

辽宁太古代红透山铜矿的稳定同位素地球化学特征及矿床成因*

Stable isotope geochemistry and genesis of the Archean Hongtoushan sulfide deposit in Liaoning Province

侯可军, 李延河, 万德芳

(中国地质科学院矿产资源研究所, 成矿作用与资源评价重点实验室, 北京 100037;

国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

HOU KeJun, LI YanHe, WAN DeFang

(Key Laboratory of Metallogeny and Mineral Resource Assessment, Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037; Key

Laboratory of Isotope Geology, Ministry of Land and Resource, Beijing 100037, China)

摘 要 文章分析了辽宁太古代红透山铜矿中硫化物的多硫同位素组成和石英的硅氧同位素组成。 $\delta^{34}\text{S}$ 在 -0.7‰ ~ $+3.1\text{‰}$, 极差为 3.8‰ , 平均值为 0.21‰ , 与深部幔源硫相似。 $\delta^{33}\text{S}\approx 0.52\delta^{34}\text{S}$, 即 $\Delta^{33}\text{S}=0(\Delta^{33}\text{S}=\delta^{33}\text{S}-1000[(1+\delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515}-1])$, 不具有硫同位素非质量分馏效应, 表明该矿床中的硫没有经历大气循环过程。矿石中石英的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分布在 -0.8‰ ~ $+0.4\text{‰}$ 之间, $\delta^{18}\text{O}$ 分布在 $+8.5\text{‰}$ ~ $+9.5\text{‰}$ 之间, 与海底黑烟囱及热水喷气成因硅质岩的硅氧同位素组成相似。提出红透山铜矿为海底热液喷气沉积变质成因。

关键词 红透山铜矿; 稳定同位素地球化学; 矿床成因

对于变质岩型铜矿床的成因问题, 过去长期存在争论。50年代以前主要认为是火山块状硫化物矿床, 60年代以后逐渐改为沉积-变质改造成因, 但对于矿化富集机制仍存在不同的认识。80年代以后, 国内外一些学者发现大型的变质岩型铜矿床与裂谷拗陷带中大型热液喷气活动有关, 因而提出了裂谷拗陷带内大型热液喷气沉积成因的观点。本文从S、Si、O同位素着手, 分析了红透山变质岩型铜矿的成因。

1 地质背景

辽宁红透山铜-锌矿床产在华北地台北部清源一带的太古代花岗岩-绿岩地体内(张秋生等, 1984; 邓功全, 1994; 李俊建等, 1995)。该地体的下太古界层状绿岩为清原群, 岩性主要为斜长角闪岩、片麻岩、变粒岩和浅粒岩, 并夹磁铁石英岩(沈保丰等, 1994)。区内变质岩系分为岩性不同的两个岩段。上部以中酸性变质火山岩类为主(红透山段), 下部则以基性变质火山岩类为主(金凤岭段)。该矿化集中区分布着7个有工业价值的块状硫化物型铜-锌矿床和100余个矿化点, 它们均产在清原群红透山段上部厚约百余米的岩性段内。该岩性段被探矿地质工作者称为“薄层互层带”, 由薄层黑云母变粒岩、片麻岩和斜长角闪岩交替而成, 并以含石榴石、角闪石和硅质岩为特征, 其原岩推测为多旋回的玄武岩、安山岩-流纹岩组合。矿体均与浅粒岩(流纹质原岩)伴生, 并常被磁铁石英岩覆盖(张秋生等, 1984)。岩石化学成分具有低钾拉斑玄武岩到钙碱性系列特征, 因而被认为是岛弧环境下的产物(张秋生等, 1984; 李俊建等, 1995)。这些岩石可能形成于3.0 Ga前, 并在2.8~2.9 Ga期间经受了高级角闪岩相区域变质(张秋生等, 1984; 李俊

