2011)。在研究岩浆结晶分异过程中 Fe 同位素分馏机理时,地球化学家们进行了硅酸盐熔体的热扩散实验,结果发现,若岩浆冷却时间较长,则热迁移可导致显著的岩浆分异,造成 Fe 同位素分馏(Huang et al., 2009; 2010; 黄方, 2011)。因此,热迁移很可能引起驱龙矿区深部岩浆发生显著的岩浆分异,造成 Cu 同位素分馏。

6 结 论

对驱龙斑岩铜矿床闪长岩包体和花岗闪长岩的 Cu 同位素测试结果表明,前者的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值集中于 $+0.08\text{‰} \sim +0.35\text{‰}$,平均值为 $+0.25\text{‰}$,后者的 $\delta^{65}\text{Cu}$ 值集中于 $+0.42\text{‰} \sim +0.87\text{‰}$,平均值为 $+0.60\text{‰}$,两者之间存在 Cu 同位素分馏, $\Delta^{65}\text{Cu}_{\text{花岗闪长岩-闪长岩包体}} \approx +0.4\text{‰}$,这表明在岩浆演化过程中会发生 Cu 同位素分馏。

引起这种 Cu 同位素分馏的原因可能是岩浆去气过程中, ^{63}Cu 随 HS^- 、 Cl^- 等挥发分优先进入气相,导致残留岩浆熔体相对富集 ^{65}Cu ;也可能与岩浆演化过程中斜长石、角闪石、黑云母等矿物的不断结晶分离有关,矿物分离结晶时,基性矿物富集 ^{63}Cu ,而残余熔体富集 ^{65}Cu 。

志 谢 杨志明研究员在野外工作中给予了许多的帮助,并提供了文中的大部分岩石样品。国土资源部同位素地质重点实验室朱祥坤研究员、李志红博士、李世珍博士、李津博士、马健雄等在实验过程中给予了很大帮助。两位评审专家对本文提出了宝贵意见。在此表示由衷的感谢。

参考文献/References

- 蔡俊军, 朱祥坤, 唐索寒, 李世珍, 何学贤. 2006. 多接收电感耦合等离子体质谱 Cu 同位素测定中的干扰评估[J]. 高校地质学报, 12(3): 392-397.
- 高顺宝, 郑有业. 2006. 西藏驱龙超大型斑岩铜矿床成矿作用的地球化学控制[J]. 地质科技情报, 25: 41-46.
- 黄 方. 2011. 高温下非传统稳定同位素分馏[J]. 岩石学报, 27(2): 365-382.
- 蒋少涌, Woodhead J, 于际民, 潘家永, 廖启林, 吴南平. 2001. 云南金满热液脉状 Cu 同位素组成的初步测定[J]. 科学通报, 46(17): 1468-1471.
- 蒋少涌. 2003. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用[J]. 地学前缘, 10(2): 269-278.
- 李 冰, 赵志丹, 王亮亮, 董国臣, 董 昕. 2007. 西藏冈底斯成矿带驱龙斑岩铜矿的岩石地球化学特征[J]. 物探化探计算技术, (S1): 195-201.

