

多宝山铜矿同位素地质特征

马德有

(黑龙江省矿产地质第四调查研究所)

一、地质概况

多宝山斑岩铜矿位于松辽盆地与大兴安岭隆起带过渡部位靠隆起一侧,多宝山倒转倾伏背斜的轴部。

矿田出露的地层主要有中奥陶统铜山组和多宝山组、上奥陶统裸河组和爱辉组(图1)。与铜矿关系最密切的多宝山组主要为一套滨海—浅海相中性火山岩和火山沉积碎屑岩组合。矿田位于多种构造的复合部位,直接控岩控矿的构造是北西向压扭性帚状构造带。与成矿关系最密切的岩浆岩是华力西中期花岗岩闪长岩和花岗闪长斑岩。在矿田范围内,岩体与围岩均受到不同程度的蚀变,并呈现出以花岗闪长斑岩为中心的环形蚀变分带(图2)。由中心向外,可分为石英核、钾化带、绢云母化带和青磐岩化带。各期蚀变叠加改造现象明显,与成矿关系密切的蚀变是黑云母化和绢云母化。铜矿体主要产在片理化和压碎蚀变的花岗闪长岩体内,少部分含在蚀变安山岩中。主要矿石矿物有黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿和辉钼矿,还有少量的方铅矿、磁铁矿等。矿石矿物在矿体中具有分带性,中间以斑铜矿为主,向外黄铜矿增多,两侧主要是黄铁矿。矿石类型简单,有浸染状、细脉浸染状、细脉状、脉状和块状等。

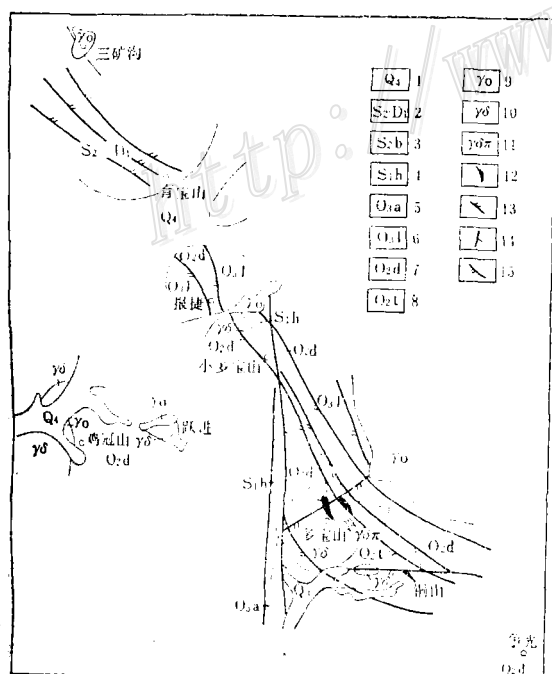


图1 多宝山铜矿田区域地质简图

(据符正奎)

1—第四系; 2—中志留—下泥盆统; 3—中志留八十里小组; 4—下志留黄花沟组; 5—上奥陶爱辉组; 6—上奥陶裸河组; 7—中奥陶多宝山组; 8—中奥陶铜山组; 9—斜长花岗岩; 10—花岗闪长岩; 11—花岗闪长斑岩; 12—矿体; 13—压扭性断裂; 14—张性断裂; 15—压扭性弧形断裂

Fig. 1. Schematic regional geologic map of the Duobaoshan copper ore field.

1—Quaternary sediments; 2—Middle Ordovician—lower Devonian strata; 3—Middle Silurian Bashilixiaohe zu; 4—Lower Silurian Huanghuagou zu; 5—Upper Ordovician Aihui zu; 6—Upper Ordovician Luohe zu; 7—Middle Ordovician Duobaoshan zu; 8—Middle Ordovician Tongshan zu; 9—plagioclase granite; 10—granodiorite; 11—granodiorite porphyry; 12—ore bodies; 13—compression and shear fractures; 14—tension fractures; 15—compression and shear curved fractures.

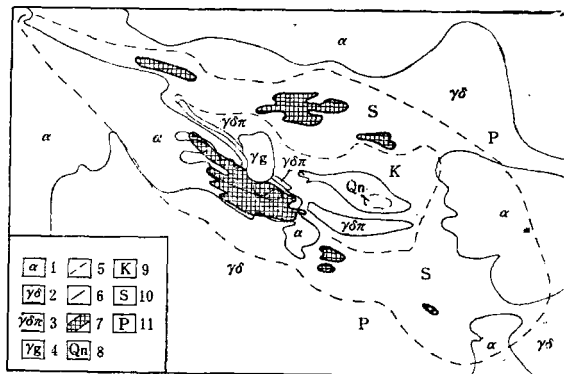


图2 多宝山铜矿床地质简图

(据吕祥洲)

1—安山岩, 2—花岗闪长岩, 3—花岗闪长斑岩, 4—更长花岗岩, 5—蚀变界线, 6—地质界线, 7—铜矿体, 8—石英核, 9—钾化带, 10—绢云母化带, 11—青磐岩化带

Fig. 2. Schematic geological map of the Duobao-shan copper deposit.

1—andesite; 2—granodiorite; 3—granodiorite-porphry; 4—oligoclase granite; 5—alteration boundary; 6—geological boundary; 7—copper ore bodies; 8—quartz core; 9—potassium alteration zone; 10—sericitization zone; 11—propylitization zone.