*本文获国家自然科学基金项目(编号: 40273008)资助

第一作者简介 侯可军, 男, 1981年生, 硕士研究生, 同位素地球化学专业。E-mail: kejunhou@126.com

建等, 1995; 邓功全等, 1994)。赵印香等(1987)用石榴石、角闪石等地质温度计算得变质温度为600~650°C, 压力为0.8~1.6 GPa。

2 样品与分析方法

采集了红透山铜矿的8个矿石样品和4个含石英岩样品, 分选出其中的硫化物进行硫同位素分析, 分选出石英进行硅、氧同位素分析。矿物的硫同位素在中国地质科学院矿产资源所采用 SF₆ 方法(丁悌平等, 1992)进行分析。硫化物单矿物在一个与真空连接的镍制反应容器中与 BrF₅ 在~320°C 条件下反应 3~4 小时转化为 SF₆。SF₆ 经过 3 次液氮冷阱冷冻, 并用丙酮-干冰混合物在低温蒸发纯化与反应物和杂质分离, 进而以 30ml/min 的高纯 He 为载气通过一直径为 6 mm, 长度为 2.2 m, 用 5 Å 的分子筛填充的色谱柱纯化, 用液氮冷冻抽走 He 气后, 将 SF₆ 转移到样品管中。硅、氧同位素分析均采用氟化方法(丁悌平等, 1994)。石英与 BrF₅ 在~550°C 温度下反应生成 O₂ 和 SiF₄。首先用液氮将 SiF₄ 和 BrF₅ 等反应残余产物冷冻, 释放出 O₂。O₂ 在 700°C 与碳棒反应, 生成 CO₂, 用液氮收集 CO₂。然后将液氮换成干冰-丙酮冷液(-78°C), 冷冻住 BrF₅、BrF₃ 等杂质气体, 释放出 SiF₄。SiF₄ 经过 3 次液氮冷阱冷冻和干冰-丙酮冷液低温蒸馏纯化, 得到的 SiF₄ 可能仍含有极微量 BrF₅ 和其他活性氟化物。如果不去掉这些杂质, 它们会与样品管玻璃和活塞油脂反应, 生成 SiF₄ 和 CF₄ 等干扰杂质, 影响硅同位素测量结果。含有痕量杂质的 SiF₄ 通过加热的锌粒管, 使 BrF₅ 和其它活性氟化物与锌粒反应, 将之去掉。SiF₄ 相对稳定, 不与锌粒反应, 而得到进一步纯化, 获得纯净的 SiF₄ 气体。

硫、氧和硅同位素比值测量均是在 Finnigan MAT 253 型质谱仪上完成的。结果分别以相对 V-CDT、V-SMOW 和 NBS-28 标准的 δ 值来表示:

$$\begin{aligned}\delta^{34}\text{S} &= [(\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S})_{\text{sample}}/(\delta^{34}\text{S}/\delta^{32}\text{S})_{\text{V-CDT}}-1] \times 1000 \\ \delta^{33}\text{S} &= [(\delta^{33}\text{S}/\delta^{32}\text{S})_{\text{sample}}/(\delta^{33}\text{S}/\delta^{32}\text{S})_{\text{V-CDT}}-1] \times 1000 \\ \delta^{30}\text{Si} &= [(\delta^{30}\text{Si}/\delta^{28}\text{Si})_{\text{sample}}/(\delta^{30}\text{Si}/\delta^{28}\text{Si})_{\text{NBS-28}}-1] \times 1000 \\ \delta^{18}\text{O} &= [(\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O})_{\text{sample}}/(\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O})_{\text{V-SMOW}}-1] \times 1000\end{aligned}$$

基于对标准物质和样品的重复测量, $\delta^{33}\text{S}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{30}\text{Si}$ 精度为 $\pm 0.1\text{‰}$ (2σ), $\delta^{18}\text{O}$ 的精度为 $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ)。

表 1 辽宁红透山铜矿硫同位素分析结果

样品号	样品描述	分析矿物	$\delta^{33}\text{S}/\text{‰}$	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	$\Delta^{33}\text{S}/\text{‰}$
HT-01	粗粒含磁铁矿的黄铜矿矿石	黄铜矿	-0.3	-0.6	0.01
HT-03	块状矿石	黄铁矿	0.1	-0.1	0.15
HT-04	含磁铁矿矿石	黄铁矿	0.2	0.4	0.00
HT-06	含石榴子石磁铁矿矿石	黄铁矿	0.1	0.3	-0.05
HT-07	条带状黄铁矿磁铁矿石英岩	黄铁矿	-0.4	-0.7	-0.04
HT-08	含磁铁矿磁铁矿条带的石英岩	黄铁矿	-0.3	-0.5	-0.04
HT-10	条带状矿石	黄铁矿	0.4	0.9	-0.06
HT-11	块状矿石	黄铁矿	-0.3	-0.6	0.01
HT-12	块状矿石	磁黄铁矿	0.2	0.4	-0.01
HT-14	含黄铁矿磁铁矿石英岩	黄铁矿	0.1	0.1	0.05
HT-15	含磁黄铁矿石英岩	磁黄铁矿	-0.1	-0.2	0.00
HT-18	块状矿石	磁黄铁矿	1.6	3.1	0.05

