

我国主要汞矿床的辰砂硫 同位素组成

刘 平

(贵州省地质矿产局 106 地质大队, 遵义)

摘 要: 汞矿是我国重要有色金属矿产之一, 和世界相比, 有其独特之处。据 26 个汞矿床 (点) 229 件辰砂硫同位素测定值统计, 绝大部分辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 都是正值, 且与含矿地层中硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值, 大致有一个确定的变化范围。辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 比含矿地层中硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均低 9.35‰ , 从时间的总体上看, 各时代地层中辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化曲线与海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 时间变化曲线, 几乎具有相同的演化趋势。因而, 在一般情况下, 辰砂中的硫都是来自含矿地层中的海洋硫酸盐。

主题词: 汞矿床 辰砂 硫同位素 海洋硫酸盐

汞矿是我国重要有色金属矿产之一, 分布于全国近 20 个省、市、自治区, 其中以贵州为最多, 湖南、四川、云南、广西、陕西次之, 其它省、区较少。

1 汞矿地质概述

我国汞矿床的特点, 概述如下:

(1) 从前寒武系到第三系, 几乎各时代地层中均有汞矿化现象。按储量计算, 以产于寒武系者最多, 约占全国汞矿总储量的 80% 以上, 其次为泥盆系、震旦系和二叠系。汞矿的成矿时代为中、新生代, 成因以热液矿床为主。

(2) 含矿围岩以海相沉积的碳酸盐岩为主, 产于其中的汞矿约占总储量的 80% 以上, 产于碎屑岩和岩浆岩中者甚少。

(3) 产于碳酸盐岩中的汞矿, 与沉积相密切相关, 主要产于碳酸盐台地蒸发相-潮上盐坪相和台地前缘斜坡相环境形成的岩石中, 前者与硬石膏有关 (如贵州务川汞矿带、四川桐麻岭汞矿带等), 后者与有机质相关 (如湘黔边境的铜风汞矿带、贵州三丹汞矿带等)。

(4) 无论矿带、矿田、矿床, 均具多层含矿性。在一个矿田内, 有时可多达 11 个含矿层位 (如贵州务川汞矿带木油厂矿田)。绝大多数汞矿严格受地层控制, 层控特征甚为明显。

(5) 地台区和地槽区内均有汞矿分布, 尤以扬子准地台最重要。大部分汞矿都与深大断裂有关, 并主要产于其旁侧的拗陷区内。

(6) 大多数汞矿为贫矿, 少数为富矿。辰砂颗粒一般细小, 但在铜风汞矿带中, 如猴

表 1 中国主要汞矿辰砂硫同位素与

Table 1. Sulfur isotopes of cinnabar from major mercury deposits of China

序号	矿床(点)名称及类型	含矿地层及岩性	辰砂测试件数
1	云南兰坪温水河(汞)	K ₂ h 长石石英砂岩	1
2	青海同德穆黑(汞、铋、钨)	T ₂ a 长石石英砂岩	15
3	贵州安龙古里(汞矿点)	T ₁ yn 石灰岩	5
4	贵州兴义丫根(汞矿点)	T ₁ yn 白云岩	3
5	贵州关岭花江(汞矿点)	T ₁ yn 石灰岩	4
6	贵州兴仁滥木厂(汞、铊)	P ₂ l + P ₂ c 石灰岩、泥灰岩等	5
7	贵州册亨册阳(汞矿点)	P ₂ w 石灰岩	1
8	贵州盘县砂厂(汞矿点)	P ₁ m 石灰岩	1
9	贵州修文白岩(汞矿点)	P ₁ m 石灰岩	1
10	广西南丹益兰(汞矿点)	D ₃ l 石灰岩、泥灰岩	7
11	云南保山水银厂(汞)	D ₂ 石灰岩	3
12	陕西旬阳公馆(汞矿)	D ₁ g 白云岩	18
13	贵州三都交梨(汞)	O ₁ g 石灰岩、白云岩	14
14	贵州丹寨水银厂(汞)	Є ₃ y 石灰岩	18
15	贵州丹寨水银厂(汞)	Є ₂ dj 白云岩	3
16	湖南凤凰茶田(汞)	Є ₂ a 白云岩	16
17	贵州铜仁大碛喇(汞)	Є ₂ a 白云岩	17
18	贵州铜仁万山(汞)	Є ₂ a 白云岩	30
19	贵州务川木油厂(汞)	Є ₂ g + Є ₂ s 白云岩	4
20	贵州铜仁万山(汞)	Є ₁ q 石灰岩	5
21	贵州务川木油厂(汞)	Є ₁ q 白云岩、石灰岩	20
22	贵州务川董家坝(汞)	Є ₁ q 白云岩	8
23	四川秀山羊石坑(汞)	Є ₁ q 白云岩	11
24	贵州开阳白马洞(汞、铊、钨)	Є ₁ q 白云岩	8
25	贵州黄平纸房(汞矿)	Z ₂ d 白云岩	7
26	湖北长阳天柱山(汞矿)	Z ₂ d 白云岩	4

