

文章编号:0258-7106 (2001) 01-0057-14

稳定同位素体系理论模式及其 矿床地球化学应用*

郑永飞

(中国科学技术大学地球和空间科学系, 合肥 230026)

提 要 稳定同位素方法已成为现代地球科学研究的重要手段之一, 稳定同位素体系的理论模式及其地球化学应用是国际上地球化学研究的前沿方向之一。本文概括了热液体系内成矿地球化学过程引起稳定同位素组成变化的定量理论模式, 包括热液矿物之间的同位素平衡的判断、热液去气和矿物沉淀的储库效应、二元混合与矿床成因等。这些模型对于确定成矿温度、鉴定成矿流体源区和推测成矿地球化学机理提供了更为合理的同位素数据定量解释基础。

关键词 稳定同位素 热液矿床 理论模式 地球化学

中图法分类号: P597.2

文献标识码: A

稳定同位素示踪和测温在矿床地球化学研究中得到了成功的应用, 主要表现在以下三个方面: ① 成矿流体源区鉴定; ② 矿物形成温度确定; ③ 成矿地球化学机理推测 (Rye et al., 1974; Ohmoto et al., 1979, 1997; Ohmoto, 1986; Taylor, 1974, 1979, 1997)。稳定同位素体系的定量理论模式及其地球化学应用是国际上同位素地球化学研究的前沿方向。近 10 年来, 人们已经成功地将物理化学原理应用到矿床同位素地球化学研究中, 从大量的地质现象观察中抽象提取地球化学信息并建立数学模型, 成功地建立了各种地质体系内不同地球化学过程引起稳定同位素组成变化的定量理论模式。这不仅从方法学上发展了同位素地球化学数据解释的理论基础, 而且根据实验室和自然界研究所得到的大量同位素数据检验了这些模式的地球化学应用。在一定程度上促进了本学科领域的研究从半定量到定量的转化, 提高了人们应用同位素地球化学方法解决地球科学中的一些重要问题的认识水平, 为定量研究地壳和地幔的地球化学过程奠定了良好的基础。

热液成矿作用涉及各种地质地球化学过程, 例如二氧化碳去气作用、流体混合作用、矿物沉淀的储库效应、热液/围岩相互作用和次生热液蚀变作用等 (Barnes, 1997)。在这些过程中, 矿物与矿物、矿物与流体之间是否处于同位素平衡对于地球化学示踪研究至关重要, 而热液矿物的稳定同位素组成决定于其沉淀时刻的温度和溶液成分。因此, 应用已知的溶液中不同物种与矿物之间在热液条件下的稳定同位素分馏系数, 能够定量模拟上述过程对热液矿物同位素组成及其变

化的影响。本文总结了我们对热液矿床稳定同位素体系的理论模式及其应用结果。

1 热液矿物之间的同位素平衡

共生的热液矿物之间是否达到并保留了它们形成时的同位素平衡, 是应用矿物对同位素分馏进行地质测温的前提。一方面, 可以根据同位素平衡温度与地质产状之间的吻合性来验证同位素平衡; 另一方面, 也可以应用 δ - Δ 和 δ - δ 图解, 依据同位素数据本身判断同位素平衡。 δ - δ 图解和 δ - Δ 图解是稳定同位素数据解释中最常用的两种图解, 前者常用于开放体系同位素交换, 而后者常用于封闭体系同位素交换。从理论上讲, 两个图解是完全等同的, 它们的优点在于可以同时考虑温度和质量守恒效应。

1.1 δ - δ 图解

应用 δ - δ 图解判断共生矿物之间是否处于同位素平衡的原理在于, 热力学平衡条件下两种物质 y 与 x 之间的同位素分馏系数 $\alpha_{y,x}$ 可由下式定义:

$$10^3 \ln \alpha_{y,x} \approx \delta_y - \delta_x \quad (1)$$

式中 δ_y 和 δ_x 是物质 y 和 x 的同位素比值 (‰)。重排式 (1), 得到:

$$\delta_y = \delta_x + 10^3 \ln \alpha_{y,x} \quad (2)$$

这样就把物质 y 的 δ_y 值与共存物质 x 的 δ_x 值在 δ - δ 空间中直接联系起来, 如图 1 所示。当图中数据点分布在斜率 ≈ 1 的直线 (等温线) 上时, 表明由方程 (2) 定义的同位素分馏达到平

* 国家重点基础研究发展规划项目 (编号: G19990432005) 资助成果

作者简介 郑永飞, 男, 1959 年生, 博士, 教授, 主要从事同位素地球化学研究。

收稿日期: 2000-11-03; 改回日期: 2000-12-09。张绮玲编辑。

衡,因此能够从截距 $10^3 \ln \alpha_{y,x}$ 计算出平衡温度,而 $10^3 \ln \alpha_{y,x}$ 可以通过理论计算、实验测定或经验估计获得。若数据点偏离图解中的直线,说明体系为非平衡分馏。

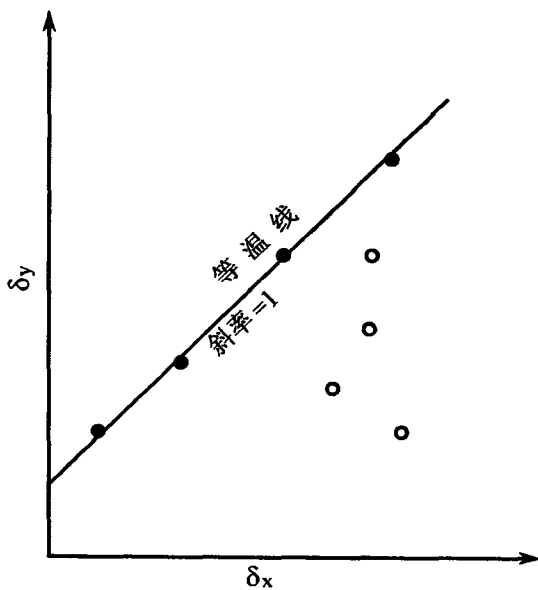


图1 δ_y - δ_x 图解法判断平衡分馏(实心圆)或非平衡分馏(空心圆)

Fig. 1 δ - δ diagram for testing equilibrium or disequilibrium fractionation

Gregory等(1986)对 δ - δ 图解的理论基础进行了充分研究,建立了 δ - δ 空间非平衡同位素交换的数学模型,将同位素交换的速率以准一阶微分方程表示,并将此方程应用于封闭的无水体系、封闭的水-岩作用体系和流体流动的开放体系。Gregory等(1989)给出了 δ_y 与 δ_x 之间的动力学分馏关系式:

$$\delta_y = m\delta_x + b \quad (3)$$

式中截距 b 为两种物相 y 和 x 在一定条件下(给定交换介质的相对速率常数 k_y/k_x 、同位素交换分数 F 和温度 t)同位素交换速率常数比值的函数。斜率 m 的定义为:

$$m = [1 - (1 - F)^{k_y/k_x}] / F \quad (4)$$

式中同位素交换分数 F 定义为:

$$F = \frac{\alpha^0 - \alpha}{\alpha^0 - \alpha^e} \quad (5)$$

式中 α^0 表示 y 与 x 之间的初始分馏系数, α^e 代表平衡分馏系数。由于 $0 \leq F \leq 1$, 在 F 为常数的矿物对图解中直线的斜率 m 恒为正数。显然,如果 $F = 1$, 说明体系为平衡分馏,因此在 δ - δ 图解中得到斜率为 1 的等温线。

由式(4)可见,当两种矿物的 (k_y/k_x) 接近于 1 时,所有部分交换的矿物对在 δ - δ 图解中都可以落在斜率为 1 的直线上。但是,氧在造岩矿物中的扩散速率存在几个数量级的差别(Zheng et al., 1998);各种矿物的溶解度数据也表明,溶解/沉淀模型中同位素交换的相对速率也存在一到二个数量级的差别。这说明,在地质对象中任意两相之间同位素交换的

相对速率通常难以接近于 1。因此,我们能够应用 δ - δ 图解中斜率为 1 的线性关系检验同位素交换的平衡状态。这个方法还表明,如果物相之间的同位素交换要达到平衡,需要是开放体系,或者是“准开放体系”(即有很大的同位素交换介质库存在,一般对氧是 H_2O 、对碳是 CO_2 、对硫是 SO_2 或 $[SO_4]^{2-}$ 等)。对同位素交换而言,依赖两固体相之间的扩散达到平衡,速率是非常缓慢的。这个理论预测已经被下列实例所验证:① 日本 Kushikino 金矿区石英-方解石对的氧同位素数据(下文图 5);② 索尔顿海地热体系溶解硫酸盐-硫化物对的硫同位素数据(Zheng, 1991);③ 德国 Harz 山 Bad Grund 铅锌矿床方铅矿-闪锌矿对的硫同位素数据(Zheng et al., 1993a)。

不平衡分馏在 δ - δ 图解中有两种形式:① 样品数据点阵列与等温线呈大角度相交(Gregory & Criss, 1986),矿物之间的同位素分馏不同程度地偏离平衡值;② 样品数据点呈线性分布并与等温线近于平行(称假等温线),但矿物之间的同位素分馏出现倒转(Richards et al., 1996)。

1.2 δ - Δ 图解

在 δ - Δ 图解中,以每种矿物的 δ 值为 y 轴,以矿物对的 Δ 值为 x 轴,两条斜率符号相反的直线之间有夹角 α (图 2)。一般地,对于两相(相 1 和相 2)封闭体系,其总的同位素组成为:

$$\delta_s = x_1 \cdot \delta_1 + x_2 \cdot \delta_2 \quad (6)$$

式中下标 s 代表体系, x_i 为相 i 的摩尔分数,且 $x_1 + x_2 = 1$ 。

在 δ - Δ 空间中,根据质量守恒定义,可将式(6)变成:

$$\delta_1 = x_2 \cdot \Delta_{12} + \delta_s \quad (7a)$$

$$\delta_2 = -x_1 \cdot \Delta_{12} + \delta_s \quad (7b)$$

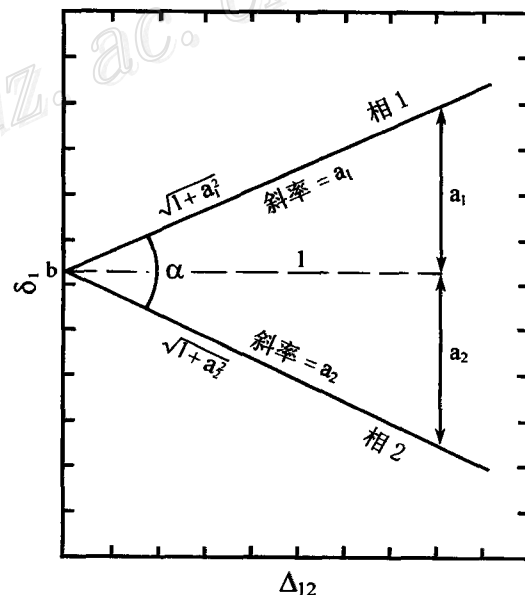


图2 四相封闭体系中共存相 1 和 2 的 δ - Δ 理论图解 (据 Zheng, 1992)

Fig. 2 Theoretical δ - Δ diagram for coexisting phases 1 and 2 in a four-phase closed system

