

# 含硫化物脉状矿床成矿流体的中阶段 $\delta D$ 亏损： 实例与原因

陈衍景<sup>1,2\*</sup>, 张 莉<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 成矿动力学重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘 要:** 很多含硫化物脉状金银矿床的成矿过程可以大致分为 3 个阶段, 从早到晚分别以形成黄铁矿-石英组合、多金属硫化物和碳酸盐网脉为标志。所谓中阶段  $\delta D$  亏损, 是指在成矿流体  $\delta^{18}O$  逐渐降低(或升高)时, 中阶段  $\delta D$  同时低于早阶段和晚阶段的  $\delta D$ 。列举了一些矿床的氢氧同位素研究结果, 例证了这种现象的存在; 根据中阶段伴随大量硫化物沉淀的事实, 认为硫化物沉淀时流体中  $H_2S$  或  $HS^-$  的  $H^+$  被金属离子置换出来,  $H^+$  加入到流体系统后导致了流体的中阶段  $\delta D$  亏损。对不同温度  $H_2O-H_2S$  体系  $1000 \ln \alpha$  值的概算显示, 在 200 ~ 650 °C 温度范围,  $H_2S$  或  $HS^-$  的  $\delta D$  低于  $H_2O$  的  $\delta D$  约 211‰ ~ 478‰,  $H_2S$  或  $HS^-$  中  $H^+$  的少量释放即可导致流体水  $\delta D$  的显著降低。因此建议, 成矿流体从早到晚  $\delta^{18}O$  逐渐降低, 中阶段  $\delta D$  亏损的规律, 可以作为含硫化物脉状矿床氢氧同位素演化的概念性模型。

**关键词:** 含硫化物脉状矿床; 成矿流体; 中阶段  $\delta D$  亏损; 氢、氧同位素演化; 概念性模型

中图分类号: P597; P611

文献标识码: A

文章编号: 0379-1726(2008)04-0353-08

## Middle-stage $\delta D$ -depletion in ore fluids of sulfide-bearing lode deposits: Examples and origin

CHEN Yan-jing<sup>1,2,\*</sup> and ZHANG Li<sup>1</sup>

1. Key Laboratory for Metallogenic Dynamics, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China

**Abstract:** The metallogenic process of most sulfide-bearing lode deposits includes three stages. Three generations, from early to late, pyrite-quartz, polymetallic sulfides and carbonate veinlets, were formed in these three stages, respectively. In this paper the middle-stage  $\delta D$ -depletion in fluid is that the  $\delta D$  ratio of middle middle-stage fluid is lower than those of either the early- or the late-stages along with gradual  $\delta^{18}O$  decrease (or increase if there is) of fluid from early to late. Through listing the  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  data of several sulfide-bearing lode deposits, the phenomenon is evidenced. Considering that the majority of sulfides precipitated in the middle stage, we believe that  $H^+$  in  $HS^-$  or  $H_2S$  dissolved in fluid system was replaced by metallic ions, and released into fluid (water) during sulfide-precipitation, resulting in the middle-stage  $\delta D$ -depletion. A brief calculation of  $1000 \ln \alpha$  for  $H_2O-H_2S$  system in the temperature span of 200 ~ 650 °C shows that  $\delta D$  of  $H_2S$  or  $HS^-$  is lower than  $\delta D$  of  $H_2O$  by 211‰ ~ 478‰. This means that, a slight  $H^+$ -release from  $H_2S$  or  $HS^-$  can cause obvious  $\delta D$ -decrease in fluids. Hence it is suggested that the drastic middle-stage  $\delta D$ -depletion together with gradual  $\delta^{18}O$ -decrease from early to late stages can be taken as a conceptual model for hydrogen-oxygen isotope evolution of sulfide-bearing lode deposits.

**Key words:** sulfide-bearing lode deposit; ore fluid; middle-stage  $\delta D$ -depletion; H-O-isotope evolution; conceptual model

收稿日期(Received): 2008-05-13; 改回日期(Revised): 2008-05-15; 接受日期(Accepted): 2008-05-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2006CB403500); 国家自然科学基金(40730421, 40425006); 中国科学院百人计划项目

作者简介: 陈衍景(1962-), 男, 博士、教授, 矿床学专业。

\* 通讯作者(Corresponding author): CHEN Yan-jing, E-mail: ggyjchen@126.com; yjchen@puk.edu.cn, Tel: +86-20-85292708

CHEN Yan-jing et al.: Middle-stage  $\delta D$ -depletion in ore fluids of sulfide-bearing lode deposits

0 引言

随着水岩相互作用研究的深入和脉状热液金矿床同位素研究资料的积累,很多学者发现一些同位素资料无法得到合理解释,甚至认为,水岩作用和流体来源的复杂性导致同位素比值无法示踪成矿流体的来源<sup>[1-2]</sup>,尤其不能区分变质流体和岩浆流体。这表明,创建更科学的同位素理论或模型,寻找更有效的同位素示踪手段,应是今后热液矿床和同位素地球化学研究的主要问题之一。