多宝山铜矿田硫同位素样品

一览表

表1

地区	Py	Cp	Bn	Gn	Sph	Cc	Mb	Cy	合计
多宝山	122	85	24	1		1	1		234
铜山	30	9		1	1				41
争光	10				2				12
小多宝山	6	1	1						8
报捷	1								1
育宝山	1								1
跃进	7							1	8
鸡冠山	5	1							6
三矿沟	7	5							12
合计	189	101	25	2	3	1	1	1	323

本文所用矿物代号: Py—黄铁矿, Cp—黄铜矿, Bn—斑铜矿, Gn—方铅矿, Sph—闪锌矿, Cc—辉铜矿, Mb—辉钼矿, Cy—石膏

向四周表现出不同程度的逐渐增大的趋势。

2. 硫同位素组成与矿体延深的关系

铜矿体产状与构造(片理)产状基本一致, 由流体包裹体资料圈出的热晕及蒸发晕的形状与矿体的产状也很吻合。这表明矿化流体的活动并不是按现在的垂直或水平方向进行的, 而受构造(片理)的控制。因此进行同位素研究时把矿体产状做为主要参数应更接近于实际。首先在选定剖面上确定矿体中线, 把这条线与地表线的交点确定为零点, 然后再从零点沿中线按不同深度统计矿体中硫同位素组成与矿体延深的关系(表4、图4)。从图、表中可知, 自地表向下 δS^{34} 值渐渐变小, 300米处最小(-2.2%), 而从300米向

二、硫同位素地质特征

(一) 硫同位素组成的一般特征

在矿田内共采集硫同位素样品323个(表1), 样品的加工及分离均符合规范要求, 测试精度误差小于0.5‰。有八种矿物作了硫同位素测定, 但主要是黄铁矿、黄铜矿和斑铜矿。硫同位素组成的变化范围为3.3—5.2‰, 平均为 -0.68% 。其中黄铁矿 δS^{34} 值为3.3—5.2‰, 平均为 -0.31% , 黄铜矿 δS^{34} 值为1.3—4.2‰, 平均为 -1.29% , 斑铜矿 δS^{34} 值为0.6—3.5‰, 平均值为 -1.31% ; 方铅矿 δS^{34} 值为 -2.3 — -2.5% , 平均为 -2.4% ; 闪锌矿的 δS^{34} 值为 -0.5 — -1.7% , 平均为 -1.23% ; 辉钼矿、辉铜矿和石膏都只有一个样品, δS^{34} 值分别是0.7‰、2.5‰和1.3‰。

从表2可知, 不同地区硫同位素组成的变化范围均不大, 除报捷矿点(只有一个样品)外, 其它地区的平均值都在 -140 — $+0.45\%$ 之间。把样品多于3个的地段的同位素组成作成直方图, 可见明显的塔式分布(图3)。从图3看出, 总的变化范围仅8.5‰, 且各种硫化物 δS^{34} 值差异不大。这些都说明矿田同位素分馏效应总体上是不强烈的。

(二) 硫同位素组成的空间分布特征

1. 硫同位素组成与矿体的关系

多宝山铜矿床的硫同位素组成在空间上呈现出规律性分布, 与矿体的关系尤为密切。表3列出了硫同位素组成在矿体及其上下盘的分布。由表可见, 无论是一种还是几种硫化物的 δS^{34} 值都呈现出自矿体向两侧(上下盘)变异的特点, 结果使主矿体上下盘相对矿体富集了1—3‰的同位素 S^{34} 。在穿过主矿带的各个剖面上都显示出这一变异特点, 矿体厚大处(66线) δS^{34} 值最小,

多宝山矿田硫同位素组成表 *

表 2

地 区	矿物	样品 数量	不同矿物的硫同位素组成($\delta S^{34}\%$)			不同地区硫同位素组成($\delta S^{34}\%$)		
			最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
三矿沟	Py	6	1.5	0.2	0.83	1.5	-1.0	0.45
	Cp	5	1.3	-1.0	0.00			
育宝山	Py	1	-0.5			-0.5		
报捷	Py	1	-6.4			-6.4		
跃进	Py	7	0.0	-1.6	-0.71	1.3	-1.6	-0.46
	Gy	1	1.3					
鸡冠山	Py	5	0.2	-0.7	-0.38	0.2	-0.7	-0.33
	Cp	1	-0.2					
小多宝山	Py	6	0.3	-3.7	-1.63			
	Cp	1	-1.6			0.3	-3.7	-1.40
	Bn	1	0.2					
多宝山	Py	122	3.3	-5.2	-0.28			
	Cp	85	1.2	-4.2	-1.34			
	Bn	24	0.6	-3.5	-1.38	3.3	-5.2	-0.77
	Gn	1	-2.3					
	Cc	1	2.5					
	Mb	1	0.7					
铜山	Py	30	1.6	-3.3	-0.19			
	Cp	9	-0.2	-2.1	-0.79	1.6	-3.3	-0.39
	Gn	1	-2.5					
	Sph	1	-0.5					
争光	Py	10	0.7	-2.9	-0.7	0.7	-2.9	-0.85
	Sph	2	-1.5	-1.7	-1.6			

* 本文323个硫同位素样品中 281个由冶金部桂林地质研究所分析, 42个由中国地质科学院矿床地质研究所分析

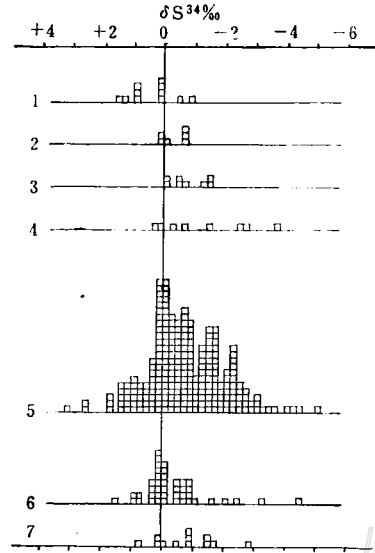


图 3 多宝山铜矿田硫同位素组成分布图

1—三矿沟铁铜矿床, 2—鸡冠山铜矿点, 3—跃进铜矿点, 4—小多宝山铜矿点, 5—多宝山铜矿床, 6—铜山铜矿床, 7—争光铅锌矿点

Fig. 3. Histogram of sulfur isotope compositions of the Duobaoshan copper ore field.

1—Sankuanggou Fe-Cu deposit, 2—Jiguan-shan Cu occurrence, 3—Yuejin Cu occurrence, 4—Xiaoduobaoshan Cu occurrence, 6—Tongshan Cu Deposit, 7—Zhengguang Pb-Zn occurrence.

