

湖南香花岭锡多金属矿床 C、O、Sr 同位素地球化学

袁顺达^{1,2,3)}, 彭建堂³⁾, 李向前¹⁾, 彭麒麟⁴⁾, 符亚洲³⁾, 沈能平³⁾, 张东亮³⁾

1) 中国地质大学地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京, 100083; 2) 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京, 100037; 3) 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002; 4) 香花岭锡业有限责任公司, 湖南临武, 424306

内容提要:对湖南香花岭锡多金属矿床成矿早、晚两期方解石进行了系统的 C、O、Sr 同位素研究。结果表明, 成矿早期方解石具有相对较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ($-5.4\% \sim -1.4\%$)、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ($+6.1\% \sim +13.9\%$) 和较高的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 ($0.7101 \sim 0.7230$); 而成矿晚期方解石则具有相对较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ($+0.2\% \sim +0.6\%$)、 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ($+19.4\% \sim +21.5\%$) 和较低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 (0.7101)。分析认为, 成矿早期方解石为岩浆热液与海相碳酸盐岩相互作用的产物, 成矿流体中的碳源于岩浆碳和海相碳酸盐岩; 模拟计算结果显示, 成矿早期方解石为成矿溶液发生 0.05~0.1 摩尔分数的 CO_2 去气作用的产物。而成矿晚期方解石主要为矿区碳酸盐岩低温淋滤的产物, 流体中的碳主要源于矿区碳酸盐岩围岩。成矿流体中的 Sr 源于矿区花岗岩和碳酸盐岩, 从成矿早期到晚期, 岩浆来源的 Sr 逐渐减少, 而碳酸盐岩围岩提供的 Sr 比例不断增大。

关键词: 方解石; C、O、Sr 同位素; 成矿流体; 香花岭锡多金属矿床

香花岭锡矿是湘南地区一个以锡为主的大型 Sn-W-Bi-Pb-Zn-Ag 多金属矿床, 同时也是该区唯一的独立大型稀有金属 Nb-Ta 矿床。矿床内成矿元素和矿化类型众多, 成矿作用复杂, 不同的矿化类型以矿区花岗岩为中心, 呈有规律的带状分布, 因而被誉为南岭地区最完整的花岗岩矿床。并且, 该矿床还是我国最富的锡矿床之一, 锡石含量最高可达 80% 以上 (王立华和张德全, 1988)。长期以来, 香花岭锡矿受到了人们的广泛关注, 许多学者先后从岩石矿物 (黄蕴慧等, 1988; Du et al., 1985; Xiong et al., 2002)、成矿地质背景 (徐启东等, 1993)、矿床地质特征 (张德全和王立华, 1988)、成岩时代 (莫柱荪等, 1980; 胡永嘉等, 1982) 和成矿物质来源 (邱瑞照等, 2003; 袁顺达等 2006) 等方面对其进行了研究, 并先后提出了层控型 (乌家达等, 1988)、地层岩体双控型 (蔡宏渊, 1991) 以及岩浆热液型 (肖荣阁等, 2001) 等多种矿床成因模式。最近, 笔者对该矿床进行了系统的成矿年代学研究, 精确厘定出该矿床的成矿时限为 154~161 Ma (Yuan et al., 2007, 2008)。但是成矿流体的来源及演化却一直是该矿

床研究的薄弱环节, 这在一定程度上制约了对矿床成因的认识。

方解石的 C、O、Sr 同位素不仅可以有效地示踪成矿流体的来源, 而且 C、O 同位素间的协变关系还能有效地示踪成矿流体的演化 (Zheng, 1990; 彭建堂和胡瑞忠, 2001)。目前, 方解石的 C、O、Sr 同位素体系已经广泛用于示踪各类热液矿床成矿流体的来源及演化 (Spangenberg et al., 1996; 彭建堂和胡瑞忠, 2001; 彭建堂等, 2001; 毛景文等, 2002, 2003, 2005; Huang et al., 2003; 沈能平等, 2007)。方解石是香花岭锡多金属矿床最主要的脉石矿物, 可以为研究该矿床成矿流体来源及演化提供重要的信息。本文试图通过系统分析该矿床成矿早、晚两期方解石的 C、O、Sr 同位素组成特征, 探讨其成矿流体的来源及演化, 为深入认识该矿床的成因提供必要的同位素地球化学证据。

