河北小寺沟斑岩钼(铜)矿床 稳定同位素研究[©]

黄 标 刘孝善^②

提 要 本文研究了小寺沟斑岩钼(铜)矿床锶、氧、氢、碳、硫等稳定同位素组成特征,指出该矿床成矿岩体属同熔型花岗岩,岩浆来源于下地壳或上地幔,并受上地壳物质混染;成矿流体中的水,以岩浆水为主,至晚期有大气降水的混入;碳主要来源于蓟县系雾迷山组,海相沉积碳酸盐;硫与锶属于深源。

关键词 斑岩钼(铜)矿床 稳定同位素 河北

河北平泉小寺沟斑岩钼(铜)矿床是华北地台北缘燕辽成矿带中的大型钼矿床,中型铜矿床 ⁽¹⁾。长期以来许多生产、科研、教学单位的地质工作者,曾对该矿床进行了较为深入的研究,取得了不少成果。但是对矿床的稳定同位素地球化学,尚缺乏详细的研究工作,因而无法全面了解成矿热液的特征。因此,笔者针对上述问题,开展了一系列野外和室内的研究工作,并取得了一些新认识,特综合概括于后,供做同类工作的同志们参考。

.一、矿床地质概况

小寺沟斑岩钼(铜) 矿床区域构造位置,属于华北地台次级构造单元——燕山台褶带与内蒙地轴的交接部位。与成矿作用有关的火成杂岩体,分布于六沟—平泉—杨树岭断裂南侧,该断裂是宣化—承德—北票区域断裂的一部分。杂岩体由三期岩石组成。早期辉长闪长岩,为NE向展布的岩脉,K—Ar同位素年龄163Ma③;中期花岗闪长斑岩,为NW向分布的岩株,分三个岩相:边缘相石英闪长斑岩,过渡相花岗闪长斑岩,中心相二长花岗斑岩,各岩相之间呈渐变过渡关系。该期岩石 Rb—Sr 等时线年龄124Ma;晚期为中酸性火山岩(K—Ar同位素年龄112Ma④)及花岗斑岩、闪长玢岩等各种脉岩。围岩为中晚元古界蓟县系雾迷山组含燧石条带白云质灰岩和太古界迁西群角闪斜长片麻岩。

矿体产于中期花岗闪长斑岩体与白云质灰岩的接触带部位及其两侧蚀变岩中。钼矿体主

①国家自然科学基金资助项目。

②参加野外工作的还有阙祥明、钟阳等。

③据艾永富等,1984

④据艾永富等,1984

要产于内接触带,而铜矿体主要产于外接触带。接触带部位有矽卡岩产出,并发育较强烈的铜钼矿化。钼矿化以细脉和细脉浸染状矿化为主,铜矿化以浸染状和块状矿化为主。

矿床中热液蚀变作用非常强烈,从早期到晚期可分为: 砂卡岩化→钾化→绢英岩化、蛇纹石化→碳酸盐化、硅化。钼矿化与砂卡岩化、钾化、绢英岩化有关;铜矿化则与矽卡岩化、蛇纹石化有关。

与矿化有关的热液脉体,根据相互切割关系及矿物组合特征确定为三个阶段: 钾长石石英硫化物阶段,石英硫化物阶段,碳酸盐阶段。现将各阶段脉体特征分述如下:

- 1、**钾长石石英硫化物阶段**:产于钾化蚀变带,脉宽一般 0.5—3cm,最大可达 30cm,常见的有三类,钾长石石英脉,钾长石辉钼矿石英脉和辉钼矿石英脉。辉钼矿呈薄膜状、线状,平行脉壁分布。
- 2、石英硫化物阶段:产于绢英岩化蚀变带,为矿床内最主要的矿脉类型,脉宽变化较大,但一般较窄,可为网脉状和细脉浸染状。脉体矿物组合较复杂,可有辉钼矿石英脉,黄铁矿石英脉,辉钼矿黄铁矿石英脉,有时可见纯的辉钼矿或黄铁矿脉。辉钼矿往往产于脉体边缘,黄铁矿则产于中心,偶尔在脉体中心还可见到少量方解石产出。
 - 3、碳酸盐阶段:由方解石组成,主要发育于矿体上部,一般无矿化或仅产少量黄铁矿。