多宝山铜矿床硫同位素组成与矿体关系

表 3

勘探线号	矿体上盘 $\delta S^{34}\%$			矿体中 $\delta S^{34}\%$			矿体下盘 $\delta S^{34}\%$		
	Py	Cp	Py + Cp	Py	Cp	Py + Cp	Py	Cp	Py + Cp
90	1.04(4)		1.04(4)	0.17(6)	-0.55(2)	-0.01(8)	1.8 (1)		1.8 (1)
82	0.07(2)		0.07(2)	-0.15(1)	-1.2 (1)	-0.68(2)			
74	-0.5 (1)	-0.3 (2)	-0.37(3)	-0.76(13)	-1.45(12)	-1.09(25)	1.0 (1)	-0.5 (1)	0.25(2)
66	0.25(17)	-0.81(7)	-0.06(24)	-0.87(17)	-1.73(22)	-1.35(39)			
50	0.38(1)		0.38(1)	-0.1 (1)	-1.8 (2)	-0.81(3)			
46				-1.0 (1)	-0.85(2)	-0.9 (3)	-0.1 (1)		-0.1 (1)
整个矿床	0.35(25)	-0.7 (9)	0.07(34)	-0.64(39)	0.9 (3)	-1.54(41)	-1.10(80)	-0.5 (1)	0.55(4)
	0.07 (68)			-1.10 (160)			0.55 (8)		

注: 括号内为样品数, 由冶金部桂林地质研究所和中国地质科学院矿床地质研究所分析。

多宝山铜矿床66线硫化物同位素
组成与矿体延深关系 表 4

米 距	Py $\delta S^{34}\%$	Cp $\delta S^{34}\%$	Py + Cp $\delta S^{34}\%$
0	-0.8(3)		-0.8(3)
50	1.1(1)	-1.5(4)	-0.1(5)
100	-1.0(1)	-1.8(1)	-1.4(2)
150	-2.8(3)	-1.7(4)	-2.2(7)
200		-1.5(2)	-1.5(2)
250		-1.7(1)	-1.7(1)
300		-2.2(2)	-2.2(2)
350	-1.4(4)	-2.7(3)	-1.9(7)
550		-1.0(1)	-1.0(1)
800	1.1(1)	-0.2(1)	0.5(2)
850	0.5(3)	-0.7(1)	0.2(4)

括号内表示样品数量,由冶金部桂林地质研究所分析

多宝山铜矿床66线硫化物 $\delta S^{34}(\%)$

值横向变化 表5

距中线 米距(米)	Py $\delta S^{34}\%$	Cp $\delta S^{34}\%$	Py + Cp $\delta S^{34}\%$
-250	0.5(9)		0.5(9)
-200	0.4(5)	-1.2(8)	-0.5(13)
-150	-0.9(2)	-1.8(1)	-1.2(3)
-100	1.1(1)	-1.6(4)	-1.1(5)
-50	-0.5(5)	-1.2(4)	-0.8(9)
0	-0.1(1)	-1.3(2)	-0.9(3)
+50	-0.7(1)	-1.8(2)	-1.4(3)
+100	-1.2(3)	-1.2(2)	-1.2(5)
+150	-1.6(2)	-3.1(2)	-2.3(4)
+200	-1.3(3)	-2.1(1)	-1.5(4)
+250	-0.9(3)	-1.9(1)	-1.1(4)
+300	-0.9(1)		-0.9(1)

样品由冶金部桂林地质研究所分析

下 δS^{34} 值又开始增大,至800米时可达0.5‰。

3. 硫同位素组成的横向变化特征

还是以矿体中线为标准,由它分别向左右统计同位素组成的横向变化规律。中线向左之距离记为负号,向右记为正号(表5、图5)。总体上来看,硫化物 δS^{34} 值在矿体中最小,绝大多数 $< -1.0\%$,而在矿体两侧都较大,最高可达0.5‰。 δS^{34} 值除在矿体中普遍较小外,在66线的-50—-150米和+100—+200米处有两个峰值。此特点在其它剖面上反映也很明显。

4. 硫同位素组成的变异晕

在样品较多的66线绘制出 δS^{34} 的等值线图(图6),可以看出, δS^{34} 最小值区与矿体中心基本重合。 δS^{34} 值自矿体中心的-2.8‰向两侧至300米时,可增至+0.5‰以上。 δS^{34} 值在纵向的变化不及横向显著。图6还

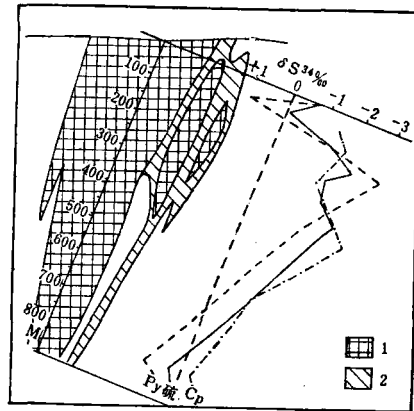


图 4 多宝山铜矿床硫化物 δS^{34} 与矿体延深关系图

1—表内矿体, 2—表外矿体

Fig. 4. Diagram showing variation in δS^{34} with depth in the Duobaoshan copper deposit.
1—economic ore, 2—lean ore.

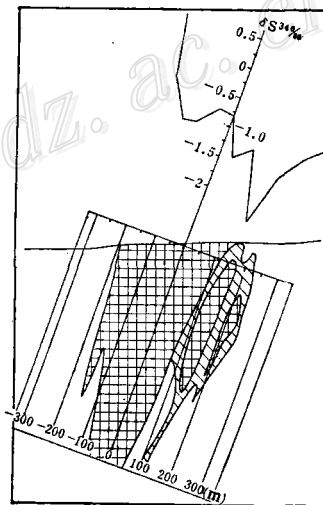


图 5 多宝山铜矿床66线硫化物
同位素组成横向变化

Fig. 5. Cross section showing variation in δS^{34} along the Exploration Line 66 of the Duobaoshan copper deposit.