- 李振清, 杨志明, 朱祥坤, 侯增谦, 李世珍, 李志红, 王跃. 2009. 西藏驱龙斑岩铜矿床铜同位素研究[J]. 地质学报, 83(12): 1985-1996.
- 芮宗瑶, 侯增谦, 曲晓明, 张立生, 王龙生, 刘玉林. 2003. 冈底斯斑岩铜矿成矿时代及青藏高原隆升[J]. 矿床地质, 22(3): 217-215.
- 芮宗瑶, 侯增谦, 李光明, 刘波, 张立生, 王龙生. 2006. 冈底斯斑岩铜矿成矿模式[J]. 地质评论, 52: 459-466.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 李世珍, 何学贤, 王进辉. 2006. 用于多接收器等离子体质谱铜/铁/锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. 岩矿测试, 25(1): 5-8.
- 王亮亮, 莫宣学, 李冰, 董国臣, 赵志丹. 2006. 西藏驱龙斑岩铜矿含矿斑岩的年代学与地球化学[J]. 岩石学报, 22(4): 1001-1008.
- 王跃, 朱祥坤. 2010. 铜同位素在矿床学中的应用: 认识与进展[J]. 吉林大学学报, 40(4): 739-751.
- 杨志明, 谢玉玲, 李光明, 徐九华. 2006. 西藏冈底斯斑岩铜矿带成矿流体的扫描电镜(能谱)约束——以驱龙和厅官矿床为例[J]. 矿床地质, 25(1): 147-154.
- 杨志明, 侯增谦, 宋玉财, 李振清, 夏代洋, 潘凤雏. 2008a. 西藏驱龙超大型斑岩铜矿床: 地质/蚀变与成矿[J]. 矿床地质, 27(3): 279-318.
- 杨志明. 2008b. 西藏驱龙大学斑岩铜矿床—岩浆作用及矿床成因(博士论文)[D]. 导师: 侯增谦. 北京: 中国地质科学院. 68-74.
- 张德会, 张文淮, 许国建. 2001. 岩浆热液出溶和演化对斑岩成矿系统金属成矿的制约[J]. 地学前缘, 8(3): 193-202.
- 郑有业, 薛迎喜, 程力军, 樊子瑛, 高顺宝. 2004. 西藏驱龙超大型斑岩(钨)矿床: 发现、特征及意义[J]. 地球科学, 29: 103-108.
- 朱永峰, 艾永富, 赵永超. 1995. 关于岩浆热液矿床形成的几个问题[J]. 矿产地质, 14(4): 380-384.
- Albarède F. 2004. The stable isotope geochemistry of copper and zinc: Geochemistry of non-traditional stable isotopes[M]. Mineralogical Society of America, 55(1): 409-427.
- Asael D, Matthews A, Oszczepalski S, Bar-Matthews M and Halicz L. 2009. Fluid speciation controls of low temperature copper isotope fractionation applied to the Kupferschiefer and Timna ore deposits[J]. Chem. Geol., 262(3-4): 147-158.
- Ben Othman D, Luck J M, Grousset F, et al. 2001. Cu, Zn (and Pb) isotopes in aerosols and loesses[R]. Strasbourg: European Union of Geosciences XI(J. conf. abstr.). 668.
- Ben Othman D, Luck J M, Bodinier J L, et al. 2006. Cu-Zn isotopic variations in the Earth mantle[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 70(18): 46.
- Ding X, Lundstrom C, Huang F, Li J, Zhang Z, Sun X, Liang J and Sun W. 2009. Natural and experimental constraints on formation of the continental crust based on niobium-tantalum fractionation[J]. International Geology Review, 51: 473-501.
- Graham S, Pearson N, Jackson S, Griffin W and O'Reilly S Y. 2004. Tracing Cu and Fe from source to primary origin or induced by supergene reworking[J]. Econ. Geol., 104: 1055-1064.
- Herzog G F, Moynier F A, Ibarde F, et al. 2009. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basal[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 73: 5884-5904.
- Huang F, Lundstrom C C, Glessner J, Ianno A, Boudereau A, Li J, Ferre E C, Marshak S and Defrates J. 2009. Chemical and isotopic fractionation of wet andesite in a temperature gradient: Experiments and models suggesting a new mechanism of magma differentiation[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 73: 729-749.
- Huang F, Chakraborty P, Lundstrom C C, Holmden C, Glessner J J C, Kieffer S and Leshner C E. 2010. Isotope fractionation in silicate melts by thermal diffusion[J]. Nature, 464: 396-400.
- Leshner C E and Walker D. 1986. Solution properties of silicate liquids from thermal diffusion experiments[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 1397-1411.
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J, Alard O and Chappell B W. 2009. The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia[J]. Chem. Geol., 258: 38-49.
- Li W Q, Jackson S E, Pearson N J and Graham S. 2010. Copper isotopic zonation in the Northparkes Cu-Au deposit, SE Australia[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 74: 4078-4096.
- Luck J M, Ben Othman D, Barrat J A and Albarède F. 2003. Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 67: 143-151.
- Maher K C and Larson P B. 2007. Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Corocohuayco and Tintaya, Peru[J]. Econ. Geol., 102: 225-237.
- Maréchal C N, Telouk P and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. Chem. Geol., 156: 251-273.
- Maréchal C N and Sheppard S M F. 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30° and 50°C: Goldschmid[R]. Conference, Davos Geochim. Cosmochim Acta, 66(15A): 484.
- Mathur R, Ruiz J, Tittley S, Liermann L, Buss H and Brantley S. 2005. Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 69(22): 523-5246.
- Mathur R, Tittley S, Barra F, Brantley S, Wilson M, Phillips A, Munizaga F, Maksae V, Vervoort J and Hart G. 2009. Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposit[J].

- Journal of Geochemical Exploration , 102 : 1-6.
- Richter F M , Watson E B , Mendybaev R , Teng F Z and Janney P. 2008. Magnesium isotope fractionation in silicate melts by chemical and thermal diffusion[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 72 : 206-220.
- Richter F M , Watson E B , Mendybaev R , Dauphas N , Georg B , Watkins J and Valley J. 2009. Isotopic fractionation of the major elements of molten basalt by chemical and thermal diffusion[J]. Geochim. Cosmochim. Acta , 73 : 4250-4263.
- Rouxel O , Fouquet Y and Ludden J N. 2004. Copper isotope systematics of the Lucky Strike , Rainbow , and Logatchev sea-floor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge[J]. Econ. Geol. , 99 : 585-600.
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[A]. In : Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes [C]. Mineralogical Society of America , 55 : 65-111.
- Seo J H , Lee S K and Lee I. 2007. Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I): Isotope fractionations in ore-forming fluids [J]. Chem. Geol. , 243 (3-4) : 225-237.
- Urey H C. 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances [C]. Chem. Soc. , 562-581.
- Yang Z M , Hou Z Q , White N C , Chang Z S , Li Z Q and Song Y C. 2009. Geology of the post-collisional porphyry copper-molybdenum deposit at Qulong , Tibet[J]. Ore Geology Reviews , 133-159.
- Zhu X K , O 'Nions R K , Guo Y , Belshaw N S and Rickard D. 2000. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry : Implication for use as geochemical tracers[J]. Chem. Geol. , 163 : 139-149.
- Zhu X K , Guo Y , Williams R J P , O 'Nions R K , Matthews A , Belshaw N S , Canter G W , Waal E C , Weser U , Burges B K and Salvato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. Earth Planetary Science Letters , 200 : 47-62.

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