

<http://www.geojournals.cn/dzxb/ch/index.aspx>

黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床的硫、碳、 氧同位素组成及成矿物质来源

黄典豪* 王义昌 聂凤军

江秀杰

(中国地质科学院矿床地质研究所)(陕西省地质矿产局第十三地质队)

矿床成矿物质的来源是长期以来研究矿床地质的人们十分关注的问题。随着同位素测试技术的发展和同位素地质应用的日益扩大,硫化物及硫酸盐的硫和碳酸盐的碳、氧同位素组成的研究,是解释有关矿床成因及成矿物质来源的有用工具。本文对一种新的钼矿类型——黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床的硫、碳、氧同位素组成及其特征进行了研究,并据此探讨该矿床成矿物质来源。

一、矿床地质概况及简要特征

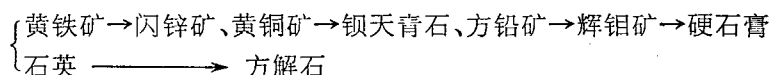
黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床与金堆城和石家湾斑岩型钼矿床同处于中朝准地台南缘的豫陕断隆区内。该断隆区经受过多次构造运动的影响,褶皱、断裂发育,形成以近东西向构造线为主体的构造格局。前燕山期和燕山期构造运动和岩浆活动较为强烈。北西走向的深断裂带和北东走向的断裂控制着上述钼矿床的空间分布。在小夫峪—华阳川—黄龙铺至驾鹿长达 20 余公里的北西走向深断裂带内,广泛发育有辉绿岩脉、黑云正长斑岩脉和霓辉正长斑岩脉等。这些脉岩常与含矿碳酸岩脉一起产出,并往往被后者穿切。黄龙铺地区的燕山期岩体主要有老牛山花岗岩(钾-氩同位素年龄为 128 百万年¹⁾)和石家湾花岗斑岩(钾-氩同位素年龄为 124 百万年²⁾)。而在黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床中,其铅铀铁钛矿的铀-钍-铅同位素年龄为 206 百万年,所以把该矿床的矿化年龄确定为 206 百万年。可见,该矿床形成时代早于上述花岗岩及花岗斑岩。此外,该钼(铅)矿床和同属于碳酸岩脉型的垣头、桃园钼(铅)矿点、华阳川铀钼铅稀土矿点及驾鹿的含钼、铅稀土矿点,无论矿脉规模、矿物组合、有用元素组合方面,还是矿化特征及围岩蚀变方面,均与金堆城、石家湾的斑岩型钼矿床迥然不同。

本矿床矿体主要由密集的厚大脉群组成。这些矿床产于元古代熊耳群海相火山岩系黄龙铺组变细碧岩(主要由变细碧岩组成,含有若干黑云母石英片岩和凝灰质板岩的薄夹层)内。控矿构造为北西走向深断裂带,而北东-北北东走向与北西走向断裂的交汇部位制约着矿体的展布,矿体在平面上总体走向为北西。矿脉产出受走向北东、北西和近南北三组容矿裂隙所控制。单个矿脉一般厚达 0.1—1.0 米,最厚者约达 20 米,长度一般为 30—100 多米,最长者可达 500 米左右。

* 执笔者。

1), 2) 李先梓等, 1975, 秦岭东段小秦岭地区中酸性侵入体时代、特征及含矿性。西北地质科学研究所。

矿体的矿物成分较复杂。矿石矿物主要为黄铁矿、辉钼矿和方铅矿,并含有少量或微量的磁铁矿、赤铁矿、闪锌矿、黄铜矿、铅铀钛铁矿、铌钛铀矿、独居石、氟碳铈镧矿、钇易解石、褐帘石、钼铅矿和白钛石等。脉石矿物有石英、方解石、钡天青石、微斜长石、黑云母和绿帘石等,其中以前三者为主,而石英和方解石的数量相等,甚至后者多于前者。方解石和石英占矿脉矿物组成的 90% 以上。成矿过程中,微斜长石、石英均被方解石交代,呈孤岛状交代残余。方解石的形成伴随有方铅矿和辉钼矿的形成。辉钼矿沿先形成的黄铁矿、钡天青石、方铅矿和方解石等矿物的粒间、解理或微裂隙进行充填-交代,形成网络状或叶片状结构。硫化物、硫酸盐矿物和脉石矿物的对应生成顺序(早→晚)为:



围岩蚀变主要有黄铁矿化、黑云母化、绿帘石化、硬石膏化、沸石化和碳酸盐化,而以碳酸盐化广、且强烈为特征。硬石膏细(网)脉和沸石细脉在矿体下盘围岩裂隙中的产出,意味着钼矿化作用的结束。

二、硫、碳和氧同位素的分析结果

研究热液成因硫化物矿床的硫化物和硫酸盐矿物的硫同位素组成,以及碳酸盐矿物的碳、氧同位素成分,可为探讨矿床成矿物质来源提供有用信息。

我们在对该矿床进行研究过程中,测定了其矿石中 25 个硫化物矿物和 8 个硫酸盐矿物的硫同位素组成。同时对矿石中 8 个方解石样品作了碳和氧同位素的测定。为了对比起见,测定了金堆城斑岩型钼矿床中 28 个¹¹硫化物矿物的硫同位素组成,亦对华阳川铀钼铅稀土矿点、垣头及桃园钼(铅)矿点和驾鹿含钼铅稀土矿点的方解石作了 6 个碳和氧同位素测定。有关样品的采样位置示于图 1 和图 2。

所有测试的硫、碳和氧同位素组成的样品,都是经破碎到一定的粒级在双目镜下挑纯的单矿物。

硫化物和硫酸盐矿物的硫同位素组成测定,采用国际标准 CDT,工作标准为 LTB-2, $\delta S^{34} = +1.8\%$ 。数据用西德 MAT-230 质谱计测定,实验精度为 $1\sigma = \pm 0.2\%$ 。