表明, 硫同位素组成的变异晕并不是一个完整的同心圆状, 而呈现为斜列的长条状或椭圆状, 恰好与高位铜矿体的产状十分吻合。

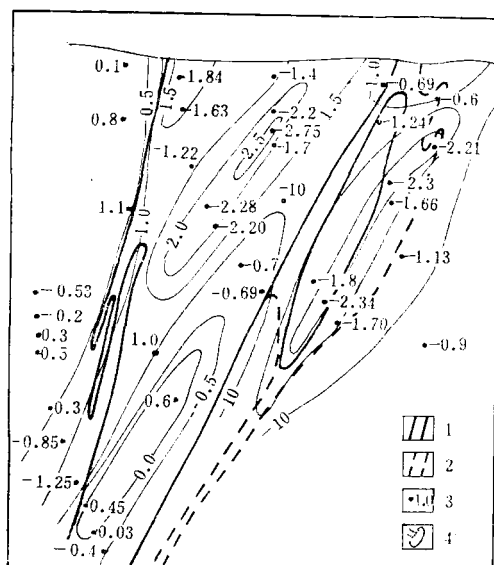


图6 多宝山铜矿床66线硫同位素组成变异晕
1—表内铜矿体; 2—表外铜矿体; 3—样品位置及 $\delta S^{34}\%$ 值; 4— $\delta S^{34}\%$ 等值线

Fig. 6. δS^{34} variation halo along Exploration Line 66 of the Duobaoshan copper deposit.

1—economic copper ore; 2—lean copper ore; 3—sample sites with $\delta S^{34}\%$ values; 4— $\delta S^{34}\%$ contours.

多宝山铜矿床不同剖面硫同位素

组成 (%) 表

表6

勘探线	90	82	74	66	50	46	30
δS^{34} 平均值	0.4	-0.6	-1.3	-1.0	-0.9	-0.7	-0.2
样品个数	14	5	52	91	6	10	5

由冶金部桂林地质研究所、矿床地质研究所分析

—74线之间, 深度为矿体延深的100—450米处; ②从变异晕中心向90线方向 δS^{34} 值的变化梯度大于向30线方向上的变化梯度。前者约4‰/km, 后者约1‰/km。造成这种现象的原因可能是由于热梯度变化的差异所致。30线距斑岩体很近, 或者说离热源很近, 温度相对较高, 因此 δS^{34} 值差别不十分明显。而越向90线方向, 距热源越远, 温度相对较低, 梯度变化也要相对大些, 因此同位素的分馏就相对显著些。从这个意义上还可以推断, 矿化流体未进入矿带之前, 首先流经斑岩体, 热源可能就是斑岩体及其下部。

(三) 硫同位素组成在不同岩石类型中的分布特征

矿田内各类岩石的硫同位素组成列于表7。由表可见, 各类岩石的硫同位素组成很接近, 无明显差别。

(四) 硫同位素组成在蚀变带中的分布特征

在平面上, 由于地表样品很少, 分布也不合理, 做出变异图比较困难。为此, 仅用同位素组成沿矿带延伸方向的变化趋势来说明这个问题。表6列出了各勘探线同位素组成的算术平均值, 并综合绘制成图7。从图7不难看出, 硫同位素组成在66—74线最小, 沿矿带延伸至90线和30线, δS^{34} 值分别为0.4‰和-0.2‰。上述说明, ①多宝山铜矿床硫同位素组成的最小值区在空间上与主矿带上矿体最厚大部分吻合, 故推断, 硫同位素组成变异晕的中心可能就是矿化活动的中心。该中心大体位于66

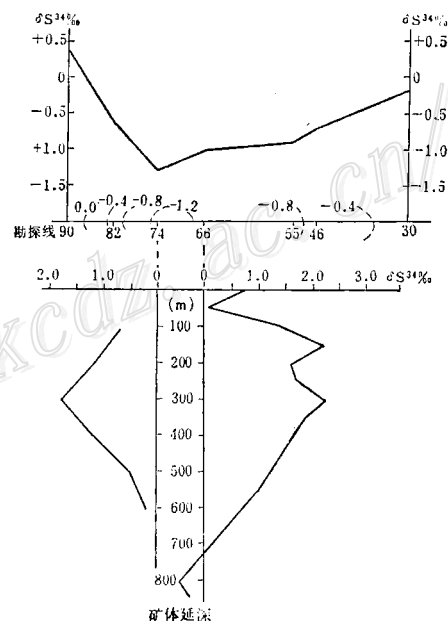


图7 多宝山铜矿床硫同位素变异趋势曲线图

Fig. 7. Diagram showing variation tendency of δS^{34} values in the Duobaoshan copper deposit.

多宝山铜矿田不同岩石类型硫同位素组成

表 7

地区	矿物	花岗闪长岩 $\delta S^{34}\%$			花岗闪长斑岩 $\delta S^{34}\%$			火山碎屑岩 $\delta S^{34}\%$			安山岩 $\delta S^{34}\%$		
		样数	变化范围	平均值	样数	变化范围	平均值	样数	变化范围	平均值	样数	变化范围	平均值
多宝山	Py	65	2.6 — -4.5	-0.13	3	0.1 — -1.13	-0.45	4	3.3 — -2.3	-0.41	18	1.1 — -1.5	-0.07
	Cp	46	-0.2 — -4.23	-1.39	2	0.7 — -0.24	0.47				3	-0.6 — -1.6	-1.2
	Py + Cp	111	2.6 — -4.5	-0.65	5	0.7 — -1.13	0.08				21	1.1 — -1.6	-0.23
铜山	Py	6	0.56 — -1.7	-0.42				6	1.6 — -0.9	0.28	11	0.9 — -0.06	0.28
	Cp	1	-2.1	-2.1				1	-0.2	-0.2	1	-0.7	-0.7
	Py + Cp	7	0.56 — -2.1	-0.66				7	1.6 — -0.9	0.21	12	0.9 — -0.7	0.19
小多宝山	Py	1	-0.3	-0.3							3	0.3 — -2.6	-1.0
跃进	Py	3	0 — -0.5	-0.33									
鸡冠山	Py	5	0.2 — -0.7	-0.36									
争光	Py							3	-0.6 — -1.0	-0.86	7	0.7 — -2.9	-0.63

(由冶金部桂林地质所、中国地质科学院矿床地质所分析)

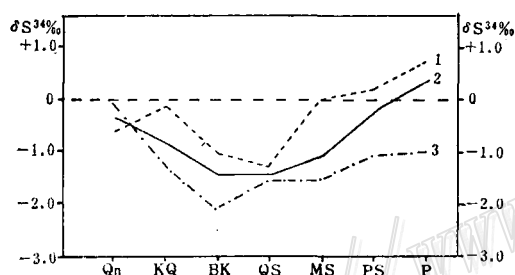


图 8 多宝山铜矿床不同蚀变带硫同位素组成图

1—黄铁矿；2—黄铜矿；3—硫化物；Qn—石英核；KQ—钾硅化带；BK—黑云母钾长石化带；QS—石英绢云母化带；MS—绿泥石绢云母化带；PS—青磐岩化绢云母化带；P—青磐岩化带

Fig. 8. δS^{34} values in various alteration zones of the Duobaoshan copper deposit.