各阶段脉体中的石英均含丰富的流体包裹体,包裹体类型有:气体包裹体(气液比>60%),液体包裹体(气液比5~60%)和含子矿物多相包裹体。包裹体内子矿物较丰富,主要为石盐,其次钾石盐、黄铁矿、辉钼矿等,CO。包裹体较少见。形态可有石英负晶形,园形,不规则形等。大小相差较悬殊,一般2~15μm,大者可达70μm以上。

各阶段石英包裹体均一温度(℃)

表1

180

 矿化阶段
 均一温度范围
 平均温度

 钾长石石英硫化物阶段
 356—376
 365

 石英硫化物阶段
 293—367
 338

Table 1. Homogenization temperatures of various stages inclusions in quartz

作者在南京大学地球科学系包体实验室测定,1988

碳酸盐阶段

各阶段脉体包裹体均一法测温结果列于表 1,从中可以看出,早阶段到晚阶段均一温度有逐渐下降的趋势。包裹体的含盐度可分为两组,一组为气体和液体包裹体盐度,变化范围为 7.4~19.5 wt%;另一组为含子矿物多相包裹体盐度,变化范围为 31.6~44.1 wt%。这一特征是由于热液沸腾作用造成的。

160-200

包裹体成分分析表明, 热液中的组份以 H₂O, Ca²⁺, HCO₂⁻, SO₄⁻ 等为主, 其次为 Mg²⁺, Na⁺, K⁺, F⁻, Cl⁻ 等。气相成分则以 CO₂ 为主。

二、锶同位素特征

对成矿岩体2个全岩、1个磷灰石和1个钾长石样品进行了锶同位素组成分析,其结果示

于图 1, 从图中看出四个样品形成一条铷一锶等时线, 该等时线是用最小二乘法配成的, 样品

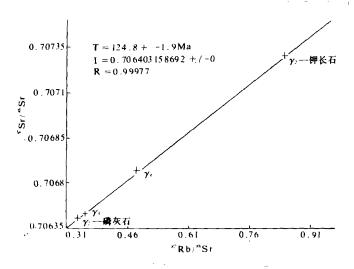


图 1 成矿岩体 Rb-Sr 等时线图

(由南京大学现代分析中心杨杰东等测试,1988)

Fig. 1 Rb-Sr isochrone diagram of mineralized intrusion

于表 2。此外,根据形成温度计算了与矿物 达到 同位素 平衡的水溶液的 $\delta^{16}O_{H20}$,石英和方解石的平衡方程分别为: $\Delta\delta^{16}O_{\Pi\xi-x} \approx 1000 \text{In}\alpha = 3.38 \times 10^{\circ}\text{T}^{-2} - 3.40 \text{ (Clayton, 1972)}$

 $\Delta \delta^{18} O_{\hbar m H-k} \approx 1000 \text{In} \alpha = 2.70 \times 10^{6} \text{T}^{-2} - 1.84 \text{ (Rye, 1966)}$ 从表中明显看出,自钾长石石英硫化物阶段,石英硫化物阶段到碳酸盐阶段;热液的 $\delta^{18} O_{H20}$ 逐渐降低。前两阶段 $\delta^{18} O_{H20}$ 较接近,分别为 $5.47 \sim 5.76\%$, $4.09 \sim 5.01\%$, 碳酸盐阶段 $\delta^{18} O_{H20}$ 为 $-3.72 \sim -1.67\%$, 明显较低。据张理刚 (1985) (3) 本地区现代大气降水 $\delta^{18} O$ 为 -10% , 中生代大气降水 $\delta^{18} O$ 为 $-13 \sim -14\%$ 。因此,在热液作用晚期,成矿溶液中可能混入了部分大气降水,使 $\delta^{18} O$ 降低。

