

# 新田岭白钨矿床稳定同位素地质学研究

毕承思、吴静淑、王美玉

艾上铮

(中国地质科学院矿床地质研究所)

(湖南省地矿局湘南地质队)

**内容提要:** 本文以新田岭钙矽卡岩型白钨矿床为例,通过硫、碳、氢、氧稳定同位素研究获得的成矿信息,探讨了矽卡岩白钨矿床的成因和物质来源。矿区氢氧同位素组成表明成矿溶液属以岩浆水为主的混合岩浆水,后期变为大气降水;碳主要来源于地层碳,混有岩浆碳;硫源为深源硫与地层硫的混合。稳定同位素结合地质年代学研究,表明该矿床系与燕山早期黑云母花岗岩有关的接触交代型矿床,钨主要来源于大陆地壳重熔花岗岩浆热液。

**关键词:** 新田岭 白钨矿床 稳定同位素 矽卡岩型

新田岭矿区是一个伴有钼铋矿化的特大型钙矽卡岩白钨矿床。通过对矿床中具代表性的矿物、岩石及流体包裹体的氢、氧、碳、硫等稳定同位素组成的测定,探讨了不与黑钨矿伴生的矽卡岩型白钨矿床的成因及物质来源。这类矿床在世界和中国钨矿床中占有重要地位<sup>[1]</sup>,对其研究有着重要意义。

## 一、地质背景

新田岭白钨矿区位于骑田岭花岗岩体东北部与石炭系围岩之接触带,矿区面积15km<sup>2</sup>。矿区地层简单,仅有石炭系、第四系。含矿层为下石炭统大塘阶石磴子段下部(图1)含杂质较多的灰岩及泥质灰岩。矿区内有南北向、北东向、东西向构造,成矿与南北向复式背斜有关。图1中的F<sub>1</sub>即相当于复式背斜的轴部位置。与成矿有关的骑田岭中粗粒斑状黑云母花岗岩复式岩体,据大量同位素地质年龄资料(223—158Ma)<sup>①</sup>,主体属印支期产物。岩体呈岩基产出,边缘相为细粒(中细粒)斑状黑云母花岗岩,相变不明显。岩体的延伸、产状的随缓变化基本上与矿区复式背斜一致;岩体突起的最高部位与复式背斜核部、F<sub>1</sub>断层的位置大体上吻合。接触带附近局部有少量花岗闪长岩出现,并具矽卡岩化。脉岩有花岗斑岩、细晶岩、石英斑岩。矿体产于黑云母花岗岩与石炭系下统石磴子段灰岩的接触带上,以似层状为主,其次为透镜状、囊状。白钨矿主要产在花岗岩与灰岩接触带的矽卡岩体内。矿石矿物比较单一,主要为白钨矿,仅矿区北部牛角湾矿段有少量辉钼矿、辉铋矿,整个矿区硫化物不发育,部分钻孔可见厚度不到1m的磁黄铁矿、黄铁矿、闪锌矿矿石,未发现硫酸盐矿物。脉石矿物主要为次透辉石、石榴石,少量的石英、方解石、萤石,局部有绿帘石。围岩蚀变发育,主要有矽卡岩化、硅化等。矽卡岩期后热液蚀变作用在内接触带有蓝绿色角闪石化、白云母化、绢云母化和云英岩化等;在外接触带有阳起石化、硅化、萤石化、绿泥石化和碳酸盐化。

①据湖南省地矿局408队对矿区的详细普查地质报告

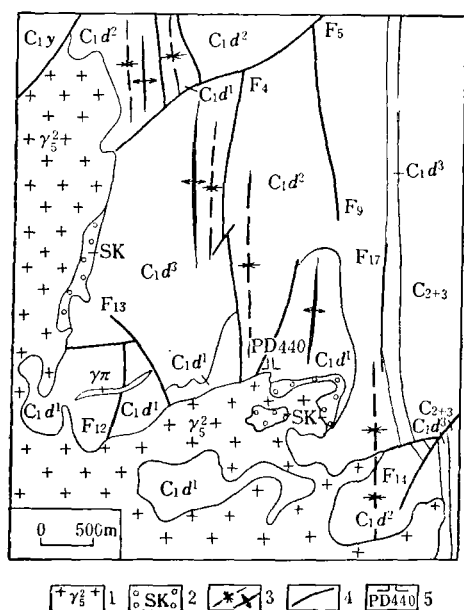


图1 新田岭矿区地质略图

C<sub>2+3</sub>—石炭系中、上统壶天群; C<sub>1d</sub>—石炭系下统大塘阶; C<sub>1d1</sub>—石碇子段; C<sub>1d2</sub>—测水段; C<sub>1d3</sub>—梓门桥段; C<sub>1y</sub>—石炭系下统岩关阶; γπ—花岗斑岩; 1—燕山花岗岩; 2—矽卡岩; 3—背、向斜轴; 4—断层; 5—坑道位置及编号

Fig. 1. Schematic geological map of the Xintianling ore district.