1—pyrite; 2—chalcopyrite; 3. sulfides; Qn—quartz core; KQ—potassium-silicification zone; BK—biotite-potash feldsparization zone; QS—quartz-sericitization zone; MS—chlorite-sericitization zone; PS—propylitization-sericitization zone; P—propylitization zone.

增多。

(六) 硫化物矿物对地质温度

矿田内硫化物 δS^{34} 值的大小顺序为辉钼矿(0.7‰) > 黄铁矿(0.3‰) > 闪锌矿(-1.2‰) > 黄铜矿(-1.25‰) > 斑铜矿(-1.31‰) > 方铅矿(-2.4‰)。这个顺序表明矿田内硫化物可能是在同位素平衡的条件下生成的，可以用作同位素地质温度计。在多宝山、铜山和争光三个地区分别选出几组共生矿物对进行了温度计算(表10)。计算选用的公式为：

为了解同位素组成与蚀变的关系，首先把样品按其采样位置投放在相应的地质图上，然后再统计出不同蚀变类型岩石的 δS^{34} 值(表8、图8)。从表8、图8可以看出，不论是一种还是几种硫化物的 δS^{34} 值在各蚀变带的分布规律都一样。自石英核到青磐岩化带 δS^{34} 值具有大→小→大的变化特点。石英绢云母化带和黑云母钾长石化带 δS^{34} 值最小。硫同位素组成在蚀变带中的这种分布特征与其在矿体中的分布规律是一致的。因为主矿体就产在石英绢云母化带和黑云母钾长石化带内。这说明同位素组成的分布与蚀变和矿化，尤其与黑云母化、绢云母化具有十分密切的关系。

(五) 同位素组成在时间上的变异特征

多宝山铜矿床，从成矿早期到晚期，相应的矿石类型顺序是：浸染状→细脉浸染状→细脉状和块状。不同矿石类型的同位素组成见表9。由表9可知，浸染状铜矿石的 δS^{34} 值最小，块状铜矿石 δS^{34} 值最大。故认为矿床硫同位素组成在时间上的变异趋势为：矿化早期富集同位素 S^{32} ，向晚期则 S^{34} 渐渐

多宝山铜矿床不同蚀变带硫同位素组成

表 8

内 容 蚀 变 带	黄 铁 矿 $\delta S^{34}\%$			黄 铜 矿 $\delta S^{34}\%$			硫 化 物 $\delta S^{34}\%$		
	样数	变化范围	平均值	样数	变化范围	平均值	样数	变化范围	平均值
石 英 核 (Qn)	4	-0.1—-1.1	-0.63	5	0.7—-1.4	-0.09	9	0.7—-1.4	-0.34
钾 硅 化 带 (KQ)	5	2.6—-1.8	-0.12	6	-0.7—-2.3	-1.39	11	2.6—-2.3	-0.81
黑云母钾化带 (BK)	12	1.0—-2.3	-0.97	8	-0.5—-3.7	-2.1	20	1.0—-3.7	-1.42
石英绢云母化带 (QS)	13	1.0—-5.2	-1.22	15	0.4—-3.3	-1.51	28	1.0—-5.2	-1.38
绿泥石绢云母化带 (MS)	10	1.1—-1.6	0.01	21	-0.2—-2.9	-1.52	31	1.1—-2.9	-1.03
青磐岩绢云母化带 (PS)	30	1.4—-1.1	0.21	13	0.4—-1.8	-1.08	43	1.4—-1.8	-0.18
青 磐 岩 化 带 (P)	10	1.8—-0.7	0.73	3	0.1—-2.7	-1.03	13	1.8—-2.7	0.34

样品由冶金部桂林地质所和中国地质科学院矿床地质研究所分析

多宝山铜矿床不同矿石类型硫

同位素组成

表 9

内 容 矿 石 类 型	铜 矿 物		黄 铁 矿	
	样数	$\delta S^{34}\%$	样数	$\delta S^{34}\%$
浸染及细脉浸染状	35	-1.4	36	-0.2
细 脉 状	10	-0.9	9	-0.2
脉 状	6	-0.9	4	-0.5
块 状	4	-0.5	10	-0.2

样品由冶金部桂林地质所分析

多宝山铜矿田硫化物对温度

表 10

地 区	取样位置	矿 物 对 $\delta S^{34}\%$			分馏 效应 平衡值	同位素 温度 (°C)
		Py	Cp	Sph		
多宝山	ZK ₅₂₉ /570m	-0.2	-1.6		1.4	294
	I号矿带采场	-0.3	-1.4		1.08	372
铜 山	ZK ₇₇₅ /91m	1.6	-0.2		1.8	227
	1044QK104/35m	0.9		-0.5	2.0	190
争光	ZK ₇₀₀₂ /12m	-0.6		-1.5	0.9	304

样品由冶金部桂林地质所分析

黄铁矿-黄铜矿对: $1000\ln \alpha_{Py-Cp} = 4.5 \times 10^5 T^{-2}$ (梶原和克劳斯, 1971)

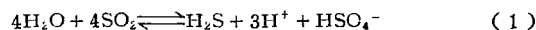
黄铁矿-闪锌矿对: $1000\ln \alpha_{Py-Sph} = 3.0 \times 10^5 T^{-2}$ (梶原和克劳斯, 1971)

为了验证矿物对温度的准确程度, 把它与流体包裹体测温结果进行了对比。均一法测得多宝山矿床主矿化期的温度为220—340℃, 爆裂法测得黄铁矿的温度为220—318℃, 黄铜矿为219—286℃。可见两种方法的温度结果基本吻合, 都限制在220—372℃的范围之内。