注: 1. 序号 3、4、5、6、7、8、9、13、14、15、24、25 的 $\delta^{34}\text{S}$ 据参考文献[1]及其原始数据

2. 序号 1、2、10、11、12、16、23、25 的 $\delta^{34}\text{S}$ 据参考文献[2]

3. 序号 18、20 的 $\delta^{34}\text{S}$ 据参考文献[3]

4. 序号 19、21、22 的 $\delta^{34}\text{S}$ 据参考文献[1]与贵州地质矿产局 106 地质大队资料综合整理

5. 海洋碳酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 据参考文献[6]

海洋硫酸盐硫同位素之比较

in comparison with sulfur isotopes of oceanic sulfates

辰 砂 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$		海洋硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$		A 与 B 之差值
分布范围	均值(A)	分布范围	均值(B)	
+6.8	+6.8	+16~+19	约+17.0	10.2
-1.3~-8.4	-4.5	+11~+20	约+15.0	
+4.2~+11.8	+8.5	9.5~+15.0	约+13	4.5
+13.0~+15.2				
+2.2~+8.2				
+3.6~+6.3	+6.5	+8~+13.4	约+11.0	4.5
+7.80				
+1.10	+8.6	+10~+14.0	约+12.4	3.8
+16.10				
+8.3~+12.4	+10.1	+20~+28.5	约+24.5	14.4
+14.1~+15.1	+14.5	+18~+24	约+20.0	5.5
+1.4~+11.3	+6.5	+15~+20	约+17.5	11.0
+11.4~+20.2	17.2	+29.5	约+29.5	12.3
+14.0~+22.1	18.4	+29.5	约+29.5	11.1
+17.8~+18.9	+17.8	+29~+29.5	约+29.0	11.2
+18.2~+27.9				
+9.4~+25.5				
+10.4~+21.1				
+14.7~+18.7	+17.6	+27~+34.5	约+31.0	13.4
+14.1~+18.5				
+15.4~+21.8				
+15.5~+21.0				
+12.5~+19.8	-1.3			
-4.5~+2.1				
+23.4~+26.6	+19.7	+29~+31	约+30.9	10.3
+12.8~+15.9				

子坪、大洞喇、岩屋坪、万山等矿田的一些矿床,辰砂结晶颗粒粗大,世所少见。

(7) 以单一汞矿为主,部分矿床中,汞与其它元素伴生,成为Hg-Sb、Hg-As、Hg-Au、Hg-Cu、Hg-Pb、Zn、Hg-U-Mo、Hg-U-Mo-Ni、Hg-Sb-W、Hg-Se、Hg-Tl等多种金属矿床。

(8) 几乎所有重要的产于沉积岩中的汞矿床周围,均未发现与汞矿有成因联系的岩浆岩。

(9) 多数重要汞矿床的矿体,呈似层状、透镜状,顺层产出,属整合类型;部分矿体为脉状,属断裂类型;还有二者兼而有之的综合类型。前述三种类型均与一定的地层和岩性有关。