C<sub>2+3</sub>—Upper and Middle Carboniferous Hutian Group; C<sub>1d1</sub>—Shidengzi Member; C<sub>1d2</sub>—Ceshui Member; C<sub>1d3</sub>—Zimenqiao Member; C<sub>1y</sub>—Lower Carboniferous Yanguan Stage; γπ—Granite porphyry; 1—Yanshanian granite; 2—Skarn; 3—Anticlinal and synclinal axes; 4—Fault; 5—Gallery and its serial number.

## 二、样品的采集与同位素分析方法

样品采自通过矿体的PD440勘探坑道及A13、A17两剖面的一部分钻孔。样品经破碎、手选或重力水选,再经电磁选、磁选、重液、介电等分离而后在实体显微镜下精选,单矿物纯度达98%以上。对区内石英、方解石磨制均一法测温片。含氧矿物和岩石中氧的提取采用五氟化溴法,然后转化为CO<sub>2</sub>,送质谱测定。碳酸盐矿物中碳和氧的提取用纯磷酸法,然后收集释出的CO<sub>2</sub>,送质谱测定。硫化物以氧化铜作氧化剂,在真空状态下高温氧化,制成SO<sub>2</sub>样品,再经质谱测定。矿物包裹体水、矿坑水的氢同位素分析用锌法,矿坑水氧同位素分析用平衡法。氢、氧的同位素δ值是相对于SMOW计算的,碳同位素δ值相对于PDB进行计算,硫同位素δ值是相对于CDT计算的。矿坑水及包裹体水的氢分别用MAT-251、MAT-250C质谱计进行分析,其余方法均用MAT-230C质谱计分析。

## 三、结果和讨论

**1. 碳酸盐的碳、氧同位素** 表1列出了矿区碳、氧同位素组成测定结果。围岩碳酸盐岩δ<sup>13</sup>C值为1.5—2.5‰,刚好落在海相碳酸盐的范围内(−2—+2‰)。矿石中成矿阶段方解石的δ<sup>18</sup>O值为10.4—11.5‰,按均一温度计算,溶液的δ<sup>18</sup>O<sub>H<sub>2</sub>O</sub>为5.4—6.8‰。根据Taylor (1979) [5],在发生水—岩同位素交换时,有如下关系: 水/岩石=(δ<sup>18</sup><sub>初</sub>−δ<sup>18</sup><sub>末</sub>)/(δ<sup>18</sup><sub>末</sub>−δ<sup>18</sup><sub>岩</sub>),式中“初”表示交换前,“末”表示交换后。

已知δ<sup>18</sup><sub>岩</sub>为22.9‰,δ<sup>18</sup><sub>初</sub>为24.5‰(表1),δ<sup>18</sup><sub>末</sub>为5.4—6.8‰。假定δ<sup>18</sup>O<sub>末</sub>为+7‰左右,可知δ<sup>18</sup>O为7‰的溶液与石灰岩交换而使δ<sup>18</sup>O降低是产生不了低于7‰溶液的。因此溶液最初不可能是纯岩浆水或者以岩浆水为主。假定最初溶液为大气降水,现在矿区矿坑水的δ<sup>18</sup>O值约为

表1 新田岭白钨矿区碳酸盐的同位素组成及矿坑水的 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta\text{D}$ 值(‰)  
Table 1. Isotopic composition of carbonate rocks and  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta\text{D}$  values of gallery water in the Xintianling scheelite ore district

| 样品号                    | 测试对象   | 采样位置             | $\delta^{13}\text{C}$ | $\delta^{18}\text{O}$ | 均一温度(℃)          | $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ① |
|------------------------|--------|------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|----------------------------------------------|
| PD440-244              | 方解石    | PD440坑道矿体中成矿期方解石 | -3.5                  | 11.5                  | 290—320          | 5.6—6.5                                      |
| PD440-YD <sub>1</sub>  | 方解石    | 同上               | -6.8                  | 11.3                  | 290—340          | 5.4—6.8                                      |
| PD440-171.4            | 方解石    | 同上               | -4.5                  | 10.4                  | 330              | 5.64                                         |
| PD440-A <sub>3</sub> S | 方解石    | PD440坑道成矿后期方解石脉  | -4.3                  | 6.3                   | 220—240          | -2.25—-1.37                                  |
| A13-13-3               | 大理岩化灰岩 | A13排13号孔矿体围岩     | 1.5                   | 22.9                  |                  |                                              |
| A350-1                 | 灰岩     | 矿区石磴子段正常沉积灰岩     | 2.5                   | 24.5                  |                  |                                              |
| 440水1                  | 水      | PD440坑道中矿坑水      | $\delta^{18}\text{O}$ | -6.45                 | $\delta\text{D}$ | -31.6±0.9<br>(二次)                            |
| 440水1                  | 水      |                  |                       | -6.40                 |                  |                                              |

分析者: 灰岩及脉方解石的氧、碳同位素组成由地矿部矿床地质研究所白瑞梅、董燕玲测定; 矿坑水的 $\delta\text{D}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 分别由地矿部矿床地质研究所韩峰火、罗续荣测定; ①按下列方程式计算<sup>[1]</sup>:  $1000\ln\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = 2.78 \times 10^6 T^{-2} - 2.89$

