

文章编号: 0258-7106(2014)06-1391-09

赣南盘古山钨矿床稳定同位素地球化学特征*

方贵聪¹, 童启荃², 孙杰², 朱国华², 陈郑辉³, 曾载淋⁴, 刘孔隆⁴

(1 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004; 2 江西盘古山钨业有限公司, 江西 于都 342311;
3 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 4 江西省地质矿产勘查开发局赣南地质调查大队,
江西 赣州 341000)

摘要 盘古山钨矿床是南岭地区著名的大型钨矿床。通过氢、氧、硫和硅同位素地球化学特征的研究,对盘古山钨矿床的成矿流体和成矿物质来源进行了探讨。研究结果显示:成矿流体 δD 值介于 $-121.7\text{‰} \sim -80.6\text{‰}$, $\delta^{18}O$ 值为 $2.97\text{‰} \sim 6.47\text{‰}$, 硫化物 $\delta^{34}S$ 值集中分布于 $-2.3\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$, 石英脉的石英 $\delta^{30}Si$ 平均值为 -0.44‰ ; 花岗岩的石英 $\delta^{30}Si$ 平均值为 -0.53‰ ; 砂岩的石英 $\delta^{30}Si$ 平均值为 0.2‰ 。研究结果表明:盘古山钨矿床的成矿流体、成矿物质以及硅质均主要来源于花岗岩浆,少部分成矿流体来自大气降水,少部分硅质来自砂岩地层。

关键词 地球化学; 稳定同位素; 钨矿床; 盘古山; 赣南

中图分类号: P618.67; P597

文献标志码: A

Stable isotope geochemical characteristics of Pangushan tungsten deposit in southern Jiangxi Province

FANG GuiCong¹, TONG QiQuan², SUN Jie², ZHU GuoHua², CHEN ZhengHui³,
ZENG ZaiLin⁴ and LIU KongLong⁴

(1 College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2 Jiangxi Pangushan Tungsten Co., Ltd., Yudu 342311, Jiangxi, China; 3 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 4 Gannan Geological Survey Party, Jiangxi Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration & Development, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract

Southern Jiangxi Province is well known as the world leading tungsten producer. The Pangushan tungsten deposit in this area is a representative large-sized tungsten polymetallic deposit closely associated with granite. In this study, the authors presented its hydrogen, oxygen, silicon and sulfur isotopic data and investigated the origin of its ore-forming fluid. The results show that δD values of the fluid from quartz vary from -121.7‰ to -80.6‰ , $\delta^{18}O$ values range from 2.97‰ to 6.47‰ , and $\delta^{34}S$ values of sulfide is in the range of $-2.3\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$. The average $\delta^{30}Si$ value of quartz from mineralized quartz-vein, granite and sandstone is -0.44‰ , -0.53‰ and 0.2‰ , respectively. The results indicate that the ore-forming water, material and silicon was derived mainly from the granitic magma, with the addition of a little water and silicon from meteoric water and sandstone respectively.

Key words: geochemistry, stable isotope, tungsten deposit, Pangushan, southern Jiangxi Province

* 本文得到国土资源部公益性行业科研专项(编号: 201411050)、国家深部探测技术与实验研究专项(编号: Sinoprobe-03-03)和国土资源部公益性行业科研专项(编号: 201311162, 201011048)联合资助

第一作者简介 方贵聪, 男, 1985年生, 博士, 主要从事成矿规律和成矿预测研究。Email: fanggcgong@163.com

收稿日期 2014-07-22; 改回日期 2014-10-12。张绮玲编辑。

赣南地区的钨矿资源丰富,聚集了西华山、盘古山、大吉山、岿美山、漂塘、黄沙、淘锡坑、上坪等一大批著名钨矿床,号称“世界钨都”。不同钨矿床的成矿流体来源存在差异,如西华山钨矿床和盘古山钨矿床的成矿流体显示较为单一的岩浆水来源(张理刚等, 1981; 陈毓川等, 1989), 而漂塘钨矿和淘锡坑钨矿则出现岩浆水与大气降水混合的特征(张理刚等, 1981; 宋生琼等, 2011a; 2011b)。盘古山钨矿床位于南岭于都-赣县矿集区南部, 是一处以石英脉型钨矿为主、同时发育云英岩型钼矿和破碎带型铅锌-钨矿的大型矿床, 发现于1918年, 至今已有近百年的开采历史。前人在该矿床的成矿地质特征(叶际祎等, 2000)、控矿构造(曾广胜, 1980)、流体包裹体(蔡建明等, 1981; 王旭东等, 2010; 汪群英, 2012)、矿物组合分带(任英忱等, 1986)、围岩蚀变(谭运金等, 2002)、成岩成矿年代学(曾载淋等,

2011; 方贵聪等, 2014)等方面取得了重要的研究成果, 而稳定同位素资料则相对缺乏, 成矿流体性质和来源不明。本文在详细的野外地质调查基础上, 拟通过氢、氧、硅和硫同位素的分析研究, 查明盘古山钨矿床的成矿流体性质和来源, 深化对矿床成因的认识。

1 区域地质背景

盘古山钨矿床处于南岭EW向构造-成矿带与武夷山NNE向构造-成矿带的交接部位(图1)。

区域上出露地层有南华系、震旦系、寒武系、泥盆系、石炭系、二叠系、侏罗系、白垩系和第四系, 以寒武系出露最为广泛, 其次为震旦系、泥盆系和白垩系, 南华系、石炭系、二叠系、侏罗系和第四系在部分地区出露, 缺失奥陶系、志留系和三叠系。