点线性较好,相关系数 R=0.99977。从这条等时线得出成矿岩体的年龄为 124 ± 1.9 Ma,求得锶同位素初始比值 $(^{87}$ Sr $)_{1}=0.7064$ 。

此结果在徐克勤教授等划分的同熔型花岗岩初始比值范围内 ⁽²⁾。将此结果投影于图 2 中,投影点落在玄武岩源区与过渡区的交界线上,表明岩浆主要来源于下地壳或上地幔,并混染了部分上地壳物质。

三、氢、氧同位素组成

各阶段脉体中的石英和方解石单 矿物 δ¹⁸O 及石英流体包裹体的 δD 列

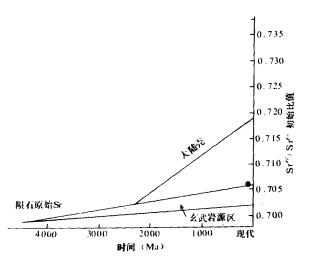


图 2 上地幔及大陆壳 Sr 同位素演化图解

Fig. 2 Evolution diagram of strontium isotope in the upper mantle and the continental crust

对前两个阶段石英包裹体中水的氢同位素组成测定结果表明,从早阶段到晚阶段 δD 略有降低,且都接近于岩浆水,与氧同位素的结论相同。将各阶段 δD 值与相应的 δ¹O_{Hio} 值投影于图 3 中,可看出第一阶段投影点落入原始岩浆水范围内,而第二阶段略偏向大气降水一侧。图中也表示出了北美、南美几个著名斑岩铜钼矿床中水的 δ¹O 和 δD 组成的变化范围 ⁽¹⁾。与

各蚀变阶段单矿物和流体包裹体氢、氧同位素组成

表 2 Table 2. Deuterium, oxygen isotopic compositions of minerals and fluid inclusions in various mineralized stages

矿化阶段	样品编号	脉体类型	測定矿物	均一 温度 (℃)	压力校 正温度 (℃)	δ"O _{石英} (‰) (SMOW)	δ ¹⁶ O方解石 (‰) (PPB)	δ ¹⁸ O方解石* (%) (SMOW)	δ ¹⁸ O _{H₂O} (%) (SMOW)	δD (‰) (SMOW)
一 ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・ ・	810-8	伊长石辉钼矿石英脉	石英	360	384	9. 9			5. 47	
	ZK01-2	辉钼矿石英脉	石英	368	394	10.0			5. 76	
	ZK34-28	辉钼矿石英脉	石英	376	406					-75.3
石英硫化物阶段	ZK202-39	辉钼矿石英脉	石英	344	364	9. 7			4. 77	
	810-2	辉钼矿石英脉	石英	338	358	10.0			4.92	-,-
	ZK34-19	黄铁矿石英脉	石英	312	355	9. 7			4. 53	
	s-1	黄铁矿石英脉	石英	331	360					-80.9
	ZK122-15	辉钼矿黄铁矿石英脉	石英	338	358	10.0			4. 92	-
	ZK61-6	辉钼矿黄铁矿石英脉	石英	320	340	10.6			5. 01	
	ZK32-13	辉钼矿黄铁矿石英脉	石英	293	323	10. 2			4. 09	
碳酸盐 阶段	J9-21	方解石脉	方解石	180			-20.59	9. 639	-1.67	
	J815	方解石脉	方解石	180			-22. 57	7. 591	-3.72	

* 方解石 SMOW 标准由公式 5¹⁸O_{SMOW} = 1.03086 5¹⁸O_{PDB} +30.86 (Hoefs, 1980) 换算而得。 J,-21 , J₈₋₄₅ 由南京大学地球科学系中心实验室刘燕测定,1988,其余皆为地科院矿床所七室王成玉等测定,1988