最近,世界重要金矿省被证实形成于俯冲增生造山<sup>[3-4]</sup>或陆陆碰撞造山体制<sup>[5-6]</sup>,导致造山型金矿的概念取代了历史悠久的中温脉状金矿的概念<sup>[3]</sup>。关于造山型金矿的总结显示<sup>[1-3,7,8]</sup>,各地造山型金矿的成矿流体系统相似:流体盐度较低,富含 CO<sub>2</sub>;成矿过程多分为 3 个阶段,分别形成石英-黄铁矿组合,多金属硫化物组合,石英-碳酸盐组合;流体多从早期变质热液向晚期大气降水热液演化<sup>[5,9,10]</sup>。然而,我们研究发现,在造山型金矿床成矿流体 δ<sup>18</sup>O 从早到晚逐渐降低<sup>[5,10-15]</sup>的同时,δD 变化较为复杂,常见情况之一是中阶段 δD 突然降低,即低于早、晚阶段成矿流体 δD 值。显然,这种中阶段流体 δD 突然降低的现象无法使用简单的变质水-大气降水二元混合模型解释,也很难运用流体沸腾或封闭环境的流体演化来说明,因此该问题被长期搁置或回避。

为解决这一问题,更好地理解含硫化物脉状矿床的成矿规律,促进同位素地球化学理论和流体地质作用理论的发展,本文将列举一些实例,证实该现象的存在,然后定性分析其原因,提出含硫化物脉状矿床氢氧同位素演化的概念性模型,并展望其运用前景。

1 实例

1.1 河南熊耳山区的金矿床

河南熊耳山南部的熊耳群安山岩建造中分布着康山、上官等 10 多个大中型脉状金矿床。范宏瑞等<sup>[9,16-18]</sup>在包裹体研究的基础上,对一些不同阶段叠加形成的石英矿物采用分阶段爆裂的方法,获得了部分不同成矿阶段的流体氢、氧同位素组成(表 1),显示多金属硫化物阶段(即中阶段)的 δD 和

表 1 熊耳山某些金矿床成矿流体 δD 和 δ<sup>18</sup>O(‰)

Table 1 δD and δ<sup>18</sup>O values (‰) of ore fluids of several gold deposits in the Xiong'er Mountains

矿床	样号	成矿阶段和温度	δ <sup>18</sup> O <sub>w</sub>	δD <sub>w</sub>	数据出处
上官	X9206	早: 330 ℃	2.4	-81	文献[18]
上官	X9206	中: 250 ℃	-0.7	-86	文献[18]
上官	X9225	早: 330 ℃	2.0	-82	文献[18]
上官	X9225	中: 230 ℃	-2.1	-84	文献[18]
上官	S-8	早: 330 ℃	4.2	-68	文献[18]
上官	S-8	中: 230 ℃	0.7	-89	文献[18]
上官	X9215	早: 340 ℃	5.8	-72	文献[18]
金家湾	样品 1	早: 310 ℃	8.9	-56	文献[16]
金家湾	样品 1	中: 220 ℃	5.0	-84	文献[16]
金家湾	样品 2	早: 310 ℃	8.4	-68	文献[16]
金家湾	样品 2	中: 220 ℃	4.4	-70	文献[16]
康山	FH631	早: 320 ℃	7.7	-62	文献[17]
康山	FH631	中: 230 ℃	3.9	-73	文献[17]
康山	FH613	早: 320 ℃	6.9	-64	文献[18]
康山	FH613	中: 230 ℃	3.1	-72	文献[18]
祁雨沟	样 A	早: 400 ℃	7.8	-71	文献[16]
祁雨沟	样 A	中: 280 ℃	3.8	-77	文献[16]
祁雨沟	样 B	早: 400 ℃	7.6	-68	文献[18]
祁雨沟	样 B	中: 290 ℃	4.6	-76	文献[18]
祁雨沟	Q9806	早: 350 ℃	6.5	-68	文献[9]
祁雨沟	Q9806	中: 220 ℃	1.3	-72	文献[9]
祁雨沟	Q9801	早: 340 ℃	6.0	-78	文献[9]
祁雨沟	Q9801	中: 220 ℃	1.1	-79	文献[9]
祁雨沟	Q9804	早: 320 ℃	5.1	-70	文献[9]
祁雨沟	Q9804	中: 250 ℃	2.3	-79	文献[9]
祁雨沟	Q9860	中: 230 ℃	0.4	-102	文献[9]

δ<sup>18</sup>O 普遍低于石英-黄铁矿阶段(即早阶段)。

据 Chen *et al.*<sup>[19-20]</sup>,上官金矿是熊耳山区断控脉状金矿的典型代表,该矿床成矿流体 δ<sup>18</sup>O 从早阶段 8.1‰,经中阶段 2.9‰,降低为晚阶段 -1.1‰(表 2);δD 从早阶段 -78‰,骤降至中阶段 -103‰,然后增高到晚阶段 -66‰(表 2)。上述现象被解释为流体系统从变质水向大气降水演化,中阶段 δD 亏损被解释为大量硫化物沉淀所致。

1.2 河南熊耳山区的铁炉坪银矿

据 Chen *et al.*<sup>[6,21]</sup>,河南铁炉坪银矿产于熊耳山金矿田内,矿体赋存在太华超群变质岩系内,矿床地质地球化学特征与造山型金矿床一致,属于断控脉状造山型银矿床,其碳、氢、氧、硫、铅等同位素特征显示成矿物质和流体主要来自马超营断裂以南陆

表 2 上宫金矿成矿流体氢、氧同位素组成(引自 Chen *et al.*<sup>[19]</sup>)  
Table 2  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  values of ore fluids of the Shangong gold deposit (from Chen *et al.*<sup>[19]</sup>)