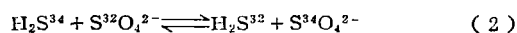
(七) 几个问题的讨论

1. 硫同位素组成在时间上的变异原因

类似多宝山矿床硫同位素组成在晚期富集 S^{34} 的矿床, 国内外均有所见。大本和拉伊 (Ohmoto, Rye, 1979) 指出: 在热液中, 当温度高于400℃时, 主要的含硫化合物为 H_2S 和 SO_2 , 但当温度降到350℃以下时, SO_2 将发生水解, 使下列反应:



向右边移动。这时热液中主要含硫化合物为 H_2S 和 SO_4^{2-} 。在 H_2S 和 SO_4^{2-} 同时存在的情况下, 将发生下述同位素交换反应:



反应的结果使 SO_4^{2-} 富集了 S^{34} 。略微比总硫 ($SO_4^{2-} + H_2S$) 富集 S^{32} 的硫化氢首先形成硫化物沉淀下来, 致使残余硫中富集 S^{34} 。随着 H_2S 的凝聚, 反应式 (1) 向左移动, 使 SO_4^{2-} 中的部分硫转为 H_2S , 这时的硫化氢比开始时那一部分富集了 S^{34} 。所以随着硫化物的沉淀, 溶液中残余硫将富集 S^{34} , 而相应产生的硫化物也越来越富集 S^{34} 。

氧化还原条件对硫同位素分馏趋势的影响也很大。在一些矿床中, 氧逸度 (fO_2) 在成矿晚期有所升

高, 导致沉淀的硫化物逐渐富集 S^{32} 。相反, 如果氧逸度在晚期不升高或有所降低, 则会出现晚期富集 S^{34} 的同位素分馏。

2. 硫同位素组成在空间上的变异原因

如前所述, 多宝山铜矿床硫同位素组成从矿体中心向外 S^{34} 逐渐增加。在蚀变带中, 以石英绢云母化和黑云母钾长石化为中心向外富集 S^{34} 。这种变异的原因可能是不同空间位置上的物理化学条件差异所致。自矿体中心向外, pH 值渐趋增大 (由弱酸性向弱碱性过渡), 氧化势则由中心向外渐趋变小。这样就会引起自矿化中心及含矿蚀变带向外越来越富集 S^{34} 这一现象。

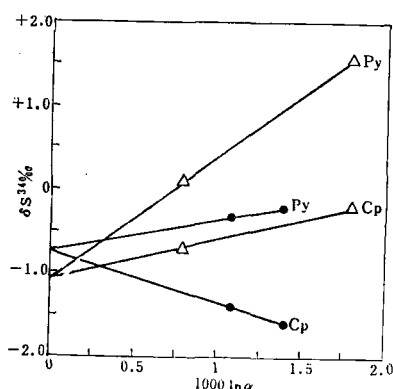


图9 多宝山矿田 $1000 \ln \alpha$ 与 $\delta^{34}S_{Py}$ 和 $\delta^{34}S_{Cp}$ 关系图

△ 多宝山矿床 · 铜山矿床
Fig. 9. $1000 \ln \alpha$ versus $\delta^{34}S_{Py}$ and $\delta^{34}S_{Cp}$ of the Duobaoshan ore field.
△ Duobaoshan ore deposit, · Tongshan ore deposit.

3. 矿液中总硫的推断及硫源

一个矿床中硫化物的同位素组成并不一定代表成矿溶液的同位素组成。因为溶液中的硫不一定会全部呈硫化物从含矿热液中沉淀出来。硫化物的同位素组成即受 $\delta^{34}S_x$ 的控制, 也严格地受 fO_2 、pH、T、 fS_2 等的控制。目前已有几种估算 $\delta^{34}S_x$ 的方法。本文仅用共生矿物平衡分馏体系图解法估算矿田的矿液总硫 ($\delta^{34}S_x$)。

平克尼 (Pluckney, 1976) 和菲尔德 (Field, 1976) 等利用这种方法推算介质水中的 $\delta^{34}S_x$ 值, 其原理是: 如果两个以上的矿物对是从化学和同位素组成均一的溶液中沉淀而且仅仅温度有变化, 那么相关样品的 $1000 \ln \alpha_{甲-乙}$ 对 $\delta_{甲}$ 或 $\delta_{乙}$ 的关系图, 应当是一条直线。根据这一原理作图9, 横座标为 $1000 \ln \alpha$, 纵座标为 $\delta^{34}S_{\text{‰}}$, 然后用线性回归法向高温方向外推, 两直线在纵座标上的交点就是形成矿物的介质水的同位素组成值。由图可知, 多宝山矿田的矿液总硫值应为 $-0.75 \sim -1.1\text{‰}$, 与陨石值十分接近, 表明多宝山矿床的硫主要来源于地壳深部。

三、碳、氧同位素地质特征

多宝山组大理岩和蚀变成因方解石 (计12个样品) 的碳和氧同位素的测定结果列于表11。从表中可知, 大理岩的 $\delta^{13}C$ 值为 $2.0 \sim 1.3\text{‰}$, 平均为 0.36‰ ; $\delta^{18}O$ 值为 $10.5 \sim 11.9\text{‰}$, 平均为 11.22‰ 。 $\delta^{13}C$ 值与标准海相沉积岩的碳同位素组成一致, 但氧同位素组成则比标准海相石灰岩小。其原因可能是在变质作用时进行了氧同位素交换, 使大理岩中的 $\delta^{18}O$ 减少了约10%左右。

四种不同产状的方解石脉的 $\delta^{13}C$ 值基本一致。该四类方解石脉至少可划分为两个不同蚀变阶段, 方解石化绢云母化 (通常称VS) 产生于主矿化期稍后, 其它三类方解石脉则是比VS期更晚的产物。尽管如此, 它们的 $\delta^{13}C$ 值却很相近, VS期 $\delta^{13}C$ 平均值为 -2.58‰ , 石英方解石脉平均值为 -2.52‰ , 纯方解石脉平均值为 -2.36‰ , 含铜矿方解石脉平均值为 -2.44‰ 。显然这些数值与大理岩的 $\delta^{13}C$ 值很接近, 但又不完全一致, 方解石比大理岩多富集了3%左右的同位素 C^{12} 。