1 矿床地质特征

香花岭地区位于南岭中段北缘, 湘南成矿带的西南缘 (图 1)。在构造位置上, 位于 NE 向郴

注: 本文为国家重点基础研究发展规划 973 项目 (编号 2007CB411405)、国土资源大调查项目 (编号 1212010634001)、中国博士后科学基金及中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (编号 K2007-1-12) 资助的成果。

收稿日期: 2008-07-12; 改回日期: 2008-09-03; 责任编辑: 郝梓国。

作者简介: 袁顺达, 男, 1980 年生。博士后。主要从事矿床地球化学的科研工作。通讯地址: 100037, 北京市百万庄大街 26 号; Email: sdyuan011981@yahoo.com.cn。

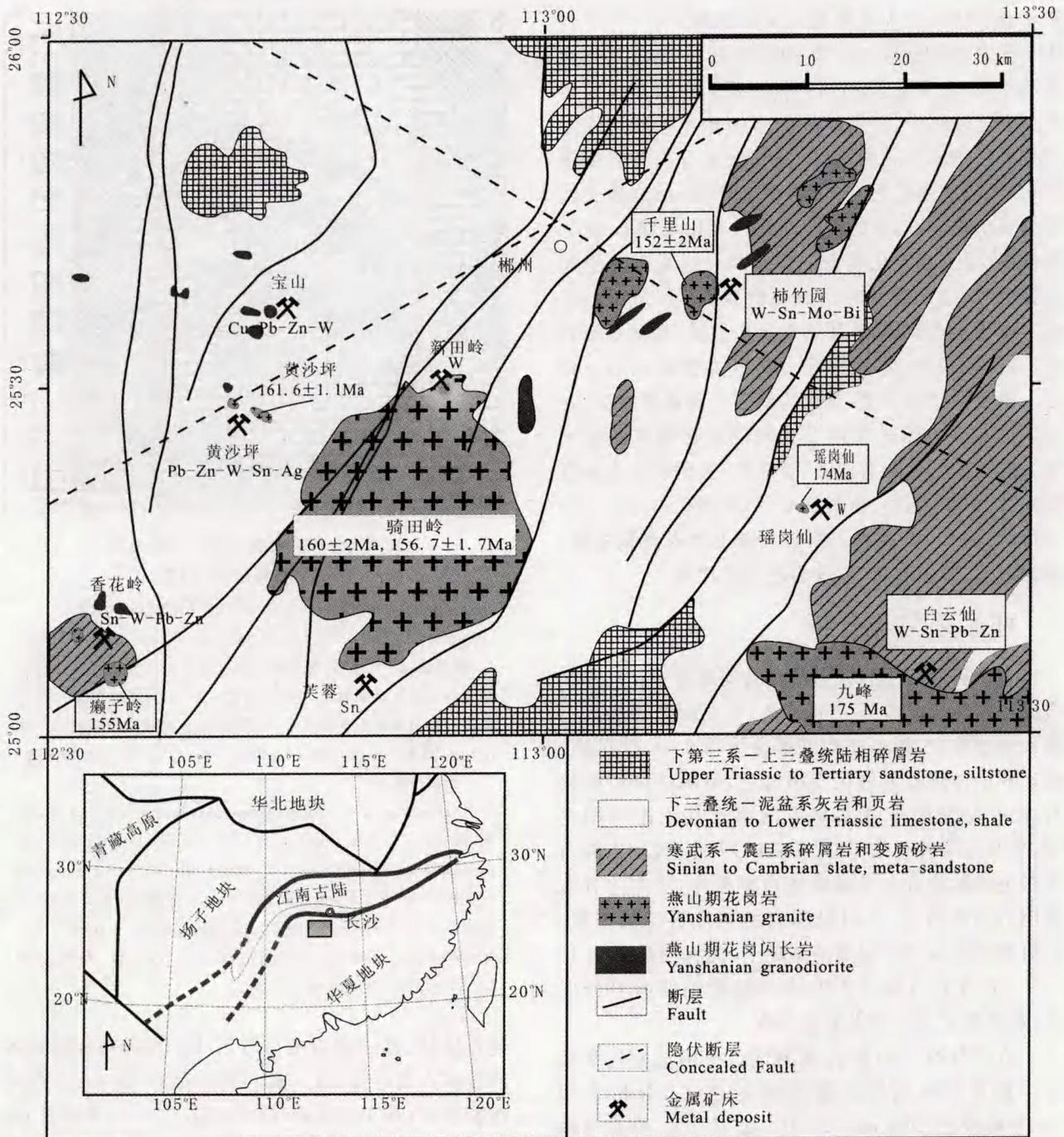


图 1 南岭中段钨锡矿床地质略图 (据 Peng et al., 2006 修改)