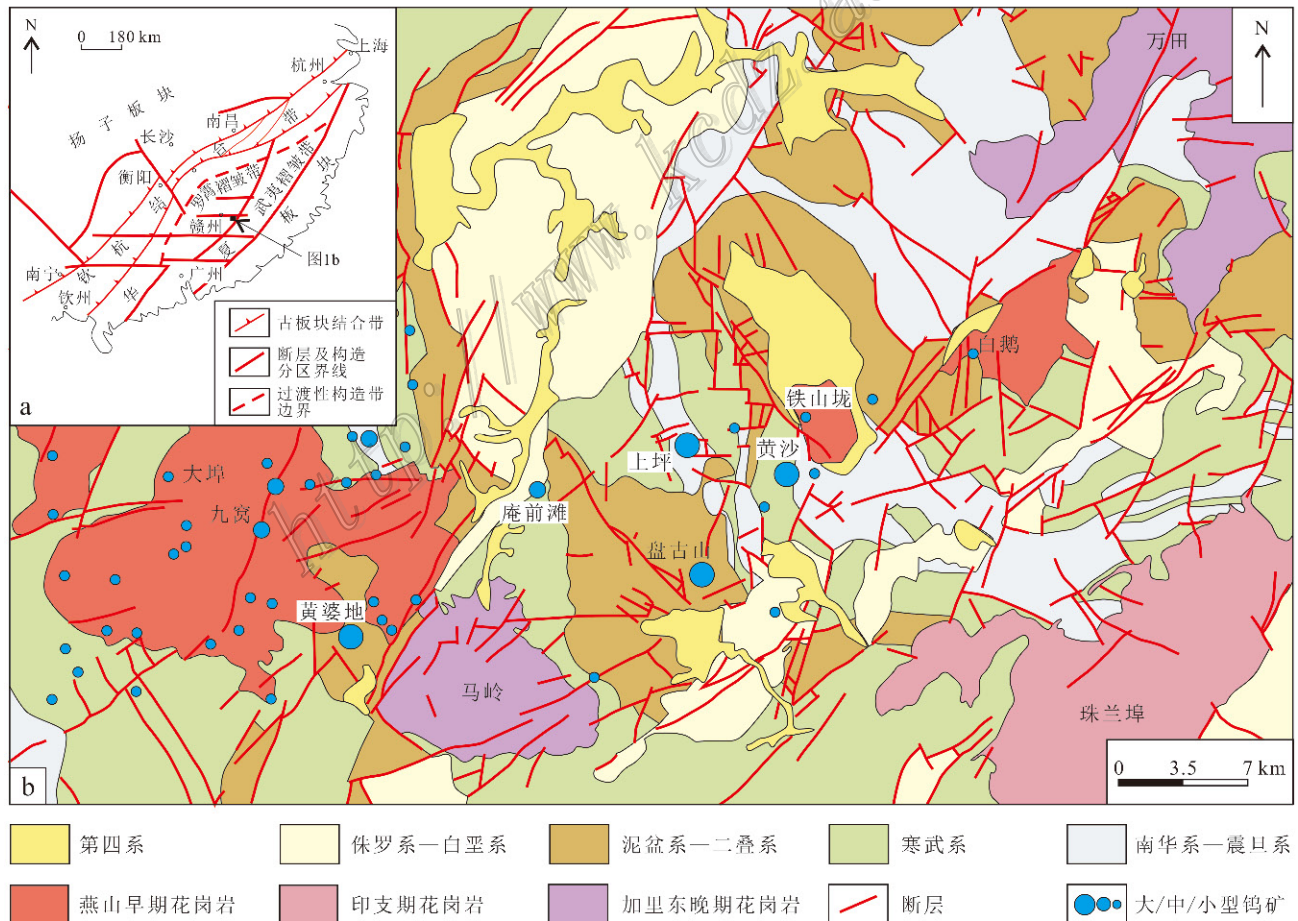


图1 盘古山钨矿床区域地质图(据1:20万于都幅矿产地质图改编)

Fig. 1 Regional geological map of the Pangushan tungsten deposit (modified after the 1:200 000 scale mineral and geological map of the Yude sheet)

区域构造发育,由南华系、震旦系和寒武系组成近南北向的紧密线型复式褶皱基底,泥盆系—二叠系及侏罗系—白垩系则形成轴向北西的宽缓褶皱。自古生代以来区内经历了多次地壳运动,形成了一系列北东向、北北东向、东西向和北西向断裂,以北东向断裂最为发育。

区域岩浆活动具多旋回特征,初步查明至少有6次岩浆活动,形成区内20余处的花岗岩类侵入体以及一些基性、中性和酸性喷出岩及脉岩,出露面积占图幅面积近四分之一,其中燕山早期花岗岩分布最为广泛,与钨多金属矿床关系最为密切,盘古山、黄沙、上坪、黄婆地、九窝等一大批钨矿床均产在大埠、盘古山和铁山垅燕山早期花岗岩体附近。

区域矿产丰富,已知矿床(点)近100处,计有10多个矿种,其中主要有钨、钼、铌、钽、铜、铅、锌、煤、石灰岩等。钨、钼、铌、钽矿是最具价值的矿种,分布广,类型复杂,矿物丰富,除钨外,尚有锡、钼、铋、铍、铈、钽等伴生有益组分,其中铍、铋有时含量较高,形成钨、铍或钨、铋矿床,其他组分也有一定的工业价值,常可作为钨矿开采的副产品。钨矿床类型主要有石英脉型、云英岩型、砂卡岩型、细脉浸染型、破碎带型、砂矿型等。

2 矿床地质特征

矿区地层和岩石主要有震旦系(Z)浅变质砂岩

夹板岩和上泥盆统(D_3)含云母石英砂岩、粉砂岩、含砾石英粗砂岩(图2)。在震旦系中发育一系列紧密线状褶皱,轴向近南北,地层倾角 $55\sim 70^\circ$;泥盆系则形成平缓开阔的褶皱,轴向北西,地层倾角 $25\sim 50^\circ$ 。矿区断裂发育,有NEE向、NNW向、NWW向、近EW向和NW向等,长者达8 km以上,短者不足200 m,以正断层为主,多数断层具有左行平移性质。矿床中有花岗岩体、闪长玢岩脉和玄武玢岩脉3类岩浆岩侵入,其中花岗岩体隐伏于震旦系之下,主要由钾长花岗岩组成,顶部因岩浆期后热液自变质作用而形成厚度约40 m的云英岩化带,云英岩化带之上经长石英脉过渡到钨矿石英脉,反映了花岗岩浆-热液-成矿的渐变演化关系;闪长玢岩脉和玄武玢岩脉均错断矿脉,为成矿后产物。