这些矿床对应的热液阶段相比(钾长 石石英硫化物阶段相当于钾化蚀变 期,石英硫化物阶段相当于绢英岩化 期),本矿床热液水的同位素组成均贫 18O 和 D,产生这种现象的原因,一方 面是大气降水加入所致,另一方面因 为本矿床成矿温度较上述几个矿床明 显偏低,而来自岩浆的热液在低温下 与已结晶的岩石进行同位素交换,也 可使热液 δ¹⁸O_{H20} 值降低,这一情况产 生的条件是成矿热液与赋存岩石之间 保持着同位素交换平衡,即从与岩石 保持交换平衡的原生岩浆水中, 沉淀 出来的石英的 5¹⁶ O 值随温度降低而 增高。从表3可看出,随热液温度的 降低, 本矿床内脉石英 δ¹⁸ O 有增加的 趋势, 表明在一定程度上热液与岩石

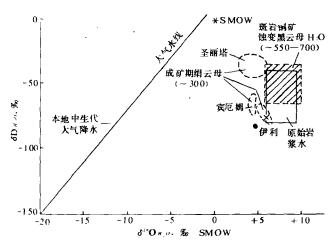


图 3 水来源的 $\delta D - \delta^{1} O$ 相关图

(据 Sheppard, S. M. F., 1977)

×钾长石石英硫化物阶段 石英硫化物阶段

Fig. 3 Plot of $\delta D - \delta^{18}O$ correlation showing water source × k feldspar - quartz - sulfidic stage. quarttz - sulfidic stage

保持着同位素交换平衡,可以认为本矿床与上述几个著名矿床一样,成矿热液在成矿期主要是 以岩浆水为主,大气降水的加入量较少。此外,Hall (1974) 等发现,克莱麦克思(Climax) 斑岩 钼(铜)矿床热液流体的盐度与 bD 值呈正相关,盐度高,bD 值高,盐度低 bD 也低 [5]。从此意 义上讲,尽管由于热液沸腾作用使本矿床包裹体盐度变化较大,但热液总盐度自早至晚有降低趋势(与 6D 变化相同),但降低不十分明显。

四、碳同位素组成

对碳酸盐阶段方解石脉和围岩雾迷山组白云质灰岩进行了碳、氧同位素测定,其结果列于表 3。可看出方解石 δ^{13} C 值变化不大,均接近于零。热液矿床中,碳酸盐矿物的 δ^{13} C 不仅取决于热液的 δ^{13} C \mathbf{z}_{c} ,而且也强烈地依赖于热液的物理化学参数,如氧逸度,酸碱度,温度等。由于这些参数的变化,常使碳酸盐矿物 δ^{13} C 和热液 δ^{13} C \mathbf{z}_{c} 之间存在差异 δ^{13} 0,所以只了解热液的碳同位素组成是不够的,必须要了解热液的 δ^{13} C \mathbf{z}_{c} 。

碳酸盐阶段方解石和雾迷山组白云质灰岩碳同位素组成

表 3

Table 3. Carbon isotopic compositions of the calcite in carbonate stage and dolomitic limestone in Wumishan Formation

样品编号	矿物或岩石	$\delta^{13}C_{(PDB)}(\%_0)$	$\delta^{18}\mathcal{O}_{(PDB)}(\%_0)$
J 9-21	方解石	-0.898	-20.59
J 8-15	方解石	0. 146	-22.57
W-4	白云质灰岩	0. 195	-2.712

由南京大学地球科学系中心实验室刘燕测定(1988)