(10) 汞矿的围岩蚀变普遍较为简单,主要有硅化、碳酸盐化(方解石化、白云石化)和重晶石化。就生成顺序而言,一般是硅化在前,碳酸盐化在后,重晶石化在硅化和碳酸盐化阶段均有产出。

(11) 据与辰砂共生的脉石矿物包裹体均一法测定结果,汞矿的成矿温度一般为90~160℃;包裹体盐度一般为7%~26%。

2 辰砂硫同位素组成

笔者统计了我国26个汞矿床(点)的229件辰砂硫同位素测定值。这些矿床(点)中的辰砂,产于从震旦系灯影组(Z_2d)到白垩系虎头寺组(K_2h)的7个系、13个统、18个组中。汞矿含矿围岩主要为碳酸盐岩,少许为碎屑岩。其中以产于下寒武统清虚洞组(ϵ_{1q})、中寒武统敖溪组(ϵ_{2a})、高台组(ϵ_{2g})、石冷水组(ϵ_{2s})、大发洞组(ϵ_{2d})和上寒武统杨家湾组(ϵ_{3y})等地层中者为多,其次为上震旦统灯影组(Z_2d)、下奥陶统锅塘组(O_1g)、下泥盆统公馆组(D_1g)、上泥盆统榴江组(D_3l)、上二叠统龙潭组和长兴组(P_2l+P_2c)。

从26个矿床(点)的辰砂 $\delta^{34}S$ 平均值来看,产于不同时代地层中辰砂的 $\delta^{34}S$ 变化幅度较大,其分布范围-8.4‰~+27.9‰,极差达36.3‰。而产于同一时代地层中辰砂的 $\delta^{34}S$ 则变化较小,一般不超过10‰。除两个特殊者(如贵州开阳白马碛和青海同德穆黑)外,绝大多数汞矿的辰砂 $\delta^{34}S$ 都是正值。辰砂的 $\delta^{34}S$ 平均值比含矿地层中海洋硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 平均值要低约3.8‰~14.4‰,各时代平均低9.35‰。若按百分比计算,辰砂 $\delta^{34}S$ 比含矿地层中海洋硫酸盐 $\delta^{34}S$ 低约28%~63%,各时代平均低43%(表1、图1)。

贵州务川汞矿带(有木油厂、董家坝矿田)和四川桐麻岭汞矿带(有羊石坑矿田),以及这两个汞矿带之间的其它汞矿带,分布在近万平方公里的区域内,汞矿主要产于 ϵ_{1q} ,其次产于 ϵ_{2g} 和 ϵ_{2s} 白云岩中。在此区域内,从早寒武世晚期到中寒武世晚期,均属碳酸盐台地蒸发相-潮上盐坪相,该地层中有大量硬石膏产出^①。据务川汞矿带木油厂矿田内外钻探取出的硬石膏测定,其 $\delta^{34}S$ 平均为26.6‰(6件平均);木油厂矿田内与辰砂共生的重晶石 $\delta^{34}S$ 平均为25.7‰(7件平均),二者甚为接近。木油厂矿田辰砂的 $\delta^{34}S$ 平均值为17.9‰

① 据贵州地质矿产局105地质大队在正安、绥阳、凤岗、务川及四川地质矿产局107地质大队在彭水等地的钻探资料;贵州地质矿产局106地质大队在务川汞矿带内的钻探资料。该区域范围内,地表见大量膏溶角砾岩