矿区内发育北组、中组、南组和东南组4组矿脉带,其中前3组出露地表,东南组矿脉带为隐伏盲脉,被南岭科学钻孔SP-NLSD-2(方贵聪等,2014)所揭露。前3组脉带均以钨矿石英脉形式产出,自NNE向SSW方向侧伏,南组最陡,中组次之,北组最缓,自上而下、自北向南、自西向东呈收敛之势,形似帚状,北组和中组矿脉带规模较小,纵向延伸600多米,目前已基本采空,而南组脉带纵向延伸达1200多米,一直下延至隐伏花岗岩体内,是矿山目前主要的开采对象。东南组矿脉带位于南组脉带以南约200 m,发育云英岩型钼矿、破碎带型Pb-Zn-W矿和石英脉型钨矿3种类型矿体。其中,云英岩型钼矿体

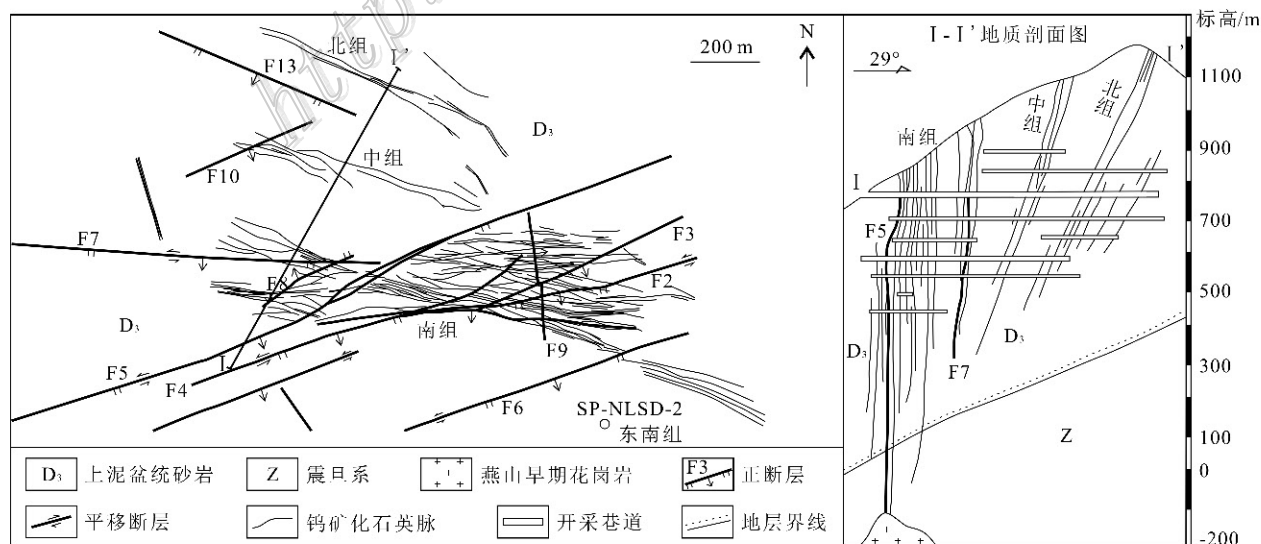


图2 盘古山钨矿床地质图

Fig. 2 Geological map of the Pangushan tungsten deposit

产在隐伏花岗岩体顶部的云英岩化带中,呈细脉状产出,金属矿物主要为辉钼矿,多呈自形板状;破碎带型 Pb-Zn-W 矿体产在花岗岩体之上约 400 m 的震旦系破碎带中,金属矿物有白钨矿、闪锌矿、方铅矿、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等,围岩碎块普遍绢云母化,反映中低温热液环境,矿石结构以交代结构、交代残余结构、固溶体分离结构、自形粒状结构最为常见,矿石构造以网脉状构造为主,矿石较富部位矿化网脉互相交汇而形成团块状或蜂窝状构造;石英脉型钨矿体发育在破碎带型 Pb-Zn-W 矿体之上,以出现黑钨矿、白钨矿、钾长石、白云母、锡石等中高温矿物为特征,矿物组合空间上具有明显的逆向分带特征,矿石结构一般有交代结构、交代残余结构、自形板状结构、自形粒状结构、嵌晶结构等,矿石构造主要有块状构造、晶洞构造、梳状构造、晶簇构造等,通常反映出成矿热液在裂隙中由边部向中心结晶成矿的特点。

近矿围岩蚀变复杂多样,主要有白云母化、硅化、绢英岩化、云母角闪石化、绿泥石化、云英岩化、钠长石化、钾长石化等。不同类型矿体往往与某一类或几类蚀变类型关系较密切,如石英脉型钨矿体与白云母化、硅化、云英岩化关系最为密切,云英岩型钨矿与岩体顶部的云英岩化相伴,Pb-Zn-W 矿化破碎带广泛发育绢云母化。