Fig. 1 Sketch map of tin and tungsten deposits in the central Nanling region, South China (Modified from Peng et al., 2006)

(州)一临(武)深大断裂带与 SN 向断裂带交汇部位,整体上为一区域伸展作用背景下岩浆底辟上隆形成的 NE 向构造一岩浆穹隆(图 2)。区域地层出露较完整,除缺失奥陶系和志留系外,从寒武系到第四系均有出露。穹隆的核部为寒武系变质岩系,由变质砂岩和板岩组成;中泥盆统跳马涧组(D₂t)砂砾岩、砂岩、砂页岩,棋梓桥组(D₂q)灰岩、白云质灰岩,上泥盆统余田桥组(D₃s)白云质灰岩及砂岩,石

炭系碳酸盐岩和碎屑岩构成了穹隆的翼部,与下伏基底呈角度不整合接触。赋矿地层主要为寒武系和泥盆系(蔡宏渊,1991)。主要的控矿构造为 NE 向(F₁)和 NWW 向断裂。矿区内燕山期岩浆活动强烈,出露的岩体以癞子岭岩体(2.2 km²)较大,呈岩株状沿 NW 和 NE 向断裂的交汇处侵入寒武系、泥盆系之中,其黑云母 K-Ar 年龄(155Ma,胡永嘉等,1982)指示为中一晚侏罗世构造岩浆活动的产物。

锡多金属矿床位于穹隆的北东倾伏端,主要产于岩体与围岩的接触带,由 NE 向主干断裂 F_1 将其分为新风矿段、太平矿段和塘官铺矿段(图 2)。区内矿化类型比较完整,根据矿体与岩体和主干断层的空间位置及围岩性质的不同,分别发育有云英岩型锡矿化、斑岩型锡矿化、夕卡岩型锡矿化、条纹状交代岩型锡矿化、砂岩中的网状状锡矿化以及锡石-硫化物型锡矿化,各矿化类型的矿物组合详见王立华和张德全(1988),其中锡石-硫化物型矿化形成了该区最主要的工业矿体,矿体通常呈似层状、管状及脉状产出,规模较大,厚度稳定。矿石类型以锡石-毒砂-磁黄铁矿型为主,其次为锡石-磁黄铁矿型、含锡闪锌矿-方铅矿型以及含锡的硫化物硫酸盐型等。矿石矿物主要有锡石、黄铁矿、黄铜矿及少量方铅矿、闪锌矿、毒砂、磁黄铁矿等;脉石矿物主要为绢云母、方解石、石英等。围岩蚀变主要有碳酸盐化、绿泥石化、矽卡岩化、大理岩化及硅化等。

2 样品采集与分析

本次研究所用的方解石样品均采自香花岭锡多金属矿床新风矿段井下坑道 F_1 主干断裂带及其上盘次级裂隙中,根据其产状可分为成矿早、晚两期:成矿早期方解石为白色至肉红色,呈脉状分布于锡石-毒砂-磁黄铁矿亚型矿石内部及其附近的围岩中,多与金属硫化物(如磁黄铁矿)共生;晚期方解石呈白色细脉状分布于碳酸盐岩裂隙内,脉内均有大量围岩角砾出现,并可见围岩的明显重结晶现象。在野外和室内镜下观察的基础上,先将样品碎至 40~60 目,在双目镜下手选,使方解石纯度达 99% 以上,然后磨至 200 目供测试分析。

方解石的 C、O 同位素测试在中国地质科学院矿产资源研究所同位素实验室完成。分析采用 100% 磷酸法(McCrea, 1950):在 25℃ 时,样品与磷酸发生反应,将反应释放出的 CO_2 在 MAT-251 EM 型质谱仪(Finnigan 公司)上进行 C、O 同位素组成测定,分析精密度(2σ)为 $\pm 0.2\%$ 。分析结果 $\delta^{13}C$ 以 PDB 为标准, $\delta^{18}O$ 以 SMOW 为标准。

