

摘自《华南地质与矿产》2002, (1): 17-22.

长坑-富湾金、银矿床硫同位素组成特征及其意义

毛晓冬^{1,2} 黄思静¹

(1. 成都理工大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室、沉积地质研究所, 四川 成都 610059

2. 国土资源部宜昌地质矿产研究所 湖北宜昌 443003)

摘要:通过对金、银矿石矿物的硫同位素组成测试及前人大量资料的综合研究,系统讨论了金、银矿床³⁴S特征。在³⁴S分布图上:金矿³⁴S的分布呈波浪式,说明硫源较复杂,银矿³⁴S分布呈塔式,反映硫来源单一。运用平克尼—拉夫特法作出的³⁴S_{Stn-Py}和³⁴S_{Sp-Gn}对³⁴S_A和³⁴S_B关系图上,分别得到金矿和银矿成矿热液³⁴S_s为-1.0‰~+1.6‰和+0.8‰~+6.0‰,进一步证明金矿硫来源以深源硫和有机还原成因硫为主,银矿硫源为无机还原成因硫,揭示出金、银矿床成矿物质硫来源上的一定差异。

关键词:硫同位素,同位素分馏,热液总硫同位素,有机还原成因硫,无机还原成因硫

中图分类号:

文献标识码:

长坑-富湾金、银矿床位于广东高要金利和高明富湾,产出在同一个矿田并共存于同一构造破碎蚀变带内,分别构成独立的金、银矿床。平面上分布具有北部金、南部银矿的特征。金矿体具有典型的卡林型金矿特征,矿区内及附近未有岩浆岩分布。一般而论,火山岩型金、银矿床共生有发现外,微细浸染型金矿很难与银矿床共生。长坑-富湾金、银矿床共生并构成大型和超大型规模,必有其特殊的产出条件。我们试图通过对矿床矿石矿物的硫同位素研究,并全面收集前人已有硫同位素资料,系统分析矿床硫同位素组成,研究矿床硫的来源,为确定矿床成因奠定基础。

1 矿床基本地质特征

金矿体和银矿体都严格的受控于下石炭统梓门桥组(C_{1Z})和上三叠统小坪组(T_{3X})之间的层间滑覆构造破碎带,呈似层状或大透镜状分布,彼此互不重叠、互不包容,具有上金下银的特征,矿体走向北东东,倾向南南东,中等倾角(30°-50°),下部平缓(15°-30°)。矿体与围岩界线清楚,其间常见数十米厚的糜棱岩带^[1]。伴随金、银矿化的围岩蚀变以硅化(形成多期石英和玉髓)、粘土化(形成伊利石、迪开石、少量高岭石)和硫化物化(形成黄铁矿、辉锑矿、雄黄、雌黄、闪锌矿和方铅矿)为主,其次是重晶石化、碳酸盐化和萤石化。金以次显微金(少量自然金)分布于黄铁矿、石英微裂隙或者它们的边缘或吸附于伊利石的边缘。银矿则以含硫盐和单硫化物产出,并见少量的自然银。主要的含银矿物包括深红银矿、硫锑铅银矿、辉锑银矿、银黝铜矿、辉银矿,其次还有脆硫锑银矿、淡红银矿、硫锑铜银矿。

2 硫同位素组成特征

自然界中元素的主要同位素和次要同位素之间的量的差异,随物质的性质、来源、形成时的物理化学条件等因素的不同而有明显的变化,因此,地质学家通过对自然界物质的稳定同位素的组成及变化特征,如对某一矿床或岩石的硫、氢、氧、碳、铅等同位素的测定,分析它们的组成特征及时空变化,去探讨和分析成岩成矿过程中物质的来源、物理化学条件、作用机制和演化历史,从而获取成岩成矿作用过程中的关于岩石和矿床形成条件、物质来源和成因机制的直接信息。

基金项目:国土资源部“云开地区重要成矿区带金银铜铅锌成矿地质背景及找矿靶区优选研究”项目资助(95-02-07)。

作者简介:毛晓冬,男,汉族,1962,博士研究生,矿物岩石矿床学专业。

收稿日期:

表 1 综合了本专题和前人分析的金矿石的硫同位素结果。金矿石的 ^{34}S 值，其分布范围较宽，大致可以归纳为三个区间，即 $[-7.40\text{‰}, -0.30\text{‰}]$, $[0.11\text{‰}, 4.62\text{‰}]$, $[8.73\text{‰}, 16.81\text{‰}]$ 。金矿石的 ^{34}S 三个区间值出现的情况，反映了 ^{34}S 值的离散，我们认为金矿形成的硫源可能是复杂的，其硫源是多来源的。