其中 $\Delta_{12} = \delta_1 - \delta_2$ 。式(7)成立要求满足以下条件:① 体系中相 1 与相 2 之比保持常数;② δ_0 值保持常数;③ 相 1 与相 2 之间的同位素交换是引起体系内各相 δ_i 变化的唯一原因。当体系中只存在两种物相时,即 $x_1 + x_2 = 1$,则以上条件均能满足。然而,在自然界的大多数体系中,都有两种以上的相(物质)共存。例如,澳大利亚 Hamersley 含铁建造中的氧同位素交换反应,至少存在三个相,即石英、碳酸盐和磁铁矿(Becker et al., 1976)。在处理热液矿床中硫酸盐与硫化物之间的硫同位素交换反应时,至少要考虑四种含硫相,即硫酸盐、硫化物、溶解的 H_2S 和 $[SO_4]^{2-}$ 。显然,方程(7)及其假设对组成大于两相的封闭体系或开放体系都不适用。Gregory 等(1986)和 Criss 等(1987)基于 δ - δ 图解原理,给出了开放体系中同位素交换反应的表达式。他们的结果可以直接转化为 δ - Δ 表达式,这里不作详细讨论。

下面的讨论将限制于多相封闭体系中,例如四相共存体系。根据质量守恒定律,有:

$$\delta_0 = x_1 \cdot \delta_1 + x_2 \cdot \delta_2 + x_3 \cdot \delta_3 + x_4 \cdot \delta_4 \quad (8)$$

式中 $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$ 。如果相 1 和相 3 与相 2 和相 4 比较更为富集重同位素(例如 ^{34}S 、 ^{18}O 、 ^{13}C 或 D),且:

$$\delta_1 > \delta_2 \gg \delta_3 > \delta_4 \quad (9)$$

则两条斜率符号相反的相关直线仍可表达为:

$$\delta_1 = a_2 \cdot \Delta_{12} + b \quad (10a)$$

$$\delta_2 = -a_2 \cdot \Delta_{12} + b \quad (10b)$$

在同位素平衡条件下, Δ_i 只是温度的函数。在封闭体系条件下,两个共生矿物的一组同位素数据在 δ - Δ 图解上呈两个斜率相反的线型展布,对应的同位素分馏即为平衡条件下的分馏值,因此得到有用的同位素温度;斜率的大小指示了体系中两种矿物的相对比例,高温端的最大最小 δ 值指示两种流体的同位素组成,因此可以用来推测热液的源区(Zheng, 1992)。这个理论模型已经被成功地用来解释智利 El Teniente 斑岩铜矿床硬石膏-黄铜矿对的硫同位素变化,所计算的硫同位素平衡温度指示了矿化从早阶段高温到晚阶段低温的演化(Zheng, 1991)。

Gregory 等(1986)利用 δ - δ 图解中直线的截距和斜率得到 Δ_i 的复杂表达式。由于 δ - Δ 空间与 δ - δ 空间的等同性,即 δ - δ 图解中指示不平衡分馏的负斜率直线对应于 δ - Δ 图解中具有常数截距但斜率符号相反的两条直线,因此可根据他们推导的 δ - Δ 关系式简化。对于 n 相封闭体系,可以将结果直接转化到 δ - Δ 图解中。正如 Gregory 等(1986)指出,不遵从同位素平衡和质量守恒的岩石体系肯定是同位素不平衡和/或开放体系。例如,两种不同成因流体的混合,将导致热液硫酸盐和硫化物矿物的硫同位素组成在 $\delta^{34}S$ - $\Delta^{34}S$ 图解上呈两个斜率相反的线型展布,对应的硫同位素分馏显著小于平衡条件下的分馏值,因此得到不合理的高硫同位素平衡温度;斜率的大小指示了体系中硫酸盐/硫化物的比例,低温端的最大最小 $\delta^{34}S$ 值指示两种流体的硫同位素组成,因此可以用来推测热液的源区(参见下文图 11; Zheng, 1991)。

在非平衡条件下, Δ_i 受动力学同位素效应的制约,因此在 δ - Δ 图解中直线的截距和斜率只取决于质量守恒。虽然这些表达式不能作为 4 相封闭体系中非平衡同位素交换的精确数学表达式,但仍可以作为合理的近似表达式,以此为出发点才能对地质过程中同位素的物理化学行为建立更为复杂和严格的定量模式。

2 热液方解石碳、氧同位素体系

2.1 热液去气作用

热液沸腾作用能够改变含矿流体的物理化学条件,从而引起矿物沉淀。通过沸腾作用从热液中逸失的挥发分主要是 H_2O 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2S 。由于这些气体组分与液态流体之间存在一定的同位素分馏,因此它们的丢失能够导致热液的同位素组成发生改变,结果使沉淀矿物的同位素组成不同于封闭体系条件下的纯温度效应。已知热液流体中方解石的溶解度随温度的降低而增大,随压力的减小而减小(Barnes, 1997),因此在封闭体系中的单纯冷却不能使方解石从热液流体中沉淀;相反, CO_2 去气则是方解石沉淀的有效途径。在 CO_2 去气和方解石沉淀过程中,可用批式和瑞利分馏模式来描述方解石碳、氧同位素组成的变化(Zheng, 1990)。

(1) 一般模型

假定在 CO_2 、溶液中的溶解碳物种与方解石之间存在瞬间同位素平衡,批式去气对流体同位素组成的影响可表示为:

$$\delta'_{\text{流体}} = \delta_{\text{流体}} - (1 - F_1) \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2 - \text{流体}} \quad (11)$$

式中 F_1 是 CO_2 去气后流体中元素的摩尔分数, $\alpha_{CO_2 - \text{流体}}$ 是 CO_2 与流体之间的同位素分馏系数, δ' 和 δ 是初始和最终的同位素比值。

类似地,方解石批式结晶对流体同位素的影响可描述为:

$$\delta'_{\text{流体}} = \delta_{\text{流体}} - (1 - F_2) \cdot 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石} - \text{流体}} \quad (12)$$

式中 F_2 是方解石结晶后残留在流体中的元素的摩尔分数,上标 i' 和 i 代表初始和最后。

由于方解石沉淀是由 CO_2 去气引起的,因此存在下列近似关系:

$$\delta'_{\text{流体}} = \delta_{\text{流体}} \quad (13)$$

从流体中沉淀的方解石同位素组成为:

$$\delta_{\text{方解石}} = \delta_{\text{流体}} + F_2 \cdot 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石} - \text{流体}} - (1 - F_1) \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2 - \text{方解石}} \quad (14)$$

在瑞利分馏情况下,流体同位素组成可用下式表示:

$$\delta'_{\text{流体}} = \delta_{\text{流体}} + \ln F_1 \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2 - \text{流体}} \quad (15)$$

同样地,瑞利结晶对流体同位素组成的影响可表示为:

$$\delta'_{\text{流体}} = \delta_{\text{流体}} + \ln F_2 \cdot 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石} - \text{流体}} \quad (16)$$

这样,由于瑞利型去气-沉淀作用,从流体中沉淀的方解石同位素组成为:

$$\delta_{\text{方解石}} = \delta_{\text{流体}} + \ln F_1 \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2 - \text{流体}} + (1 + \ln F_2) \cdot 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石} - \text{流体}} \quad (17)$$

对于氧,热液流体一般以 H_2O 为主, CO_2 去气和方解石沉淀对流体氧同位素组成的影响并不明显。但对碳,这样的影响是显著的。方解石的形成要求流体必须有氧化的含碳物种,例如 $CO_2(aq)$ 、 H_2CO_3 、 $[HCO_3]^-$ 和 $[CO_3]^{2-}$ 。很明显, CO_2 去气和方解石沉淀可以显著地影响流体的碳同位素组成。假定 CO_2 去气所丢失的碳的摩尔分数与方解石结晶所丢失的相等,则:

$$F_1 = 1 - x_{CO_2} \quad (18)$$

$$F_2 = F_1 - x_{CO_2} = 1 - 2x_{CO_2} \quad (19)$$

式中 x_{CO_2} 为去气 CO_2 中碳的摩尔分数。式(14)和(17)中的 F_1 和 F_2 可用 x_{CO_2} 代替,得到批式去气-沉淀模式下方解石的同位素组成为:

$$\delta_{方解石} = \delta_{流体} - x_{CO_2} \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-流体} + (1 - 2x_{CO_2}) \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-流体} \quad (20a)$$

对瑞利去气-沉淀模式,有:

$$\delta_{方解石} = \delta_{流体} + \ln(1 - x_{CO_2}) \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-流体} + [1 + \ln(1 - 2x_{CO_2})] \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-流体} \quad (20b)$$

热液中对碳同位素分馏重要的含碳物种是溶解的 H_2CO_3 [以 $CO_2(aq)$ 形式存在] 和 $[HCO_3]^-$, 对 H_2CO_3 与 $CO_2(g)$ 之间的碳同位素分馏存在以下近似关系(Ohmoto, 1972):

$$\delta^{13}C_{H_2CO_3} \approx \delta^{13}C_{CO_2} \quad (21)$$

由此可考虑热液中只存在溶解的 H_2CO_3 和 $[HCO_3]^-$ 两种极端情况来进行模式计算。

(2) H_2CO_3 作为主要的溶解碳物种

如果流体中 $[HCO_3]^-$ 很少,在低 pH 值的溶液中碳主要以 H_2CO_3 形式存在。在批式模式情况下,沉淀方解石的碳和氧同位素组成为:

$$\delta^{13}C_{方解石} = \delta^{13}C_{流体} + (1 - 2x_{CO_2}) \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-CO_2} \quad (22a)$$

$$\delta^{18}O_{方解石} = \delta^{18}O_{流体} + (1 - 2x_{CO_2}^1) \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-CO_2} - x_{CO_2}^1 \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-H_2O} \quad (22b)$$

式中 $x_{CO_2}^1$ 为去气 CO_2 中氧的摩尔分数。

对瑞利模式,有:

$$\delta^{13}C_{方解石} = \delta^{13}C_{流体} + [1 + \ln(1 - 2x_{CO_2})] \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-CO_2} \quad (23a)$$

$$\delta^{18}O_{方解石} = \delta^{18}O_{流体} + [1 + \ln(1 - 2x_{CO_2}^1)] \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-H_2O} + \ln(1 - x_{CO_2}^1) \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-H_2O} \quad (23b)$$

(3) $[HCO_3]^-$ 作为主要的溶解碳物种

随着热液温度降低和 CO_2 分压减小,流体的 pH 值增加,热液中溶解的主要含碳物种就变成了 $[HCO_3]^-$ 。由于方解石与 $[HCO_3]^-$ 之间的碳同位素分馏不同于方解石与 CO_2 之间的分馏(Ohmoto et al., 1979),这时因 CO_2 去气而沉淀的方解石的碳同位素组成变化与以 H_2CO_3 为主的情况完全不同。对于批式模式,有:

$$\delta^{13}C_{方解石} = \delta^{13}C_{流体} + (1 - 2x_{CO_2}) \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-HCO_3^-} -$$

$$x_{CO_2} \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-HCO_3^-} \quad (24a)$$

$$\delta^{18}O_{方解石} = \delta^{18}O_{流体} + (1 - 2x_{CO_2}^1) \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-H_2O} - x_{CO_2}^1 \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-H_2O} \quad (24b)$$

类似地,对于瑞利模式有:

$$\delta^{13}C_{方解石} = \delta^{13}C_{流体} + \ln(1 - x_{CO_2}) \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-HCO_3^-} + [1 + \ln(1 - 2x_{CO_2})] \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-HCO_3^-} \quad (25a)$$

$$\delta^{18}O_{方解石} = \delta^{18}O_{流体} + \ln(1 - x_{CO_2}^1) \cdot 10^3 \ln \alpha_{CO_2-H_2O} + [1 + \ln(1 - 2x_{CO_2}^1)] \cdot 10^3 \ln \alpha_{方解石-H_2O} \quad (25b)$$