编号	地质样品(样品号或采样位置)	矿物	$\delta D$ (‰)	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{18}O_w$ (‰)	温度 (℃)	成矿阶段
1	弱矿化的石英脉(PD3cm10)	石英		11.2	5.9(5.0~6.7)	350(320~380)	早
2	弱矿化的石英脉(PD3cm4-13)	石英	-79	11.7	6.4(5.5~7.2)	350(320~380)	早
3	弱矿化的石英脉(PD3cm12-14)	石英		10.4	5.1(4.2~5.9)	350(320~380)	早
4	弱矿化的石英脉(PD3cm14-30)	石英		10.7	5.4(4.5~6.2)	350(320~380)	早
5	弱矿化的石英脉(PD11cm10-2)	石英		10.4	5.1(4.2~5.9)	350(320~380)	早
6	无矿化石英脉(ZLY-1)	石英		11.7	6.4(5.5~7.2)	350(320~380)	早
7	石英脉(PD3cm4-ZLY-2)	石英		12.6	7.3(6.4~8.1)	350(320~380)	早
8	含铁白云石的石英脉(PD1ym1J1)	石英		15.5	10.2(9.1~11.0)	350(320~380)	早
9	角砾矿石中的石英角砾岩(PD1ym1J5)	石英		14.3	9.0(8.1~9.8)	350(320~380)	早
10	隧道矿石中的石英角砾岩 PD3	石英	-73	12.2	6.9(6.0~7.7)	350(320~380)	早
11	隧道矿石中的石英角砾岩 PD3	石英	-83	16.7	11.4(10.3~12.2)	350(320~380)	早
12	隧道矿石中的石英角砾岩 PD3	石英	-66	15.7	10.4(9.3~11.2)	350(320~380)	早
13	隧道矿石中的石英角砾岩 PD1	石英	-88	15.1	9.8(8.7~10.6)	350(320~380)	早
14	隧道矿石中的石英角砾岩 PD5	石英	-84	14.0	8.7(7.8~9.5)	350(320~380)	早
15	隧道矿石中的石英角砾岩 PD7	石英		17.9	12.6(11.5~13.4)	350(320~380)	早
16	矿石中的石英角砾岩(QLZH-1)	石英		15.3	10.0(8.9~10.8)	350(320~380)	早
17	矿石中的石英角砾岩(QLZH-2)	石英		15.8	10.5(9.4~11.3)	350(320~380)	早
18	硫化物矿石中的石英角砾岩(RZ/PD3)	石英	-73	12.2	6.9(6.0~7.7)	350(320~380)	早
19	角砾矿石中的铁白云石(PD1ym1bt2)	铁白云石	-76	11.7	5.9(5.7~7.7)	307(300~380)	早
早阶段平均(编号 1~19)			-78		8.1(4.2~13.4)		早
20	中阶段多金属硫化物集合体(S2-1)	石英	-94	11.4	2.4(0.9~4.5)	250(220~300)	中
21	中阶段多金属硫化物集合体(S12-1)	石英	-102	10.9	1.9(0.4~4.0)	250(220~300)	中
22	中阶段多金属硫化物集合体(S1-2)	石英	-113	13.5	4.5(3.0~6.6)	250(220~300)	中
中阶段平均(编号 20~22)			-103		2.9(0.4~6.6)		中
23	铁白云石网脉(PD1-23)	铁白云石		10.2	-1.7(-5.7~0.1)	170(120~200)	晚
24	含方铅矿的铁白云石网脉(PD1ym1cm4c2)	铁白云石	-76	10.6	-2.0(-5.3~0.5)	160(120~200)	晚
25	铁白云石-石英网脉(PD3cm6df1)	铁白云石		13.1	-0.6(-2.8~3.0)	145(120~200)	晚
26	含萤石的矿石	萤石	-56				晚
晚阶段平均(编号 23~26)			-66		-1.4(-5.7~3.0)		晚

壳板片的俯冲变质脱水。铁炉坪银矿的成矿流体从早阶段变质水向晚阶段大气降水演化(表 3),  $\delta^{18}O$  从 9‰, 经 2‰, 降低为 -2‰;  $\delta D$  从 -90‰, 骤降至 -109‰, 然后增高至晚阶段的 -80‰, 演化规律与上宫金矿完全一致。

1.3 陕西金龙山断控脉状卡林型金矿带

据 Zhang *et al.*<sup>[13]</sup> 和张静等<sup>[22]</sup>, 陕西金龙山金矿带是陕甘川卡林型-类卡林型金矿集中区的典型金矿带, 它包括了金龙山、丘岭、腰俭、古楼山等矿床或矿点, 各矿床成矿作用均可分为 3 个阶段, 即金矿化阶段、锑矿化阶段和碳酸盐化阶段。该矿带的碳、氢、氧、硫、铅、锶等同位素地球化学特征指示其成矿物质主要来自含矿建造, 由含矿建造变质脱水和大

气降水循环形成了成矿流体系统, 且成矿流体从早阶段变质流体向晚阶段大气降水演化。从表 4 可以看出, 金龙山矿床早阶段  $\delta D$  为 -86‰~-79‰, 中阶段剧减至 -97‰, 晚阶段回升至 -66‰~-63‰, 中阶段  $\delta D$  亏损显著。丘岭矿床早阶段  $\delta D$  为 -80‰, 中阶段为 -105‰~-71‰(平均 -84‰), 晚阶段为 -69‰, 显示了中阶段  $\delta D$  亏损现象。腰俭矿床虽然缺乏晚阶段的  $\delta D$  数据, 但早阶段  $\delta D$  为 -77‰, 而中阶段为  $\delta D = -100‰$ , 显示中阶段  $\delta D$  骤然降低。总之, 3 个矿床均有中阶段  $\delta D$  亏损现象。