对金矿石硫同位素组成的研究，分别测定了黄铁矿、辉锑矿、重晶石和雄黄的 ^{34}S 。就黄铁矿而言，其 ^{34}S 绝大多数是负值，其变化范围在 -7.40‰ 至 -0.30‰ ，平均值为

表 1 金矿石硫同位素组成

Table 1 The sulfur isotope composition of gold-bearing rocks in gold deposit

样品编号	岩石名称或产状	测定对象	$^{34}\text{S}_{\text{CD}}\text{‰}$	资料来源
CKZK-1	黄铁矿化硅质构造角砾岩	微细粒黄铁矿	-2.20	本文
CK-28	重晶石黄铁矿化硅质碎裂岩	微细粒黄铁矿	-6.73	
CK-5	辉锑矿重晶石化硅质构造角砾岩	重晶石	16.81	
CK-5	辉锑矿重晶石化硅质构造角砾岩	辉锑矿	2.01	
N334	辉锑矿化硅质构造角砾岩	辉锑矿	-1.23	
CK-25	辉锑矿黄铁矿化硅质构造角砾岩	辉锑矿	-1.95	
CKIA-4	晶簇状辉锑矿矿石	辉锑矿	-0.56	
CK-10	重晶石黄铁矿雄黄化硅质构造角砾岩	雄黄	3.67	
CK-92C	方解石化硅化构造角砾灰岩	雄黄	4.62	
CKIA-6	含雄黄雌黄矿石	雌黄	-0.85	
CK-16	炭泥质碎裂岩矿石	黄铁矿	-7.40	[2]
CK-19	碎裂硅质岩矿石	黄铁矿	-0.30	
CK-38	碎裂硅质岩矿石	黄铁矿	-5.20	
CK-147	碎裂硅质岩矿石	黄铁矿	-5.30	
CK-34	下石炭统灰岩	黄铁矿	-2.30	
CK-33	晶洞中辉锑矿	辉锑矿	2.30	
CK-39	晶洞中辉锑矿	辉锑矿	0.80	
CK-145	硅质岩裂隙中辉锑矿	辉锑矿	2.20	
CK-55	浸染状辉锑矿化碎裂硅质岩	辉锑矿	-3.90	
C-T20	样品采自ZK0406	草莓状黄铁矿	-6.64	马超槐，等（1994年）
C-T21	样品采自ZK0406	细粒黄铁矿	-3.14	
C-T22	样品采自ZK0406	细粒黄铁矿	-1.57	
C-T27	样品采自ZK1603	细粒黄铁矿	8.73	
C-T10	样品采自CD2	草莓状黄铁矿	1.46	
C-T12	样品采自CD2	细粒黄铁矿	1.33	
C-T4	样品采自CD6	雄黄	3.93	
C-T5	样品采自CD6	雌黄	0.47	
C-T8	样品采自CD2	粗晶辉锑矿	1.47	
C-T3	样品采自CD4	柱状辉锑矿	0.11	
C-T2	样品采自CD6	针状辉锑矿	-0.45	[3]
C-T1	样品采自CD4	重晶石	8.98	
G0802-8	金矿体	黄铁矿	-2.20	
G0802-9	金矿体	黄铁矿	-1.90	
G0001-5	金矿体	黄铁矿	-5.80	
G0405-12	金矿体	黄铁矿	-0.80	
K01-1	金矿体	黄铁矿	-3.10	

马超槐，杜均恩，魏琳. 广东富湾银矿成矿规律研究报告，1994: 86-88

-4.909‰ (20 个样品平均), 应当说这一部分黄铁矿是金矿化早期阶段的产物。而 C-T10、C-T12、C-T27 样品的 ^{34}S 值分别为+1.46‰, +1.33‰和+8.73‰, 平均+3.84‰, 黄铁矿的这种特征反映出它的硫源可能有两种来源, 与野外和显微镜下观察可区分为沉积作用形成的黄铁矿和热液蚀变作用形成的黄铁矿的特点相吻合。对重晶石两个样品测定的 ^{34}S 分别为+16.81‰和 8.98‰; 雌黄的 ^{34}S 为-0.85‰~+0.47‰; 雄黄为+3.67‰~+4.62‰, 说明这几种矿物的硫来源可能是相同的, 所反映的是金矿化中-晚期成矿作用的硫同位素特征。而辉锑矿 ^{34}S 为-3.90‰至+2.30‰, 11 个样品平均值为+0.07‰, 因为早期辉锑矿伴随金矿化、黄铁矿化(主要形成微细粒状黄铁矿)而形成, 晶粒较小; 而晚期的辉锑矿是伴随重晶石化、雄黄和雌黄矿化作用而形成的, 晶粒粗大, 已属金矿化阶段的尾声或是无矿阶段的产物, 所以辉锑矿硫同位素组成出现了正值和负值的较大差异。