应用方解石、 CO_2 与 $[HCO_3]^-$ 之间的碳同位素分馏系数(Ohmoto et al., 1979)以及方解石- H_2O 体系和 CO_2 - H_2O 体系的氧同位素分馏系数(郑永飞等, 2000),取去气 CO_2 占热液全碳和全氧的不同摩尔分数,可由上面列出的方程计算热液方解石碳氧同位素组成随温度的变化关系,如图 3 所示,其中图 3A 是以 H_2CO_3 为主要的溶解碳物种,图 3B 是以 $[HCO_3]^-$ 为主要的溶解碳物种。这个图表明,当去气 CO_2 中碳的摩尔分数小于 0.2 时,批式和瑞利去气-沉淀模式给出基本一致的结果;当 x_{CO_2} 大于 0.2 时,瑞利模式的 $\delta^{13}C$ 值变化比批式模式大。

(4) 对日本串木野金矿区方解石脉的应用

串木野金矿位于日本南部九州岛的第三纪金矿区中,矿床以裂隙充填的浅成热液脉形式存在于安山质火山岩中。组成矿物为含金和银的石英和方解石以及少量冰长石、绢云母和硫化物,整个矿体以石英和方解石为主,方解石与浑浊的石英一起形成复杂连生的细粒石英-方解石组合,它们与金银矿物如银金矿、辉银矿、硒银矿和硫锑铜银矿以及浓红银矿等密切共生。金银矿物和相对贫金的石英-方解石组合重复沉淀,形成较好的带状结构。

Matsuhisa 等(1985)对矿区 Kushikino 1 号脉和 Arakawa 4 号脉的方解石和石英进行了碳和氧同位素分析,结果如图 4 和 5 所示。图 4 中方解石的 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 趋势曾被归因为温度下降和热液中溶解碳物种的改变,因此采用了封闭体系下方解石的沉淀来解释 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 的变化。另一方面,曾假定两个都与方解石处于饱和状态并且温度不同的流体之间的混合,从而引起方解石的过饱和,伴随着温度降低导致方解石沉淀。但逻辑上这样一个混合过程是不可能的,因为这要求两种流体具有相同的碳氧同位素组成,所以实际上是一种流体。这与流体的快速冷却是由于深部热液流体与低温地下水混合的假定不一致。进一步,如果方解石是由于两种流体混合而沉淀的,则要求共存的石英在两种流体中分别处于饱和状态,这显然也不太可能。

CO_2 去气是引起金矿区方解石沉淀的一个可能过程。当 CO_2 从流体中丢失时,溶液 pH 值升高,方解石变得过饱和,结果就会引起方解石沉淀。 CO_2 去气可与流体的沸腾同时发生,即使热液沸腾不存在,也不排除 CO_2 的缓慢丢失。共存的石英和方解石在 $\delta^{18}O$ - $\delta^{13}C$ 图解上呈斜率为 1 的正相关性

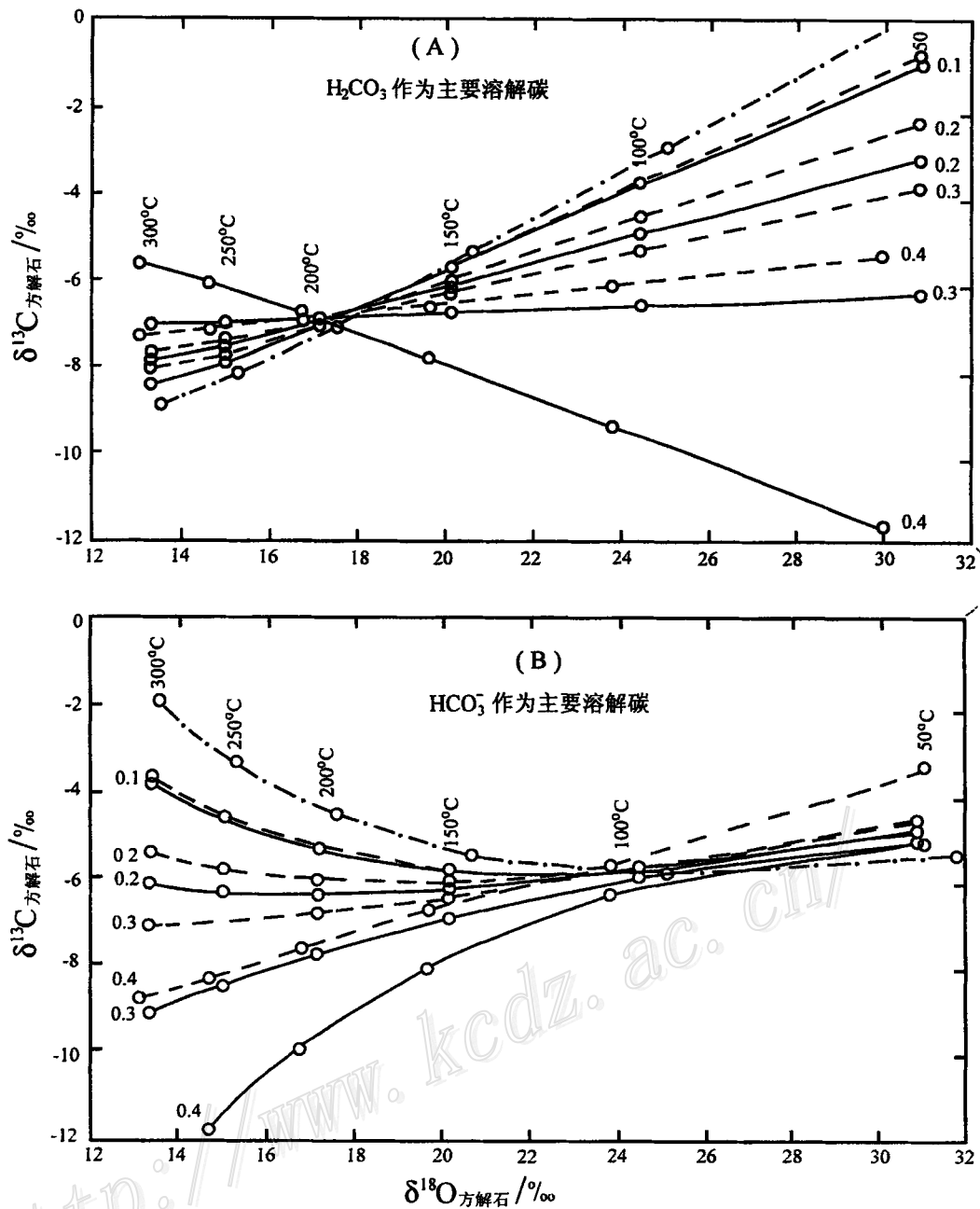


图 3 CO₂ 去气引起的方解石沉淀过程中方解石的碳氧同位素组成(据 Zheng, 1990)

虚线代表批式模型,实线代表瑞利模型,点划线代表封闭体系条件下只有温度效应的沉淀,曲线旁的数字代表去气 CO₂ 所占的碳摩尔分数。假定流体的初始值为 δ¹³C_{PDB} = -7‰, δ¹⁸O_{SMOW} = 8‰

Fig. 3 Effect of CO₂ degassing from a hydrothermal fluid on the isotope compositions of both carbon and oxygen in precipitated calcite during batch and Rayleigh degassing-precipitation

(图 5),表明石英和方解石达到了氧同位素平衡并且共沉淀,所计算的氧同位素平衡温度为 140~220℃。其中有两组样品与石英-方解石平衡流体的 δ¹⁸O 值基本相等且在 -5‰~-7.5‰之间。很明显,石英-方解石沉淀并不是深部热液流体与低温地下水的混合而快速冷却的结果。

假定 CO₂ 去气引起 Kushikino 1 号脉和 Arakawa 4 号脉

中方解石的沉淀,而石英的沉淀可归因于 CO₂ 去气过程中的温度降低,这样可应用批式模型或瑞利模式来模拟 Matsuhisa 等(1985)所观察到的方解石碳、氧同位素变化,计算的理论曲线如图 4 所示。CO₂ 去气和方解石沉淀都是碳从热液中移去的机制。假定方解石与流体瞬时平衡,流体中氧和碳的储库是 H₂O 和 H₂CO₃,就会出现方解石 δ¹³C-δ¹⁸O 之间的正相关

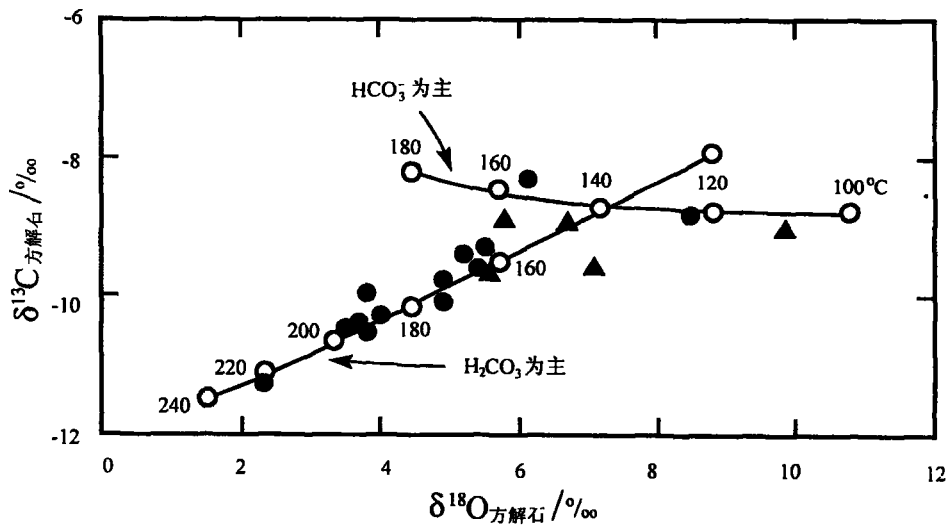


图4 日本串木野金矿区方解石脉的碳和氧同位素组成 (据 Matsuchisa et al., 1985)

圆点代表 Kushikino1 号脉, 三角形代表 Arakawa4 号脉。理论曲线系按瑞利型 CO₂ 去气-方解石沉淀模式计算, 假定 H₂CO₃ 和 HCO₃⁻ 分别为热液中的主要溶解碳物种, 温度范围据图 5, 初始热液的 δ¹⁸O_{SMOW} = -6‰; 去气 CO₂ 的摩尔分数占热液全碳的 0.05, 全氧的 0.005。对于 H₂CO₃ 为主的热液, 假定去气前 δ¹³C_{PLB} = -10.5‰; 而对于 [HCO₃]⁻ 为主的热液, 假定去气前 δ¹³C = -10.0‰

Fig. 4 CO₂ degassing modeling for both carbon and oxygen isotope compositions of vein calcites from the Kushikino gold -mining area in Japan (from Matsuchisa et al., 1985)

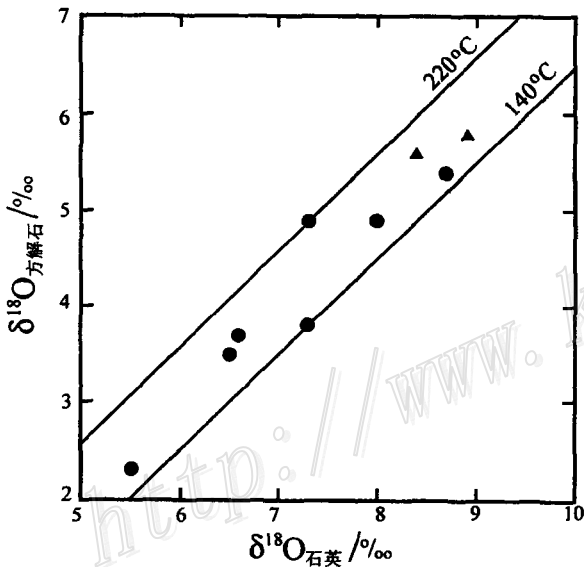


图5 日本串木野金矿区共存石英和方解石的氧同位素组成

圆点代表 Kushikino 1 号脉, 三角形代表 Arakawa 4 号脉。等温线系由 Clayton et al. (1972) 的石英-水分馏系数与 O'Neil et al (1969) 的方解石-水分馏系数复合得到