方解石的 Rb、Sr 含量测试在香港大学地球科学系 ICP-MS 实验室完成,采用 Finnigan MAT 公司 Element 型高分辨等离子质谱仪进行测试,具体流程见 Qi et al. (2000)。

方解石的 Rb、Sr 化学分离和同位素比值测试在中国科学院地质与地球物理研究所固体同位素地球化学实验室完成。实验流程:先称取 100 mg 方

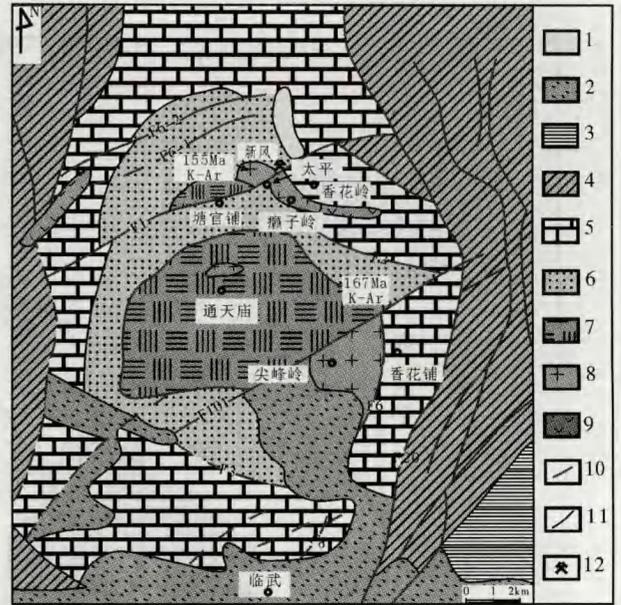


图 2 香花岭锡多金属矿床地质图

(据王幼明等,1994 修改)

Fig. 2 Geological map of the Xianghualing tin-

polymetallic deposit (Modified from Wang et al., 1994)

1—第四系;2—侏罗-白垩系砂岩和页岩;3—二叠系石英砂岩和页岩;4—石炭系碳酸盐岩和页岩;5—中-上泥盆统灰岩和白云岩;6—跳马涧组砂岩和页岩;7—寒武系板岩和变质砂岩;8—燕山期花岗岩;9—燕山期石英斑岩;10—断层;11—地质界线;12—采样位置

1—Quaternary; 2—Jurassic-Cretaceous sandstones and shale; 3—Permian quartz sandstone and shale; 4—Carboniferous carbonate and clastic rocks; 5—Mid-Upper Devonian limestone and dolomite; 6—Tiaomajian sandstone and shale; 7—Cambrian slate and meta-sandstone; 8—Yanshanian granite; 9—Yanshanian quartz-porphry; 10—Fault; 11—Geological boundary; 12—Sampling location

解石样品,加入适量的 2.5 N HCl 溶解,将溶好的清液移入离心管,放入离心机中离心 10 min。然后用装有 2 ml AG-50W-X12 树脂(200~400 目)的石英交换柱进行 Sr 的分离和纯化。Sr 同位素比值测定在 Finnigan 公司 MAT-262 型热电离质谱仪上完成,所有测试数据均用 $^{86}Sr/^{88}Sr=0.1194$ 进行校正。该实验室对国际标样 NBS987 分析结果为 0.710226 ± 12 ($n=8$)。详细流程见 Chen et al. (2000, 2002)。

3 结果

方解石的 C、O 同位素测试结果见表 1, Rb、Sr 含量及 Sr 同位素分析结果见表 2。从表中可以看出以下特征:

表 1 香花岭锡多金属矿床方解石的 C、O 同位素组成

Table 1 Carbon and oxygen isotopic compositions of hydrothermal calcites from the Xianghuling tin-polymetallic deposit