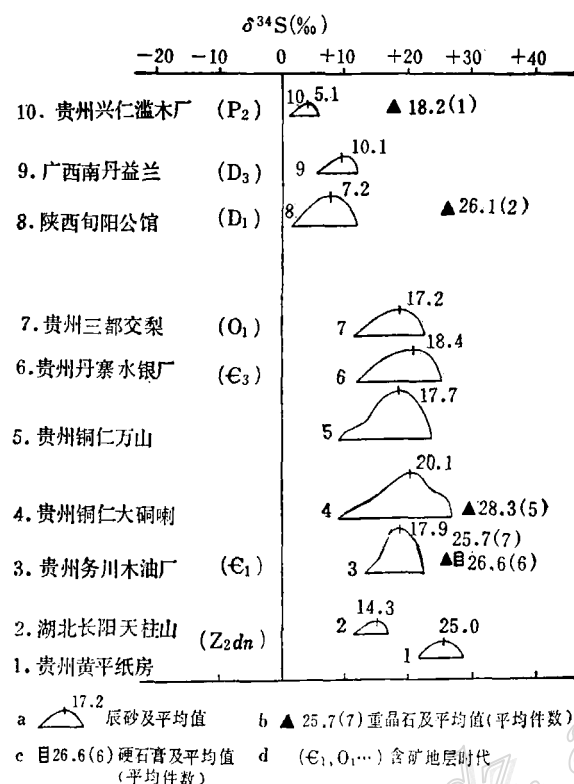
图 1 中国主要汞矿床辰砂 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布图

Fig. 1. Distribution of $\delta^{34}\text{S}$ values in cinnabar from major mercury deposits of China. a—Cinnabar and its mean value (average number of samples); b—Barite and its mean value (average number of samples); c—Anhydrite and its mean value (average number of samples); d—Ore-bearing strata.

1—Zhifang of Huangping, Guizhou Province; 2—Tianzhushan of Changyang County, Hubei Province; 3—Muyouchang of Wuchuan, Guizhou Province; 4—Dadongla of Tongren County, Guizhou Province; 5—Wanshan of Tongren County, Guizhou Province; 6—Shuiyinchang of Danzhai County, Guizhou Province; 7—Jiaoli of Sandu County; 8—Gongguan of Xunyang County, Shaanxi Province; 9—Yilan of Dandan County, Guangxi; 10—Lanmuchang of Xingren County, Guizhou Province.

(24件平均), 与硬石膏差8.7‰, 与重晶石差7.8‰。务川汞矿带内与汞矿化有关的方解石化, 和地层中的硬石膏有密切的成因联系^{(1,4)①}。

据木油厂矿田与辰砂共生的方解石、石英、萤石等测定, 其包裹体内均有甲烷存在。结合钻探取出的硬石膏及其上、下白云岩节理面上, 常可见到自然硫等现象说明, 木油厂矿田辰砂中的硫, 是来自含矿地层中的硬石膏。

在我国, 还有相当一部分具重要工业价值的汞矿床中, 常可见到较多的沥青与辰砂共生, 如铜汞矿带的大洞喇、万山、茶田矿田, 贵州三丹汞矿带的水银厂、交梨矿田, 贵州黄平纸房矿田, 广西南丹益兰矿田等。这些汞矿, 几乎都产于碳酸盐台地前缘斜坡相富含有机质的白云岩、石灰岩中。据研究, 这些汞矿中与辰砂共生的沥青, 都是碳沥青和碳质沥

① 贵州地质矿产局 106 地质大队, 1989, 贵州务川汞矿带矿床地质特征 (有色金属矿产矿床专著; No 48)。

青^{①②}。红外吸收光谱分析资料表明,原岩中的有机质均属成油的腐泥型,即这些沥青都是石油演化变质的结果^②。据大铜喇、万山等矿田中与辰砂共生的石英测定,包裹体中含 CH_4 可高达 150×10^{-6} ^②;有的石英晶体中有沥青包体^③;在三丹汞矿带水银厂矿田的一个开采坑道内,甚至还发生过瓦斯爆炸^④。