方解石的碳、氧同位素组成测定,采用国际标准 PDB,室内工作标准为 CCR。数据用西德 MAT-230 质谱计测定,精度为 $1\sigma = \pm 0.2\%$ 。方解石的 δO_{PDB}^{18} 值换算成方解石的标准平均海水 (SMOW) δO^{18} 值,按下式换算:

$$\delta O_{SMOW}^{18} = 1.03086 \delta O_{CaCO_3-PDB}^{18} + 30.86^{[1]}。$$

1. 硫同位素组成及特征

现将有关本文所研究矿床的硫化物和硫酸盐矿物的硫同位素组成测定结果列于表 1,和示于图 3。

从表 1 和图 3 可见,黄龙铺钼(铅)矿床的硫化物和硫酸盐矿物的 δS^{34} 值变化范围较宽(在 22.6‰ 范围内),介于 $-14.7\text{—}+7.9\%$ 之间。其中硫化物矿物的 $\delta S^{34}\%$ 值均为负

1) 其中 19 个硫化物矿物的硫同位素数据由陕西地质局第十三地质队科研组袁必奎和鲁联芳同志提供。

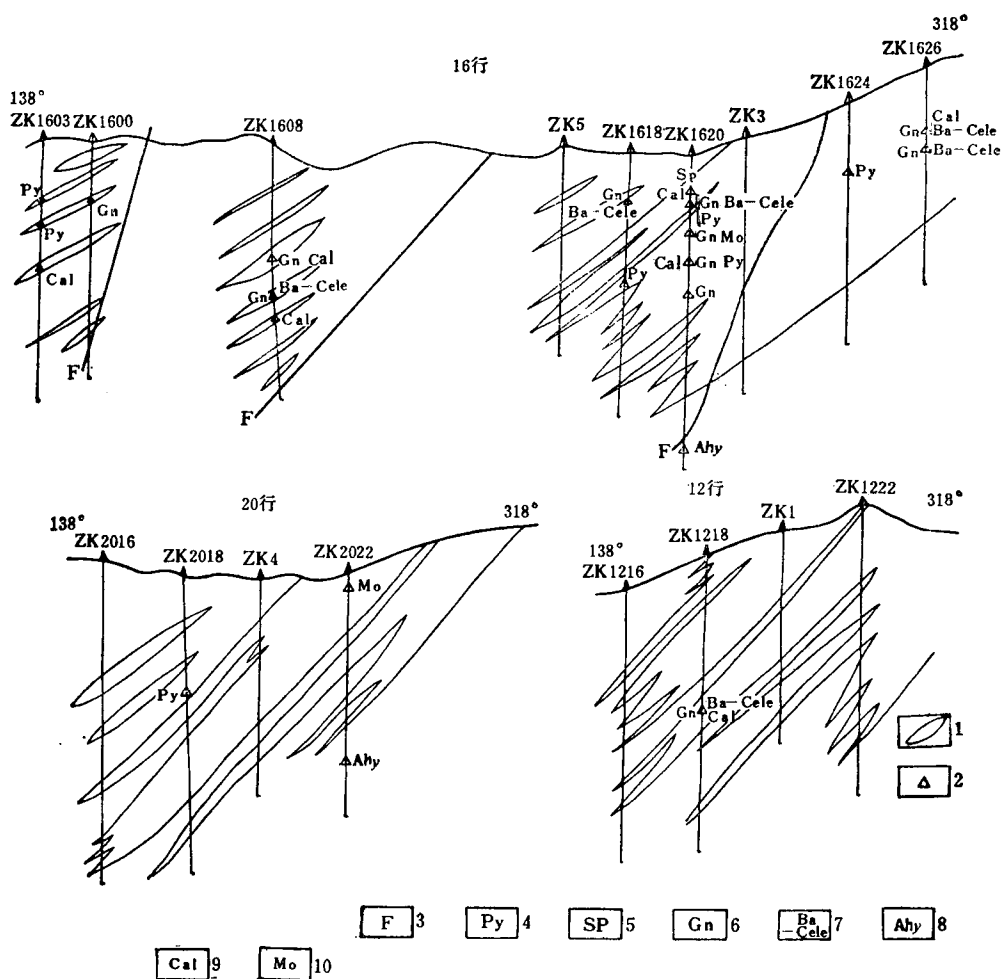


图 1 黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床的硫、碳和氧同位素样品分布示意图

(矿体产于变细碧岩中)

Figure 1 Schematic map showing distribution of sulfur, carbon and oxygen isotopic samples from the Huanglongpu carbonate vein-type molybdenum

(lead) deposit

1. 矿体; 2. 取样位置; F 断层; Py 黄铁矿; Sp 闪锌矿; Gn 方铅矿; Ba-Cele 钡天青石; Ahy 硬石膏; Cal 方解石; Mo 辉钼矿

值,表明其富轻硫同位素 (S^{32}), 黄铁矿的 δS^{34} 为 $-6.2 \sim -7.6\text{‰}$, 平均为 -6.75‰ ; 方铅矿的 δS^{34} 为 $-4 \sim -14.7\text{‰}$, 平均为 -10.41‰ ; 闪锌矿的 δS^{34} 为 $-8.3 \sim -13.3\text{‰}$, 平均为 -10.8‰ ; 辉钼矿的 δS^{34} 为 $-5.6 \sim -9.2\text{‰}$, 平均为 -7.13‰ 。而硫酸盐矿物稍富重硫同位素 (S^{34}): 钡天青石的 δS^{34} 为 $+4.7 \sim +6.6\text{‰}$, 平均为 $+5.32\text{‰}$; 硬石膏的 δS^{34} 为 $+6.8 \sim +7.9\text{‰}$, 平均为 $+7.35\text{‰}$ 。这些还原和氧化形式硫的同位素组成的变化特征,反映了成矿过程中硫同位素在不同矿物中的分配和还原、氧化环境的变化。