期次	样品号	采样位置	产状	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{‰})$
成矿早期	XF-1	+272 中段沿脉 49 线 F201 断层带	脉状	-1.9	+11.6
	XF-2	+272 中段沿脉 49 线 F201 断层带附近	脉状	-2.1	+9.3
	XF-3	+272 中段沿脉 49 线 F201 断层带附近	脉状	-5.4	+13.7
	XF-10	+272 中段沿脉 47 线	脉状	-1.9	+6.1
	XF-13	+272 中段沿脉 49 线, F201-1 断层	脉状	-3.3	+12.3
	XF-15	+272 中段沿脉 51 线	脉状	-2.2	+12.1
	XF-17	+272 中段沿脉 51-53 线 F201-2 断层	脉状	-3.6	+13.0
	XF-19	+272 中段沿脉 51 线	脉状	-1.4	+8.9
	XF-21	+272 中段沿脉 51 线	脉状	-1.8	+8.8
	XF-25	+325 中段沿脉 47 线	脉状	-2.0	+10.2
	XF-26	+325 中段沿脉 47 线	脉状	-2.0	+11.6
	XF-27	+325 中段沿脉 48 线	脉状	-4.7	+12.9
	XF-33	+325 中段沿脉 15 线	脉状	-2.4	+9.3
	XF-40	+378 中段沿脉 23 线	脉状	-4.6	+7.4
	XF-42	+378 中段沿脉 43 线, F201 断层	脉状	-1.5	+9.5
XF-43	+378 中段沿脉 43 线, F201 断层	脉状	-4.7	+13.9	
成矿晚期	XF-4	+272 中段 51 线大穿脉	细脉状(含灰岩角砾)	+0.2	+19.4
	XF-5	+272 中段 51 线大穿脉	脉状(含灰岩角砾)	+0.5	+20.8
	XF-7	+272 中段沿脉 47 线	细脉状(含灰岩角砾)	+0.6	+21.5

(1) 成矿早期方解石具有相对较低的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $-1.4\text{‰} \sim -5.4\text{‰}$ (平均 -2.84‰), $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 $+6.1\text{‰} \sim +13.9\text{‰}$ (平均 $+10.7\text{‰}$), Sr 含量较高, 为 $28.7 \times 10^{-6} \sim 237 \times 10^{-6}$ (平均为 122×10^{-6}), Sr 同位素组成也相对较高, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值分布于 $0.7101 \sim 0.7230$ (平均为 0.7132)。

(2) 成矿晚期方解石具有相对较高的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值, 其 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值为 $+0.2\text{‰} \sim +0.6\text{‰}$ (平均 $+0.4\text{‰}$), $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值为 $+19.4\text{‰} \sim +21.5\text{‰}$ (平均 $+20.6\text{‰}$), Sr 含量较低, 分布于 $32.3 \times 10^{-6} \sim 37.7 \times 10^{-6}$ (平均值为 35.2×10^{-6}), 本次分析的一个成矿晚期方解石样品 XF-4 的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值为 0.7101 。

4 讨论

4.1 方解石 C、O 同位素组成

成矿流体作为迁移成矿元素的介质, 是研究矿床成因的关键。研究表明, 热液方解石的 C、O 同位素组成是示踪成矿流体来源的有效手段(郑永飞, 2000; 彭建堂等, 2001; Huang et al., 2003)。通常情况下, 成矿热液中的碳主要有三种可能的来源: 岩浆或地幔碳、沉积碳酸盐岩以及各类岩石中的有机碳。Ohmoto(1972)的研究认为, 当矿床内热液脉中无石墨与方解石共生时, 方解石(或包裹体热液中的 CO_2) 的碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$) 可以近似作为成矿热液的总碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{TC}}$)。由于香花岭地区未

发现与成矿有关的石墨等含碳物种, 因此, 本区热液方解石的碳同位素组成可近似作为成矿热液总碳同位素组成。

表 2 香花岭锡多金属矿床方解石 Rb、Sr 含量及 Sr 同位素组成

Table 2 Rubidium, strontium concentrations and strontium isotope composition of hydrothermal calcites from the Xianghuling tin-polymetallic deposit