Ohmoto (1972) 等认为,当矿床中方解石与黄铁矿共生,而不出现重晶石一赤铁矿一黄铁矿和石墨一磁黄铁矿组合时,代表热液处于中等氧逸度条件,此时从热液中结晶出的方解石 δ^{13} C 与热液 $13C_{zc}$ 相当,即 $\delta^{13}C_{fiffd} = \delta^{13}C_{zc}$ 。本矿床中未出现重晶石、石墨、磁黄铁矿等矿物,所以, $\delta^{13}C_{zc} = \delta^{13}C_{fiffd} = -0.898 \sim 0.146$,该值接近于表 3 中围岩蓟县系雾迷山组海相沉积碳酸盐的 δ^{13} C 值 0.195。M. Schidlowski 等 (1975) 分析了世界上不同地区 260 个前寒武纪石灰岩和白云岩的碳同位素组成,各样品的 δ^{13} C 值均比较稳定,在零值附近变化。本区围岩也不例外,也说明了分析的可靠性,可以认为,本矿床热液中碳的来源主要是围岩。这也可说明本文前述成矿热液中 Ca^{2+} 和 HCO_{5-} 组份含量较高的问题,它们很可能大部来于围岩。此外,表 3 中方解石的 "O 比围岩要贫得多,表明热液中的氧不可能来自围岩。

五、硫同位素组成

前人对该矿床的硫同位素做了不少工作,作者采集了 10 个硫化物样品进行了 δ⁴S 测定,结果列于表 4,同时列出了前人的一些研究成果。可以看出,硫化物 δ⁴S 值变化范围十分狭窄,为 0.7~3.9%,平均值为 2.5%,变化不大于 5%,并且具明显的塔式分布特征(图 4)。硫化物的这种特征说明了硫的来源单一,且经历了高温下的均一化作用,即来源于岩浆。基于与

矿床中各种硫化物硫同位素组成

表 4

Table 4. Sulfur isotopic compositions of various sulfides in ore deposit

序	测定	δ³4s	δ ³⁴ s	序	样品	測定	δ³⁴s	序	样品	測定	δ^{34} s
号	矿物	(%)	(%)	号	编号	矿物	(%)	号	编号	矿物	(%)
1	zk82-13	黄铁矿	2.76	12	4-2	黄铁矿	3. 8	23	695—K	方铅矿	0. 9
2	695-7	黄铜矿	3, 21	13	5-2	黄铁矿	3. 4	24	Gr-M	黄铁矿	3. 4
3	810-13	黄铁矿	3,03	14	695-3	黄铁矿	2.6	25	H1	黄铁矿	2. 3
4	810-10	黄铁矿	3. 32	15	695-8	黄铁矿	3. 7	26	Н2	黄铁矿	2. 2
5	ZK122-36	辉钼矿	1. 81	16	715-2	黄铁矿	1. 9	27	нз	黄铁矿	2. 4
6	ZK34-8	黄铁矿	3. 13	17	4-1	辉钼矿	1. 5	28	H4	黄铁矿	2. 0
7	724-3	黄铁矿	3. 28	18	724-5	辉钼矿	2. 4	29	Н5	黄铁矿	3. 3
8	ZK01-21	黄铁矿	2. 80	19	D-2	辉钼矿	2. 3	30	Н6	黄铁矿	1. 7
9	10-6	黄铁矿	3. 26	20	724 — 4	闪锌矿	1.5	31	Н7	黄铁矿	2. 2
10	ZK82-15	黄铁矿	2. 58	21	715-1	黄铜矿	1. 0	32	Н8	黄铁矿	2. 2
11	3-1	黄铁矿	3. 9	22	715 — 3	方铅矿	0. 7	33	Н9	黄铁矿	2. 1

 $1\sim10$ 为本文样品,由南京大学地球科学系测定,11-24 据许文良(1984),25-33 据艾永富等(1984) 碳同位素同样的原因,要了解热液的硫同位素组成,必须了解热液的总硫组成 $\delta^{34}S_{zs}$ 。Ohmoto等也指出:热液处于中等氧逸度条件时,从热液中结晶出的黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 与热液 $\delta^{34}S_{zs}$ 。根据前述分析,本矿床黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 可代表热液 $\delta^{34}S_{zs}$ 。根据前述分析,本矿床黄铁矿的 $\delta^{34}S$ 可代表热液 $\delta^{34}S_{zs}$ 。所以,热液总硫同位素组成 $\delta^{34}S_{zs} = 1.7\sim3.9$,接近陨石硫,主要来自于上地幔,但 不排除上地壳物质的混染,这一结论与前述锶同位素