1.4 河南银洞坡层控脉状金银矿床

据张静等<sup>[23]</sup>, 银洞坡金矿床位于桐柏金银矿带, 矿床产于新元古代-早古生代的歪头山组含碳

CHEN Yan-jing *et al.*: Middle-stage  $\delta D$ -depletion in ore fluids of sulfide-bearing lode deposits

表 3 铁炉坪银矿物和流体的  $\delta D$  和  $\delta^{18}O$ (‰)

Table 3  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  ratios (‰) of ore fluids of the Tieluping Ag deposit

样号	测定矿物	$\delta D_w$	$\delta^{18}O_M$	$\delta^{18}O_w$	$t$ (°C)	成矿阶段
TS7	石英	-89	15.6	9.8	373	早
TS8	石英	-96	15.5	9.7	373	早
TS15	石英	-84	14.2	8.4	373	早
TS20	石英	-90	13.7	7.9	373	早
平均		-90	14.8	9.0		早
TS17	石英	-109	13.0	2	233	中
TS10	方解石	-88	11.8	-0.2	158	晚
TS11	方解石	-60	10.5	-1.6	158	晚
TS14	方解石	-74	10.9	-1.2	158	晚
TS16	方解石	-70	11.4	-0.7	158	晚
T3	石英	-70	11.5	-1.5	203	晚
T5	石英	-68	9.8	-3.2	203	晚
T10	石英	-60	8.9	-4.1	203	晚
9301	方解石		8.9	-3.1	158	晚
9302	方解石		8.7	-3.4	158	晚
9303	方解石		8.6	-3.5	158	晚
9304	方解石		12.7	+0.6	158	晚
9307	方解石		11.4	-0.7	158	晚
平均		-70		-1.9		晚

注: 引自 Chen *et al.* [21]。

变质碎屑岩系, 矿体定位受高碳质绢英片岩与层间滑脱断层的复合控制, 矿体以脉状产出, 并在背斜轴部的虚脱部位膨大, 矿床地质和流体包裹体研究证

表 4 金龙山金矿带成矿流体氢、氧同位素组成(‰) (SMOW 标准)

Table 4  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  ratios (‰) of ore fluids of the Jinlongshan gold belt

矿床	样号	成矿阶段	矿物	$\delta D_w$	$\delta^{18}O_M$	$\delta^{18}O_w$	$t$ (°C)
金龙山	JPD52-1	早: 金矿化	石英	-79	25.1	13.65	213
金龙山	J153-2	早: 金矿化	石英	-86	25.9	11.83	220
金龙山	JPD7-Ca	中: 锑矿化	含铁方解石	-97	22.7	13.16	198
金龙山	J-mg-3	晚: 碳酸盐化	方解石	-66	17.9	5.54	154
金龙山	J-mg-4	晚: 碳酸盐化	方解石	-63	16.5	4.14	154
金龙山	J-mg-5	晚: 碳酸盐化	方解石	-66	16.5	4.14	154
丘岭	qPD0-3-2	早: 金矿化	石英	-80	25.3	13.85	213
丘岭	qPD7-Ca	中: 锑矿化	方解石	-105	21.8	12.26	198
丘岭	Q304-7	中: 锑矿化	方解石	-76	22.3	11.64	180
丘岭	Q304-7	中: 锑矿化	石英	-71	25.5	13.07	200
丘岭	平均	中 ( $n=3$ )		-84		12.32	
丘岭	Q304-6-2	晚: 碳酸盐化	方解石	-69	22.0	10.72	170
丘岭	Q304-6-5	晚: 碳酸盐化	方解石	-69	22.1	10.82	170
腰俭	Y30-1	早: 金矿化	石英	-77	23.0	8.93	220
腰俭	Y36-3-1	中: 锑矿化	含铁方解石	-100	6.7	-1.85	200

注: 引自张静等[22]。

表 5 银洞坡金矿成矿流体氢、氧同位素组成(‰)

Table 5  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  ratios (‰) of ore fluids of the Yindongpo gold deposit

样号	矿物	成矿阶段	$\delta^{18}O_{FW}$	$\delta^{18}O_w$	$\delta D_w$	$t$ (°C)
99H09	石英	早	14.4	10.8	-65	423
99H11	石英	中	12.4	4.4	-68	272
99H18	石英	中	11.7	4.0	-74	277
99H34	石英	中	12.4	4.6	-73	277
99H35	石英	中	12.3	4.0	-71	263
99H40	石英	中	12.5	4.9	-79	280
平均			12.3	4.4	-73	
99H36	石英	中晚	10.1	1.3	-84	253
99H37	石英	中晚	12.5	2.9	-80	237
平均				2.1	-82	
99H31	石英	晚	11.1	0.0	-73	210
99H27	石英	晚	11.8	0.7	-71	210
平均			11.5	0.4	-72	

注: 引自张静等[22]。

明其具有典型造山型金矿的特征。最新获得的氧同位素结果(表 5)表明成矿流体从变质热液向大气降水热液演化, 而  $\delta D$  从早阶段的 -65‰, 突降至中阶段的 -73‰和中晚阶段的 -82‰, 回升至晚阶段的 -72‰, 清楚地显示了中阶段  $\delta D$  亏损现象。