-6.4‰。在燕山期成矿时, 大气降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值不清楚, 我们假定与现代值差别不大, 取值为-6.4‰。按Taylor (1979)的水—岩反应公式, 获新田岭矿区水/岩比约为0.14—0.12, 这个比值较为合理。

成矿后期方解石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为6.3‰, 据均一温度计算的溶液 $\delta^{18}\text{O}$ 值 $\text{H}_2\text{O}$ 为-2.25—-1.37‰。按Taylor (1979)关于水/岩比计算公式, 假定最初的溶液为岩浆水, 则无解; 假定最初溶液为大气降水 (取值按-6.4‰), 获水/岩比值为0.39—0.32。

因此, 不论早期方解石沉淀或晚期方解石脉形成时, 成矿溶液此时均可能是以经过交换的大气降水为主, 当然少量岩浆水混入的可能性也是有的。

下面再讨论沉淀方解石的溶液中碳的来源。从表1可知, 成矿阶段方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-3.5—-6.8‰之间。根据 Ohmoto (1979)<sup>[6]</sup>关于碳酸盐与 $\text{CO}_2$ 的分馏方程进行计算, 在300℃时沉淀的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值较溶液中的 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 低1.4‰, 在250℃时低2.1‰。因此成矿流体中 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-2.1—-5.4‰, 代表交换后的溶液。已知 $\delta^{13}\text{C}_{\text{灰岩}}^{\text{初}} = 2.5\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{灰岩}}^{\text{末}} = 1.5\%$ , 假定溶液中原来含的是岩浆碳, 则 $\delta^{13}\text{C}_{\text{溶液}}^{\text{初}}$ 应为-7‰。套用Taylor的水—岩交换反应式, 假定在溶液中含碳化合物以 $\text{CO}_2$ 为主, 公式改写为:

$$\text{CO}_{2\text{溶液}}/\text{CO}_{2\text{灰岩}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{灰岩}}^{\text{末}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{灰岩}}^{\text{初}}) / (\delta^{13}\text{C}_{\text{溶液}}^{\text{初}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{溶液}}^{\text{末}})$$

求得交换时的 $\text{CO}_{2\text{溶液}}/\text{CO}_{2\text{灰岩}}$ 比值为0.54—0.93, 要使水溶液中岩浆碳为与之交换的灰岩的近一倍, 是难以使人相信的。如果溶液中含的不是岩浆碳, 而是石炭纪地层中的有机碳或石墨, 则这些碳氧化生成的 $\text{CO}_2$ , 一般 $\delta^{13}\text{C}$ 值可达-25‰左右。将其代入, 得 $\text{CO}_{2\text{溶液}}/\text{CO}_{2\text{灰岩}}$ 比值为0.17—0.30。同样的运算, 成矿后期方解石获得的 $\text{CO}_{2\text{溶液}}/\text{CO}_{2\text{灰岩}}$ 比值为0.18。此二比值看来较合理一些, 说明碳的来源以地层碳为主, 混有部分岩浆碳。然而上述计算中, 许多方面都加以简单化了, 我们仅从粗略计算中来定性地估量溶液中水和碳的来源, 提供一定参考数据。一般认为岩浆成因碳酸盐碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值通常在-7‰左右, 沉积的海相碳酸盐在0‰左右, 实测的成矿阶段方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值达到-3.5‰, 显示出有围岩地层碳的加入。根据Y. Bottinga的 $\text{CO}_2$ 和方解石之间的碳同位素交换方程式:

表 2 新田岭矿区矿物、岩石的氢、氧同位素测定结果(‰)  
Table 2. Hydrogen and oxygen isotopic determinations of minerals and rocks from the Xintianling ore district