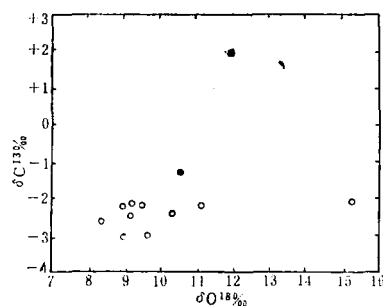
方解石的氧同位素组成为 $8.35 \sim 15.26\text{‰}$, 平均值为 10.01‰ 。VS期 $\delta^{18}O$ 平均为 11.37‰ , 石英方解石脉为 9.10‰ , 纯方解石脉为 9.66‰ , 含铜矿方解石脉为 10.32‰ 。图10反映了大理岩和各期方解石的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值的对应关系, 它们的 $\delta^{18}O$ 值很接近, 而方解石的 $\delta^{13}C$ 值均小于大理岩, 无一例外, 但比公认的原生碳最佳平均值 -5.2‰ (Deines and Gold, 1973) 大3%左右。这说明碳酸盐化期的碳质可能是一种混合来源。

为了了解多宝山矿床碳酸盐化期介质水的性质及其来源, 根据方解石的氧同位素组成和液体包裹体测温按拉伊 (Rye, 1966) 提出的方解石-水的方程 $1000 \ln \alpha_{\text{方解石-水}} = 2.70 \times 10^6 T^{-2} - 1.84$ 计算出介质水的氧同

多宝山铜矿床碳同位素结果 表 11

样号	测定对象	产状	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$
IV _K -2	大理岩	多宝山组地层	10.5	-1.3
IV _K -3	大理岩	多宝山组地层	11.9	2.0
IV _K -6	方解石	石英方解石脉	9.0	-2.3
IV _K -9	方解石	石英方解石脉	9.0	-3.1
IV _K -11	方解石	石英方解石脉	9.3	-2.2
IV _K -8	方解石	VS	9.2	-2.6
IV _K -12	方解石	VS	15.3	-2.2
IV _K -13	方解石	VS	9.6	-3.0
IV _K -7	方解石	含黝铜矿方解石脉	10.3	-2.4
IV _K -10	方解石	方解石脉	11.2	-2.2
IV _K -14	方解石	方解石脉	8.4	-2.6
IV _K -15	方解石	方解石脉	9.5	-2.2

样品由国家地震局地质所分析

图 10 多宝山铜矿床大理岩与方解石 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图

○ 方解石; ● 大理岩

Fig. 10. $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ diagram of marble and calcite in the Duobaoshan copper deposit.

○ calcite; ● marble.

位素组成, 得出VS期介质水的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为2.8‰, 石英方解石脉为2.1‰, 纯方解石脉为2.1‰, 含黝铜矿方解石脉为2.1‰。这些数值都比原生岩浆水的氧同位素组成 ($\delta^{18}\text{O} = 5-9\text{‰}$) 低, 说明在方解石沉淀阶段多宝山铜矿的蚀变介质水有大气降水的参与。

四、锶同位素地质特征

多宝山地区共测试铷-锶同位素样品22个, 结果见表12。花岗闪长斑岩和斜长花岗岩的等时线的线性关系很好, 它们的初始 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 值分别为0.7054和0.7037。花岗闪长岩、安山岩及安山玢岩结果落点集中, 没有求出初始 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 值。从表可见该五类岩石的现代锶比值很一致, 花岗闪长岩为0.70589, 花岗闪长斑岩为0.70642, 安山岩为0.70520, 斜长花岗岩为0.70486, 安山玢岩为0.7030。可以认为这些岩石的初始 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 值近似。把这些数值投到Faue和Huiery (1963) 作的Sr同位素演化图上 (图11), 可以看出, 该五类岩石初始锶比值都集中在玄武岩来源区。

多宝山铜矿床 Rb-Sr 样品分析结果

表 12

样号	岩性	Rb^{87} ($\mu\text{g/g}$)	Sr^{86} ($\mu\text{g/g}$)	$\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 现代	样号	岩性	Rb^{87} ($\mu\text{g/g}$)	Sr^{86} ($\mu\text{g/g}$)	$\text{Rb}^{87}/\text{Sr}^{86}$	$\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ 现代
IVRS-1	花岗闪长岩	14.8718	26.43673	0.56254	0.703986	IVRS-12	安山岩	4.0051	67.0770	0.05970	0.704786
-2		20.6864	55.16763	0.37497	0.703848	-13	安山岩	7.37584	77.6919	0.0914	0.705809
-3		14.9046	32.0994	0.46433	0.705271	-15	斜长花岗岩	10.7264	26.10441	0.4109	0.704932
-4		13.6689	45.1484	0.30276	0.706228	-16	斜长花岗岩	13.1250	72.2040	0.18053	0.704241
-5		13.05893	16.45782	0.79348	0.709598	-17	斜长花岗岩	14.18633	28.1313	0.50429	0.705041
-6	花岗闪长斑岩	14.48153	18.76501	0.77173	0.706366	-18	斜长花岗岩	11.21716	26.60232	0.42166	0.705211
-7		9.32455	24.1768	0.38598	0.705246	-19	安山玢岩	0.76847	71.1684	0.01067	0.704990
-8		19.65496	3.87396	5.073605	0.7085795	-20	安山玢岩	1.081107	68.6887	0.01556	0.70468
-9		10.3882	63.01675	0.16485	0.705485	-21	安山玢岩	0.98616	60.4652	0.016122	0.70518
-10	安山岩	4.82236	61.5436	0.07836	0.705535	-22	安山玢岩	0.58646	80.21754	0.007226	0.70082
-11		7.74873	63.7520	0.12154	0.704686	-23	安山玢岩	6.76928	181.4916	0.036869	0.69940

样品由中国地质科学院地质力学研究所分析

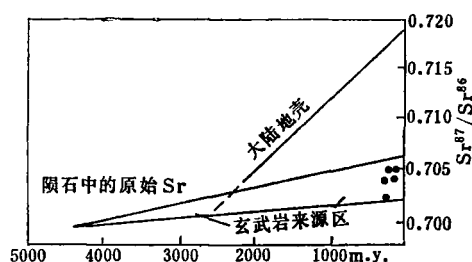


图 11 海洋玄武岩来源区和大陆地壳中的 Sr 同位素演化图

Fig. 11. Diagram showing sulfur isotope evolution in source region of oceanic basalt and in continental crust.