3 结果与讨论

表1中给出了笔者对辽宁红透山铜锌矿床的硫同位素分析结果, $\delta^{34}\text{S}$ 分布在 -0.7‰ ~ $+3.1\text{‰}$ 之间, 平均值为 0.21‰ , 变化范围只有 3.8‰ , 与深源地幔来源的硫同位素比值一致, 塔式分布特征明显(图1)。说明矿床中的硫主要来源于太古代海底火山或热液活动, 且没有明显的生物分馏作用。Farquhar等(2000)发现, 在 2.45Ga 之前, 火山喷发出的含硫气体在缺氧的大气环境中经受太阳紫外线的照射而发生气相光化学反应, 能够产生硫同位素的非质量分馏现象, 即不遵从经典的质量分馏关系, $\Delta^{33}\text{S}=\delta^{33}\text{S}-1000[(1+\delta^{34}\text{S}/1000)^{0.515}-1]\neq 0$ 。但在本地区没有发现类似异常分馏, $\delta^{33}\text{S}\approx 0.52\delta^{34}\text{S}$, $\Delta^{33}\text{S}=0$, 仅有一件样品出现了 $\Delta^{33}\text{S}=0.15\text{‰}$ 的现象。这表明红透山铜矿中的硫没有经过大气循环过程, 暗示成矿作用可能是由海底热水喷气作用直接形成的, 而不是由火山喷发作用形成。

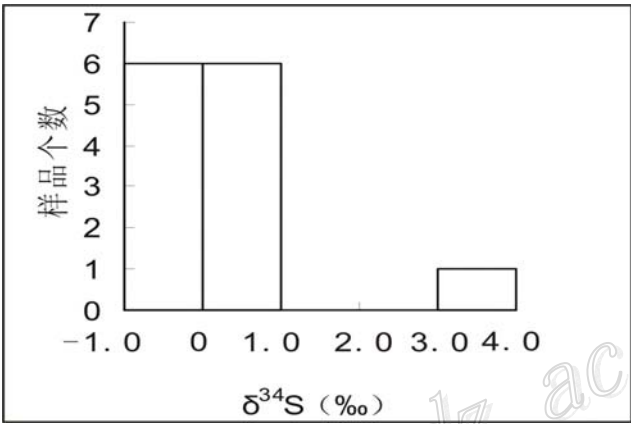


图1 红透山铜矿硫同位素分布直方图

表2 辽宁红透山铜矿硫、氧同位素分析结果

样品号	样品描述	分析矿物	$\delta^{30}\text{Si}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}/\text{‰}$
HT-01	粗粒含磁铁矿的黄铜矿石	石英	-0.8	8.5
HT-04	含磁铁矿矿石	石英	-0.3	9.3
HT-07	条带状含黄铁矿磁铁矿石英岩	石英	0.4	9.5

硅同位素研究的一个重用应用领域就是判断硅质岩的成因, 包括 SiO_2 的来源及其沉积机制。据丁悌平等(1994)的研究, 不同成因的硅质岩具有不同的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。热水成因硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 普遍较低, 如腾冲等热泉硅华的 $\delta^{30}\text{Si}$ 为 -3.4‰ ~ -0.2‰ ; 太平洋马里亚纳海槽海底黑烟囱硅质沉积物的 $\delta^{30}\text{Si}$ 为 -3.1‰ ~ 0‰ ; 辽宁弓长岭条带状磁铁石英岩BIFs等热水沉积成因硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 为 -2.2‰ ~ -0.3‰ 。石英岩和石英砂岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分布在0值附近, -0.2‰ ~ 0.2‰ 。放射虫硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分布在 -0.6‰ ~ 0.8‰ 之间, 其中与海底火山热液活动有关的深海放射虫硅质岩, 往往有较低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值, 而浅海或半深海硅质岩的 $\delta^{30}\text{Si}$ 往往具有较高的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值。本区三个样品的 $\delta^{30}\text{Si}$ 分别为 -0.8‰ 、 -0.3‰ 和 $+0.4\text{‰}$, 位于热水喷气成因硅质岩与放射虫硅质岩的硅同位素分布范围之内。太古代生物活动很弱, 而且在红透山地区硅质岩中至今尚未发现放射虫等生物结构, 可以排除生物成因的可能。从而说明红透山硅质岩由海底热液喷气作用形成, 经化学沉积而来。