花岗岩体顶部发育云英岩型钨矿,表明成矿作用自云英岩化阶段已开始。根据矿物组合、矿化分带、矿物穿切关系等特征,可将矿化过程划分为 4 个阶段:① 云英岩-辉钼矿化阶段,形成花岗岩体顶部的云英岩型钨矿,形成的矿物有石英、长石、白云母和辉钼矿;② 长石-石英-黑钨矿阶段,为该矿床最主要的成矿阶段,形成钨矿长石石英脉和钨矿石英脉,形成矿物以钾长石、铁锂云母、白云母、电气石、锡石、石英、黑钨矿等中高温矿物为主,少部分为中低温硫化物,这些矿物多分布在脉体边部;③ 白钨矿-硫化物阶段,形成破碎带型 Pb-Zn-W 矿,形成矿物有白钨矿、闪锌矿、方铅矿、辉钼矿、毒砂、辉铋矿、辉碲矿、磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿、石英、绢云母等,矿物形成又有先后,一般是黄铁矿→闪锌矿→方铅矿→黄铜矿;④ 碳酸盐阶段,形成石英、萤石、方解石、菱铁矿等,它们有的呈完好的晶体产于石英晶洞中,有的呈细脉穿插早阶段矿物。

3 样品采集及分析方法

氧、氢、硅、硫同位素测试均在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。

用于氢、氧同位素分析测试的石英样品共 8 件,其中 7 件采自外接触带的钨矿石英脉,形成于长石-石英-黑钨矿阶段;1 件采于岩体顶部云英岩化带的钨矿石英脉,属于云英岩-辉钼矿化阶段。用于硅同位素分析的石英样品共 14 件,其中 8 件采于矿化石英脉,形成于长石-石英-黑钨矿阶段;4 件采于隐伏花岗岩体,属于岩浆成岩阶段的产物;2 件采自外接触带蚀变非常弱的震旦系砂岩。用于硫同位素分析的黄铁矿样品共 4 件,其中 2 件采于花岗岩体内接触带的矿化石英脉中,所属成矿阶段尚难以确定;另外 2 件采于破碎带型 Pb-Zn-W 矿体中,形成于白钨矿-硫化物阶段。

氧、硅同位素测试采用氟化法(丁悌平等,1988; 高建飞等,2011; 胡古月等,2013)。将采集的钨矿石英脉和花岗岩样品破碎、过筛,保留 40~80 目颗粒,然后在实体显微镜下挑选纯石英,纯度达 98% 以上,再碾磨至 200 目,样品经进一步酸溶、清洗、去除微量碳酸盐矿物等杂质处理后备用。选取约 12 mg 石英粉末平放入烘箱 12 h 之后,在 550℃ 条件下,置于纯镍管中与 BrF₃ 反应 6 h。产物 O₂ 在 700℃ 下与碳棒反应形成 CO₂,液氮收集 CO₂,在 MAT-253EM 气体质谱仪上测试,精度为 ±0.1‰。反应的另一产物 SiF₄ 经过多级纯化后用液氮收集,在 MAT-253EM 气体质谱仪上测试,精度为 ±0.1‰。所有氧同位素测量结果用相对于国际标准 V-SMOW 的 δ¹⁸O_{V-SMOW} 表示,所有硅同位素测量结果用相对于国际标准 NBS-28 的 δ³⁰Si_{NBS-28} 表示:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = \left[\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{样}} / \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{V-SMOW}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}} = \left[\left(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}} \right)_{\text{样}} / \left(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}} \right)_{\text{NBS-28}} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

氢同位素分析采用爆裂法。将采集的钨矿石英脉和花岗岩样品破碎、过筛,保留 40~60 目颗粒,然后在实体显微镜下挑选纯石英,纯度达 98% 以上,其测试程序为:加热石英包裹体样品使其爆裂,释放挥发分,提取水蒸气,然后在 400℃ 条件下使水与锌反

应产生氢气,再用液氮冷冻后,收集到有活性碳的样品瓶中以备 MAT-253EM 质谱分析,分析精度 2.0‰。

硫同位素分析采用 Cu_2O 氧化方法。将采集的矿石样品破碎、过筛,保留 40~80 目颗粒,然后在实体显微镜下挑选纯黄铁矿,纯度达 98% 以上,再碾磨至 200 目。在真空系统和高温条件下,取 10 mg 黄铁矿粉末与 Cu_2O 反应,反应温度为 980℃,硫全部转化为纯净 SO_2 气体。在真空条件下,用冷冻法收集二氧化硫气体,并用 MAT-253EM 气体同位素质谱分析其 $\delta^{34}\text{S}$ 值,分析精度优于 0.2‰。

4 分析结果与讨论

4.1 氢、氧同位素与成矿流体来源

不同来源的水具有不同的氢、氧同位素组成,因此,氢、氧同位素组成可以有效示踪热液矿床成矿流体来源(Hedenquist et al., 1994)。流体的 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 值直接测定获得, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值通过石英-水氧同位素分馏方程(Clayton et al., 1972)计算:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} - (3.38 \times 10^6 / T^2 - 2.9)$$

其中, T 为经压力校正后的流体包裹体均一温度(以开尔文温度进行计算)。石英中的流体包裹体水 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 和计算的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值代表了石英圈闭时成矿流体的氢、氧同位素组成(表 1)。

盘古山钨矿床的成矿流体 $\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}$ 介于 $-121.7\text{‰} \sim -80.6\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值为 $2.97\text{‰} \sim 6.47\text{‰}$ 。在氢-氧同位素图解(图 3)中,盘古山钨矿床所测样品主要分布在岩浆水区的左下方,向岩浆水区靠近,表明成矿流体主要来自岩浆水。矿区深

部有隐伏花岗岩体侵入,矿化发育在隐伏花岗岩体的内外接触带,局部可见花岗岩—云英岩化带—长石石英脉—石英脉的渐变演化剖面,空间关系非常密切;在时间上,隐伏花岗岩体结晶年龄为 162 Ma(方贵聪等, 2014),成矿年龄为 158 Ma(曾载淋等, 2011),两者在误差范围内一致。由此推断,盘古山钨矿床的成矿流体主要来源于花岗岩浆水。但是,样品的氢、氧同位素值并未落在岩浆水区内,而是向大气降水方向漂移,指示成矿流体并非全部为岩浆水,还有部分来自大气降水。盘古山钨矿床断裂构造非常发育,多处形成“X”状裂隙,断裂的发育促进了大气降水的循环流动和赋存,矿液沿断裂上升并充填时,必然有不同程度的大气降水混入。实际上,随着成矿溶液从深部向浅部运移,混入的地表水越来越多,成矿后期,没有岩浆水参与成矿活动(郑永飞, 2000),大气降水是成矿热液成分的主角。可见,盘古山钨矿床的成矿流体主要为花岗岩浆水,有一定量的大气降水混入。