与富轻硫同位素为特征的黄龙铺钼(铅)矿床的硫化物矿物相比,金堆城钼矿床的硫化物矿物的硫同位素组成则以稍富重硫同位素为特征。矿化早期的石英-黄铁矿组合,其

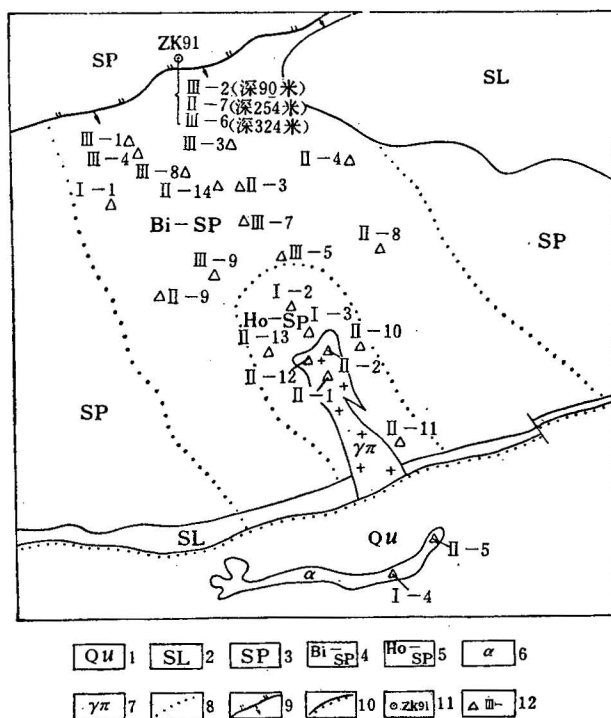


图2 金堆城斑岩钼矿床露天采场中的硫同位素样品分布示意图

Figure 2 Schematic map showing distribution of sulfur isotopic samples from quarry of the Jinduicheng porphyry type molybdenum deposit

1. 石英岩; 2. 凝灰质板岩; 3. 变细碧岩; 4. 黑云母化细碧岩; 5. 角岩化细碧岩; 6. 辉绿岩; 7. 花岗斑岩; 8. 接触变质界线; 9. 正断层; 10. 不整合界线; 11. 钻孔及编号; 12. 采样点及编号

黄铁矿的 δS^{34} 为 $+4.5\text{‰}$ — $+5.4\text{‰}$, 平均值为 $+4.78\text{‰}$; 主要钼矿化期的黄铁矿-辉钼矿-微斜长石-石英组合, 其黄铁矿的 δS^{34} 为 $+3.7\text{‰}$ — $+5.6\text{‰}$, 平均值为 $+4.71\text{‰}$, 辉钼矿的 δS^{34} 为 $+3.8\text{‰}$ — $+4.5\text{‰}$, 平均值为 $+4.13\text{‰}$; 黄铁矿-辉钼矿-微斜长石-萤石-石英组合, 其黄铁矿的 δS^{34} 为 $+4.6\text{‰}$ — $+5.2\text{‰}$, 平均值为 $+4.78\text{‰}$, 辉钼矿的 δS^{34} 为 $+4.2\text{‰}$ — $+4.5\text{‰}$, 平均值为 $+4.34\text{‰}$; 晚期方铅矿的 δS^{34} 为 $+0.8\text{‰}$ 。可见, 钼主要矿化期的硫化物矿物的 δS^{34} 值变化不大, 相对稍富 S^{34} , 只是到了晚期显示相对富 S^{32} 的趋势。

2. 碳酸盐矿物的碳和氧同位素组成及特点

现将有关黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床和属于同一类型的其它矿点的方解石, 以及碳酸岩方解石的碳、氧同位素数据示于表2和图4(本矿床的方解石样品的采样位置见图1)。

表2和图4表明: 1) 华阳川—垣头—黄龙铺—桃园至驾鹿一带, 碳酸岩脉型钼、钨、铅、稀土矿点和钼(铅)矿床(点)中方解石的碳、氧同位素组成比较稳定, δC^{13} 值介于 -6.5‰ — -7.0‰ , δO^{18} 值介于 $+7.7\text{‰}$ — $+10.1\text{‰}$ 之间。这些方解石的 δC^{13} 和 δO^{18} 值在图4中的投绘点呈近于水平的线性排列。2) 黄龙铺钼(铅)矿床方解石的 δC^{13} 值变化于

表 1 黄龙铺钼(铅)矿床和金堆城钼矿床的硫化物及硫酸盐矿物的 δS^{34} 分析结果
 Table 1 Isotopic data on sulfide and sulfate minerals from the Huanglongpu molybdenum (lead) and the Jinducheng molybdenum deposits

顺序号(No.)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
矿床 Ore deposit	矿物名称 Name of mineral	钻孔号 (Drill hole no.)		ZK1603	ZK1600	ZK1608	ZK1618	ZK1620	ZK1624	ZK1626	ZK2018	ZK1218	ZK0803									
		1	2																			
黄龙铺 Huanglongpu	黄铁矿 pyrite	-7.4	-6.8					-6.8		-6.4		-7.6			-6.2			-6.6				
	闪锌矿 sphalerite								-8.3												-13.3	
	辉钼矿 molybdenite								-9.2										-6.6			-5.6*
	方铅矿 galena			-14.7	-11.8	-12.9	-9.8			-9.6	-4.0	-10.6	-8.6			-12.3	-12.0			-10.2		-8.4**
	钡天青石 barytocelestine					4.7	6.1			4.8						6.6	5.0			4.7		
金堆城 Jinducheng	硬石膏 anhydrite													7.9					6.8			
	黄铁矿 pyrite	I 5.44	4.56	4.5	4.6																	
	辉钼矿 molybdenite	II 4.4	3.7	5.6	4.5	5.4	4.67	5.11	4.67	4.35												
		III 4.56	4.78	4.67	4.78	4.67	4.78	5.22														
		II 3.91	4.46	4.46	4.02	3.8																
	方铅矿 galena	II 4.46	4.22																			
		0.8																				