Fig. 5 Oxygen isotope fractionation between coexisting quartz and calcite from the Kushikino gold-mining area in Japan

关系。如果热液的 δ¹⁸O = -6.0‰, 方解石沉淀的温度范围是 220~140℃, 则得到流体中 H₂CO₃ 的 δ¹³C = -10.5‰。若

流体丢失 5% 的碳, 对于 δ¹⁸O < 6‰ 的数据点可用去气-沉淀方程来模拟, 对应的温度为 220~160℃。对于 δ¹⁸O > 6‰ 的数据点, 其 δ¹⁸O 值比 δ¹³C 值变化大, 这种接近水平的负相关曲线可用在温度 160~140℃ 下流体中含碳物种从 H₂CO₃ 变为 [HCO₃]⁻ 来解释。假定流体 δ¹⁸O 值保持不变, 由于 CO₂ 的丢失、pH 值的增加和含碳物种从 H₂CO₃ 变为 [HCO₃]⁻, 使得 δ¹³C 从 -10.5‰ 变为 -10.0‰, 由此可计算出拟合数据点的曲线。在两理论曲线之间接近 140~160℃ 的数据点很分散, 表明方解石是在混合含碳物种的过渡条件下沉淀的。

上述模拟计算表明, 串木野矿区含金热液脉中的方解石在沉淀时与流体达到了同位素平衡, 高温阶段 (> 160~140℃) 流体中以 H₂CO₃ 为主, 共存的石英和方解石在 220~140℃ 形成于同一流体; 随着 CO₂ 去气和温度降低, 流体溶解碳中变成以 [HCO₃]⁻ 为主, 最后阶段的方解石在 110℃ 沉淀。

2.2 二元混合作用

与热液矿化过程有关的地球化学混合作用可分为三种类型: ① 流体混合, ② 流体-岩石作用, ③ 次生蚀变。已知流体混合是热液矿石和/或脉石矿物沉淀的有效机制, 成矿作用往往涉及到不止一种流体。流体混合要求一种以上的流体同时出现, 而不同时代出现的流体则引起次生蚀变, 例如后期流体使前期沉淀的方解石蚀变。另外, 由于流体-岩石相互作用, 流体运移过程中其物理化学条件和组分浓度均可发生变化, 从而对热液矿物的沉淀具有显著影响。上述三种混合过程对热液矿物的成因具有不同的含义, 因而在矿床地球化学研究中需要对它们作出区分。

(1) 流体混合

在碱性溶液中,方解石的溶解度随温度和 NaCl 或 CaCl₂ 的增加而增加。当一饱和 CaCO₃ 且富集氯化物的流体与贫氯化物的流体相混合时,方解石将由于稀释而沉淀。假定两热液流体 A 和 B 以不同的比例 *r* 混合:

$$r = m_A / m_B \quad (26)$$

式中 *m_A* 和 *m_B* 分别为两流体在混合物中的相对质量。但假定碳氧含量相同,混合后碳、氧同位素组成为:

$$(1+r)\delta^{13}C_m = r\delta^{13}C_A + \delta^{13}C_B \quad (27a)$$

$$(1+r)\delta^{18}O_m = r\delta^{18}O_A + \delta^{18}O_B \quad (27b)$$

式中下标 *m*、A 和 B 分别表示混合物、流体 A 和 B。将方程 (27a) 和 (27b) 合成一个方程,消去 *r*, 得到:

$$\delta^{13}C_m = \delta^{18}O_m \cdot \frac{\delta^{13}C_A - \delta^{13}C_B}{\delta^{18}O_A - \delta^{18}O_B} + \frac{\delta^{13}C_B\delta^{18}O_A - \delta^{13}C_A\delta^{18}O_B}{\delta^{18}O_A - \delta^{18}O_B} \quad (28)$$

此方程在 $\delta^{18}O_m$ 和 $\delta^{13}C_m$ 图上是一条直线,它代表以不同比例混合的所有点(包括纯组分)。实际上,由于流体中 H₂O 所包含的氧基本相等 ($O_B/O_A \approx 16O_B/16O_A$), 碳含量差别可以很大。当流体 A 和 B 中碳含量以另一参数 *p* 定义时:

$$p = C_B/C_A \approx 12C_B/12C_A \quad (29)$$

方程(27a)变为:

$$(p+r)\delta^{13}C_m = r\delta^{13}C_A + p\delta^{13}C_B \quad (30)$$

对氧同位素,方程(27b)仍然有效。消掉方程(27b)和(30)中

的 *r* 后,可以得到一个一般的热液碳氧同位素混合方程:

$$\delta^{18}O_m(\delta^{13}C_A - p\delta^{13}C_B) + \delta^{18}O_m\delta^{13}C_m(p-1) + \delta^{13}C_m(\delta^{18}O_B - p\delta^{18}O_A) + (p\delta^{18}O_A\delta^{13}C_B - \delta^{18}O_B\delta^{13}C_A) = 0 \quad (31)$$

这是双曲线方程,因为包含 $\delta^{18}O_m\delta^{13}C_m$ 项。当 *p* = 1 时,方程 (31) 还原为方程(28)。在 *p* ≠ 1 的情况下,双曲线的曲率(向下还是向上弯曲)取决于流体 A 和 B 中碳的相对含量。图 6 标绘了海水(流体 A)与岩浆水(流体 B)混合的 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 曲线。当 *p* 远大于 1 或远小于 1 时,双曲线变得非常突出。

如果在流体混合过程中沉淀出一组成因的方解石,那么在计算方解石同位素组成时必须考虑温度变量,因为方解石与流体之间存在同位素分馏。假定流体 A 以 [HCO₃]⁻ 为主且温度较低,而流体 B 以 H₂CO₃ 为主且温度较高,那么方解石碳氧同位素比值可由下式计算:

$$\delta^{13}C_{\text{方解石}} = [x_A(\delta^{13}C_A + 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-HCO}_3^-}) + p(1-x_A)(\delta^{13}C_B + 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-CO}_2})] / (p + x_A - px_A) \quad (32a)$$

$$\delta^{18}O_{\text{方解石}} = \delta^{18}O_B + 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-H}_2\text{O}} + x_A(\delta^{18}O_A - \delta^{18}O_B) \quad (32b)$$

式中 *x_A* 代表混合流体中流体 A 的摩尔分数, $\ln \alpha_{x-y}$ 表示组分 *x* 和 *y* 之间的平衡分馏系数。图 7 为从混合流体中沉淀的方解石在 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 图解上的混合曲线。与图 6 相比,方解石

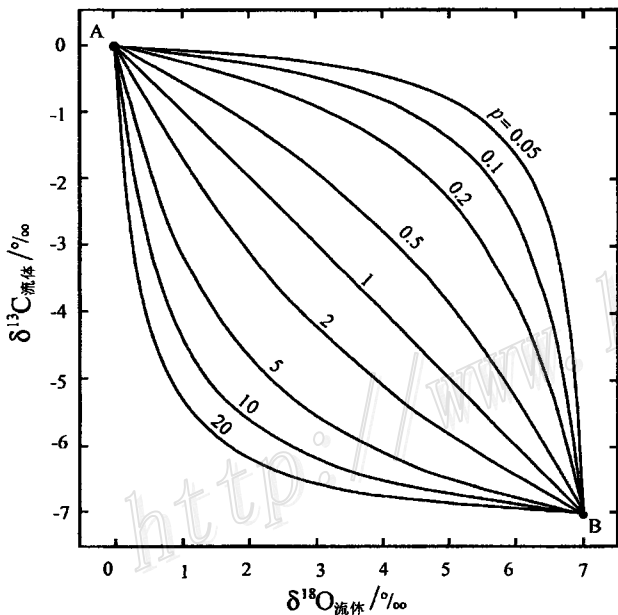


图 6 两种流体混合的碳氧同位素混合曲线 (据 Zheng et al., 1993b)

假定流体 A(海水)的 $\delta^{13}C = 0‰$, $\delta^{18}O = 0‰$; 流体 B(岩浆水)的 $\delta^{13}C = -7‰$, $\delta^{18}O = 7‰$ 。 *p* 代表流体 B 与流体 A 之间全部溶解碳的浓度比

Fig. 6 Carbon and oxygen isotope mixing curves of fluid compositions for mixing of two fluids

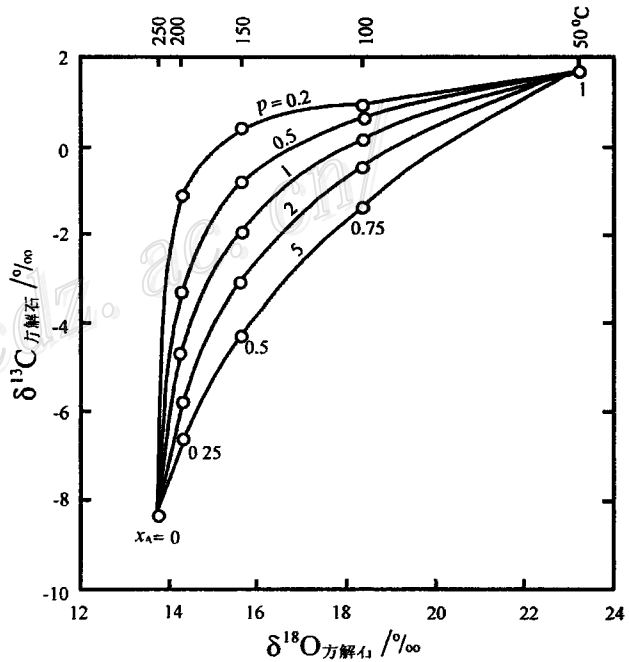


图 7 两种流体混合所沉淀的方解石碳氧同位素组成 (据 Zheng et al., 1993b)

假定流体 A(海水)温度为 50℃, 其中碳以 [HCO₃]⁻ 为主, $\delta^{13}C = 0‰$, $\delta^{18}O = 0‰$; 流体 B(岩浆水)温度为 250℃, 其中碳以 H₂CO₃ 为主, $\delta^{13}C = -7‰$, $\delta^{18}O = 7‰$ 。 *p* 代表流体 B 与流体 A 之间全部溶解碳的浓度比

Fig. 7 Carbon and oxygen isotope mixing curves of calcite compositions for mixing of two fluids

碳、氧同位素组成与流体的明显不同。

(2) 流体-岩石相互作用

当流体流经开放的岩石裂隙时,高温热液流体与冷的围岩之间会发生相互作用,包括阳离子交换、同位素交换及氧化还原反应,或三者兼有,从而引起矿物的沉淀。 H^+ 的丢失使热液流体逐渐饱和碳酸盐; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 和其他阳离子的获得加强了这种作用。如果方解石是由于流体-岩石相互作用而沉淀,则其碳、氧同位素组成除温度效应外,还受流体与围岩之间的同位素比值大小影响。流体-岩石相互作用后流体的同位素组成可用下列质量平衡方程来计算(Taylor, 1977):

$$W\delta_{\text{流体}}^i + R\delta_{\text{岩石}}^i = W\delta_{\text{流体}}^f + \delta_{\text{岩石}}^f \quad (33)$$

式中上标*i*和*f*分别表示初始和最后, *W*和*R*分别表示流体和岩石中碳或氧的原子百分数。

一般而言,流体与岩石在相互作用之前处于同位素不平衡状态,在作用温度下为了达到同位素平衡,必然要进行同位素交换。在低温下(60~80℃),由于水与岩石之间的氧同位素交换非常慢,大气成因地下水会保持其氧同位素组成。但当水升温到80℃或更高时,由于同位素交换速率的增大,水的氧同位素组成将发生变化。交换的程度取决于流体与岩石中氧的量比、流体和岩石的初始同位素比值、流体-岩石同位素分馏系数(与温度有关)以及作用的时间尺度和接触的表面积。如果最后流体的同位素组成由同位素平衡分馏决定,则由式(33)得到:

$$\delta_{\text{流体}}^f = \delta_{\text{流体}}^i + \frac{R}{W}(\delta_{\text{岩石}}^f - \delta_{\text{岩石}}^i) \quad (34)$$