综上所述得出如下结论：在多宝山地区，从中奥陶世中基性火山活动开始，到华力西晚期侵入的中酸性岩浆，同属一个岩浆源。尽管这些岩石的成岩时代相距较大，但 Sr^{87}/Sr^{86} 值表明，它们的 Sr 同位素系统是稳定的，并没有遭到较大的外来 Sr 的污染和本体系 Sr 的带出。

五、几点结论

通过对多宝山矿田硫、锶、碳、氧同位素的研究，得出下面几点认识：

(一) 矿田内硫同位素组成变化范围窄，绝对值小， δS^{34} 值具有明显的塔式分布。表明矿田总体上无强烈的同位素分馏，均一化特征明显，矿田硫源单一，很少有硫化现象。矿液总硫值为 $-0.75\% - -1.1\%$ ，所以认为矿田的硫来自地壳深部。

(二) 多宝山矿床硫同位素组成具有一定的分布规律，与蚀变矿化活动关系尤为密切。空间上显示出以矿体为中心，以侧向分馏为主的变异晕，结果使变异晕中心比其外侧富集了 $1.5\% - 2.5\%$ 的 S^{32} 。时间上从矿化早期到晚期 S^{34} 越来越富集。

(三) 多宝山矿床主矿化期的温度为 $220 - 372^\circ C$ 。矿液的 pH 值开始显弱酸性，晚期向弱碱性方向变化，成矿早期氧逸度相对较大，向晚期略有减小的趋势。空间上从矿液中心向外碱性增强，氧逸度减小。

(四) 多宝山矿床硫同位素组成变异晕中心位于矿体的最厚大部位，变异曲线特点与高品位铜矿体及强片理带产状吻合，与矿流体包裹体的热晕基本一致。故推断，同位素变异晕的中心即是矿液活动中心，该中心大致在 66—74 线之间、矿体延深的 100—450 米位置上。

根据硫同位素组成的梯度变化及其它资料，认为矿液是经过花岗闪长斑岩体流进矿化带的，斑岩体是成矿流体的热源。

(五) 花岗闪长岩、花岗闪长斑岩、斜长花岗岩、安山岩和安山玢岩的锶同位素初始比值一致，同属玄武岩来源区的产物。说明从奥陶纪的火山岩到华力西末期斜长花岗岩均属同源不同期次火山-构造岩浆活动的产物。

(六) 多宝山矿床碳酸盐化期的碳质绝大部分来自地层中碳酸盐岩石。蚀变介质水有大气降水的参与。

本文在编写过程中承蒙中国地质科学院矿床地质研究所丁悌平、芮宗瑶同志和原黑龙江省地质四队杜琦同志的多方指教，特此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 张理刚 1977 稳定同位素地温计 地质地球化学 第 5 期
- [2] 张理刚 1978 含矿流体(溶液)的稳定同位素及其研究意义 地质地球化学 第 11 期
- [3] 丁悌平 1980 氢氧同位素地球化学 地质出版社
- [4] 格里年科 1980 硫同位素地球化学 科学出版社
- [5] 李桂茹译 1981 同位素地质学 地质出版社
- [6] Forester, R. W., Taylor, H. R. Jr., 1980, Oxygen, Hydrogen and Carbon isotope studies of the Stony Mountain Complex, Western San Juan Mountains, Colorado, Econ. Geol., Vol. 75, No. 3, pp. 362—383,

ISOTOPE GEOLOGY OF THE DUOBAOSHAN COPPER ORE FIELD

Ma Deyou

(Geological Bureau of Heilongjiang Province)

Abstract

The Duobaoshan copper ore field shows a regular time and spatial distribution in sulfur isotope compositions of sulfides, related especially intimately to mineralization and alteration.

The δS^{34} values are 0.07 in the hanging wall, -1.10 in the ore body and 0.55 in the foot wall. Vertically the δS^{34} values vary from high to low and then to high again with the depth, having the lowest value at the depth of 300m. Laterally the δS^{34} values of sulfides are lower than -1.0 in the ore body and higher than -1.0 on both sides of the ore body. Surrounding a center where the ore body has largest thickness, the δS^{34} contours show a variation halo which models the high grade copper ore body in shape and attitude.

The spatial distribution pattern of sulfur isotope composition suggests that the center of δS^{34} halo, which is bounded by exploration lines 66 and 74 or located from 100 to 450m in depth, seems likely to have been the center of mineralization activity. From the gradients of sulfur isotope variation, the ore-forming fluids are supposed to have come from the granodiorite porphyry and migrated toward exploration line 90.

Spatially, in the direction of quartz core $\rightarrow$ potassium alteration zone $\rightarrow$ sericitization zone $\rightarrow$ propylitization zone, the δS^{34} values of sulfides also vary from high to low, and then to high again; in time, from the early stage to the late stage of mineralization, the δS^{34} values of fluids increased gradually. The precipitation temperatures calculated from sulfur isotope fractionation are in the range of 220—370°C, quite in agreement with those from the fluid inclusion determination. The sulfur isotope distribution and the estimated sulfur isotope composition of the ore-forming fluids lead to the presumption that sulfur in the ore field was probably derived from the deep portion of the crust.

The δC^{13} values of the carbonatization stage calcite from the Duobaoshan copper ore deposit are quite consistent with those of marble from the Duobaoshan formation, denoting that the carbon material of the carbonatization stage might have come from the adjacent carbonate rocks. The δO^{18} values of hydrothermal solution in carbonatization stage are much lower than those of magmatic water, indicating the probable dilution of the hydrothermal solutions by underground water.

The present Sr^{87}/Sr^{86} ratios of granodiorite, granodiorite porphyry, plagioclase granite, andesite and andesite porphyry range from 0.6994 to 0.7096 whereas the initial Sr^{87}/Sr^{86} values of granodiorite porphyry and plagioclase granite are 0.7054 and 0.7037 respectively, implying that all these intrusives possess identical initial Sr^{87}/Sr^{86} ratio and are hence the products of the same sources formed during different stages of tectonic and magmatic activities.