| 样号          | 采样位置及岩性              | 测定样品 | $\delta^{18}\text{O}_0$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sc}}$ | $\delta^{17}\text{O}_{\text{Mt}}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Bi}}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Mu}}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{全岩}}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{Gr}}$ | $t(^{\circ}\text{C})$ | $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}$ | $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ | 测试单位          |
|-------------|----------------------|------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------|
| 440-17      | PD440坑道矽卡岩矿体中成矿期块状石英 | 石英   | 12                      |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   | 340                   | 5.9                                              | -55                                   | 矿地研七          |
| 440-244     | 同上                   | 石英   | 11.4                    |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   | 320                   | 4.7                                              | -46                                   | 矿地研七          |
| 440-A1S     | 同上                   | 石英   | 14.3 <sup>(2)</sup>     |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   | 300                   | 6.9                                              | -43                                   | 矿地研七          |
| 440-13-1*   | PD440坑道中矽卡岩矿体        | 石英   | 12.2                    |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 宜昌地研所同素       |
| 440-13*     | 同上                   | 白钨矿  |                         | 3.6                               |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 宜昌地研所同素       |
| 440-14-1*   | 同上                   | 石英   | 13.5                    |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 宜昌地研所同素       |
| 440-14*     | 同上                   | 白钨矿  |                         | 5.3                               |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 宜昌地研所同素       |
| 17-7*       | 同上                   | 白钨矿  |                         | 3.3                               |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 宜昌地研所同素       |
| 201-3       | 同上                   | 白钨矿  |                         | 6.7                               |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 宜昌地研所同素       |
| 304-1       | 同上                   | 白钨矿  |                         | 7                                 |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| A13-13-4    | 同上                   | 白钨矿  |                         | 6.8                               |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| A13-13-5    | 同上                   | 白钨矿  |                         | 6.6                               |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| A13-13-11-1 | 13排13号孔中粒斑状黑云母花岗岩    | 黑云母  |                         |                                   |                                   | 7.9                               |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| A13-13-11-2 | 同上                   | 全岩   |                         |                                   |                                   |                                   |                                   | 10.3                              |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| A13-13-11-3 | 同上                   | 石英   | 11.7                    |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| A13-13-11-4 | 同上                   | 磁铁矿  |                         |                                   | 5.8                               |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| 17-7-9-1    | 17排7号孔云英岩化花岗岩        | 白云母  |                         |                                   |                                   |                                   | 9.6                               |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| 17-7-9-2    | 同上                   | 全岩   |                         |                                   |                                   |                                   |                                   | 9.9                               |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| 17-7-9-3    | 同上                   | 石英   | 9.0                     |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| 17-7-5-1    | 17排7号孔次透辉石石榴石矽卡岩     | 次透辉石 |                         |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   | 7.5                                |                                   |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| 17-7-5-3    | 同上                   | 石榴石  |                         |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    | 7.2                               |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |
| 304-2-2     | PD440坑道矽卡岩矿体         | 石榴石  |                         |                                   |                                   |                                   |                                   |                                   |                                    | 12.1                              |                       |                                                  |                                       | 西北大学地质系同位素实验室 |

Q—石英; Sc—白钨矿; Mt—磁铁矿; Bi—黑云母; Mu—白云母; Di—透辉石; Gr—石榴石;  $t$ —均一温度; \*为统一温度; ①按下列方程式 $\text{O}_2$ 和最佳均一化温度计算;  $1000\ln\alpha_{\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 2.9$ ; ②系核工业部地质研究所测定

$$1000\ln\alpha_c = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = -2.4612 + (7.6663 \times 10^3/T) - (2.9880 \times 10^6/T^2)$$

由 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ 和温度计算得矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 为 $-1.53 \sim -5.07\text{‰}$  (平均值 $-3.3\text{‰}$ )，此可近似看作成矿热流体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ 值，亦说明矿区碳的来源是携带深源碳的高温气液作用于围岩(碳酸盐岩)，经接触交代作用并摄取了围岩中的碳。所以成矿热流体的碳是地层碳与岩浆碳的混合。而且根据前述热液与碳酸盐围岩的氧同位素交换，地层碳应是占主要的。

**2. 硅酸盐岩石及其矿物和包裹体的氢氧同位素组成** 表2列出了矿区实测样品的氢氧同位素组成。成矿母液的矿物包裹体水的 $\delta\text{D}$ 值为 $-43 \sim -55\text{‰}$ ， $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $4.7 \sim 6.9\text{‰}$ ，数据表明成矿溶液为岩浆水与大气降水的混合，且以岩浆水为主。按张理刚提出的再平衡混合岩浆水成矿的观点<sup>[3]</sup>，上述数据落于与钨锡系列有关的花岗岩再平衡岩浆水的范围(图2)。David Wesolowski 和 Hiroshi Ohmoto (1986)<sup>[8]</sup>提出了白钨矿与水的分馏方程：

$1000\ln\alpha_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} = 1.39 \times 10^6 T^{-2} - 5.87$ ，将 $1000\ln\alpha_{\text{Q}-\text{H}_2\text{O}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 2.9$ 方程<sup>[1]</sup>与之相

减获方程： $1000\ln\alpha_{\text{Q}-\text{CaCO}_3} = 1.99 \times 10^6 T^{-2} +$

$2.97$ 。对矿区石英-白钨矿共生矿物对的 $\delta^{18}\text{O}$

值进行分馏计算获得平衡温度 $322^\circ\text{C}$ 和 $344^\circ\text{C}$

(表3)，与均一温度基本相同。按 $1000$

$\ln\alpha_{\text{Q}-\text{H}_2\text{O}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 2.9$ 获得与石英平

衡的矿液水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $5.6 \sim 7.5\text{‰}$ ；按

Becker等(1976)的分馏方程 $1000\ln\alpha_{\text{Q}-\text{H}_2\text{O}} =$

$3.26 \times 10^6 T^{-2} - 2.98$ 计算与石英平衡的矿

液水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $6 \sim 7.9\text{‰}$ ，二者十分