1.5 新疆望峰断控脉状金矿带

据李欣<sup>[24]</sup>和陈华勇等<sup>[11]</sup>, 望峰金矿带位于乌鲁木齐市以南 120 km 的胜利达坂一带, 沿天山主干断裂带及其南侧次级剪切带分布, 属于韧性剪切带控制的脉状造山型金矿床。韧性剪切带发育于早古生代中高级变质岩-混合岩-花岗岩建造或晚古生代花岗岩类侵入体内, 热液成矿作用经历了早期石英-黄铁矿阶段, 多金属硫化物阶段和晚期碳酸盐阶段。早阶段成矿温度高于 370 °C, 中阶段介于 220~370 °C 之间, 晚阶段低于 220 °C, 总体属于中高温热液矿床。我们最新获得的成矿流体氢氧同位素研究结果表明, 尽管 31 号脉与 12 号脉之间存在较大差异, 但其成矿流体均显示从早到晚  $\delta^{18}O$  逐渐降低,  $\delta D$  在

中阶段最低或亏损的特征(表 6)。其中,12 号脉  $\delta D$  从早阶段的  $-81‰$ ,突降为中阶段的  $-93‰$ ,再增高为晚阶段的  $-72‰$ ;31 号脉  $\delta D$  从早阶段的  $-78‰$ ,突降为中阶段的  $-98‰$ ,再增为晚阶段的  $-89‰$ 。显然,12 号和 31 号脉具有显著的中阶段  $\delta D$  亏损特征。

2 中阶段  $\delta D$  亏损的原因——概念性模型

前面列举的实例表明,含硫化物脉状热液矿床成矿流体在中阶段  $\delta D$  亏损的现象具有一定的普遍性。应当强调,这些矿床的成矿流体演化均被认为从早期变质流体向晚期大气降水热液演化,并且都有较为充分的地质依据和碳、硫、铅等同位素研究支持,本文限于主题和篇幅,只是列举了氢、氧同位素

资料,而且只是个别矿床。下面我们分析  $\delta D$  降低的原因。

任何一个流体成矿系统的演化都有封闭和开放两种可能。无论何种环境,重要的流体系统演化方式有:(1)冷却和沉淀结晶;(2)水岩相互作用;(3)沸腾或相分离;(4)不同流体混合。

从表 7 可以看出,由流体系统冷却结晶或通过水岩作用而形成的含羟基矿物(即含氢矿物),如云母类,在很大的温度范围内更易于富集氢,相对于水而亏损氧,如此以来,随着结晶和水岩反应的进行,流体应该越来越富集氧,而不可能出现脉状矿床中阶段  $\delta D$  降低的现象。

在流体系统发生沸腾或相分离的情况下,沸腾逸散组分应当以气体为主,可能逸散的含氢气体主要是  $H_2O$ 、 $H_2S$  和  $CH_4$  等,这些含氢气体都比液相水明显亏损氧,同样应该导致剩余流体  $\delta D$  升高,而不

表 6 望峰金矿带成矿流体的氢、氧同位素组成(‰)  
Table 6  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  ratios (‰) of ore fluids of the Wangfeng gold belt

样号	产地	岩性	成矿阶段	$\delta^{18}O_o$	$\delta^{18}O_w$	$\delta D$	$t$ (°C)
B010	12 号脉	石英脉	早	12.2	> 10.4	-79	> 535
W01	12 号脉	石英脉	早	12.1	8.5	-84	423(382~452)
W04	12 号脉	石英脉	早	13.2	9.2	-78	403(381~503)
T38	12 号脉 YD2 坑口	黄铁绢英岩	早	13.1	9.1	-79	403(参考 W04)
W03	12 号脉	石英脉	早(中)	13.6	8.9	-87	373(273~426)
平均			早		9.2	-81	
W02	12 号脉	石英脉	中(早)	12.4	5.8	-96	307(241~535)
W06	12 号脉	石英脉	中(早)	11.9	6.5	-94	348(286~381)
W10	12 号脉	石英脉	中(早)	13.5	6.0	-92	283(205~457)
W11	12 号脉	石英脉	中	12.8	5.7	-81	294(250~357)
W12	12 号脉	石英脉	中	12.6	4.5	-100	294(250~357)
平均			中		5.7	-93	
B012	12 号脉	石英脉	晚	12.6	1.3	-72	206
T33	12 号脉	含金石英脉	晚	13.2	1.9		206
平均			晚		1.6	-72	
W18	31 号脉	石英脉	早	9.5	> 7.9	-78	> 550
W20	31 号脉	石英脉	中	8.0	2.9	-104	358(353~364)
B034-2	31 号脉	石英脉	中	8.6	2.3	-95	318(参考 B037)
B037	31 号脉	矿石	中	9.5	3.2	-94	318
T96	31 号脉 6 号槽	烟灰状黄铁石英英岩	中	10.7	3.2		283
T71	31 号脉 11 号槽	矿体,风化石英英岩	中	10.1	2.4		279
平均					2.8	-98	
W17	31 号脉	石英脉	(中)晚	8.9	-1.6	-96	220(206~364)
W19	31 号脉	石英脉	晚	9.3	-2.4	-85	200(140~403)
B038	31 号脉	晚期石英脉	晚	8.8	-5.8	-85	160
平均					-3.3	-89	



表 7 不同温度条件下部分平衡体系的 1000 ln  $\alpha$   
Table 7 Calculated 1000 ln  $\alpha$  for various fluid systems at different temperatures