结论

得出的结论相一致。

对小寺沟成矿岩体锶同位素研究表明,岩体属于 同熔型花岗岩,岩浆主要来源于下部地壳或上地幔,并 混染了部分上地壳物质,岩石成岩年代约124Ma。

对矿脉中矿物及流体包裹体氢氧同位素研究表明,成矿热液在钾长石石英硫化物阶段和石英硫化物阶段以岩浆水为主,可能含少量大气降水,晚期碳酸盐阶段混入大量大气降水。

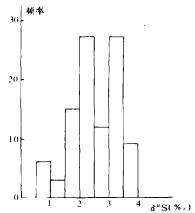


图 4 δ³⁴S 分布直方图 Fig. 4 Histogram showing δ³⁴S

从热液脉石英氧同位素特征可推断,成矿热液在早期与赋存岩石之间在一定程度上保持 着同位素交换平衡,流体氢同位素组成反映成矿热液总盐度在早期无明显变化。

碳同位素组成反映出,矿床内碳主要来自围岩蓟县系雾迷山组海相沉积碳酸盐,同时反映 热液中 Ca²⁺, HCO₇ 等组份也主要来自围岩。 硫化物硫同位素研究表明,硫的来源单一,即来源于岩浆,其组成接近陨石硫,属深源,与 锶的来源一致。

本文工作过程中得到小寺沟铜矿地测科及李天辅、刘明成工程师的热情帮助,在此一并致谢!

参考文献

- [1] 芮宗瑶等,《中国斑岩铜(钼)矿床》,地质出版社,1984,5-12
- 〔2〕徐克勤等,华南花岗岩成因与成矿,花岗岩地质和成矿关系,《国际学术会议论文集》,江苏科学技术出版社,1984,1-20
- [3]张理刚,中国东部地区现代和中生代大气降水氢氧同位素地球化学,《国际交流地质学术论文集》(3),地质出版社,1985,169-179
- [4] S. M. F. sheppard,利用稳定同位素鉴别成矿溶液的成因,《火山成矿作用》,李文达等译,地质出版社,1983,43-45
- [5] D. E. White,热液含矿流体的多种来源,《氧同位素地球化学译文集》,科学技术文献出版社,1979,115-121
- (6) 沈渭洲等编、《稳定同位素地质》,原子能出版社,1987,145-243
- [7]刘孝善等,河南栾川南泥湖一三道庄钼(钨)矿床热液系统的成因与演化,地球化学,(3)1987,199-207

STABLE ISOTOPE STUDIES OF THE XIAOSHIGOU PORPHYRY— TYPE MOLYBDENUM (COPPER) ORE DEPOSIT PINGQUAN COUNTRY, HEBEI PROVINCE

Huang Biao Liu Xiaoshan
(Department of earth science, Nanjing University)

Abstract

The Xiaoshigou porphyry—type molybdenum (copper) ore deposit consists of inner belt (Mo ore—body) and outer belt (Cu ore—body) of contact belt which is between the granodiorite stock and the Precambrian carbonate rocks.

The granodiorite has isochron age of 124+1.9 Ma and the initial $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.7064, which indicates that this stock belongs to syntex type granite and originates from lower crust or upper mantle and contaminates upper crustal materials.

The $\delta^{18}0_{H20}$ of the hydrothermal fluids calculated and the D of water in inclusions indicate that ore — forming fluids mainly contained magmatic water and mixed into the meteoric water in late stge. The δ^{13} C of the ore deposit have a relatively narrow range and the values of almost zero which are analogous to that of country rocks (marine sedimental carbonate rocks, Wumishan Formation, Jixian Series), therefore, carbon in the ore deposit originated from country rocks. The δ^{14} S of various sulfides that are small positive values ($+0.7 \sim +3.9\%_0$), and have narrow range indicate that sulfur was derived from a deep seated ignous source.