这样,从最后流体中沉淀方解石的同位素组成与温度有关,即:

$$\delta^{13}C_{\text{方解石}} = \delta^{13}C_{\text{流体}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-流体}} + \frac{R'}{W'} \Delta^{13}C_{\text{岩石}} \quad (35a)$$

$$\delta^{18}O_{\text{方解石}} = \delta^{18}O_{\text{流体}} + 10^3 \ln \alpha_{\text{方解石-H}_2\text{O}} + \frac{R}{W} \Delta^{18}O_{\text{岩石}} \quad (35b)$$

式中, $\Delta_{\text{岩石}} = \delta_{\text{岩石}}^f - \delta_{\text{岩石}}^i$, R'/W' 代表流体/岩石的碳含量比, R/W 代表流体/岩石的氧含量比。给定 $\frac{R'}{W'}$ 、 $\Delta^{13}C_{\text{岩石}}$ 与 $\frac{R}{W}$ 、 $\Delta^{18}O_{\text{岩石}}$ 之间的关系,方解石的碳和氧同位素组成可用方程(35)来描述。这些值的变化代表了流体-岩石相互作用产生的围岩同位素组成的改变。围岩同位素组成的变化可通过直接测定蚀变和新鲜岩石的 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值来确定,但围岩和流体的碳、氧原子数之比在不断变化,难以定量处理。一个简化的方法是假定 $R/W = R'/W'$,即采用流体与围岩之间的碳、氧原子数之比相同。这是一个近似,但这时围岩 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值的变化可用来指示蚀变性质。

假定 R/W 从0.1变化到1,温度从300℃降低到50℃,取初始流体的 $\delta^{13}C = -7\text{‰}$, $\delta^{18}O = 8\text{‰}$,这样可计算以 H_2CO_3 或 $[HCO_3]^-$ 作为主要溶解碳的理论曲线,如图8所示。其中假定 $\Delta^{13}C_{\text{岩石}} > 0\text{‰}$ 和 $\Delta^{18}O_{\text{岩石}} > 0\text{‰}$,这要求围岩 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值比流体高,以便当 H_2CO_3 为主要溶解碳物种时相关线斜率比封闭体系大。理论上,溶液中 CO_2 增加可减小方解石与总

流体之间的有效氧同位素分馏系数,且使 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 趋势线变陡。溶解 CO_2 含量的增加要求一个开放体系,那里围岩中的碳酸盐不断地被迁移的流体带走。这种情况等同于现在描述的情况。流体pH值的改变能够产生类似的图解,这已由Ohmoto(1972)给出证明。本质上,流体pH值的增高可引起方解石的沉淀,且相对于封闭体系情况而言富集 ^{13}C ,但 $\delta^{18}O$ 值的变化并不是由于pH值的改变引起的。如果 $[HCO_3]^-$ 是热液流体中主要的溶解碳物种,方解石的 $\delta^{13}C$ 值随温度变化较小。但由于温度对 $CaCO_3$ - H_2O 体系的影响,可使 $\delta^{18}O$ 变化较大(图8)。这些理论结果已经被成功地用来解释德国哈茨山Bad Grund热液铅锌矿床方解石脉的碳、氧同位素组成,揭示热液/围岩相互作用是引起铅锌矿化的主要机制,成矿流体具有深部地壳来源(Zheng et al., 1993c)。

(3) 热液方解石的次生蚀变

低温下方解石的热液蚀变是另外一种混合过程,它并不引起方解石的原始沉淀,但可改变已沉淀方解石的碳氧同位素组成。假定蚀变是在开放体系中进行的,即有相同初始同位素组成的流体不断补充,因此流体的同位素组成受外部控制。这样的开放体系行为被描述为单传递交换过程(Taylor, 1974)。开放体系中的同位素交换程度要比封闭体系的大:受富 H_2O 的C-O-H流体蚀变的方解石,其同位素比值可由质量守恒方程计算。对氧同位素交换:

$$\frac{W}{R} = \ln \frac{\delta^{18}O_{\text{H}_2\text{O}} + (\Delta^{18}O_{\text{方解石-H}_2\text{O}} - \delta^{18}O_{\text{方解石}})}{\delta^{18}O_{\text{H}_2\text{O}} - (\delta^{18}O_{\text{方解石}} - \Delta^{18}O_{\text{方解石-H}_2\text{O}})} \quad (36)$$

式中 $\Delta^{18}O_{X-Y}$ 是X与Y之间的氧同位素分馏系数。类似的方程用于碳同位素,假设流体中的碳主要以 $[HCO_3]^-$ 的形式存在,其含量以摩尔分数 $x_{HCO_3^-}$ 表示:

$$\frac{W}{R} x_{HCO_3^-} = \ln \frac{\delta^{13}C_{HCO_3^-} + (\Delta^{13}C_{\text{方解石-HCO}_3^-} - \delta^{13}C_{\text{方解石}})}{\delta^{13}C_{HCO_3^-} - (\delta^{13}C_{\text{方解石}} - \Delta^{13}C_{\text{方解石-HCO}_3^-})} \quad (37)$$

对方程(36)和(37)稍做转换,就可给出计算开放体系蚀变方解石的同位素组成的公式:

$$\delta^{13}C_{\text{方解石}} = (\delta^{13}C_{HCO_3^-} + \Delta^{13}C_{\text{方解石-HCO}_3^-}) - (\delta^{13}C_{HCO_3^-} + \Delta^{13}C_{\text{方解石-HCO}_3^-} - \delta^{13}C_{\text{方解石}}) e^{\frac{W}{R} x_{HCO_3^-}} \quad (38a)$$

$$\delta^{18}O_{\text{方解石}} = (\delta^{18}O_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta^{18}O_{\text{方解石-H}_2\text{O}}) - (\delta^{18}O_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta^{18}O_{\text{方解石-H}_2\text{O}} - \delta^{18}O_{\text{方解石}}) e^{-\frac{W}{R}} \quad (38b)$$

对于封闭体系条件下的同位素交换,同样假定流体与岩石之间呈同位素平衡。这种情况下,可采用简单的质量守恒方程如式(33)得:

$$\delta^{13}C_{\text{方解石}} = \frac{\delta^{13}C_{\text{方解石}} + \frac{W}{R} x_{HCO_3^-} (\delta^{13}C_{HCO_3^-} + \Delta^{13}C_{\text{方解石-HCO}_3^-})}{1 + \frac{W}{R} x_{HCO_3^-}} \quad (39a)$$

$$\delta^{18}O_{\text{方解石}} = \frac{\delta^{18}O_{\text{方解石}} + \frac{W}{R} (\delta^{18}O_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta^{18}O_{\text{方解石-H}_2\text{O}})}{1 + \frac{W}{R}} \quad (39b)$$

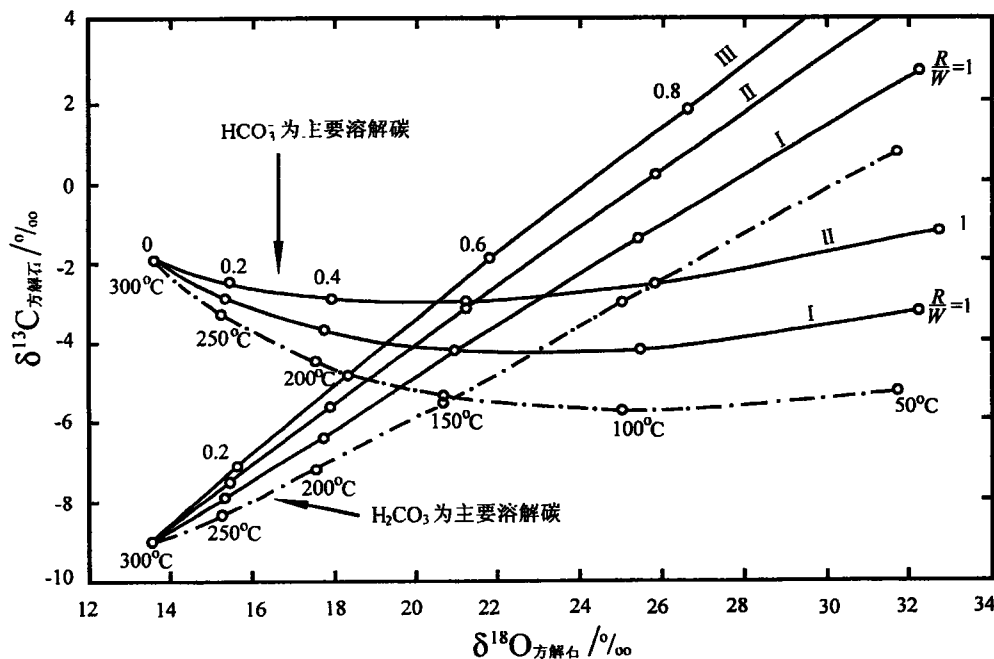


图 8 流体-岩石相互作用所沉淀的方解石的碳、氧同位素组成(据 Zheng et al., 1993b)

线上数值代表 R/W 从 0.1 变化到 1, 线下数值指示温度从 300°C 降低到 50°C; 假定初始流体的 $\delta^{13}C = -7‰$, $\delta^{18}O = 8‰$, 分别对以 H_2CO_3 或 $[HCO_3]^-$ 为主要溶解碳的情况进行模拟计算(实线)。 $\Delta_{\text{方解石}}$ 取值: I— $\Delta^{13}C = 2‰$, $\Delta^{18}O = 0.5‰$; II— $\Delta^{13}C = 4‰$, $\Delta^{18}O = 1‰$; III— $\Delta^{13}C = 6‰$, $\Delta^{18}O = 2‰$ 。点划线代表封闭体系条件下沉淀的方解石

Fig. 8 Carbon and oxygen isotopic covariations of calcite precipitated due to fluid-rock interaction

假定一石灰岩与次生流体分别在 150°C 和 100°C、 $x_{HCO_3^-}$ 为 0.3 和 0.2 时经受同位素交换, 图 9 给出了蚀变碳酸盐岩的同位素组成变化曲线。在蚀变开始阶段, $\delta^{18}O$ 变化比 $\delta^{13}C$ 变化大。混合曲线的低 $\delta^{18}O$ 端点代表与流体平衡的方解石同位素组成。曲线的形状和曲率依赖于流体中溶解 $[HCO_3]^-$ 值的摩尔分数、蚀变温度以及方解石与次生流体之间的同位素比值差异。如果蚀变热液中的碳主要以 CO_2 形式存在并且 CO_2 与 H_2O 之间的比例具有一定的变化, 低温蚀变方解石的碳和氧同位素组成将呈复杂的分布型式(Santos et al., 1995)。这个理论结果已经被成功地用来解释德国哈茨山 St. Andreasberg 铅锌矿床方解石脉的碳、氧同位素组成, 揭示热液/围岩相互作用是引起铅锌矿化的主要机制, 矿化还受次生的浅成热液叠加(Zheng et al., 1993c)。

2.3 小结

以上给出了一套质量守恒方程, 用以计算热液矿化过程中由于 CO_2 去气和二元混合作用而引起的方解石 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 的变化。这些方程与 Vollmer(1976)的两组分同位素混合、Taylor(1977)的流体-岩石相互作用和 Sverjensky(1981)的碳酸盐次生蚀变情形类似。在上面图解的计算中, H_2CO_3 (包括溶解 CO_2) 和 $[HCO_3]^-$ 被当作独立的保守组分。尽管溶液中碳的种类是温度和流体化学的函数, 但在地球化学上认为热液流体中 H_2CO_3 或 $[HCO_3]^-$ 为主要溶解碳仍然是有用的。方解石、 CO_2 与 $[HCO_3]^-$ 之间的碳同位素分馏系数引自