* 若采自露天矿坑,** 者采自大样坑道。
 注: I, II, III 表示不同矿物组合和矿化期的相对早晚; I. 石英-黄铁矿组合(早期), II. 黄铁矿-辉钼矿-微斜长石-萤石-石英组合; III. 黄铁矿-辉钼矿-微斜长石-石英组合; II 和 III 为辉钼矿主要矿化期。方铅矿由含铅较高的粗精矿富集而得。

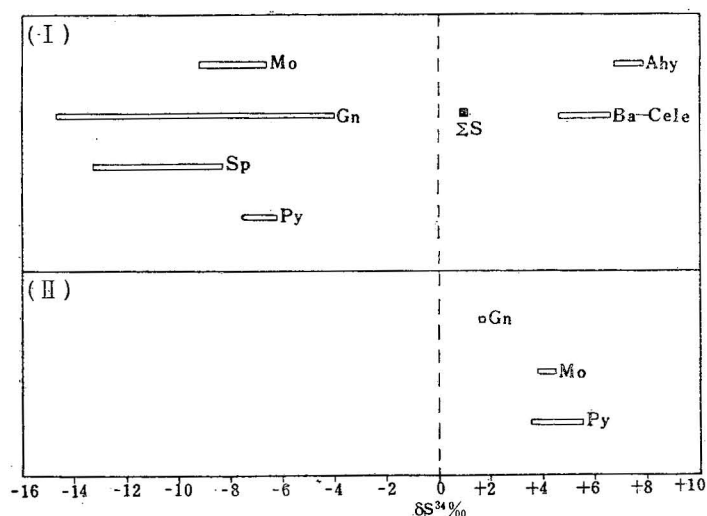


图 3 黄龙铺钼(铅)矿床(I)和金堆城钼矿床(II)的硫化物和硫酸盐矿物的 δS^{34} 值变化范围

Figure 3 Variation of δS^{34} values of sulfide and sulfate minerals from the Huanglongpu molybdenum (lead) deposit(I) and the Jinduicheng molybdenum deposit(II)

Py 黄铁矿; Mo 辉钼矿; Sp 闪锌矿; Gn 方铅矿; Ba-Cele 钼天青石;
Ahy 硬石膏; ΣS 全硫

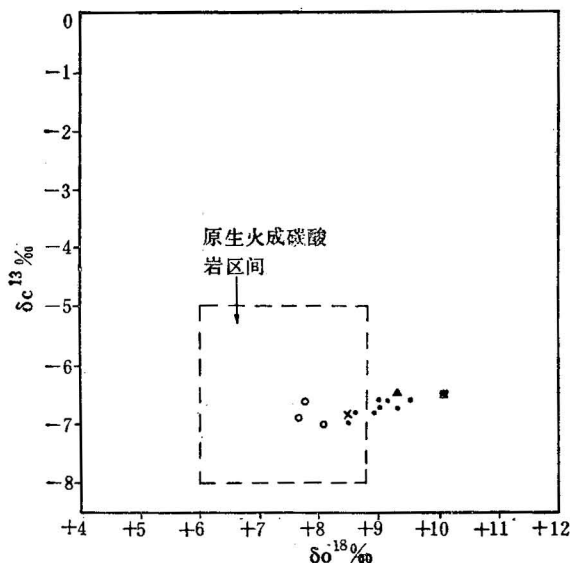


图 4 本矿床和有关矿点中方解石的 δC^{13} 对 δO^{18} 的投绘图

Figure 4 Plot of δC^{13} versus δO^{18} for calcites from the Huanglongpu deposit and related occurrences:

● 黄龙铺钼(铅)矿床; ○ 华阳川钼、铌、铅、稀土矿点; × 垣头钼(铅)矿点; ▲ 桃园钼(铅)矿点; ■ 驾鹿钼铅稀土矿点

—6.6—7.0‰, 平均值为 —6.7‰; δO^{18} 值介于 +8.5—+9.5‰, 平均值为 +9.0‰ 左右。华阳川钼、铌、铅、稀土矿点的方解石, 其 $\delta C^{13} = -6.6—7.0‰$, 平均值为 —6.8‰,

表 2 本矿床及有关矿点中方解石的 δC^{13} 和 δO^{18} 值分析结果Table 2 Calcite δC^{13} and δO^{18} values from Huanglongpu deposit and related occurrence

矿床或矿点 Ore deposit or occurrences	围岩 Wall rock	主要矿物组合 Main mineral assemblage	采样位置 Sample location	样号 Sample no.	$\delta C^{13}_{PDB}\%$	$\delta O^{18}_{SMOW}\%$	资料 Source of reference
黄龙铺钼(铅)矿床 Huanglongpu Mo(Pb) deposit	元古代熊耳 群变细碧岩	黄铁矿-方铅矿- 辉钼矿-钼天青石- 石英-方解石	ZK0803	HD 8021	-6.6	+9.1	本
			ZK1218	HD 8195	-6.8	+8.6	
			ZK1608	HD 8114	-6.7	+9.3	
			ZK1608	HD 8117	-6.8	+8.9	
			ZK1603	HD 8014	-7.0	+8.5	
			ZK1620	HD 8154	-6.7	+9.0	
			ZK1620	HD 8159	-6.6	+9.5	
			ZK1626	HD 8215	-6.6	+9.0	
			平 均 值		-6.7	+9.0	
华阳川铀、钼、钨、稀土 矿点 Huayangchuan U, Nb Pb and RE occurrence	太古代太华 群黑云角闪斜 长片麻岩	黄铁矿-方铅矿- 铅铀钨铁矿-钼钽 铀矿-钼天青石-石 英-方解石	老硐 1	W812	-6.9	+7.7	文
			一工区二	W821	-6.6	+7.8	
			中段	W823	-7.0	+8.1	
垣头钼(铅)矿点 Yuantou Mo (Pb) occurrence	元古代(?) 片麻状花岗岩	黄铁矿-方铅矿- 辉钼矿-钼天青石- 石英-方解石	1 号脉	Y817	-6.8	+8.5	
桃园钼(铅)矿点 Taoyuan Mo(Pb) occurrence	元古代熊耳 群变细碧岩	辉钼矿-方铅矿- 黄铁矿-石英-方解 石	1000 米 坑道	T806	-6.5	+9.3	
驾鹿钼(铅)、稀土矿点 Jialu Mo, Pb and RE occurrence	太古代太华 群黑云角闪斜 长片麻岩	辉钼矿-方铅矿- 黄铁矿-石英-方解 石	54 号脉	G825	-6.5	+10.1	
国外碳酸岩的方解石平均值					-5.0— -8.0	+6— +8.5	H. P. Taylor 等(1967) ^[1]