从表 1 和图 3 可以看出,样品氧同位素变化不大,但是氢同位素除多数样品 δD 值介于 $-90\text{‰} \sim -80\text{‰}$ 外,还有 pgs-6 和 NLS2-1302 两件样品的 δD 值低至 $-120\text{‰} \sim -115\text{‰}$ 。2 件样品比其他样品在空间上更靠近花岗岩体,样品 pgs-6 产于 155 中段的钨矿石英脉,局部形成长石石英脉,样品 NLS2-1302 为花岗岩体顶部云英岩化带的钨矿石英脉,表明 2 件样品并非形成于成熟的热液阶段,而是形成于岩浆向热液演化的过渡阶段,造成 δD 值偏低的原因可能有 2 个,一是过渡阶段岩浆流体还较少,二是大气降水的混入,削弱了岩浆流体的氢、氧同位素信息。

表 1 盘古山钨矿床钨矿石英脉中石英的氢、氧同位素特征

Table 1 Hydrogen and oxygen isotopic characteristics of the Pangushan tungsten deposit

样号	采样位置	$\delta\text{D}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}/\text{‰}$	$t/^\circ\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{‰}$
pgs-6	155 中段盲 3 脉	-121.7	9	342	2.97
pgs-16	215 中段 82 脉	-80.6	9.7	342	3.67
pgs-26	215 中段盲 3 脉	-80.7	10.6	342	4.57
pgs-28	385 中段 39 脉	-83.6	12.5	342	6.47
NLS2-824	科学钻深度 824 m	-88.6	11.2	309	4.13
NLS2-864	科学钻深度 864 m	-90.4	11.2	309	4.13
NLS2-877	科学钻深度 877 m	-82.5	11.3	309	4.23
NLS2-1302	科学钻深度 1302 m	-116.5	11.9	319	5.16

注: t 为笔者获得的经压力校正后的流体包裹体均一温度。

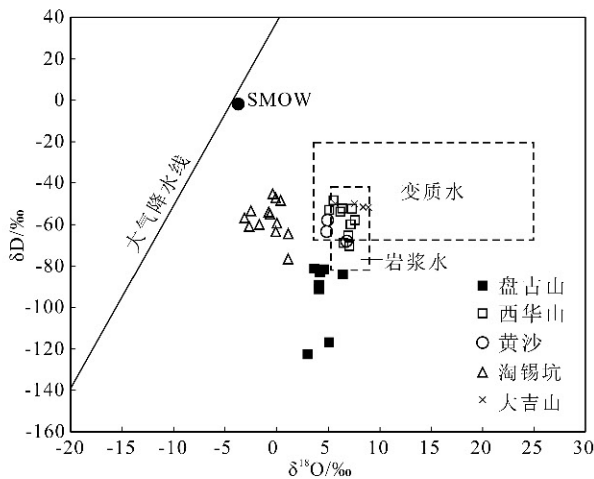


图3 赣南钨矿床成矿流体氢氧同位素图解(底图据 Taylor, 1997; 西华山数据来自张理刚等, 1981; 黄沙数据来自冯志文等, 1989; 淘锡坑数据来自宋生琼等, 2011a; 大吉山数据来自陈毓川等, 1989)

Fig. 3 Diagram of hydrogen and oxygen isotopes of tungsten deposits in southern Jiangxi (base map after Taylor, 1997; data source: Xihuashan from Zhang et al., 1981; Huangsha from Feng et al., 1989; Taoxiken from Song et al., 2011a; Dajishan from Chen et al., 1989)

赣南地区的热液钨矿床,成矿流体主要来自岩浆水,但不同矿床大气降水混入的程度有所差异,西华山、黄沙和大吉山钨矿床的成矿流体为较为均一的岩浆水,而盘古山和淘锡坑钨矿为岩浆水与大气降水的混合,造成这一现象的原因与矿床岩石的断裂和裂隙发育特征密切相关的。西华山花岗岩的顶部变质岩对成矿流体起着良好的屏蔽作用(梅勇文, 1985),使得深部的初始岩浆水只能经蚀变交代作用后或同时直接充填于封闭裂隙体系中(张理刚等, 1981),矿脉绝大多数赋存在花岗岩体内,矿脉顶部延至花岗岩体与围岩界面一般骤然尖灭;黄沙钨矿床虽然在外接触带形成了“五层楼”式钨矿石英脉,但容矿断裂系统明显具有水力致裂的特征(陈祥, 2007),而且岩体顶部发育似伟晶岩壳(冯志文等, 1989),表明花岗岩浆侵入时处于相对封闭的环境;大吉山花岗岩型矿体中心厚并向四周倾斜、变薄,呈不整合小岩盖,矿体顶部平缓,在与寒武系接触的部位,有似伟晶岩带与石英脉带相隔(刘卫明等, 1996),指示岩浆自侵入至演化形成热液过程中封闭条件较佳,受外界流体的影响很小。因此,西华山、黄沙和大吉山钨矿床的成矿流体来源较为均一。相

反,淘锡坑钨矿床的构造断层或裂隙控制了燕山期隐伏花岗岩的峰部,也为脉状钨锡矿床的充填提供了有利的空间条件(宋生琼等, 2011a);盘古山钨矿床的断裂构造错综复杂,成矿前经区域性断裂 F5 的多次改造形成了“X”状裂隙系统(曾广胜, 1980)。2 个矿床的成矿时环境为相对开放体系,为大量从地表裂隙向下贯入或受热深部循环的雨水、地下水参与成矿作用提供了可能。