溶液中 SiO_2 的沉淀过程可以产生明显的硅同位素动力学分馏, 引起硅同位素明显的变化。实验结果(李延河, 1994)表明, 硅在溶液中主要呈单分子硅酸 H_4SiO_4 形式存在, 溶液中硅的沉淀过程实际是硅酸 H_4SiO_4 的聚合过程。 $\text{H}_4^{28}\text{SiO}_4$ 总是优先聚合沉淀, 最早沉淀的 SiO_2 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 为大的负值, 随着沉淀份额的不断增加,

沉淀 SiO_2 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值不断升高,最后沉淀的 SiO_2 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 为高的正值。从表2可以看出,石英 $\delta^{18}\text{O}$ 相对较低,分布在8.5‰~9.5‰之间。其中黄铜矿矿石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最低,含磁铁矿矿石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值居中,条带状磁铁矿石的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最高,反映了石英的沉淀温度逐渐下降。这与条带状磁铁矿石形成于成矿晚期,赋存在矿体的上部是一致的。石英的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值与 $\delta^{18}\text{O}$ 值之间具明显正相关关系。最早在较高温条件下沉淀形成的 SiO_2 具有最低的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(-0.8‰)和最低的 $\delta^{18}\text{O}$ 值(8.5‰),随着温度的下降和沉淀 SiO_2 所占份额的不断增加,沉淀 SiO_2 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(-0.3‰)和 $\delta^{18}\text{O}$ 值(9.3‰)不断升高,最后在低温条件下沉淀形成的 SiO_2 的 $\delta^{30}\text{Si}$ 值(0.4‰)和 $\delta^{18}\text{O}$ 值(9.5‰)最高。这与实验结果是完全一致的,从而证明了辽宁太古代红透山铜锌矿床是由海底喷气作用形成的。与其它热水喷气成因硅质岩相比,红透山硅质岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值相对较低,可能与其沉淀形成时温度较高及后来遭受高级角闪岩相变质作用有关。

4 结 论

辽宁太古代红透山铜矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 集中分布在0值附近,不具明显的硫同位素非质量分馏效应,矿床中的硫没有经历火山喷发大气循环过程,由海底喷气作用直接形成。矿石中石英的Si同位素组成与海底热水喷气成因硅质岩的硅同位素相似;而且随着成矿温度的降低,沉淀 SiO_2 所占份额的增加,石英 $\delta^{30}\text{Si}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 逐渐升高,这一变化规律与实验结果一致;证明了红透山铜矿是由海底喷气作用形成的。

参 考 文 献

- 邓功全. 1994. 辽北-吉南太古宙地体有色金属矿床. 见: 芮宗瑶, 施林道, 方如恒, 编. 华北陆块北缘及邻区有色金属矿床地质. 北京: 地质出版社. 25~52.
- 丁梯平, 等. 1992. 稳定同位素分析方法研究进展. 北京: 北京科学技术出版社. 9~25.
- 丁梯平, 蒋少涌, 万德芳, 等. 1994. 硅同位素地球化学. 北京: 地质出版社. 1~102.
- 李延河, 丁梯平, 万德芳. 1994. 硅同位素动力学分馏的实验研究及地址应用. 矿床地质, 13(3): 282~288.
- 李俊建, 沈保丰, 李双保, 毛德宝. 1995. 清原一夹皮沟绿岩带地质及金的成矿作用. 天津: 天津科学技术出版社. 1~132.
- 赵印香, 崔文元. 1987. 辽宁清源地区太古代变质杂岩的矿物学和结晶温压条件. 长春地质学院学报, (变质地质学专辑): 191~204.
- 张秋生, 李守义, 刘连登. 1984. 中国早前寒纪地质及成矿作用. 长春: 吉林人民出版社. 1~536.
- Farquhar J Bao H and Thiemens M. 2000. Atmospheric influence of earth's earliest sulfur cycle. Sci., 289: 756~58.