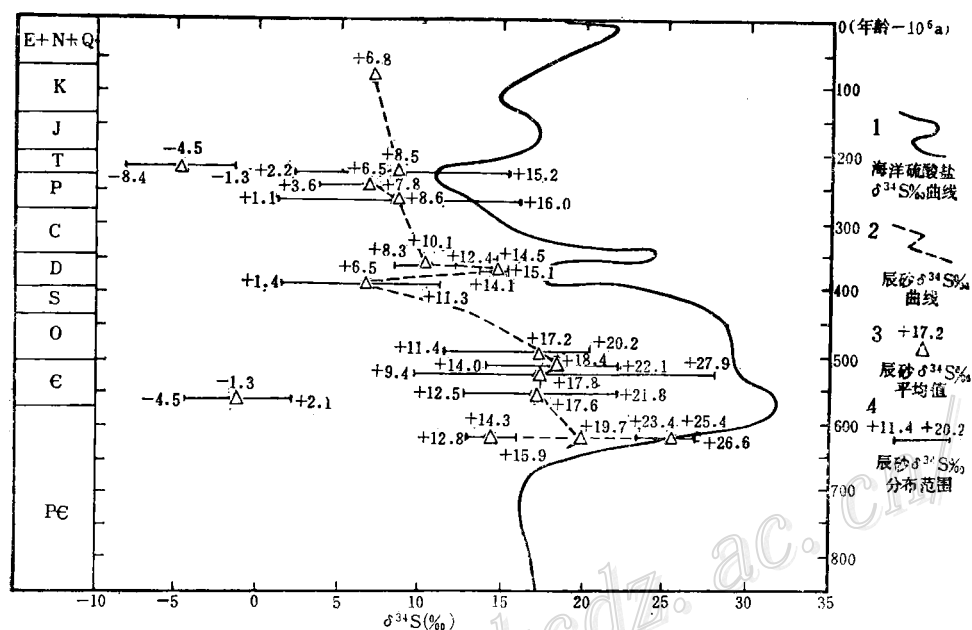


图2 中国主要汞矿辰砂硫同位素与海洋硫酸盐硫同位素对比图

(海洋硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 变化曲线据参考文献[6])

Fig. 2. Sulfur isotopes of cinnabar from major mercury deposits of China in comparison with sulfur isotopes of oceanic sulfates.

1— $\delta^{34}\text{S}$ curve of oceanic sulfates; 2— $\delta^{34}\text{S}$ curve of cinnabar; 3—Mean $\delta^{34}\text{S}$ value of cinnabar; 4—Distribution range of $\delta^{34}\text{S}$ of cinnabar.

大铜喇矿田,与辰砂共生的重晶石 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 28.3‰ (5件平均),辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值为 20.1‰ (17件平均),二者相差 8.2‰ 。和务川木油厂矿田辰砂与硬石膏、重晶石 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值比较,极为接近。

从以上论述可以看出,我国一些产于海相碳酸盐岩中的汞矿,其辰砂中硫的来源可能主要有两种:一种是含矿地层中富含硫酸盐,在有机质参加作用时, SO_4^{2-} 可被还原为 H_2S ,如木油厂、董家坝、羊石坑等产于含硬石膏白云岩中的汞矿床;另一种是含矿地层中富含有机质,这些富含有机质的地层曾经是生油层,并可能有过油田卤水的活动^[5],该卤水可从邻近的蒸发岩层中获得硫酸盐,或是当含硫酸盐的水循环通过富含有机质岩层时,被还原为

① 西南地质矿产研究所,1965,贵州丹寨水银厂汞矿成矿条件、成矿规律及勘探方法研究报告

② 第八普查勘探大队四分队油气组,1980,江南隆起西侧古生界沥青脉的性质、成因及其地质意义,贵州石油地质,第1期

③ 胡克昌、王华云、吴刚培,1980,铜风汞矿带成矿控制条件和成因探讨

④ 据贵州地质矿产局前104地质大队总工程师胡世伟面告

H₂S, 如大铜喇、万山、茶田、水银厂、交梨、益兰等产于富含有机质的白云岩、石灰岩中的汞矿床。

综上所述,在一般情况下,辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 值总是比该含矿地层中海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值要低一些,而且有一个大致确定的变化范围。从时间的总体上看,辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化曲线与G. E. Claypool等人根据大量资料编制的海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 时间变化曲线^[6],几乎具有相同的演化趋势(图2)。因而就更加证实,产于海相沉积岩中的汞矿床,不论其成因和成矿时代如何,辰砂中的硫一般都是来自该矿床含矿地层中的海洋硫酸盐。