与其他钨矿床相比,盘古山钨矿床的成矿流体一个明显的特点就是 δD 值明显偏低,在图 2 中盘古山钨矿床的样品明显落在其他钨矿床的样品之下。本次测试的矿物是石英,属于含氧矿物,几乎不含氢原子,因此同位素平衡交换作用对流体包裹体的氢同位素组成影响很小(丁梯平, 1980)。造成该矿床成矿流体 δD 值偏低的原因除了与大气降水的混入有关外,是否还与岩石中的含氢矿物或其他因素有关,尚有待进一步研究。

4.2 硫同位素及成矿物质来源

热液钨矿床中有大量的硫化物与黑钨矿、白钨矿共生,因此硫同位素组成对示踪成矿物质来源具有重要的意义。盘古山钨矿床除了产出丰富的黑钨矿和白钨矿外,还有大量的辉铋矿、辉钼矿、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等,其中辉铋矿具有工业开采价值,局部方铅矿和闪锌矿也达到工业品位。本文在系统搜集前人有关盘古山钨矿床中黄铁矿、辉钼矿及辉铋矿的硫同位素数据基础上,补充测试了部分黄铁矿的硫同位素组成(表 2)。

理论研究表明, $\delta^{34}S$ 富集在高氧化态化合物中,一般富集顺序为 $S^{2-} < S_2^{2-} < S_0 < SO_2 < SO_4^{2-}$;平衡条件下, $\delta^{34}S$ 值的富集也与阳离子的种类有关,硫化物中 $\delta^{34}S$ 值的富集顺序为 Bi_2S_3 (辉铋矿) $< Sb_2S_3$ (辉锑矿) $< Cu_2S$ (辉铜矿) $< PbS$ (方铅矿) $< Cu_5FeS_4$ (斑铜矿) $< CuFeS_2$ (黄铜矿) $< ZnS$ (闪锌矿) $< FeS_{1-x}$ (磁黄铁矿) $< FeS_2$ (黄铁矿) $< MoS_2$ (辉钼矿)(郑永飞, 2000)。表 2 显示,盘古山钨矿床样品中,辉铋矿 $\delta^{34}S$ 值为 $-2.3\text{‰} \sim 0.8\text{‰}$,平均值为 -1.025‰ ;黄铁矿 $\delta^{34}S$ 值为 $-1.2\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$,平均值为 -0.018‰ ;辉钼矿 $\delta^{34}S$ 值为 1‰ , $\delta^{34}S$ 除个别样品外总体上符合辉铋矿 $<$ 黄铁矿 $<$ 辉钼矿的富集顺序,可见硫同位素分馏达到平衡。

在盘古山钨矿床,无论是外接触带石英脉,还是内接触带石英脉,或者矿化破碎带,其中的硫化物 $\delta^{34}S$ 值均集中分布于 $-2.3\text{‰} \sim 1.3\text{‰}$,以 $-1\text{‰} \sim 1\text{‰}$

表 2 盘古山钨矿床硫同位素特征

Table 2 Sulfur isotopic composition of the Pangushan tungsten deposit

产出形式	样号	矿物	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	资料来源
外接触带 石英脉	Pgs-39-635	辉钨矿	-1.7	朱焱龄等, 1981
	Pgs-39-485	辉钨矿	-2.3	
	Pgs-3-1	辉钨矿	0.8	
	Pgs-9-7-20-2	辉钨矿	-0.9	
	Pgs-18-585	辉钨矿	1	
	Pgs-77-831	黄铁矿	-0.7	
	Pgs-77-696	黄铁矿	-0.8	
	Pgs-77-585	黄铁矿	-0.6	
	Pgs-77-535	黄铁矿	0.2	
	Pgs-39-761	黄铁矿	1	
	Pgs-39-696	黄铁矿	0.2	
	Pgs-39-585	黄铁矿	-0.2	
	Pgs-39-535	黄铁矿	0.2	
	Pgs-表-7	黄铁矿	-0.1	
	Pgs-1-7	黄铁矿	-0.1	
	Pgs-3-2	黄铁矿	0.3	
	Pgs-5-7	黄铁矿	0.4	
	Pgs-5-7-7	黄铁矿	-0.8	
	Pgs-7-7-17	黄铁矿	-0.1	
	Pgs-7-7-20	黄铁矿	-1.2	
Pgs-9-7-12	黄铁矿	-0.7		
Pgs-9-7-20	黄铁矿	-0.7		
Pgs-10-7-20	黄铁矿	-0.6		
内接触带 石英脉	NLSD2-1597	黄铁矿	1.3	本文
	NLSD2-1600	黄铁矿	1.2	
矿化破碎带	NLSD2-914	黄铁矿	0.7	本文
	NLSD2-915	黄铁矿	0.7	

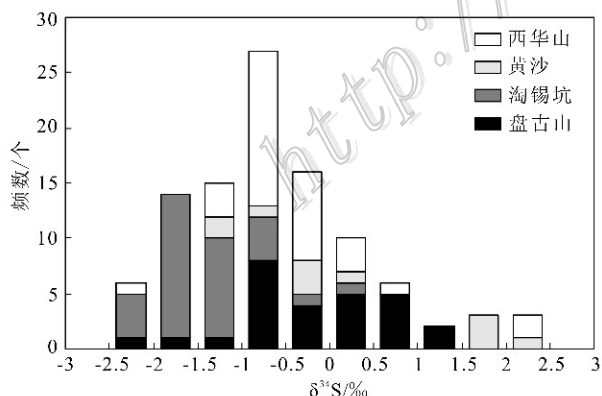


图 4 赣南钨矿床硫同位素分布直方图

Fig. 4 Histogram of sulfur isotopes of tungsten deposits in southern Jiangxi

最为显著, 平均值 -1.3‰ , 变化范围狭窄(图 4), 表明成矿热液中沉淀的硫化物硫来源单一。矿化产在

花岗岩体内外接触带, 成岩成矿时代相近, 无论空间还是时间上矿化体与岩体都有密切关系。据此认为, 盘古山钨矿床的硫源经历了花岗岩浆-热液均一化过程, 且岩浆上侵及结晶过程中基本没有其他硫源的混入, 也表明了成矿物质来源主要为花岗岩浆, 矿区不同的矿化类型是不同阶段以及不同成矿条件下的产物。