接近。它们与表2中据均一温度计算的矿液

水的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值大体上是一致的，三者互相对

应，表明数据可靠，且与苏联列尔蒙托夫斯

克砂卡岩-云英岩型白钨矿床<sup>[9]</sup>可以对比。

总之，以上计算方法不论用那一种矿液水

的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值均为一种混合岩浆水(岩浆水为

主加部分大气降水混合)，按张理刚的观点均

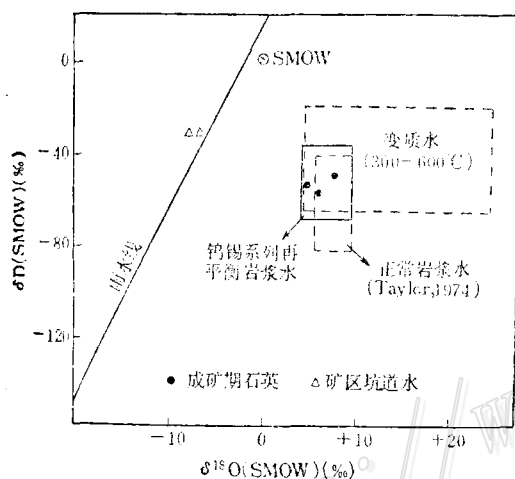


图2 新田岭矿区氢和氧的同位素组成  
Fig. 2. Hydrogen and oxygen isotopic composition of the Xintianling ore district.

表3 与白钨矿共生之石英平衡的矿液水的氧同位素组成及对比

Table 3. Oxygen isotope composition and comparison of metallogenic waters in equilibrium with quartz associated with scheelite

| 矿床      | 类型       | $\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$ |      |      |      | 氧同位素平衡温度( $^\circ\text{C}$ ) | 资料来源        |
|---------|----------|---------------------------------|------|------|------|------------------------------|-------------|
|         |          | 白钨矿                             | 石英   | 水(1) | 水(2) |                              |             |
| 新田岭     | 砂卡岩型     | 3.6                             | 12.2 | 5.6  | 6    | 322                          | 本文          |
|         |          | 5.3                             | 13.5 | 7.5  | 7.9  | 344                          |             |
| 列尔蒙托夫斯克 | 砂卡岩-云英岩型 | 5.8                             | 12.9 | 7    | 7.9  | 350                          | 参考文献<br>[5] |

水(1)按 $1000\ln\alpha_{\text{Q}-\text{H}_2\text{O}} = 3.38 \times 10^6 T^{-2} - 2.9$ <sup>[1]</sup>计算

水(2)按Becker等(1976)分馏方程计算： $1000\ln\alpha_{\text{Q}-\text{H}_2\text{O}} = 3.26 \times 10^6 T^{-2} - 2.98$

在与钨锡系列有关花岗岩再平衡岩浆水范围<sup>[3]</sup>。

表2列出了矿区七个白钨矿实测的 $\delta^{18}\text{O}$ 值,平均值为5.6‰,与国外同类矿床白钨矿 $\delta^{18}\text{O}$ 值十分接近。Ю. А. 波尔谢夫斯基通过对苏联十多个白钨矿床白钨矿氧同位素的研究<sup>[9]</sup>,按矿化类型分成两个成因组:矽卡岩型白钨矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{平均}}$ 值为5.3‰;热液脉矿床 $\delta^{18}\text{O}_{\text{平均}}$ 值为2.6‰。然而,简单的类比不一定合适,应结合矿区的具体地质情况。表4、5将新田岭矿区和苏联矽卡岩型白钨矿床<sup>[9]</sup>进行了对比,总体上看,它们的地质成矿特征与白钨矿的氧同位素组成基本上是相似的。

表 4 新田岭与国内外钨矿区白钨矿 $\delta^{18}\text{O}$ 值的对比

Table 4. Comparison between  $\delta^{18}\text{O}$  values of scheelites from the Xintianling ore district and from other tungsten ore districts in China and abroad

| 矿床类型            | 建造类型    | 矿床名称                      | $\delta^{18}\text{O}_{\text{平均}}$<br>(‰) | 资料来源        |
|-----------------|---------|---------------------------|------------------------------------------|-------------|
| 矽卡岩型            | 锡-钨建造   | 良加尔、马伊哈尔、拉特瓦休尔斯克          | +3.0                                     | 参考文献<br>[9] |
| 矽卡岩型            | 钼-钨建造   | 乔鲁-戴隆、沃斯托契恩、布里特宁斯克、蒂尔内阿乌兹 | +4.5                                     | 参考文献<br>[9] |
| 矽卡岩型            | 多金属-钨建造 | 列尔蒙托夫斯克                   | +6.3                                     | 参考文献<br>[9] |
| 高中温热液云英岩-石英脉型矿床 |         | 司徒铺                       | +3.6                                     |             |
| 矽卡岩型            |         | 新田岭                       | +5.6                                     |             |

表 5 新田岭矿区与苏联矽卡岩白钨矿床特征对比

Table 5. Comparison in characteristics between the Xintianling ore district and skarn scheelite deposits in the U. S. S. R.