在表1、图2中,还可以看到一种特殊情况,如贵州开阳白马碛矿床和青海同德穆黑矿床。白马碛矿床产于下寒武统清虚洞组和中寒武统石冷水组白云岩中,辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-4.5\text{‰} \sim +2.1\text{‰}$,平均为 -1.3‰ ;穆黑矿床产于中三叠统古浪堤组下部a岩组(T₂a)的长石石英砂岩中,辰砂的 $\delta^{34}\text{S}$ 为 $-8.4\text{‰} \sim -1.3\text{‰}$,平均为 -4.5‰ 。这两个矿床的辰砂 $\delta^{34}\text{S}$ 与前面的一般情况明显不同,究其原因认为,白马碛矿床为汞-铀-钼多金属矿床^[1],穆黑矿床为汞-铋-钨多金属矿床^[2],二者的围岩蚀变和矿物成分,均较前述各汞矿床要复杂得多。这两个矿床都具有多次矿化作用和强烈的叠加改造作用,在多次作用的情况下,导致轻同位素在反应物(辰砂)中逐步得到富集,因而这两个矿床的辰砂 $\delta^{34}\text{S}$ 值都比含矿地层中海洋硫酸盐的 $\delta^{34}\text{S}$ 值要低得多,并形成负值,故与一般情况下形成的汞矿床有所不同。

参 考 文 献

- 1 严钧平,刘平.贵州汞矿地质特征及成因.贵州汞矿地质.北京:地质出版社,1989.1~56
- 2 曾若兰等.中国汞矿.成都:四川科学技术出版社,1988.
- 3 花永丰.中国汞矿成因及其找矿预测.贵阳:贵州人民出版社,1982.
- 4 杨科伍等.贵州木油厂层状汞矿富集规律与成矿机制的初步研究.贵州汞矿地质.北京:地质出版社,1989. 57~98
- 5 刘平,胡国忠.从卤水的基本特征探讨汞、铋矿床成矿的机制.中国地质科学院成都地质矿产研究所刊第8号.北京:地质出版社,1987. 137~151
- 6 Claypool G E, Holser W T, Kaplan I R, Sakai H, Zak I. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. Chem. Geol., 1980, 28(3-4): 199~265

SULFUR ISOTOPIC COMPOSITION OF CINNABAR FROM MAJOR MERCURY DEPOSITS OF CHINA

Liu Ping

(No. 106 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, Zunyi,
Guizhou Province)

Abstract

Mercury deposits in China, being one of the important metallic ore resources of the country, have their unique characteristics as compared with mercury deposits in other parts of the world. China's mercury deposits mainly have Paleozoic marine carbonate rock as the ore-bearing wall rock, their metallogenic epochs are Mesozoic and Cenozoic, and they are dominantly of hydrothermal type. Mercury deposits in carbonate rocks are intimately associated with sedimentary facies, and occur mainly in dolomite and limestone of evaporation facies—supratidal salar facies and frontal slope facies of the carbonate platform, with the deposits in the former facies related to anhydrite and those in the latter facies related to organic matters.

According to sulfur isotopic determinations of 229 cinnabar samples from 26 mercury deposits (spots) in 7 systems, 13 groups and 18 formations, cinnabar from the overwhelming majority of ore deposits has positive $\delta^{34}\text{S}$ values. $\delta^{34}\text{S}$ values of cinnabar from strata of the same age in various places vary limitedly, generally not in excess of 10‰. $\delta^{34}\text{S}$ mean values of cinnabar from various strata are 3.8‰~14.4‰ (averagely 9.35‰) lower than mean $\delta^{34}\text{S}$ values of oceanic sulfates in ore-bearing strata; that is to say, their differences are within a comparatively definite range. Viewed from the general temporal evolution, $\delta^{34}\text{S}$ variation curves of cinnabar from strata of various ages almost exhibit the same evolutionary trend as $\delta^{34}\text{S}$ temporal variation curves of oceanic sulfates compiled by G. E. Claypool et al. (1980). It is thus considered that, for the mercury deposit in marine sedimentary rocks, sulfur in cinnabar came exclusively from oceanic sulfates of the strata where the ore deposit lies.