$\delta O^{18} = +7.7 - +8.1\%$, 平均值为 $+7.9\%$ 。由此可见, 这些矿床(点)方解石的碳和氧同位素组成特点反映了它们具有相同的来源及它们的 δC^{13} 值与碳酸岩方解石的相一致。不过, 这些矿床(点)中除华阳川、垣头和黄龙铺部分方解石的投绘点落在原生火成碳酸岩区间外, 黄龙铺多数方解石和桃园、驾鹿的方解石均投绘在该区间的右侧, 表现出富 O^{18} 。之所以产生这种偏离碳酸岩方解石的 δO^{18} 值($+6 - +8.5\%$)现象, 我们认为这可能是由于在成岩成矿过程中, 有地下水参与, 发生氧同位素交换所致。

三、利用共存硫化物和硫酸盐矿物对的

硫同位素组成确定成矿温度

为了确定本矿床的形成温度, 除了对矿脉中石英的气液包体进行均一法测温外, 我们还利用矿石中共存矿物对硫化物(方铅矿)-硫酸盐(钼天青石)的硫同位素成分差值, 计算了“同位素”温度。根据 H. Sakai 和 F. W. Dieson^[3] 确定的 300°C 时 $\text{SO}_4^{2-}-\text{PbS}$ 之间的平衡分馏系数为 $+21.5\%$, 按 $\Delta S_{\text{Ba-Cele-Gn}}^{34} = 1000 \ln \alpha_{\text{Ba-Cele-Gn}} = 7.06 \times 10^6 T^{-2}$ 进行计算, 求得这些矿物对的“同位素”温度列于表 3。

表 3 表明, 利用钼天青石-方铅矿矿物对的 $\Delta S_{\text{Ba-Cele-Gn}}^{34} \approx \delta S_{\text{Ba-Cele}}^{34} - \delta S_{\text{Gn}}^{34}$ 求得的该

表 3 本矿床钡天青石-方铅矿矿物对的硫同位素富集系数及平衡温度
Table 3 Isotopic enrichment factors and equilibrium temperatures of barytocelestine and galena mineral pairs from the Huanglongpu deposit

钻孔号 Drill hole no.	样号 Sample no.	$\delta S^{34}\text{‰}$		$1000\ln\alpha_{\text{Ba-CeTe-Gn}}$	温度(°C) Temperature
		Gn	Ba-CeTe		
ZK1620	HD8155	-9.6	+4.8	+14.4	427
ZK1626	HD8215	-12.3	+6.6	+18.9	338
ZK1626	HD8217	-12.0	+5.0	+17.0	371
ZK1618	HD8236	-9.8	+6.1	+15.9	393
ZK1608	HD8235	-12.9	+4.7	+17.6	360
ZK1218	HD8195	-10.2	+4.7	+14.9	415

矿床的形成温度为 360—427°C (这与石英中气-液包体的均一温度 300—450°C 较为接近), 在该温度范围内, 硫化物和硫酸盐形式的硫之间完成同位素交换, 同时这些矿物对的 $1000 \ln \alpha_{\text{Ba-CeTe-Gn}}$ 值变化不大, 且均为正值, 亦说明方铅矿和钡天青石沉淀时达到了同位素平衡。

四、本矿床成矿物质来源的探讨及成矿化学环境的分析

近 15 年来, 在热液成因硫化物矿床的研究中, 人们往往利用硫化物和硫酸盐矿物的硫同位素及碳酸盐矿物的碳同位素研究结果, 来讨论矿床的成矿物质来源。但以往很多研究者把硫化物矿物的 δS^{34} 值的狭窄范围 (在 0‰ 附近) 看作是幔源硫或下部地壳硫的证据, 而把 δS^{34} 值的宽广变化范围当作是生物成因硫的佐证^[4,5]。同时有人认为碳酸盐矿物的 $\delta C^{13} = -5 \sim -8\text{‰}$ 是火成碳的特征^[2,6]。H. Ohmoto^[5] 指出, 硫和碳的同位素成分受成矿溶液化学成分 (即硫源和碳源) 的控制, 而且同位素组成在含有氧化和还原形式硫及含碳热液中的各种原子团之间进行分馏, 因为氧化和还原形式的硫或碳原子团的比例取决于温度 (T)、氢离子浓度 (pH) 和氧逸度 (fO_2), 所以 δS^{34} 和 δC^{13} 值的变化也取决于这些参数。这样一来, 具有 $\delta S^{34} \approx 0\text{‰}$ 的硫化物或 δC^{13} 值接近于 -6‰ 的碳酸盐, 未必表明它们的硫或碳就是岩浆成因。只有当确定某一热液矿床含矿流体的 δS_{S}^{34} 或 δC_{C}^{13} 时, 才能较合理地确定该矿床的硫及碳的来源。