| 矿床     | 地区     | 矿体的围岩    | 围岩时代                           | 矿物组合                | $\delta^{18}\text{O}$<br>(‰) |
|--------|--------|----------|--------------------------------|---------------------|------------------------------|
| 沃斯托契恩  | 阿尔泰西北部 | 砂岩、页岩、灰岩 | O—S <sub>2</sub>               | 含石英、白钨矿的石榴石-符山石-透辉石 | +6.0                         |
| 布里特宁斯克 | 同上     | 同上       | O—S <sub>2</sub>               | 矽卡岩                 | +6.5                         |
| 亚赫顿    | 中亚     | 钙质岩石     | S <sub>2</sub> —D <sub>1</sub> | 含白钨矿的粗晶状辉石矽卡岩       | +6.3                         |
| 良加尔    | 同上     | 同上       | O—S <sub>1</sub>               | 含白钨矿和石英块体的辉石矽卡岩     | +3.0                         |
| 新田岭    | 湘南     | 灰岩       | C <sub>1</sub>                 | 含白钨矿、石英的石榴石-透辉石矽卡岩  | +5.6                         |

从表2还可看出,对矿区与成矿有关的岩体中石英-磁铁矿矿物对的 $\delta^{18}\text{O}$ 值按 Javoy (1977)测温方程<sup>[1]</sup>:  $1000\ln\alpha_{\text{Q-Mt}} = 5.57 \times 10^6 T^{-2}$  计算,获成岩温度为698℃。

3. 硫同位素 测定结果见表6。本矿床未发现硫酸盐,硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围不大,为-1.5—+6.8‰,极差为8.3‰,平均值为3.17‰。对矿区钾化蚀变花岗岩进行全岩全硫测定, $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 值为3.1‰,硫化矿石的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ES}}$ 测定值为3.7‰,二者比较接近。可认为硫的来源是地幔硫与壳层硫的混合。

4. 同位素地质年龄测定 前已述及,矿区南西之骑田岭花岗岩属复式岩体,其主体属印支期。矿区内与成矿有关的花岗岩为骑田岭花岗岩的北东端分支插入部分。经对矿区PD440坑道内岩体进行K-Ar法年龄测定,两个钾长石样的年龄值分别为142.57Ma和149.38Ma,属燕山早期。因此,本区白钨矿的成矿时代大体可定为燕山早中期。

表 6 新田岭矿区硫同位素组成测定结果  
Table 6. Sulfur isotope composition of the Xintianling ore district

| 样 号                    | 测定样品 | 采 样 位 置 及 岩 性          | $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$ | 备 注 |
|------------------------|------|------------------------|---------------------------------|-----|
| 17-4-12                | 黄铁矿  | A 17排4号钻孔辉石砂卡岩         | 6.8                             |     |
| 17-4-8                 | 黄铁矿  | A 17排4号钻孔含白钨矿石榴石砂卡岩    | 6.3                             |     |
| 17-7-9                 | 黄铁矿  | A 17排7号钻孔云英岩化花岗岩       | 6.6                             |     |
| 440-5 <sub>(D)</sub>   | 黄铁矿  | PD 440坑道中花岗岩裂隙中脉状黄铁矿   | 0.7                             |     |
| 440-14                 | 黄铁矿  | PD440坑道辉石石榴石砂卡岩        | -0.1                            |     |
| 440-16-1               | 黄铁矿  | PD440坑道蚀变花岗岩裂隙中硫化物脉    | 0.0                             |     |
| 440-16-2               | 黄铜矿  |                        | -1.5                            |     |
| A 13-13-16-1           | 黄铁矿  | A 13排13号钻孔黄铁矿闪锌矿磁黄铁矿矿石 | 4.6                             |     |
| A 13-13-16-2           | 闪锌矿  |                        | 3.9                             |     |
| 440-YD <sub>2</sub> -1 | 黄铁矿  | PD 440坑道中穿插成矿期石英的硫化物脉  | 6.1                             |     |
| 440-YD <sub>2</sub> -2 | 闪锌矿  |                        | 0.7                             |     |
| 440-YD <sub>2</sub> -3 | 辉铋矿  |                        | 5.1                             |     |
| 新-1                    | 黄铁矿  | PD 440坑道与 A 13排钻孔中     | 3.5                             | 组合样 |
| 新-2                    | 闪锌矿  |                        | 1.7                             | 组合样 |

分析者：地质矿产部矿床地质研究所白瑞梅、韩长兴、董燕玲

5.成岩成矿物质来源和矿床成因 矿区黑云母花岗岩全岩  $\delta^{18}\text{O}$  值为 10.29‰，初始铍为 0.724。结合矿区花岗岩其它地质特征与两类成因系列花岗岩特征对比（表 7），可认为矿区与成矿有关的花岗岩属 S 型花岗岩，即属于徐克勤教授称为的大陆地壳重熔型花岗岩。

矿区硫化物  $\delta^{34}\text{S}$  值变化较小（-1.5—+6.8‰），蚀变花岗岩与硫化矿石全岩全硫值十分接近（3.1—3.7‰），它们均在地壳平均值与地幔值之间，可认为硫源是地壳深部硫与地层硫的混合。