平衡体系	1000 ln $\alpha$ ( $\approx \delta D_x - \delta D_y$ )	200 °C	300 °C	400 °C	650 °C
H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> S	$-4.31 \times 10^6 / T^2 + 272280 / T - 79$	478‰	383‰	316‰	211‰
H <sub>2</sub> O-黑云母	$22.1 \times 10^6 / T^2 - 19.1$	80‰	48‰	30‰	7‰
H <sub>2</sub> O-黑云母	$21.3 \times 10^6 / T^2 + 2.8$	98‰	68‰	50‰	28‰
H <sub>2</sub> O-角闪石	$23.9 \times 10^6 / T^2 - 7.9$	99‰	65‰	45‰	20‰
H <sub>2</sub> O-黝帘石	$15.1 \times 10^6 / T^2 + 28$	95‰	74‰	61‰	46‰

注：分馏方程引自郑永飞<sup>[2]</sup>，式中  $\delta D_x$  代表白云母、黑云母、角闪石、黝帘石或 H<sub>2</sub>S 的  $\delta D$ 。

是  $\delta D$  降低。

外来流体的加入可以引起显著的氢氧同位素演化，演化趋势取决于混入流体的性质。无论考虑何种流体混入，都必须充分考虑到流体混合模型应使流体系统定向演化，即向混入流体端元演化，具体表现在  $\delta D$  或  $\delta^{18}O$  上，应该是定向降低或增高，而不应导致  $\delta D$  在中阶段突然降低后，而又在晚阶段增高的现象。

前面的分析是针对含氢矿物而进行的，也是学者们惯用的讨论流体氢、氧同位素演化的思路和方法，但无法较好地解释本文提出的中阶段  $\delta D$  亏损问题。因此，我们不得不考虑这些脉状矿床中常见而大量发育的不含氢的硫化物与流体系统的关系。而且，中阶段  $\delta D$  亏损恰恰同步或尾随于硫化物的大量沉淀，又是脉状热液矿床矿化富集的标志，这就使我们更有理由分析硫化物沉淀与流体  $\delta D$  演化的关系。

之所以能够有大量硫化物沉淀，是因为流体系统中曾有大量的硫。在低氧逸度的流体系统中，硫的主要存在方式是 H<sub>2</sub>S、HS<sup>-</sup> 或 S<sup>2-</sup>，与之能够稳定共存于流体中的阳离子主要是 H<sup>+</sup>、K<sup>+</sup> 和 Na<sup>+</sup> 等离子。现行测试方法获得的流体包裹体中的  $\delta D$ ，实为流体中 H<sub>2</sub>O 的  $\delta D$ ，而不包括 HS<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>S 中的  $\delta D$ 。

在早阶段和中阶段大量硫化物沉淀时，流体中 HS<sup>-</sup> 或 H<sub>2</sub>S 的 H<sup>+</sup> 被 Fe<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup> 等阳离子置换出来，并加入到流体水中，如反应式：Pb<sup>2+</sup> + 2OH<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>S → PbS(沉淀) + 2H<sub>2</sub>O。因此，我们所测定的中期矿物包裹体水的  $\delta D$  实际包含了被金属离子从 HS<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>S 中置换出来的氢元素。这样 HS<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>S 的  $\delta D$  值势必影响所测流体系统的  $\delta D$ 。从表 7 可以看出，HS<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>S 相对于水而强烈亏损 D，在 650~200 °C 的温度范围内， $\delta D_w - \delta D_{HS} = 211‰ \sim 478‰$ 。也就是说，来自

HS<sup>-</sup> 和 H<sub>2</sub>S 的 H<sup>+</sup> 的加入，即使数量很少，也可以导致流体系统 D<sub>w</sub> 的显著降低。如此，我们可以较好地解释本文提出的问题，并提出含硫化物脉状热液矿床氢氧同位素演化的概念性模型。即， $\delta^{18}O$  从早到晚逐渐降低，但  $\delta D$  在中阶段亏损。

### 3 应用范围和前景

本文提出的氢、氧同位素演化的概念性模型是针对含硫化物脉状热液矿床的一种普遍现象而建立的，应当具有一定程度的普适性。从分析过程可以看出，对于其他类型多阶段热液作用形成的含硫化物矿床也应有一定的应用价值，可以说，只要流体系统中存在水、H<sub>2</sub>S-HS<sup>-</sup>-S<sup>2-</sup> 和金属离子，硫化物沉淀就可导致流体水  $\delta D$  降低。因此，凡是以热液硫化物为主要矿石矿物的矿床，似乎都应该存在这种现象和作用过程，至于能否导致显著的  $\delta D$  降低，则由与其他同位素交换与分馏效应的相对强弱关系决定。

表 1 中，属于爆破角砾岩型的河南祁雨沟金矿的成矿流体在中期  $\delta D$  降低，其他斑岩型矿床中可能也会出现中期  $\delta D$  降低的现象。

大多数形成于海底的 VMS 型和 SEDEX 型矿床的成矿流体  $\delta^{18}O$  接近于海水，但其  $\delta D$  却多为负值（表 8），致使很多学者依据氧同位素特征认为成矿流体主要来自海水，又依据氢同位素认为成矿流体主要来自岩浆或地幔，彼此自相矛盾。如果考虑硫化物沉淀导致流体  $\delta D$  降低的规则，该现象似可得到合理解释。