本专题和前人分析的银矿石的硫同位素组成则相对较为集中(表 2), ^{34}S 值全部为正值, 其大致范围在+1.24‰~+7.39‰, 平均为+3.66‰(CK-156、C-T15 和 CH-X 的 ^{34}S 不包括在内)。若将 ^{34}S 小于+2.00‰的样品不计入在内, 则 ^{34}S 的范围在+2.10‰~+7.39‰, 其值更加集中, 平均+4.06‰。总之, 银矿石的 ^{34}S 变化幅度较小而相对集中, 说明银矿的硫源是单一的, 并与金矿石的矿物(如黄铁矿)中的硫同位素组成存在较大差别, 由此我们初步断定金矿化和银矿化形成的含硫矿物的硫来源是不同的。

表 2 银矿石硫同位素组成

Table 2 The sulfur isotope composition of silver-bearing rocks in silver deposit

产状	样品编号	$^{34}\text{S}_{\text{CDT}}\text{‰}$					资料来源
		方铅矿	浅色闪锌矿	深色闪锌矿	黄铁矿	银黝铜矿	
银	CKZK2403-6(1)	2.28	4.76		4.89		本文
	CKZK3209-2			3.27			
	CKZK4401-1		4.07				
	CKZK2403-4(1)			5.29			
	CKZK3206-4(1)	1.24	3.34		4.95		
	CKZK3206-4(3)				4.99		
	CKZK1001-3	2.33		3.38	1.59	3.02	
矿	CKZK4401-3(1)	1.50		4.39			[2]
	CK-94	2.40	1.70	3.70			
	CK-95	4.10	5.20	4.00			
	CK-156	2.10	0.30	3.00			
	CK-157	3.20	1.90	2.80			
	CK-160	3.70		3.80			
	C-T13	4.04	7.39				
体	C-T15	0.09			4.77		马超槐, 等(1994年)
	L-1	5.61	3.15		6.41		
	CH-15S				4.82		
	CH-14S	0.07	4.20				
	CH-5S	1.91	5.75				
	CH11S	3.50	3.16		4.72		

马超槐, 杜均恩, 魏琳. 广东富湾银矿成矿规律研究报告, 1994: 86-88

在银矿化阶段, 全部样品的 ^{34}S 为正值的特征非常显著, 与金矿化阶段的广范围正、负值形成了鲜明的对比和不同。就银矿石中黄铁矿 ^{34}S 看, 分布区间在+4.72‰到+6.41‰之间(除样品 CKZK1001-3 外), 平均值为+4.64‰(7 个样品), 截然不同于金矿化阶段的黄铁矿的硫同位素组成(20 个样品平均值为-4.909‰), 揭示出金矿和银矿的硫同

位素组成上的一定差异。此外，方铅矿的 ^{34}S 范围在+1.50‰至+5.61‰（除+0.07‰和+0.09‰外），平均值为+2.92‰（13 个样品平均）。浅色闪锌矿 ^{34}S 范围在+1.70‰至+7.39‰（除+0.30‰外），平均值+4.06‰（11 个样品平均）；深色闪锌矿 ^{34}S 变化在+2.80‰到+5.29‰，平均为+3.74‰（9 个样品平均），也表明二者的不同。

根据前人热力学和实验研究证实，在硫同位素分馏达到平衡条件下，共生硫化物的 ^{34}S 值按硫酸盐—辉钼矿—黄铁矿—磁黄铁矿和闪锌矿—黄铜矿—方铅矿的顺序递减^[5]，对于

银矿石中黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的 ^{34}S 分别为 +4.64‰, +3.915‰, +2.92‰, 完全与这一结论相吻合，证实了它们是同一物理化学条件下的同一同位素体系中的产物。假如将金矿石中的黄铁矿 ^{34}S 平均值-4.91‰纳入这一体系考虑并加以计算，则黄铁矿的 ^{34}S 平均值将转变为-0.01‰, 完全不符合这一规律，说明金矿化阶段的黄铁矿与银矿化阶段的黄铁矿、闪锌矿、方铅矿不是同一个同位素体系的产物，也说明金矿和银矿的大部分含硫矿物非同一物理化学条件下形成的。