R. O. Rye 和 H. Ohmoto^[7] 根据 15 个热液矿床的 δS_{S}^{34} 和 δC_{C}^{13} 的研究结果, 划分出成矿流体的三种主要的硫源类型: 1) $\delta S_{\text{S}}^{34} \approx 0\text{‰}$, 表明硫为岩浆来源, 这种硫可能是从硅酸盐熔体中析出的硫或从火成岩的硫化物中淋滤出来的硫。火成成因的硫必然来自上地幔, 或来自大量深埋抑或消亡地壳岩石的均匀化源, 2) $\delta S_{\text{S}}^{34} \approx 20\text{‰}$ (海水硫酸盐), 其硫很可能来自海水或海相蒸发岩, 3) $\delta S_{\text{S}}^{34} = 5 \sim 15\text{‰}$, 表明其硫可能来自局部围岩 (或来自浸染状硫化物或较古老的矿床)。他们根据这些矿床主要成矿阶段矿物中流体包体全碳 (一般为 CO_2) 的 δC_{C}^{13} 值, 同样划分出成矿流体中的三种主要的碳来源: 1) 海相灰岩的碳, 其平均的 $\delta C^{13} \approx 0\text{‰}$; 2) 深成碳, 其具有像碳酸岩分析结果所表明的平均 $\delta C^{13} \approx -7.0\text{‰}$; 3) 沉积岩的还原碳或有机碳, 其平均的 $\delta C^{13} < -15\text{‰}$ 。

鉴于上述情况, 对黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床的硫、碳同位素的研究, 除了查明其硫、碳同位素组成特征外, 主要是要确定其硫和碳的来源。首先, 我们根据 Pinckney 和

Rafter (1972)^[8] 的方法来估计含矿流体的原始硫同位素组成。他们认为,如果矿物在同位素平衡的条件下共同沉淀,而且 $\ln \alpha \propto \frac{1}{T^2}$ 的关系适用于所研究的天然系统时,则可确定这些矿物从中沉淀的流体的硫同位素组成。根据本矿床表 3 的资料,可以认为,在 360—427°C 的不同温度下,6 个钡天青石和方铅矿矿物对是从化学成分和硫同位素成分均一的成矿流体中发生沉淀的,而且达到同位素平衡,这样便可以按钡天青石和方铅矿的 δS^{34} 值与分馏系数 α 值的关系,来绘制 $\delta S^{34}\text{‰}$ 对 $1000 \ln \alpha_{\text{Ba-Cele-Gn}}$ 关系图。然后用最小二乘法分别求得这 6 个钡天青石-方铅矿矿物对投绘点的回归线,并延长相交于纵座标 ($\delta S^{34}\text{‰}$) 上一点 (+1.0‰),如图 5 所示。图 5 表明,本矿床钡天青石和方铅矿从中沉淀的含矿流体的全硫值 $\delta S^{34}_{\text{Ts}} = +1.0\text{‰}$ 。

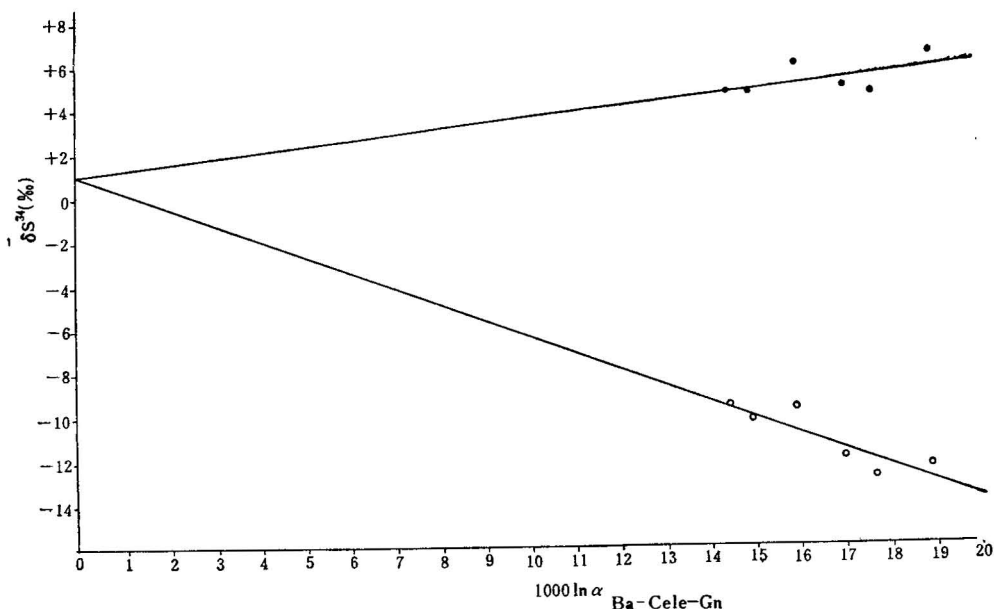


图 5 本矿床中钡天青石与方铅矿的 δS^{34} 值关系,据此求得全硫值 ($\delta S^{34}_{\text{Ts}}$)

Figure 5 Relationship between the δS^{34} values of barytocelestine and galena for the Hua-longlongpu deposit, by which the total sulfur value ($\delta S^{34}_{\text{Ts}}$) is determined

● 钡天青石 (Ba-Cele); ○ 方铅矿 (Gn)

据此全硫值,并结合本矿床上述成矿地质特征,我们认为,本矿床中硫化物和硫酸盐的硫具有同一来源,这些硫不是来源于矿区的花岗岩或围岩,而很可能来源于上地幔。

至于本矿床的碳来源问题,根据表 2 所列的本矿床方解石的平均 $\delta C^{13} = -6.7\text{‰}$,初步判断其碳为深源碳。为了进一步讨论在一定温度下,成矿流体中与方解石处于平衡的 CO_2 的 $\delta C^{13}_{\text{CO}_2}$,现利用 Y. Bottinga 基于 CO_2 和方解石之间的碳同位素交换,所提出的下列方程式来加以计算: $1000 \ln \alpha_c = -2.4612 + (7.6663 \times 10^3/T) - (2.9880 \times 10^6/T^2)$ ^[9] (本矿床方解石的爆破温度为 280—290°C)。求得该矿床的 $\delta C^{13}_{\text{CO}_2} = -4.87 \sim -5.4\text{‰}$ 。可以把这一 $\delta C^{13}_{\text{CO}_2}$ 值 ($\approx -5.0\text{‰}$) 看作是成矿流体的 δC^{13}_{C} 值。因此,我们认为本矿床