方解石的碳、氧同位素数据为未蚀变的灰岩值（ $\delta^{18}\text{O}=24.5\text{‰}$ ， $\delta^{13}\text{C}=2.5\text{‰}$ ）与岩浆流体的平衡值（ $\delta^{18}\text{O}=8\text{‰}$ ， $\delta^{13}\text{C}=-6\text{‰}$ ）之间的混合值。水/岩比值计算表明碳的来源是以地层碳为主与少量岩浆碳的混合。

根据成矿期石英的矿物包裹体水氢氧同位素测定， $\delta\text{D}$  值为 -43—-55‰， $\delta^{18}\text{O}$  值为 11.4—14.3‰；据均一温度计算矿液水的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  值为 4.7—6.9‰；根据石英-白钨矿共生矿物对所获氧同位素平衡温度计算的矿液水的  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  值为 5.6—7.9‰。表明成矿溶液是一种以岩浆水为主并有部分大气降水参入的混合水，后期（方解石沉淀阶段）以经过交换的大气降水为主。

已知本区震旦纪地层含 W、Sn、Mo、Bi 等成矿元素为地壳克拉克值的 10—20 倍；矿区含矿地层石碇子段灰岩含钨丰度为世界碳酸盐岩类钨含量（平均值 0.6ppm，涂里千和魏德波尔，1961）的 53.3 倍。无疑，上述二地层均是本区钨的矿源层。

矿区黑云母花岗岩钨平均含量为 21ppm，且花岗岩体钨含量有随岩浆演化而逐渐增高

表 7 新田岭矿区花岗岩与两类成因系列花岗岩特征对比  
Table 7. Comparison in characteristics between granites of two genetic series in the Xintianling ore district.

| 对比项目        | 深源同熔型 <sup>①</sup>                  | 陆壳改造型 <sup>①</sup>                           | 新田岭矿区花岗岩                              |
|-------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------|
| 时空分布        | 在大陆内部和沿海地带, 与深断裂有关。以中生代为主           | 分布于大陆内部晚元古代至中生代                              | 大陆内部形成于燕山早期                           |
| 矿物学特征       | 钾长石变体                               | 通常为正长石                                       | 中等微斜长石或最大微斜长石                         |
|             | 副矿物                                 | 总量可超过1%, 以磁铁矿为主, 榍石, 磷灰石较多, 稀土、放射性矿物较少见      | 副矿物中磁铁矿少, 榍石有磨圆现象, 通常含钍族或铀族稀土矿物或放射性矿物 |
| 岩石化学和地球化学特征 |                                     |                                              | 含稀土矿物独居石及金红石、锆石、磷灰石、磁铁矿、铁钛矿等矿物(<1%)   |
|             | Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O  | 0.78—1.25                                    | 0.40—1.27                             |
|             | $\frac{Al}{(Na+K+\frac{1}{2}Ca)}$   | 低                                            | 高                                     |
|             | Ca                                  | 高                                            | 低                                     |
|             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO | 高                                            | 低                                     |
|             | 岩性特征                                | 总成分中性, 从中基性岩—花岗岩闪长岩—石英二长岩—花岗岩                | 以正常花岗岩为主, 富铝贫钙                        |
|             | 钾长岩三斜度                              | 很小                                           | 较大                                    |
| 同位素特征       | 稀土配分                                | 属“A式”, 稀土分布型式图解呈平滑状, 一般Eu无异常, 有时具极弱的正或负的Eu异常 | 属“B式”Eu, 具极强负异常, Eu/Eu* < 0.6         |
|             | $\delta^{18}O_{\text{全岩}}(\%)$      | 一般<10.0                                      | >10.0                                 |
|             | $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$               | 一般为0.705—0.710                               | 一般大于0.710                             |

① 深源同熔型与陆壳改造型花岗岩特征据参考文献〔2, 7〕; ② 据赵一鸣、李大新资料; ③ 据徐克勤等, 1982, 《华南花岗岩成因与成矿》

的趋势(蚀变花岗岩可达60ppm), 而华南花岗岩类据刘义茂等(1981)统计钨平均含量只有3.6ppm, 表明其对钨的成矿具有重要意义。

综上所述, 成矿物质来源是由矿源层和岩浆体二者提供, 特别是岩浆水、大气降水与地层围岩之间作用, 反映了矿床的接触交代成因。矿床的形成可简述为: 含钨丰度较高的震旦纪地层经区域大面积重熔, 在印支期形成骑田岭花岗岩, 随着花岗岩的继续演化, 在燕山早期形成含钨更富的矿区花岗岩, 与石磴子段灰岩接触, 发生双交代和渗滤交代作用。伴随退化蚀变, 大气降水参与成矿作用, 大量Ca<sup>2+</sup>从辉石和石榴石矿物中释放出来, 与酸性含钨热液中的[WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>结合形成白钨矿。

## 四、结 论

通过对矿区岩石和矿物的稳定同位素研究, 对矿区成矿作用可得出以下认识:

1. 与大陆地壳重熔花岗岩有关的热液活动是形成矿床的主导因素。含矿热流体为以岩浆水为主混有部分大气降水的混合岩浆水。随成矿作用的进行, 到成矿后期, 大气降水取代岩浆水占主导地位, 在晚期方解石阶段, 几乎不含岩浆水。

2. 矿床硫源属岩浆硫与地层硫的混合。金属硫化物虽在矽卡岩中分布较广,但含量却不高,并含磁黄铁矿,反映了较低的硫化条件和氧逸度条件。

3. 碳的来源是以地层碳为主并含少量岩浆碳的混合碳。沉淀方解石的溶液是以大气降水为主的溶液,其在加热的条件下与石灰岩进行氧同位素交换。整个成矿过程中,热液的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值都受到与石灰岩同位素交换的控制。

4. 石英-磁铁矿矿物对温度计指示,与成矿有关的花岗岩成岩初始温度为 $698^{\circ}\text{C}$ 。氧同位素平衡温度结合均一温度表明,成矿温度约为 $300^{\circ}\text{C}$ — $344^{\circ}\text{C}$ 左右,成矿晚期方解石阶段约为 $220$ — $240^{\circ}\text{C}$ 或更低。

5. 矿区花岗岩成岩时代为燕山早期( $142.57$ — $149.38\text{Ma}$ ),成矿时代约为燕山早中期。

本文成文中,几处引用了矿床地质研究所赵一鸣、李大新同志的有关研究资料,矿床地质研究所七室、宜昌地质矿产研究所、核工业部铀矿地质研究所、西北大学地质系等提供了有关样品的测试数据,在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- 〔1〕 丁梯平 1980 氢氧同位素地球化学 地质出版社
- 〔2〕 徐克勤 胡受奚 孙明志 张景荣 叶俊 1983 论花岗岩的成因系列——以华南中生代花岗岩为例 地质学报 第57卷 第2期
- 〔3〕 张理刚 1985 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 陕西科学技术出版社
- 〔4〕 毕承恩 1987 中国矽卡岩型白钨矿床成矿基本地质特征 中国地质科学院院报 第17期
- 〔5〕 Taylor, H. P., 1979, Oxygen and hydrogen isotope relationship in hydrothermal mineral deposits, second edit., edited by Barnes, H. L., 1979.
- 〔6〕 Ohmoto, H., and Rye, R. O., 1979, Isotopes of sulfur and carbon; In Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, Second edit., edited by Barnes, H. L., 1979.
- 〔7〕 O'Neil, J. R., 1979, Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. From Lectures in Isotope Geology.
- 〔8〕 Wesolowski, D. and Ohmoto, H., 1986, Calculated oxygen isotope fractionation factors between water and the minerals scheelite and powellite; Economic Geology, Vol. 81, No. 2, p. 474.
- 〔9〕 Борщевский, Ю. А., 1979, Изотопный состав кислорода шееелитов из вольфрамовых месторождений различных генетических типов: Геология Рудных Месторождений, №. 1, Стр. 62-70.

## STABLE ISOTOPE GEOLOGY OF THE XINTIANLING SCHEELITE DEPOSIT

Bi Chengsi, Wu Jingshu and Wang Meiyu

(Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing)

Ai Shangzheng

(South Hunan Geological Party, Bureau of Geology and Mineral Resources of Hunan Province, Chenzhou,  
Hunan)

### Abstract

The information of metallization obtained from sulfur, carbon, hydrogen

and oxygen isotopic studies of minerals and rocks from the ore district in combination with the geologic investigation indicates the contact metasomatic origin of the deposit, provides grounds for petrogenic and ore-forming material sources, and gives interpretation on formation process and evolution of the deposit in the light of geology and geochemistry. The  $\delta D$  values of water in fluid inclusions of quartz in metallogenic period range from  $-43$  to  $-55\text{‰}$ .  $\delta^{18}O$  values of scheelite from  $3.6$  to  $7\text{‰}$ ,  $\delta^{18}O$  values of quartz from  $11.4$  to  $14.3\text{‰}$ , and calculated  $\delta^{18}O_{H_2O}$  values from  $4.7$  to  $7\text{‰}$ , suggesting an origin of magmatic water mixed with meteoric water. The  $\delta^{13}C$  values of calcite in metallogenic period vary from  $-3.5$  to  $-6.8\text{‰}$ , and  $\delta^{18}O$  from  $10.4$  to  $11.5\text{‰}$ , showing the domination of strata-derived carbon mixed with some magmatic carbon. The sulfur source as indicated by isotopic study seems to be a mixture of magmatic and strata sulfur. The quartz-magnetite pair gives a metallogenic temperature of some  $698^{\circ}C$ , while the quartz-scheelite pair shows  $322-344^{\circ}C$ . On the basis of these data, combined with geologic study, it is believed that this deposit is a skarn type scheelite one associated with early Yanshanian biotite granite, with tungsten derived from and concentrated in hydrothermal solutions of granitic magma formed by remelting of the continental crust.

<http://www.kcdz.com/>