从长坑-富湾金、银矿床硫同位素组成分布图上可以看出（图 1），金矿床和银矿床的硫同位素分布存在明显区别。金矿床硫同位素分布的波浪式效应显著，反映了金矿石硫来源的多样性；而银矿床硫同位素组成，无论是黄铁矿、闪锌矿、还是方铅矿，其分布均呈很好的塔式效应，说明其硫来源的单一性。

3 总硫同位素组成

硫是绝大多数矿床中最重要的成矿元素之一，因而判断硫的来源就可以为解决矿床的成因问题提供重要的依据。在根据含硫矿物的硫同位素组成判断硫的来源时，应当注意到这些从成矿溶液中沉淀的各种硫化物的同位素组成与成矿溶液的原始硫同位素组成并不一致，它们不仅取决于成矿溶液的原始同位素组成，而且还取决于这些矿物沉淀时的物理化学条件，因而，对矿床的硫成因的判断必须依据硫化物沉淀期间热液的总硫同位素组成（ $^{34}\text{S}_s$ ）。根据 H. Ohmoto(1972)^[6]和 H. Ohmoto 及 R. O. Rye(1979)^[7]的研究，硫化物的

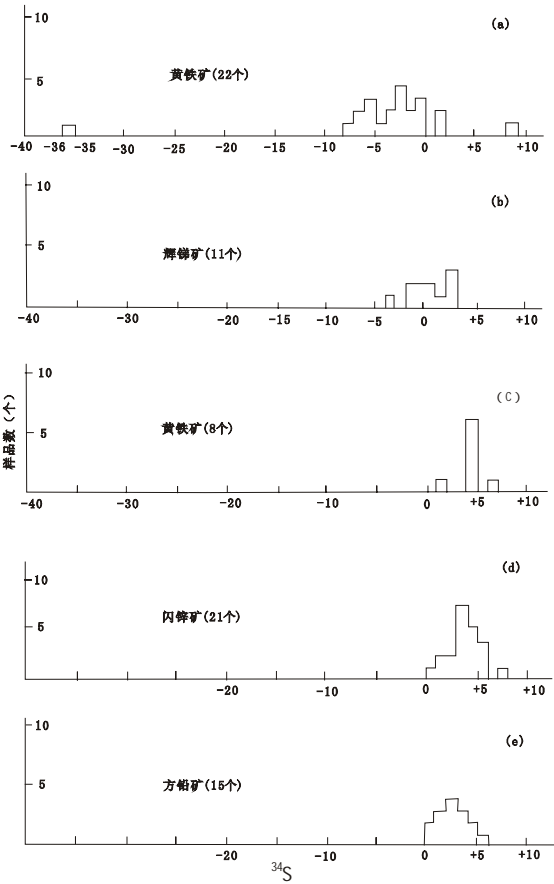


图 1 金、银矿床硫同位素组成分布图

Fig.1 The distribution chart of sulfur isotope of gold and silver deposit hart of sulfur isotope of gold and silver deposit(a、b 为金矿；c、d、e 为银矿)

硫同位素组成及其变化,主要受以下四个因素的影响:(1)热液体系中总硫同位素组成($^{34}\text{S}_s$);(2)制约分馏系数大小的温度;(3)限定热液体系中不同含硫原子团(如 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2S 、 HS^- 等)的种类的氧逸度(f_{O_2})、pH值和离子强度(I);(4)含硫矿物从热液体系中沉淀出的相对的数量。所以,对矿床硫成因的讨论,不仅要对各种含硫矿物进行硫同位素分析,以确定各种矿物在矿床中的相对含量和分布特征,而且还要对矿床所做的流体地球化学研究,大致确定矿物沉淀时的物理-化学条件,在此基础上所获得的反映沉淀出这些含硫矿物的成矿溶液的总硫同位素组成特征,才能正确地反映硫的来源。