的碳很可能来源于上地幔,同时本矿床方解石的初始 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.706$,亦为此提供了佐证。

此外,在一定的温度下,与方解石处于平衡状态的 H_2O 的 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{18}$,可按方解石-水体系中氧同位素交换方程式^[9]来进行计算:

$$1000 \ln \alpha = 2.78 \times 10^6 T^{-1} - 3.39.$$

据方解石的爆破温度为 $280-290^\circ\text{C}$,所求得本矿床成矿流体的 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{18} = +2.8-+4.12\text{‰}$,可见该 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{18}$ 值低于初生岩浆水的 δO^{18} 值 ($+5.5 \sim +10.0\text{‰}$)^[10]。这可能是由于本矿床的深源流体与地下水发生混合,造成其 $\delta\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}^{18}$ 值偏低,故具有上述数值。

综上所述,本矿床的硫、碳同位素组成的一大特点是:具有变化的 δS^{34} 值 ($-14.7-+7.9\text{‰}$) 和较均一稳定的 δC^{13} 值 ($-6.6-7.0\text{‰}$)。同时本矿床的矿物组合中无磁黄铁矿和石墨存在。这些不仅表明本矿床形成过程中,成矿流体在较宽范围内改变其氧化状态,而且亦与 fO_2 较高相吻合。再考虑到 $\delta\text{S}_{\text{Ba-Cele}}^{34}$ (平均值为 $+5.3\text{‰}$) $> \delta\text{S}_{\text{Zn}}^{34}$ (为 $+1.0\text{‰}$) $> \delta\text{S}_{\text{Pb}}^{34}$ (平均值为 -6.75‰) 和 $\delta\text{C}_{\text{CaI}}^{13}$ (平均值为 -6.7‰) $\simeq \delta\text{C}_{\text{Zn}}^{13}$ (-5.0‰),以及本矿床的矿物组合表明其成矿环境的 pH 值为酸性至弱碱性。所以我们认为, fO_2 和 pH 的变化可能是导致本矿床矿石沉淀的主要原因。

基于上述的硫、碳同位素组成、矿物组合及围岩蚀变特征,可以把本矿床形成时矿石沉淀的化学环境概括示于图 6。

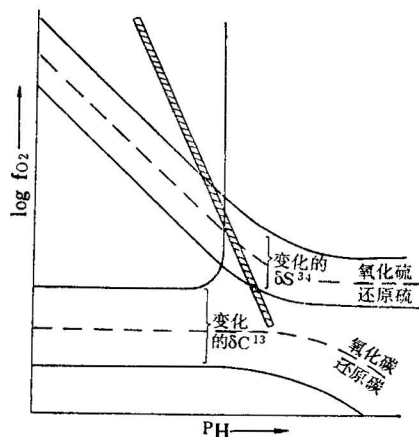


图6 本矿床的矿石沉淀环境(阴影区)的 pH- fO_2 示意图

(仿 R. O. Rye 和 H. Ohmoto^[7])

Figure 6 Schematic diagram showing the pH and fO_2 related to precipitation environment (shaded area) of ores for the Huanglongpu deposit (after R. O. Rye and H. Ohmoto)^[7]

五、几点结论和认识

1. 黄龙铺碳酸岩脉型钼(铅)矿床的矿脉规模、复杂的矿物成分、元素组合、矿化特征和围岩蚀变特点等均与金堆城等斑岩型钼矿床迥然不同。该矿床的矿化年龄为 206 百万年,早于矿区内老牛山花岗岩(128 百万年)而形成,所以其形成与该花岗岩无关。

2. 与金堆城斑岩钼矿床的硫化物矿物稍富重硫同位素 (δS^{34} 为 $+0.8-+5.6\text{‰}$) 明显不同,本矿床的硫化物矿物以富轻硫同位素 (δS^{34} 为 $-4.0-14.7\text{‰}$),硫酸盐矿物以富重硫同位素 (δS^{34} 为 $+4.7-+7.9\text{‰}$) 为特征。而且碳酸盐矿物的碳同位素组成较为均一稳定 ($\delta\text{C}^{13} = -6.6-7.0\text{‰}$)。这反映成矿过程中硫同位素的分馏和与还原-氧化环境的关系。

3. 本矿床成矿流体的全硫值 $\delta\text{S}_{\text{Zn}}^{34} = +1.0\text{‰}$,全碳值 $\delta\text{C}_{\text{Zn}}^{13} \simeq -5.0\text{‰}$,加之其方解石的初始 $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86} = 0.706$,这便充分表明该矿床的硫、碳来源于上地幔的特点。氧同位素组成表明成矿流体中有地下水参与。因此,推断成矿金属钼、铅除了部分与硫、碳同源外,并不排除其部分来自围岩的可能性。成矿过程中 fO_2 和 pH 的变化可能是本矿床矿

质沉淀的主要因素。

4. 本矿床和小夫峪稀土矿点、华阳川铀、铌、铅、稀土矿点、垣头和桃园钼(铅)矿点、驾鹿含钼铅、稀土矿点同受北西走向的深断裂带控制。它们的成矿地质条件大同小异,矿体的主要脉石矿物相同,只是工业矿物的富集程度有所差别。同时,它们的硫、碳同位素组成特征基本一致,故初步认为,它们亦同属于碳酸岩脉型矿床(点)。