从图 3 可以看出, 赣南地区的西华山、黄沙、淘锡坑和盘古山 4 个钨矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值变化范围很窄, 均分布在零值附近, $\delta^{34}\text{S}$ 最小值为 -2.3‰ , 最大值为 2.5‰ , 表明了这些钨矿床的硫源主要为岩浆源, 经历了岩浆-热液的均一化过程。

4.3 硅同位素及硅质来源

硅同位素研究始于 20 世纪 50 年代(Allenby, 1954), 80 年代开始对地球物质的硅同位素进行较全面的调查(Douthitt, 1982), 但由于硅同位素变化范围狭窄, 其测试研究遭受限制。自从丁悌平等(1988)改进测试方法后, 火成岩、碳酸盐岩、黏土矿物、硅质岩、石英脉等的硅同位素研究取得了实质性进展(丁悌平, 1994; 田世洪等, 2007; 赵一鸣等, 2008; 李延河等, 2010; 马文辛等, 2014)。在西华山钨矿床, 黑钨矿石英脉的石英 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 为 $-0.1\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$, 与花岗岩值($-0.1\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$)一致, 表明了石英脉在硅质来源上与花岗岩浆的密切关系; 大厂锡矿床和桃林铅锌矿床的硅同位素研究也对脉石英中硅质来源具一定的指示意义(丁悌平, 1990)。

盘古山钨矿床的石英脉、花岗岩及砂岩的石英 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值测试结果列于表 3。表中显示, 石英脉的石英 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值介于 $0.7\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$, 以 $-0.2\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$ 为主, 平均值 -0.44‰ ; 花岗岩的石英 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值为 $-0.2\text{‰} \sim -0.9\text{‰}$, 平均值为 -0.53‰ ; 砂岩的石英 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值为 0.1‰ 和 0.3‰ 。石英脉的硅同位素值介于花岗岩与地层砂岩之间, 比较接近于花岗岩, 表明了石英脉的硅质来源主要以花岗岩浆为主, 还有部分来自砂岩地层。但是, 不排除局部石英脉的硅质主要来自砂岩地层的可能性, 如样品 pgs-28 的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值为 0.7‰ , 远高于现有的花岗岩与地层砂岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值, 笔者认为这一样品的硅质更可能主要来自砂岩地层, 因为从现有数据来看, 砂岩的 $\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}$ 值总体高于花岗岩, 但这需要今后补充更多的数据才能下定论。

表3 盘古山钨矿床石英单矿物硅同位素组成
Table 3 Silicon isotope of quartz from the Pangushan tungsten deposit

样号	产出形式	测试矿物	$\delta^{30}\text{Si}_{\text{NBS-28}}/\text{‰}$	
			测试值	平均值
pgs-6	石英脉	石英	-0.8	
pgs-16	石英脉	石英	-0.6	
pgs-26	石英脉	石英	-0.9	
pgs-28	石英脉	石英	0.7	
NLSD2-824	石英脉	石英	-0.6	-0.44
NLSD2-864	石英脉	石英	-0.2	
NLSD2-877	石英脉	石英	-0.5	
NLSD2-1302	石英脉	石英	-0.6	
NLSD2-1321	花岗岩	石英	-0.9	
NLSD2-1348	花岗岩	石英	-0.6	-0.53
NLSD2-1880	花岗岩	石英	-0.2	
NLSD2-1288	花岗岩	石英	-0.4	
pgs-30	砂岩	石英	0.1	
pgs-33	砂岩	石英	0.3	0.2

5 结论

(1) 石英的氢氧同位素组成特征表明, 盘古山钨矿床长石-石英-黑钨矿阶段和云英岩-辉钼矿化阶段的成矿流体主要来源于岩浆热液, 少部分来自大气降水。

(2) 矿脉中硫化物的硫同位素组成研究揭示, 盘古山钨矿床的成矿物质主要来源于花岗岩浆。

(3) 矿脉、花岗岩及地层砂岩的石英硅同位素组成表明, 矿脉的硅质来源主要以花岗岩浆为主, 部分来自砂岩地层。

志谢 特别感谢陈毓川院士, 两年前, 78岁高龄的他亲临野外, 下井穿巷, 汗流浹背, 却不辞劳苦, 保证本研究样品的顺利采集; 他每天忙忙碌碌, 却常常对野外工作与室内研究进行耐心指导。如今, 值此他老人家八十大寿之际, 借此机会深深祝福陈先生幸福安康, 益寿延年, 欢乐长远! 同时衷心感谢审稿专家提出的许多宝贵的修改意见!

参考文献/References

蔡建明, 刘若兰, 曾广胜. 1981. 江西盘古山钨矿包裹体含盐度和 CO_2 成分的研究及其在成矿中的意义[J]. 成都地质学院学报, 2: 99-103.