Ohmoto 等(1979), 方解石与 H_2O 之间的氧同位素分馏系数引自 O'Neil et al. (1969), CO_2 与 H_2O 之间的氧同位素分馏系数引自 Truesdell(1974)。另外, 一般假定 H_2CO_3 与 CO_2 的同位素行为一样, 所以包含 CO_2 的分馏可用于包含 H_2CO_3 的地方(Ohmoto et al., 1979)。

在热液条件下, 流体与方解石之间的碳氧同位素交换速率很快, 可以认为不同流体之间和流体与固体(热液方解石和围岩)之间达到了同位素平衡。因此, 在同位素交换过程中, 动力学分馏并不重要, 尽管在热液体系中可发生方解石溶解/再沉淀。这些计算的应用并不要求矿物或岩石与热液流体达到化学平衡。然而在大多数情况下, 还是可以认为热液矿化过程中矿物或岩石组成趋于平衡。Banner 等(1990)给出了碳酸盐成岩时水-岩相互作用过程中同位素和微量元素变化的类似计算。

从上面的模拟计算可以看出, 方解石的 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 相关趋势可以由两种流体混合(图 7), 或者由流体-岩石相互作用下的温度效应(H_2CO_3 为主要的溶解碳物种; 图 8), 或者由方解石的次生蚀变(图 9)决定。混合曲线的形状反映了流体和围岩(或方解石)的同位素组成。

另一方面, 方解石 $\delta^{13}C$ 与 $\delta^{18}O$ 的正相关性可用 CO_2 去气过程中伴随的温度降低、方解石从 H_2CO_3 为主的流体中沉淀来解释。仅当流体强烈沸腾时, 从 $[HCO_3]^-$ 为主的流体中沉淀出的方解石, 其 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 才呈正相关性。这样强烈的沸

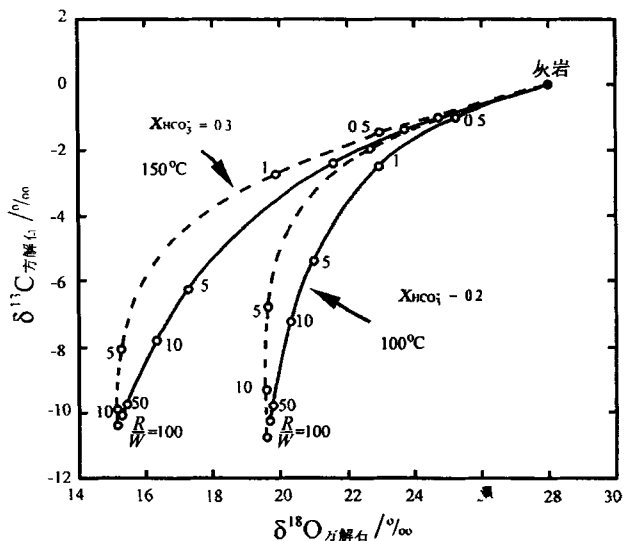


图9 石灰岩经受热液蚀变后方解石的碳氧同位素组成 (据 Zheng & Hoefs, 1993b)
 假定灰岩的 $\delta^{13}C = 0\text{‰}$, $\delta^{18}O = 28\text{‰}$; 流体的 $\delta^{13}C = -12\text{‰}$, $\delta^{18}O = 3\text{‰}$, 以 $[HCO_3]^-$ 为主要溶解碳。实线代表封闭体系交换, 虚线代表开放体系交换。假定蚀变温度分别为 $150^\circ C$ 和 $100^\circ C$, 热液中 $[HCO_3]^-$ 的摩尔分数分别为 0.3 和 0.2, 热液蚀变过程中流体与岩石之间的比值递减

Fig. 9 Carbon and oxygen isotopic covariations of limestone due to hydrothermal alteration

腾与以 H_2CO_3 为主的情况更吻合。通过剧烈沸腾可产生 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 负相关, 见图 3A 中 $x_{CO_2} = 0.4$ 的曲线。然而, 通过 CO_2 去气丢失 0.4 mol 的碳在实际的浅成热液体系中似乎不大可能。当流体中溶解碳以 $[HCO_3]^-$ 为主时, 在温度下降和 CO_2 去气条件下沉淀的方解石, 其 $\delta^{13}C$ 值比 $\delta^{18}O$ 值变化小。

就热液矿化来说, 异源流体的混合比同源流体混合更重要。根据方解石的碳、氧同位素组成, 地球化学上可鉴别出三种不同来源的热液流体: ① 岩浆或深部地壳流体, 其 $\delta^{13}C$ 与正常地幔值相近 ($-9\text{‰} \sim -4\text{‰}$), $\delta^{18}O$ 值从 6 到 15‰ (依赖于高温下与流体平衡的岩浆岩和变质岩); ② 大气降水或地下水, 其 $\delta^{13}C$ 值与沉积有机碳类似 ($-30\text{‰} \sim -20\text{‰}$), $\delta^{18}O$ 值小于 0‰ ; ③ 海水, 其 $\delta^{13}C$ 和 $\delta^{18}O$ 值均接近 0‰ 。在模拟热液矿化的成因时, 如果假定流体混合是方解石沉淀的原因, 构筑两端流体同位素组成可对流体混合的可能性作出限定, 其中两种流体在同位素组成和温度上的差异具有重要的鉴定特征。例如, 若两种流体温度差异较大但同位素组成差异较小, 则假定一种流体比两种流体混合更合理。换句话说, 尽管流体混合可能是引起热液方解石 $\delta^{13}C$ - $\delta^{18}O$ 相关趋势的原因, 但不同来源的两种流体仅温度差异较大而同位素组成差异很小, 这似乎不太可能。另外, 流体在通过围岩时与其发生相互作用, 可使流体同位素组成有所改变。但在假定最终流体的同位素组成时, 必须考虑围岩的同位素组成和温度。

在假定流体混合是引起方解石 C-O 同位素正相关的原因时必须小心。方解石脉的剖面分析对区分不同的混合过程非常有用 (Zheng et al., 1993c)。当一套数据与模式之一吻合时, 即可对流体的来源、矿化温度和热液矿化机制加以限定。

3 热液矿床硫同位素体系

热液含硫矿物的硫同位素组成不仅决定于源区硫同位素组成, 而且受其形成时的体系封闭性质控制。在封闭体系条件下, 含硫矿物沉淀导致热液溶解硫含量降低, 从而发生储库效应。同时, 在应用 f_{O_2} -pH 图解讨论热液硫同位素组成变化时, 要考虑质量守恒 (Zheng et al., 1993a)。在开放体系条件下, 流体混合作用是热液矿化发生的重要原因之一, 而区分单一流体或两种流体混合作用对热液矿物硫同位素组成变化的影响则至为关键。从理论上定量模拟矿物沉淀的储库效应和不同成因流体混合作用对热液硫化物和硫酸盐矿物硫同位素组成的影响, 可以为区别热液成矿机理提供定量地球化学判据, 有助于澄清人们在应用矿物硫同位素数据判别热液起源和演化方面存在的模糊认识。

3.1 $\delta^{34}S$ - $\Delta^{34}S$ 图解

共存矿物对的 $\delta^{34}S$ - $\Delta^{34}S$ 图解曾被用来获得成矿热液的全硫同位素组成 (Pickney et al., 1972), 特别是热液硫酸盐和硫化物矿物的硫同位素组成在 $\delta^{34}S$ - $\Delta^{34}S$ 图解上呈两个斜率相反的线型展布 (Field et al., 1976; Shelton et al., 1982)。Ohmoto (1986) 指出, 使用这种方法必须满足下列条件: ① 热液中硫酸盐/硫化物的比值恒定; ② 热液 $\delta^{34}S$ 值稳定; ③ 矿物 $\delta^{34}S$ 值变化的唯一原因是 $[SO_4]^{2-}$ 与 H_2S 之间的同位素交换; ④ 研究的矿物对为同时形成。

当硫酸盐和硫化物从热液中沉淀时, 其中必然还含有溶解的 $[SO_4]^{2-}$ 和 H_2S , 因此在确定热液全硫的同位素组成时需要考虑这四个含硫物种之间的同位素交换和质量平衡:

$$\delta^{34}S_{SS} = x_{\text{硫酸盐}} \delta^{34}S_{\text{硫酸盐}} + x_{SO_4} \delta^{34}S_{SO_4} + x_{\text{硫化物}} \delta^{34}S_{\text{硫化物}} + x_{H_2S} \delta^{34}S_{H_2S} \quad (40)$$

式中 x_i 为某一含硫物种中硫的摩尔分数, 因此 $\sum x_i = 1$ 。在 $\delta^{34}S$ - $\Delta^{34}S$ 图解上, 质量守恒原理将式 (40) 转换成下列两个线性关系式:

$$\delta^{34}S_{\text{硫酸盐}} = a_1 \cdot \Delta^{34}S_{\text{硫酸盐-硫化物}} + b \quad (41a)$$

$$\delta^{34}S_{\text{硫化物}} = -a_2 \cdot \Delta^{34}S_{\text{硫酸盐-硫化物}} + b \quad (41b)$$

$$\text{式中: } a_1 = x_{\text{硫化物}} + x_{H_2S} \quad (42a)$$

$$a_2 = x_{\text{硫酸盐}} + x_{SO_4} \quad (42b)$$

$$b = \delta^{34}S_{SS} + x_{SO_4} \cdot \Delta^{34}S_{\text{硫酸盐-SO}_4} + x_{H_2S} \cdot \Delta^{34}S_{\text{硫化物-H}_2S} \quad (42c)$$

通过对这类 $\delta^{34}S$ - $\Delta^{34}S$ 图解的理论解析, Zheng (1991) 发现产生其中数据点的线型展布可归纳为下列两种同位素交换过程: ① 封闭体系条件下高温热液冷却过程中的热力学交换, 共生矿物的 $\Delta^{34}S$ 值对应于平衡分馏, 因此能够给出合理

的硫同位素平衡温度(图 10a); ② 开放体系条件下两种流体混合过程中的动力学交换, 共存矿物的 $\Delta^{34}\text{S}$ 值显著小于平衡条件下的分馏值, 因此得到不合理高的硫同位素平衡温度。斜率的大小指示了体系中硫酸盐/硫化物的比例, 低温端的最大和最小 $\delta^{34}\text{S}$ 值分别指示两种流体的硫同位素组成, 因此可以用来推测热液的源区(图 10b)。

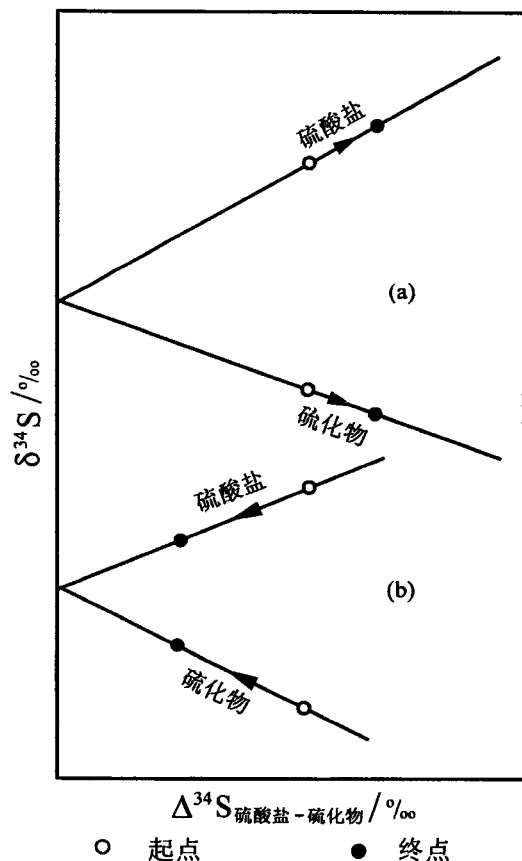


图 10 共存硫酸盐-硫化物对硫同位素交换的 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{34}\text{S}$ 协变示意图(据 Zheng, 1991)