R. O. Rye 和 H. Ohmoto (1974)通过对世界上一些著名的热液矿床的硫同位素研究,大致对成矿热液的总硫同位素组成进行了归纳:(1) $^{34}\text{S}_s=0$,这类矿床在成因上与花岗岩侵入体有关,硫源为地幔硫,应当包括岩浆释放的硫和从火成岩硫化物中淋滤出来的硫;(2) $^{34}\text{S}_s=+20\text{‰}$ 左右,硫来源于大洋水和海水蒸发岩;(3) $^{34}\text{S}_s=+5\text{‰} \sim +15\text{‰}$,介于前两种之间,硫来源则相对复杂,可能来自于围岩中浸染状硫化物(无机还原成因)或其他更老的矿床(Hoefs, 1980)^[8]; (4)而 $^{34}\text{S}_s$ 为较大负值的矿床的硫来源则是开放的沉积条件下的有机(细菌)还原成因硫^{[6][7]}。

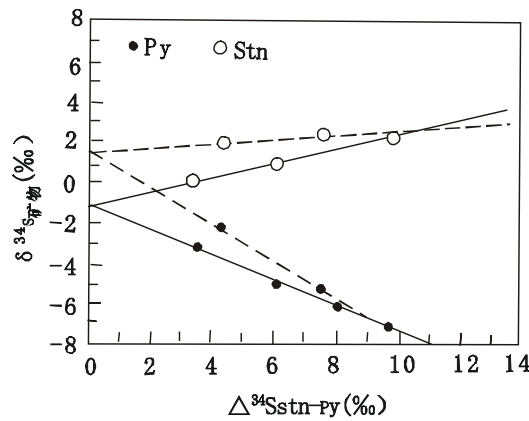


图2 金矿床 $^{34}\text{S}_{\text{Stn-Py}}$ 与 ^{34}S 关系图
(Stn-辉锑矿, Py-黄铁矿)

Fig.2 The relation between $^{34}\text{S}_{\text{Stn-Py}}$ and ^{34}S of the Gold deposit

在实验室得到了含硫矿物的 ^{34}S 值后,确定成矿溶液的总硫同位素组成,当前一般采用三种方法:物理-化学平衡分析法、矿物共生组合比较法、平克尼-拉夫特法。比较而言,第三种方法简单易行,在我国已被广泛地采用。该方法是由 D. M. Pinckney 和 T. A. Rafter (1972) 提出的,其基本原理是:在一定温度条件下从成矿溶液中同时沉淀出的矿物之间及它们与剩余成矿溶液之间处于同位素平衡状态。因此,矿物的硫同位素组成可看作是成矿溶液温度和总硫同位素组成的函数。当温度极高时,热液中各种含硫化合物的 ^{34}S 值近于相同,而且接近于热液的 $^{34}\text{S}_s$ 值。如果有两个以上矿物对是从化学成分和同位素组成都

很均一、但温度是变化的热液中结晶出来的情况下,相关样品在 $1000\text{Ln } A-B$ 或 $^{34}\text{S}_{A-B}$ 对 $^{34}\text{S}_A$ 与 $^{34}\text{S}_B$ 的关系图上应构成一直线,该直线在 ^{34}S 轴上的截距即为沉淀出这些矿物的成矿溶液的总硫同位素组成。选择金、银矿石矿物部分 ^{34}S 结果,用平克尼-拉夫特法,对金矿床和银矿床分别应用辉锑矿—黄铁矿和闪锌矿—方铅矿矿物对的 ^{34}S 值做图(图2,图3),分别获得金、银矿床形成时的热液总硫同位素组成($^{34}\text{S}_s$)大致为 $-1.0\text{‰} \sim +1.6\text{‰}$ 和 $+0.8\text{‰} \sim +6.0\text{‰}$,反映出银矿床的硫成因主要为无机成因硫;金矿床硫源则相对复杂,除深部无机成因硫外还有有机还原成因硫加入(沉积成因硫)。

4 结论

通过对金、银矿床矿石矿物黄铁矿、辉锑矿、重晶石、闪锌矿、方铅矿硫同位素的分析 and 与前人资料的综合研究,得到以下结论:

中国地质调查局同位素地球化学开放研究实验室. 稳定同位素地球化学基础, 2001. 湖北宜昌: 3-76

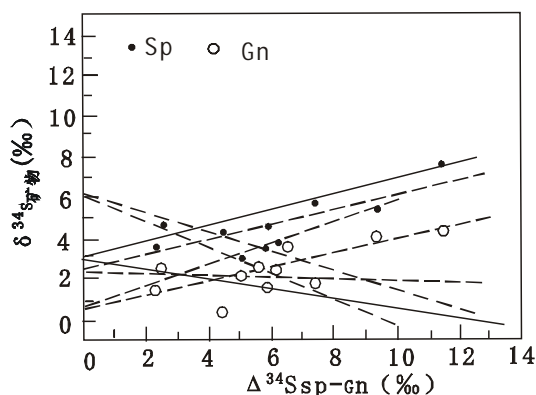


图3 银矿床 $^{34}\text{S}_{\text{Sp-Gn}}$ 与 ^{34}S 关系图
(Sp-闪锌矿, Gn-方铅矿)