总之，本文揭示的硫化物沉淀导致流体  $\delta D$  降低的规律，尽管需要更多的实例和模拟实验等方面的验证，需要进一步的理论完善和定量化，但已可定性地解释很多含硫化物热液矿床的氢氧同位素演化特征，故本文将其作为概念性模型提出，以供同行参考和批评。

表 8 部分典型 VMS 型铜锌矿床的氢、氧同位素特征

Table 8  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  ratios of ore fluids of several typical VMS-type Cu-Zn deposits

矿 区	河南水洞岭	四川呷村	新疆阿舍勒	日本黑矿
$\delta^{18}O$ (‰)	-1.91 ~ 3.65	0.6 ~ 11.53	-12.3 ~ -0.3	-1.6 ~ 0.3
$\delta D$ (‰)	-85 ~ -64	-91 ~ -80	-124 ~ -39	-26 ~ -18.3

注：引自葛军<sup>[26]</sup>。

第一作者作为涂光炽先生的学生,曾得到先生的悉心指导和多方面的关怀,值此先生逝世一周年之际,谨以此文表达对先生的感激和怀念。

# 参考文献(References):

- [1] Kerrich R, Goldfarb R, Groves D, Garwin S, Jia Yiefei. The characteristics, origins, and geodynamic settings of supergiant gold metallogenic provinces[J]. *Sci China (D)*, 2000, 30(suppl): 1-68.
- [2] Hagemann S G, Cassidy K F. Archean orogenic lode gold deposits [M]. Hagemann S G, Brown P E. *Gold in 2000 (Reviews in Economic Geology 13)*. Boulder: Society of Economic Geologists, 2000: 9-68.
- [3] Groves D I, Goldfarb R J, Gebre-Mariam M, Hagemann S G, Robert F. Orogenic gold deposits: A proposed classification in the context of their crustal distribution and relationship to other gold deposit types[J]. *Ore Geol Rev*, 1998, 13(1-5): 7-27.
- [4] Kerrich R. Nature's gold factory[J]. *Science*, 1999, 284(5423): 2101-2102.
- [5] 陈衍景, 富士谷. 豫西金矿成矿规律[M]. 北京: 地震出版社, 1992: 234.  
Chen Yan-jing, Fu Shi-gu. *Gold Mineralization in West Henan, China*[M]. Beijing: China Seismological Press, 1992: 234 (in Chinese with English abstract).
- [6] Chen Yan-jing, Pirajno F, Sui Ying-hui. Isotope geochemistry of the Tieluping silver-lead deposit, Henan, China: A case study of orogenic silver-dominated deposits and related tectonic setting[J]. *Miner Deposit*, 2004, 39(5/6): 560-575.
- [7] Bierlein F P, Maher S. Orogenic disseminated gold in Phanerozoic fold belts: Examples from Victoria, Australia and elsewhere[J]. *Ore Geol Rev*, 2001, 18(1/2): 113-148.
- [8] Goldfarb R J, Groves D I, Gardoll S. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis[J]. *Ore Geol Rev*, 2001, 18(1/2): 1-75.
- [9] 范宏瑞, 谢奕汉, 郑学正, 王英兰. 河南祁雨沟热液角砾岩体型金矿床成矿流体研究[J]. *岩石学报*, 2000, 16(4): 559-563.  
Fan Hong-rui, Xie Yi-han, Zheng Xue-zheng, Wang Ying-lan. Ore-forming fluids in hydrothermal breccia-related gold mineralization in Qiyugou, Henan Province[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2000, 16(4): 559-563 (in Chinese with English abstract).
- [10] 范宏瑞, 谢奕汉, 翟明国, 金成伟. 豫陕小秦岭脉状金矿床三期流体运移成矿作用[J]. *岩石学报*, 2003, 19(2): 260-266.  
Fan Hong-rui, Xie Yi-han, Zhai Ming-guo, Jin Cheng-wei. A three stage fluid flow model for Xiaolinling lode gold metallogenesis in Henan and Shaanxi provinces, central China[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2003, 19(2): 260-266 (in Chinese with English abstract).
- [11] 陈华勇, 鲍景新, 张增杰, 刘玉琳, 倪培, 凌洪飞. 新疆望峰金矿成矿物质和流体来源同位素示踪——碰撞造山成矿作用研究示例[J]. *中国科学(D辑)*, 2000, 30(增刊): 45-52.  
Chen Huayong, Bao Jingxin, Zhang Zengjie, Liu Yulin, Ni Pei, Ling Hongfei. Isotopic indication to source of ore materials and fluids of the Wangfeng gold deposit in Tianshan: A case study of metallogenesis during collisional orogenesis [J]. *Sci China (D)*, 2000, 43(suppl): 156-166.
- [12] Sui Yinghui, Wang Haihua, Gao Xiuli, Chen Huayong, Li Zhen. Ore fluid of the Tieluping silver deposit of Henan Province and its illustration of the tectonic model for collisional petrogenesis, metallogenesis and fluidization[J]. *Sci China (D)*, 2000, 30(suppl): 108-121.
- [13] Zhang Fuxin, Chen Yanjing, Li Chao, Zhang Jing, Ma Jianqin, Li Xin. Geological and geochemical character and genesis of the Jinlongshan-Qiuling gold deposits in Qinling orogen: Metallogenic mechanism of the Qinling-pattern Carlin-type gold deposits[J]. *Sci China (D)*, 2000, 30(suppl): 95-107.
- [14] 张连昌, 姬金生, 李华芹, 沈远超. 东天山康古尔塔格金矿带两类成矿流体地球化学特征及流体来源[J]. *岩石学报*, 2000, 16(4): 535-541.  
Zhang Lian-chang, Ji Jin-sheng, Li Hua-qin, Shen Yuan-chao. Geochemical characteristics and source of two-type ore-forming fluids in Kanggultage gold ore belt, east Tianshan[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2000, 16(4): 535-541 (in Chinese with English abstract).
- [15] 倪培, 范建国, 田京辉, 周进. 辽南丹东地区中生代金成矿的FIP证据[J]. *岩石学报*, 2000, 16(4): 506-512.  
Ni Pei, Fan Jian-guo, Tian Jing-hui, Zhou Jin. Mesozoic tectonic-hydrothermal activity driven gold metallogenesis in Dandong area, south Liaoning: Evidence from FIP[J]. *Acta Petrol Sinica*, 2000, 16(4): 506-512 (in Chinese with English abstract).
- [16] 范宏瑞, 谢奕汉, 王英兰. 豫西花山花岗岩岩浆热液的性质及与金成矿的关系[J]. *岩石学报*, 1993, 9(2): 136-145.  
Fan Hong-rui, Xie Yi-han, Wang Ying-lan. The properties of magmatic hydrothermal fluid of Huashan granitic batholith in western Henan Province and their relationship to gold mineralization[J]. *Acta Petrol Sinica*, 1993, 9(2): 136-145 (in Chinese with English abstract).
- [17] 范宏瑞, 谢奕汉, 王英兰, 赵瑞. 康山金矿地质地球化学特征及其成因[J]. *黄金*, 1994, 15(1): 1-6, 60.  
Fan Hong-rui, Xie Yi-han, Wang Ying-lan, Zhao Rui. Geological-geochemical characteristics and genesis of the Kangshan gold deposit[J]. *Gold*, 1994, 15(1): 1-6, 60 (in Chinese with English abstract).
- [18] 范宏瑞, 谢奕汉, 王英兰. 豫西上官构造蚀变岩型金矿成矿过程中的流体-岩石反应[J]. *岩石学报*, 1998, 14(4): 529-541.  
Fan Hong-rui, Xie Yi-han, Wang Ying-lan. Fluid-rock interaction during mineralization of the Shanggong structure-controlled alteration-type gold deposit in western Henan province, Central China [J]. *Acta Petrol Sinica*, 1998, 14(4): 529-541 (in Chinese with English abstract).
- [19] Chen Yan-jing, Pirajno F, Qi Jin-ping, Li Jing, Wang Hai-hua. Ore geology, fluid geochemistry and genesis of the Shanggong gold deposit, eastern Qinling orogen, China[J]. *Resour Geol*, 2006,