(a) 平衡沉淀, 箭头指示随温度降低分馏增大的交换轨迹; (b) 非平衡沉淀, 箭头指示随混合进行分馏减小的交换轨迹。空心圆—交换起始点, 实心圆—交换终结点

Fig. 10 Schematic $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{34}\text{S}$ diagram for coexisting sulfate-sulfide pairs showing equilibrium vs disequilibrium process

应用这种 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{34}\text{S}$ 图解, Zheng(1991)对安徽罗河斑岩铁矿床的硬石膏(Anh)和黄铁矿(Py)的硫同位素组成进行了讨论(图 11), 发现实测矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 值对应于下列两个线性关系:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Anh}} = 0.19 \cdot \Delta^{34}\text{S}_{\text{Anh-Py}} + 15.1 \quad (43)$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{Py}} = -0.81 \cdot \Delta^{34}\text{S}_{\text{Anh-Py}} + 15.1$$

这里还原硫摩尔分数 $a_1 = 0.19$, 氧化硫摩尔分数 $a_2 = 0.81$; 截距 $b = 15.1$, 并不一定指示热液体系的全硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 15.1‰ 。由于黄铁矿相对于溶解的 H_2S 富集 ^{34}S , 因此热液的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}}$ 值应略小于 15.1‰ 。实测硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $15.2\text{‰} \sim$

19.1‰ , 其高 $\delta^{34}\text{S}$ 端与当地中-晚三叠世沉积硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($16\text{‰} \sim 18\text{‰}$)相当, 因此具有沉积起源; 实测黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 $0.4\text{‰} \sim 10.2\text{‰}$, 其低 $\delta^{34}\text{S}$ 端与当地火山盆地内斑岩中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值($\sim 0\text{‰}$)相当, 因此具有岩浆起源。 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{34}\text{S}$ 图解的应用揭示, 高温岩浆热液与低温含硫酸盐溶液混合作用是引起斑岩铁矿化的主要机理(图 11)。不同成因流体混合过程中的动力学交换模式已经被成功地用来解释德国哈茨山 Bad Grund 铅锌矿床重晶石和硫化物的硫同位素组成, 揭示深源地壳流体与浅成地表水热液混合作用是引起重晶石矿化的主要机理(Zheng et al., 1993a)。

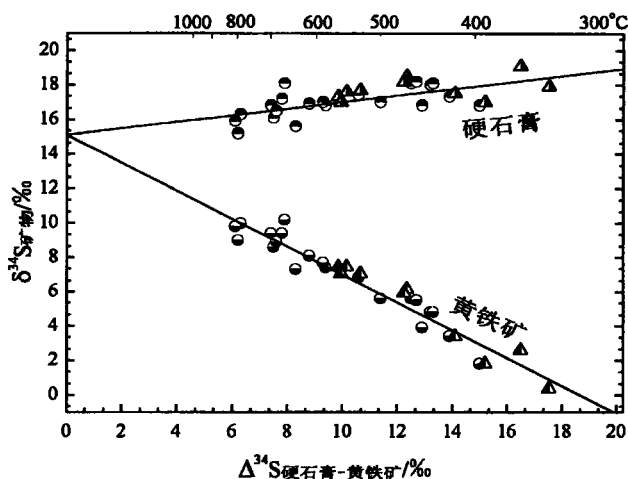


图 11 安徽罗河斑岩铁矿床共生硫酸盐与硫化物矿物之间的硫同位素分馏(据 Zheng, 1991)

硫同位素数据引自 Zhang(1986)和 Zhao(1987)。温度刻度由 Ohmoto 等(1979)的黄铁矿- H_2S 体系分馏系数与 Ohmoto 等(1982)的溶解硫酸盐-溶解硫化物体系分馏系数复合得到。三角形—早期沉淀矿物; 圆形—晚期沉淀矿物

Fig. 11 $\delta^{34}\text{S}$ - $\Delta^{34}\text{S}$ diagram for coexisting anhydrite and pyrite pairs from the Luohe porphyrite iron deposit in Anhui

3.2 矿物沉淀的储库效应

热液含硫矿物的硫同位素组成不仅决定于源区硫同位素组成, 而且受其形成时的体系封闭性质控制。在封闭体系条件下, 含硫矿物沉淀导致热液溶解硫含量降低。只要沉淀矿物的硫同位素组成与体系总硫同位素组成不同, 随着矿物的沉淀, 体系残余部分的硫同位素组成将随之变化, 导致随后沉淀矿物的硫同位素组成发生改变, 改变的方向还与热液的氧化还原状况有关, 从而发生储库效应。Zheng 等(1993d)应用瑞利蒸馏原理, 分别进行了硫酸盐和硫化物沉淀的理论模拟计算:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{硫酸盐}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{热液}} + x(1 + \ln F) \cdot 10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}} \quad (44a)$$

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{热液}} + x(1 + \ln F) \cdot [10^3 \ln \alpha_{\text{硫化物} - \text{H}_2\text{S}} - (1 - x) \cdot 10^3 \ln \alpha_{\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}}] \quad (44a)$$

式中 x 为热液中 H_2S 硫的摩尔分数, F 为残留在热液中的全硫分数。设 R 为热液中溶解硫酸盐硫与硫化物硫的初始比

值,这样对于硫酸盐矿物沉淀来说, $x = 1/(1 + FR)$; 对于硫化物矿物沉淀来说, $x = F/(1 + FR)$ 。

模拟计算结果得到,热液矿物的硫同位素组成不仅决定于保留在溶液中硫的分数,而且决定于氧化硫相对于还原硫的比例(Zheng et al., 1993d)。当硫酸盐矿物从 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 为主但含有少量 H_2S 的热液中沉淀时,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以随着时间从早阶段稍微大于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值到晚阶段显著低于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值(图12a)。相反,当硫化物矿物从 H_2S 为主但含有少量 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的热液中沉淀时,其 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以随着时间从早阶段类似于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值到晚阶段显著大于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值(图12b)。例如在一温度为 150°C 、总硫 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0‰ 并且只含 H_2S 的热液中发生方铅矿的沉淀,最初沉淀方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值约为 -3‰ ,随后沉淀方铅矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值愈来愈高,最后可超过 $+6\text{‰}$ (Zheng et al., 1993d)。这个理论结果已经被成功地用来解释德国哈茨山Bad Grund铅锌矿床重晶石的硫同位素变化,具有较低 $\delta^{34}\text{S}$ 值的重晶石被推测为晚阶段沉淀产物(Zheng et al., 1993a)。

3.3 氧逸度和酸碱度效应

自Ohmoto(1972)从理论上模拟了 f_{O_2} 和pH对热液硫同位素组成的影响以来,人们改变了简单地将热液矿物硫同位素组成的分布特点与硫源相联系的研究方法。然而,在应用这种 f_{O_2} -pH图解解释热液矿物硫同位素组成变化时,往往忽视了大本模式的前提——封闭体系内的变化必须遵守质量平衡和质量守恒定律。如果 f_{O_2} 或pH变化能够引起热液硫

化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值发生大的变化,体系内必须存在显著数量的硫酸盐来满足质量平衡和质量守恒限制(Zheng et al., 1993a)。

4 总结

就热液矿物之间的同位素平衡而言,两个共生矿物的一组同位素数据在 δ - δ 图解上呈斜率为1的的线型展布,对应于平衡条件下的同位素分馏,因此能够得到合理的同位素温度。两个共生矿物的一组同位素数据在 δ - Δ 图解上呈两个斜率相反的线型展布,对应的同位素分馏即为平衡条件下的分馏值,因此得到有用的同位素温度;斜率的大小指示了体系中两种矿物的相对比例,高温端的最大最小 δ 值指示两种流体的同位素组成,因此可以用来推测热液的源区。

对于热液方解石碳氧同位素体系来说,不仅矿物沉淀温度和热液流体的同位素成分,而且热液中溶解碳的种类都会影响热液方解石碳氧同位素组成,导致所观察的数据点在 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 空间呈不同型式的线型分布。将实测数据点与理论模型相比较,并以封闭体系条件下方解石 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 相关线作为参考,可以推断对应的成矿地球化学过程,确定热流体的碳氧同位素组成及其对应的源区,为理解热液矿床形成的原因、过程和历史提供定量地球化学判据。

应用二元混合模式,考虑温度效应,两种不同成因流体(例如岩浆水与海水)的混合将导致方解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ 图解上呈某种程度的正相关展布。一个重要的判别准则就是找出两个端元流体的碳氧同位素组成并推敲

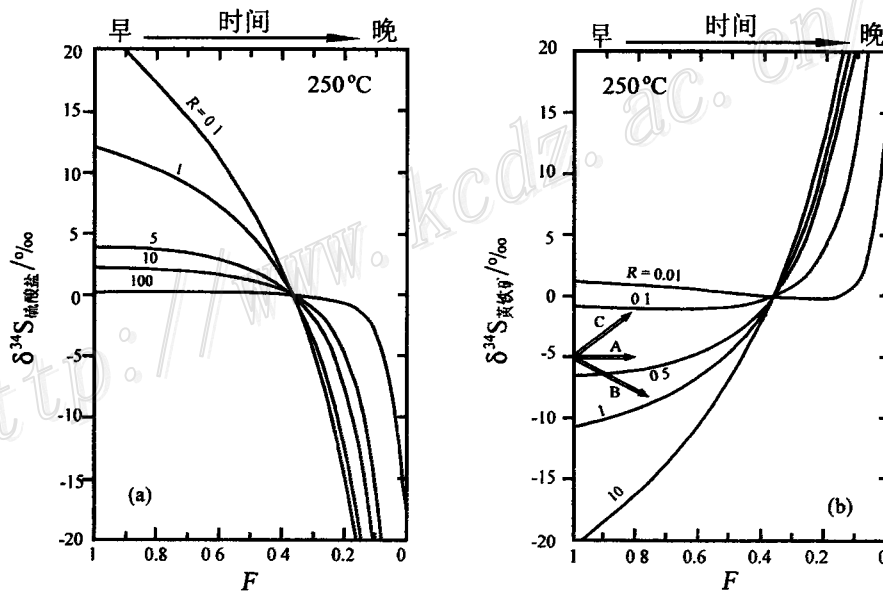


图12 热液中硫酸盐(a)或硫化物(b)沉淀的瑞利型储库效应(据 Zheng et al., 1993d)

R为热液中初始 $[\text{SO}_4]^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 比值,热液初始 $\delta^{34}\text{S}_{\text{SS}} = 0\text{‰}$ 。A—只有黄铁矿沉淀; B—黄铁矿沉淀过程中热液 $[\text{SO}_4]^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 比值增加; C—黄铁矿沉淀过程中热液 $[\text{SO}_4]^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 比值降低

Fig. 12 Influence of the fraction of sulfur remaining in hydrothermal solution on the sulfur isotope composition of sulfate and sulfide during Rayleigh-type precipitation

其合理性。目前尚未观察到自然界热液方解石碳氧同位素数据服从流体混合模式的实例。应用水/岩交换质量守恒方程, 考虑含矿的 CaCO_3 饱和和溶液流过含碳酸盐围岩裂隙并发生化学反应导致方解石沉淀。结果得到, 当热液中的溶解碳主要为 H_2CO_3 时, 方解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 图解上呈线性展布, 其斜率为正, 但大于封闭体系条件下方解石 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 相关线的斜率; 当热液中的溶解碳主要为 $[\text{HCO}_3]^-$ 时, 方解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 图解上呈近水平线展布。应用水/岩交换质量守恒方程, 假定热液中的溶解碳为 $[\text{HCO}_3]^-$, 得到蚀变方解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 图解上呈离散状展布, 具体取决于蚀变温度和热液的碳氧同位素组成。