- 陈祥. 2007. 赣南黄沙脉状钨矿床容矿断裂构造系统成因探讨(博士学位论文)[D]. 北京: 中国地质大学(北京). 1-103.
- 陈毓川, 裴荣富, 张宏良, 林新多, 白 鸽, 李崇佑, 胡永嘉, 刘 群, 冼柏琪. 1989. 南岭地区与中生代花岗岩类有关的有色及稀有金属矿床地质[M]. 北京: 地质出版社. 1-508.
- 丁悌平. 1980. 氢氧同位素地球化学[M]. 北京: 地质出版社. 1-184.
- 丁悌平, 万德芳, 李金城, 蒋少涌, 宋鹤彬, 李延河, 刘志坚. 1988. 硅同位素测量方法及其地质应用[J]. 矿床地质, 7(4): 90-96.
- 丁悌平. 1990. 硅同位素地球化学研究进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2: 99-101.
- 丁悌平. 1994. 稳定同位素地球化学研究新况[J]. 地学前缘, 1(4): 191-198.
- 方贵聪, 陈毓川, 陈郑辉, 曾载淋, 张永忠, 童启荃, 孙 杰, 黄鸿新, 郭娜欣. 2014. 赣南盘古山钨矿床锆石 U-Pb 和铀钼矿 Re-Os 年龄及其意义[J]. 地球学报, 35(1): 76-84.
- 冯志文, 夏卫华, 章锦统, 陈紫英. 1989. 江西黄沙脉钨矿床特征及成矿流体性质讨论[J]. 地球科学, 14(4): 423-432.
- 高建飞, 丁悌平. 2011. 福建云霄晶洞花岗岩及含石榴子石伟晶岩的硅氧同位素研究[J]. 地质论评, 57(5): 670-674.
- 胡古月, 范昌福, 万德芳, 李延河, 陈寿铭. 2013. 湖北峡东地区“盖帽碳酸盐岩”中锆石条带的地球化学特征及其古环境意义[J]. 地质学报, 87(9): 1469-1476.
- 李延河, 侯可军, 万德芳, 张增杰, 乐国良. 2010. 前寒武纪条带状硅铁建造的形成机制与地球早期的大气和海洋[J]. 地质学报, 84(9): 1359-1373.
- 刘卫明, 钟盛文. 1996. 大吉山钨矿床成矿的新认识[J]. 矿产与地质, 10(6): 47-52.
- 马文辛, 刘树根, 黄文明, 陈翠华, 张长俊. 2014. 渝东地区震旦系灯影组硅质岩结构特征与成因机理[J]. 地质学报, 88(2): 239-253.
- 梅勇文. 1985. 西华山-棕树坑地区钨矿分布规律[J]. 地质与勘探, 21(4): 11-16.
- 任英忱, 程敏清, 王存昌. 1986. 江西盘古山石英脉型钨矿床钨铋矿物特征及矿物的垂直分带[J]. 矿床地质, 5(2): 63-74.
- 宋生琼, 胡瑞忠, 毕献武, 魏文凤, 石少华. 2011a. 赣南崇义淘锡坑钨矿床氢、氧、硫同位素地球化学研究[J]. 矿床地质, 30(1): 1-10.
- 宋生琼, 胡瑞忠, 毕献武, 魏文凤, 石少华. 2011b. 赣南淘锡坑钨矿床流体包裹体地球化学研究[J]. 地球化学, 40(3): 237-248.
- 谭运金, 童启荃, 皮俊明, 邓国政. 2002. 盘古山钨矿床近矿热液蚀变岩石的地质地球化学[J]. 中国钨业, 17(5): 21-26.
- 田世洪, 侯增谦, 杨竹森, 丁悌平, 蒙义峰, 曾普胜, 王彦斌, 王训诚. 2007. 安徽铜陵马山金硫矿床稀土元素和稳定同位素地球化学研究[J]. 地质学报, 81(7): 929-938.

- 汪群英. 2012. 江西盘古山钨矿床成矿流体特征(硕士学位论文)[D]. 荆州: 长江大学. 1-58.
- 王旭东, 倪培, 张伯声, 王天刚. 2010. 江西盘古山石英脉型钨矿床流体包裹体研究[J]. 岩石矿物学杂志, 29(5): 539-550.
- 叶际祎, 邓国政, 皮俊明, 王正友. 2000. 盘古山钨矿深部矿床赋存特征分析及找矿前景[J]. 中国钨业, 15(4): 17-19.
- 曾广胜. 1980. 盘古山钨矿容矿裂隙及盲矿预测[J]. 地质与勘探, 12: 13-16.
- 曾毅淋, 张永忠, 陈郑辉, 陈毓川, 朱祥培, 童启荃, 郑兵华, 周璐. 2011. 江西省于都县盘古山钨铋(碲)矿床地质特征及成矿年代学研究[J]. 矿床地质, 30(5): 949-958.
- 张理刚, 庄龙池, 钱雅倩, 郭英顺, 翟平. 1981. 江西西华山-漂塘地区花岗岩及其钨锡矿床的稳定同位素地球化学[A]. 钨矿地质讨论会论文集[C]. 北京: 地质出版社. 325-338.
- 赵一鸣, 李大新, 吴良士, 陈文明, 丰成友, 王佩华, 高学东. 2008. 内蒙古正蓝旗羊蹄子山-磨石山锐钛矿矿床地质与地球化学——勘查和研究工作总结[J]. 矿床地质, 27(4): 425-448.
- 郑永飞. 2000. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社. 1-316.
- 朱焱龄, 李崇佑, 林运淮. 1981. 赣南钨矿地质[M]. 南昌: 江西人民出版社. 1-421.
- Allenby R J. 1954. Determination of the isotopic ratios of silicon in rocks [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5: 40-48.
- Clayton R N, O'Neil J R and Mayeda T K. 1972. Oxygen isotope exchange between quartz and water [J]. *Journal of Geophysical Research*, 77(17): 3057-3067.
- Douthitt C B. 1982. The geochemistry of the stable isotopes of silicon [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1449-1458.
- Hedenquist J W and Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposit [J]. *Nature*, 37(18): 519-527.
- Taylor H P. 1997. Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits [A]. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* [C]. New York: John Wiley & Sons. 229-302.

<http://www.kcdz.ac.cn/>