所研究样品的硫、碳和氧同位素分析测试,由中国地质科学院矿床地质研究所同位素实验室吴静淑、白瑞梅同志完成。铅铀钍铁矿的铀-钍-铅同位素年龄由北京铀矿地质研究所同位素实验室完成。方解石的初始锶同位素比值测定,由中国地质科学院地质研究所同位素实验室夏明仙、王雪英同志完成,有关爆破温度由陈伟十同志测定,图件由陈怡同志清绘。丁悌平同志对本文初稿提了宝贵意见。在此一并表示谢意。

参 考 文 献

- [1] O'neil, J. R., 1979, Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. "Lectures in Isotope Geology" p. 238.
- [2] Taylor, H. P., Jr., Frechen, J. and Degens, E. T., 1967, Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher Sea district, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Vol. 31, No. 3, pp. 407—428.
- [3] Sakai, H. and Dickson, F. W., 1978, Experimental determination of the rate and equilibrium fractionation factors of sulfur isotope exchange between sulfate and sulfide in slightly acid solutions at 300°C and 1000°C bars. *Earth and Planetary Science Letters*. Vol. 39 No. 1, pp. 156—161.
- [4] Jensen, M. L., 1967, Sulfur isotopes and mineral genesis, in Barnes, H. L., ed, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*; New York, Holt, Rinehart and Winston, Inc., pp. 143—165.
- [5] Ohmoto, H., 1972, Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Econ. Geol.*, Vol. 67, No. 5, pp. 551—578.
- [6] Conway, C. M. and Taylor, H. P., Jr., 1969, O^{18}/O^{16} and C^{13}/C^{12} ratios of coexisting minerals in the Oka and Magnet cove carbonatite deposit. *The Journal of Geology*. Vol. 77, No. 5, pp. 618—625.
- [7] Rye, R. O. and Ohmoto, H., 1974, Sulfur and carbon isotopes and ore genesis. A Review: *Econ. Geol.*, Vol. 69, No. 6, pp. 826—841.
- [8] Pinckney, D. M. and Rafter, T. A., 1972, Fractionation of sulfur isotopes during ore deposition in the Upper Mississippi Valley zinc-lead district. *Econ. Geol.*, Vol. 67, No. 3, pp. 315—328.
- [9] Bottinga, Y., 1968, Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 72, No. 3, pp. 800—807.
- [10] Taylor, H. P., Jr., 1979, Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. Second Edition. pp. 244—248.

ISOTOPIC COMPOSITION OF SULFUR, CARBON AND OXYGEN AND SOURCE MATERIAL OF THE HUANGLONGPU CARBONATITE VEIN-TYPE OF MOLYBDENUM (LEAD) DEPOSITS

Huang Dianhao* Wang Yichang* Nie Fengjun* and Jiang Xiujie**

Abstract

The molybdenum (lead) deposits of carbonatite vein-type of Huanglongpu occur in the Yushan fault-upwarping area bordering the Sino-Korean Paraplatform. The ore-controlling structure is a NW-trending deep fracture zone, Whereas the ore bodies are distributed chiefly along the intersection of the NE-NNE and NW-trending faults. The ore bodies are composed mainly of large vein-groups occurring in metaspilite of the Proterozoic Xionger Group. The mineralogical composition of the ore bodies is rather complex. Ore minerals are chiefly pyrite, molybdenite and galena, with a small amount of magnetite, hematite, sphalerite, chalcopyrite, plumbodavidite, betafite, yttrioeschnynite, bastnasite, orthite, wulfenite, monazite and leucocene. Gangue minerals are essentially calcite, quartz and barytocelestine. Following the formation of calcite, there occur mineralization and enrichment of molybdenum and lead. The mineralization age of the deposits is 206 m.y., earlier than that of granite (128 m.y.) and granoporphry (124 m.y.) found in this district.

The sulfur isotope composition of 25 sulfide and 8 sulfate minerals, as well as the carbon and oxygen isotope composition of 8 calcites have been studied. The data obtained show that the δS^{34} values of sulfide and sulfate minerals from the deposits range from -14.7 to $+7.9$ per mil. All the sulfide minerals have negative δS^{34} values (ranging from -4 to -14.7%) and are characterized by light sulfur isotopes. However, sulfate minerals have positive δS^{34} values (ranging from $+4.7$ to $+7.9\%$), and are characterized by being richer in heavy sulfur isotopes. It indicates the allocation of sulfur isotopes in different minerals and variation in the redox conditions during the formation of ores. And carbon and oxygen isotopes in calcites are uniform and stable, with their δC^{13} values ranging from -6.6 to -7.0 per mil, and the δO^{18} values, from $+8.5$ to $+9.5$ per mil. At the same time, pyrrhotite and graphite are absent in the ores, reflecting a higher oxygen fugacity of the ore-forming environment.

By means of detailed study, total sulfur and carbon values of the ore fluid of the deposits have been obtained. The δS^{34}_{SC} is $+1.0$ per mil, and the δC^{13}_{SC} is -5.0 per mil, respectively, and the initial Sr^{87}/Sr^{86} ratio of calcite is 0.706. On the basis of these data, the authors have come to the conclusion that sulfur and carbon of the deposits were derived from the upper mantle source. The calculated $\delta O^{18}_{H_2O}$ values of ore-forming fluid at $280-290^\circ C$ in equilibrium with calcites are $+2.8$ to $+4.12$ per mil, which is lower

* Institute of Mineral Deposits, Chinese Academy of Geological Sciences.

** No. 13 Geological Party, Shaanxi.

than $\delta O_{H_2O}^{18}$ values of primary magmatic water. This may be due to the mixture of deep-seated fluid with underground water. Therefore, one may suppose that ore-forming metals, such as Mo and Pb, except for part of them, have the same source as sulfur and carbon do, but the possibility of some Mo and Pb being derived from country rocks be ruled out. The variation of fO_2 and pH during the ore-formation may be a main factor in the precipitation of ores.