对于热液矿床硫同位素体系来说, 两种不同成因流体的混合, 将导致热液硫酸盐和硫化物矿物的硫同位素组成在 $\delta^{34}\text{S}-\Delta^3\text{S}$ 图解上呈斜率相反的两个线型展布, 对应的硫同位素分馏显著小于平衡条件下的分馏值, 因此得到高的不合理的硫同位素温度; 斜率的大小指示了体系中硫酸盐/硫化物的比例, 低温端的最大最小 $\delta^{34}\text{S}$ 值指示两种流体的硫同位素组成, 因此可以用来推测热液的源区。

就热液沸腾与矿物沉淀的储库效应而言, 应用瑞利蒸馏原理进行复合的 CO_2 去气- CaCO_3 沉淀模式, 分别考虑 $[\text{HCO}_3]^-$ 或 H_2CO_3 (包括溶解的 CO_2) 作为热液中的溶解碳种类。结果得到, 当热液中的溶解碳主要为 H_2CO_3 时, 方解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 图解上呈线性展布, 其斜率为正但小于封闭体系下方解石 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 相关线的斜率; 当热液中的溶解碳主要为 $[\text{HCO}_3]^-$ 时, 方解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ 图解上呈近水平线展布。

应用瑞利蒸馏原理, 分别进行硫酸盐和硫化物沉淀的储库效应理论模式。结果得到, 热液矿物的硫同位素组成不仅决定于保留在溶液中硫的分数, 而且决定于氧化硫相对于还原硫的比例。当硫酸盐矿物从以 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 为主并含有少量 H_2S 的热液中沉淀时, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以随着时间从早阶段到晚阶段, 从稍微大于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化到显著低于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值。相反, 当硫化物矿物从以 H_2S 为主并含有少量 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 的热液中沉淀时, 其 $\delta^{34}\text{S}$ 值可以从早阶段到晚阶段从近于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化到显著大于初始溶液 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

必须指出: ① 自然界的同位素变化既有规律性也有复杂性, 常常是“不识庐山真面目, 只缘身在此山中”; ② 岩石和矿床地球化学研究犹如“瞎子摸象”, 能否采集到具有充分代表性的样品进行地球化学分析至关重要; ③ 我们对控制自然界同位素变化原理的理解仍然是有限的, 同位素地球化学研究的方向之一就是不断的发展和完善这些原理。理论模式则有助于我们高屋建瓴地分析问题, 因此已成为国际上地球化学研究的前沿方向之一。

参考文献

郑永飞, 陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版

社. 316页.

- Banner J L, Hanson G N. 1990. Calculation of simultaneous isotopic and trace element variations during water-rock interaction with applications to carbonate diagenesis [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 3123~3137
- Barnes H L. 1997. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. 3rd Edition. New York: John Wiley and Sons. 972p.
- Becker R H, Clayton R N. 1976. Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron formation, Hamersley Range, western Australia [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1153~1166.
- Clayton R N, O'Neil J R, Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water [J]. *J. Geophys. Res.*, B77: 3057~3067
- Criss R E, Gregory R T, Taylor H P Jr. 1987. Kinetic theory of oxygen isotope exchange between minerals and water [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1099~1108.
- Field C W, Gustafson L B. 1976. Sulphur isotopes in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile [J]. *Econ. Geol.*, 71: 1533~1548.
- Gregory R T, Criss R E. 1986. Isotopic exchange in open and closed systems [J]. *Rev. Mineral.*, 16: 91~127.
- Gregory R T, Taylor H P Jr. 1986. Non-equilibrium, metasomatic $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ effects in upper mantle mineral assemblages [J]. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 93: 124~135.
- Gregory R T, Criss R E, Taylor H P Jr. 1989. Oxygen isotope exchange kinetics of mineral pairs in closed and open systems: Applications to problems of hydrothermal alteration of igneous rocks and Precambrian iron formations [J]. *Chem. Geol.*, 75: 1~42.
- Matsuhisa Y, Morishita Y, Sato T. 1985. Oxygen and carbon isotope variations in gold-bearing hydrothermal veins in the Kushikino mining area, southern Kyushu, Japan [J]. *Econ. Geol.*, 80: 283~293.
- O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates [J]. *J. Chem. Phys.*, 51: 5547~5558
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits [J]. *Econ. Geol.*, 67: 551~579.
- Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon [A]. In: Barnes H L ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [C]. 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons. 509~567.
- Ohmoto H, Lasaga A C. 1982. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1727~1745.
- Ohmoto H. 1986. Stable isotope of ore deposits [J]. *Rev. Mineral.*, 16: 491~560.
- Ohmoto H, Goldhaber M B. 1997. Sulfur and carbon isotopes [A]. In: Barnes H L ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [C]. 3rd Edition. New York: John Wiley and Sons. 517~611.
- Pickney D M, Raftar T A. 1972. Fractionation of sulphur isotopes during ore deposition in the Upper Mississippi Valley zinc-lead district [J]. *Econ. Geol.*, 67: 315~328
- Richards I J, Labotka T C, Gregory R T. 1996. Contrasting stable isotope behavior between calcite and dolomite marbles, Lone Mountain,

- Neveda [J]. *Contrib Mineral. Petrol.*, 123: 202~221
- Rye R O, Ohmoto H. 1974 Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review [J]. *Econ. Geol.*, 69: 826~842
- Santos R V, Clayton R N. 1995. Variations of oxygen and carbon isotopes in carbonatites: A study of Brazilian alkaline complexes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 1339~1352.
- Shelton K L, Rye D M. 1982. Sulfur isotopic composition of ores from Mines Gaspé, Quebec: An example of sulfate-sulfide isotope disequilibrium in ore-forming fluids with applications to other porphyry-type deposits [J]. *Econ. Geol.*, 77: 1688~1709
- Sverjensky D A. 1981 Isotopic alteration of carbonate host rocks as a function of water to rock ratio (An example from the Upper Mississippi Valley zinc-lead district [J]. *Econ. Geol.*, 76: 154~157
- Taylor H P Jr. 1974. The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition [J]. *Econ. Geol.*, 69: 843~883
- Taylor H P Jr. 1977. Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38: 177~210.
- Taylor H P Jr. 1979. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits[A]. In: Barnes H L ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [C]. 2nd Edition. New York: John Wiley and Sons. 236~277
- Taylor H P Jr. 1997. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits[A]. In: Barnes H L ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [C]. 3rd Edition. New York: John Wiley and Sons. 229~302.
- Truesdell A H. 1974. Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures-Consequences for isotope geochemistry [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23: 387~396
- Vollmer R. 1976. Rb-Sr and U-Th-Pb systematics of alkaline rocks: the alkaline rocks from Italy [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 283~295.
- Zhang R H. 1986. Sulphur isotopes and pyrite-anhydrite equilibria in a volcanic basin hydrothermal system of the Middle to Lower Yangtze River Valley [J]. *Econ. Geol.*, 81: 32~45
- Zhao R. 1987. Sulphur isotope coexisting-equilibrium fractionation model of hydrothermal fluid and the minerals crystallized [J]. *Chinese Sci. Bull.*, 32: 1188~1192
- Zheng Y F. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂: A quantitative evaluation and application to the Kuroko gold mining area in Japan [J]. *Mineral Deposita*, 25: 246~250
- Zheng Y F. 1991. Sulphur isotope fractionation between sulphate and sulphide in hydrothermal ore deposits: Disequilibrium vs. equilibrium processes [J]. *Terra Nova*, 3: 510~516
- Zheng Y F. 1992. Discussion on the use of δ - Δ diagram in interpreting stable isotope data [J]. *Eur. J. Mineral.*, 4: 635~643
- Zheng Y F, Hoefs J. 1993a. Stable isotopic geochemistry of hydrothermal mineralizations in the Harz Mountains: II. Sulfur and oxygen isotopes of sulfides and sulfate and constraints on metallogenetic models [J]. *Monograph Series on Mineral Deposits*, 30: 211~229
- Zheng Y F, Hoefs J. 1993b. Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites: Theoretical modelling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany [J]. *Mineral Deposita*, 28: 79~89.
- Zheng Y F, Hoefs J. 1993c. Stable isotopic geochemistry of hydrothermal mineralizations in the Harz Mountains: I. Carbon and oxygen isotopes of carbonates and implications for the origin of hydrothermal fluids [J]. *Monograph Series on Mineral Deposits*, 30: 169~187.
- Zheng Y F, Hoefs J. 1993d. Effects of mineral precipitation on the sulfur isotope composition of hydrothermal solutions [J]. *Chem. Geol.*, 105: 259~269
- Zheng Y F, Fu B. 1998. Estimation of oxygen diffusivity from anion porosity in minerals [J]. *Geochem. J.*, 32: 71~89.

Theoretical Modeling of Stable Isotope Systems and Its Applications to Geochemistry of Hydrothermal ore Deposits

Zheng Yongfei

(Department of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Key words: stable isotope, hydrothermal ore deposit, quantitative modeling, geochemistry

Abstract

Stable isotope approach has become one of the most important means in modern earth sciences. Theoretical modeling of stable isotope systems and its geochemical applications have occupied the frontiers of isotope geochemistry in the last decade. This paper summarizes a number of quantitative models aimed at accounting for stable

(下转第 85 页)(to be continued on p.85)

The Space-Time Relationship of Gold to Lead-Zinc Mineralization and Its Application

Wang Dongbo¹, Shao Shicai¹, Liu Guoping¹ and Xu Yong²

(1 Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing 100012; 2 State Administration of Nonferrous Metals Industry, Beijing 100814)

Key words: gold deposit, lead-zinc deposit, time-space distribution, ore-forming fluid

Abstract

In 1990s, some medium-large-size gold deposits were successively discovered in such lead-zinc metallogenic belts of China as the Qinling lead-zinc metallogenic belt in Shaanxi Province and Gansu Province, and the Qingchengzi lead-zinc orefield in Liaoning province. Gold deposits and lead-zinc deposits spatially coexist in the same tectonic unit, whereas lead-zinc orebodies commonly occur beneath gold orebodies, with gold mineralization being obviously younger than lead-zinc mineralization.

According to the preliminary geological-geochemical study, lead-zinc precipitated from the marine sedimentary-exhalative system characterized by high water/rock ratio, high salinity and abundant chlorides; at the same time, most of gold was transported into epithermal plume and primarily accumulated in sediments. At late (magmatism) metamorphism-tectonism stage, gold migrated into the medium-high temperature metamorphic fluids characterized by low water/rock ratio and low activity of chlorides, and precipitated at the favorable structural site. In the same tectonic unit, therefore, the coexistence of gold and lead-zinc deposits and the separation of gold from lead-zinc resulted from the differences in chemical constituents and circulation forms of ore-forming fluids. Such a space-time relationship between gold and lead-zinc can be used as a criterion in mineral exploration. According to the space-time relationship of gold to lead-zinc mineralization, greater importance should be attached to the prospecting for gold and lead-zinc deposits in Proterozoic rifts and Paleozoic depressed basins of China.

(上接第 69 页)(Continued from p. 69)

isotope variation during hydrothermal mineralizations. These models involve judgement of isotope equilibrium between hydrothermal minerals, reservoir effect of hydrothermal degassing and mineral precipitation on isotopic composition, two-member mixing relevant to ore genesis which includes mixing of two different sorts of fluids, mineral precipitation due to fluid mixing or fluid-rock interaction, and secondary alteration of hydrothermal calcite. The models place quantitative constraints on isotope geothermometry, tracing of fluid origin, and mechanism of hydrothermal mineralization.