- 56(2): 99 - 116.
- [20] Chen Yan-jing, Pirajno F, Qi Jin-ping. The Shanggong gold deposit, Eastern Qinling Orogen, China: Isotope geochemistry and implications for ore genesis[J]. *J Asian Earth Sci*, 2008, DOI: 10.1016/j.jseaes.2007.12.002
- [21] Chen Yan-jing, Pirajno F, Sui Ying-hui. Geology and D-O-C isotope systematics of the Tieluping silver deposit, Henan, China: Implications for ore genesis[J]. *Acta Geol Sinica*, 2005, 79(1): 106 - 119.
- [22] 张静, 陈衍景, 张复新, 李超. 陕西金龙岗卡林型金矿带成矿流体地球化学研究[J]. *矿床地质*, 2002, 21(3): 283 - 291.  
Zhang Jing, Chen Yan-jing, Zhang Fu-xin, Li Chao. Geochemical study of ore fluid in Jinlongshan Carlin-type gold ore belt in southwestern Shaanxi Province[J]. *Mineral Deposit*, 2002, 21(3): 283 - 291 (in Chinese with English abstract).
- [23] 张静, 陈衍景, 陈华勇, 万守全, 张冠, 王建国. 河南省桐柏县银洞坡金矿床同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 2006, 22(10): 2551 - 2560.  
Zhang Jing, Chen Yan-jing, Chen Hua-yong, Wan Shou-quan, Zhang Guan, Wang Jian-ming. Isotope geochemistry of the Yindongpo gold deposit, Tongbai county, Henan province, China [J]. *Acta Petrol Sinica*, 2006, 22(10): 2551 - 2560 (in Chinese with English abstract).
- [24] 李欣. 新疆望峰金矿成矿流体研究(硕士学位论文)[D]. 北京: 北京大学, 1999: 1 - 40.  
Li Xin. Study of ore fluids of the Wangfeng gold deposit, Xinjiang (MSc thesis) [D]. Beijing: Peking University, 1999: 1 - 40 (in Chinese with English abstract).
- [25] 郑永飞. 稳定同位素地球化学[M]//郑永飞. 化学地球动力学. 北京: 科学出版社, 1999: 62 - 118.  
Zheng Yong-fei. Stable isotope geochemistry[M]//Zheng Yong-fei. Chemical Geodynamics. Beijing: Science Press, 1999: 62 - 118 (in Chinese).
- [26] 葛军. 河南南召水硐岭铜锌矿床地质地球化学特征及成因分析(硕士学位论文)[D]. 北京: 北京大学, 2003: 1 - 66.  
Ge Jun. General geologic and geochemical characteristics and ore-forming mechanism of Shuidongling deposit in Nanzhao, Henan Province (MSc thesis) [D]. Beijing: Peking University, 2003: 1 - 66 (in Chinese with English abstract).