Fig.3 The relation between $^{34}\text{S}_{\text{Sp-Gn}}$ and ^{34}S of the Silver deposit

± 3) Ma 和 $(70.4 \pm 2.5) \text{Ma}^{[9]} \sim (66 \pm 12) \text{Ma}$ (Rb-Sr 等时线年龄) 相吻合, 说明金、银矿床分别是不同成矿作用的产物。

参考文献

- [1]杜均恩, 马超槐, 张国恒. 长坑金、银矿成矿特征[J]. 广东地质, 1993, 8(3): 1-8
- [2]夏萍, 程景平, 王秀璋. 粤西长坑金银矿床成因的硫、铅同位素地球化学研究[J]. 地质地球化学, 1996, 第1期: 78-81
- [3]关康, 裘有守, 颜竹筠. 长坑金矿床地质特征与成因探讨[J]. 贵金属地质, 1997, 6(1): 27-37
- [4]张生, 李统锦, 王联魁. 广东长坑金银矿床的地球化学-硫同位素研究[J]. 地球化学, 1997, 26(4): 78-85
- [5]张理刚. 稳定同位素在地质科学中的应用—金属活化热液成矿作用及找矿[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1985. 8-19
- [6]Ohmoto H.. Systematics of sulfur and carbon isotope in hydrothermal ore deposits. Econ. Geol.[J], 1972, 67: 551-579
- [7]Ohmoto H., Rye R.O.. Isotope of sulfur and carbon, In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits (Barnes H. L.ed., Second ed.), 1979. New York: John Wiley and Sons: 509-567
- [8]Hoefs J.. Stable isotope geochemistry (Second ed.), 1980. New York, Springer-Verlag
- [9]梁华英, 夏萍, 王秀璋, 等. 1998. 长坑矿田金、银矿床地球化学特征及形成差异分析. 地质论评, 44(2): 194-199

The Characteristics of Sulfur Isotope and Its Significance in Changkeng-Fuwan Gold and Silver Deposits, Guangdong Province

Mao Xiaodong^{1,2} Huang Sijing¹

- 1.State Key Laboratory of Oil/Gas Reservoir Geology and Exploitation, Institute of Sedimentary Geology, Chengdu University of Technology , Chengdu, Sichuan, 610059*
- 2.Yichang Institute of Geology and Mineral Resources, The Ministry of Land and Mineral Resources, Yichang, Hubei, 443003*

Abstract : Changkeng-Fuwan, a large gold and super-large silver deposit, independently occurs in a same field and a same tectonical brecciated belt with alteration. The gold orebody is situated at the above level and the silver is below. The gold deposit is characterized with the similar features of Carlin-type in Nevada of the U.S, but the silver deposit is related to the quartz veins rich in sphalerite and galena. According to the analyzing results of sulfur isotope compositions of gold and silver deposits and a quantity of data of other geochemists, this paper focuses on the characters of ^{34}S . The diagram of ^{34}S shows that the ^{34}S of the minerals (pyrite , stibnite) of gold deposit distributs as a wavy shape, and that of the minerals (sphalerite, galena) in silver deposit distributs as tower form. They indicate that the sources of sulfur are complicated for gold but simple for silver, respectively. By using the method which was promoted by D.M.Pinckney and T.A.Rafter (1972), the diagram of $^{34}\text{S}_{\text{Stn-Py}}$ and $^{34}\text{S}_{\text{Sp-Gn}}$ to $^{34}\text{S}_\text{A}$ and $^{34}\text{S}_\text{B}$ is drawn. From the plots the total sulfur isotope components of hydrothermal fluid ($^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$) are obtained: $-1.0\text{‰} \sim +1.6\text{‰}$ for gold orebody and $0.8\text{‰} \sim +6.0\text{‰}$ for silver. The results of $^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$ show that the sources of sulfur are mainly of organic reduction for gold deposit and inorganic reduction origin for silver. All of provid us with some evidences that the hydrothermal fluids of gold mineralization are different from the silver deposit.

Key words: sulfur composition, isotope fractional distillation, total sulfur isotope composition of hydrothermal fluid, organic reduction sulfur, inorganic reduction sulfur