成矿期次	样品号	Rb($\mu\text{g/g}$)	Sr($\mu\text{g/g}$)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma$
成矿早期	XF-1	0.162	103.648	0.710561 ± 12
	XF-2	0.551	181.552	0.711061 ± 12
	XF-3	0.098	73.509	0.711033 ± 15
	XF-10	0.765	96.459	0.722970 ± 11
	XF-13	0.086	210.096	0.711163 ± 14
	XF-15	0.042	119.852	0.711396 ± 11
	XF-17	28.8	115.189	0.712605 ± 10
	XF-19	0.487	28.727	0.710108 ± 14
	XF-21	0.143	236.526	0.710829 ± 14
	XF-25	0.081	177.113	0.710809 ± 9
	XF-26	0.010	114.033	0.710664 ± 14
	XF-27	0.098	115.899	0.710608 ± 13
	XF-33	0.006	79.063	0.727959 ± 12
	XF-40	0.003	110.516	0.714752 ± 12
	XF-42	—	120.339	0.710966 ± 50
XF-43	0.002	72.923	0.713205 ± 14	
成矿晚期	XF-4	0.873	35.795	0.710140 ± 14

注: Rb、Sr 含量分析在香港大学地球科学系完成, 分析者: 漆亮、彭建堂; $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值在中国科学院地质与地球物理研究所固体地球化学同位素实验室完成, 分析者: 符亚洲、储著银。

本次研究的香花岭锡矿热液方解石 C 同位素测定结果表明,成矿早期方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围较窄,介于幔源碳(或岩浆碳)(-3% ~ -9% , Ohmoto, 1972)与海相碳酸盐岩围岩(-2% ~ $+2\%$, Hoefs, 1973)之间,因而早期成矿流体中的碳不可能来自有机碳源,而可能由深源碳与海相碳酸盐岩围岩共同提供。对于氧同位素,由于流体组分以 H_2O 为主,故流体中水的氧同位素组成起主导作用(彭建堂等, 2001)。王立华和张德全(1988)对香花岭锡多金属矿床流体包裹体研究表明,锡石、磁黄铁矿及毒砂等主要沉淀于 $220 \sim 370^\circ\text{C}$ 温度范围内,考虑到本次研究的成矿早期方解石主要呈脉状,我们假设方解石结晶温度为 250°C ,根据 O'Neil et al. (1969)在 $0 \sim 700^\circ\text{C}$ 方解石与平衡流体之间的氧同位素分馏方程($1000\ln\alpha_{\text{方解石-水}} = 2.78 \times 10^6/T^2 - 3.39$)计算得出,与成矿早期方解石平衡的流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{流体}}$ 值为 -0.67% ~ $+7.13\%$ (平均为 $+3.89\%$),这与王立华等(1988)根据锡石—水氧同位素平衡计算出的成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值($+4.0 \sim +6.48\%$)接近,也与芙蓉锡矿床中云英岩型锡矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值($-0.7 \sim +6.7\%$, 双燕, 2007)相似,显示出早期成矿流体以岩浆水为主,同时有部分大气降水的加入。

而成矿晚期方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值与早期方解石明显不同,主要落在海相碳酸盐岩范围内,其 $\delta^{18}\text{O}$ 值与该区白云岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值(21.0% , 高国秋等, 1988)相近,并且,在手标本上明显可以看到碳酸盐岩围岩发生了明显的重结晶作用,方解石脉内也有大量碳酸盐岩角砾,因此成矿晚期的方解石可能为该碳酸盐岩围岩低温淋滤的产物。

4.2 CO_2 去气的模拟计算

已有的研究表明,热液流体中方解石的溶解度随温度的降低而增加,因此在封闭体系中,单纯的冷却不能使方解石从热液流体中沉淀出来;相反, CO_2 去气则是方解石沉淀的有效途径,当 CO_2 从流体中丢失时,溶液 pH 值升高,方解石变得饱和,就会引起方解石沉淀(Zheng, 1990)。在 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 图上(图 2),该区成矿早期方解石 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 值具有明显的负相关性,与云南会泽铅锌矿成矿期的方解石和胶东金矿成矿晚期方解石相似(Huang et al., 2003; Mao et al. 2008),这种负相关性可能与 CO_2 去气作用有关(Demény and Harangi, 1996)。此外,在香花岭地区尖峰岭岩体顶部的云英岩和近岩体的石英—电气石—绢云母—

萤石蚀变的砂岩中能见到大量的沸腾包裹体,也反映出该区岩浆演化的晚期发生过岩浆去气作用(王立华和张德全, 1988; 邱瑞照等, 1997, 1998)。最近,双燕(2007)对芙蓉锡矿进行了系统的流体地球化学研究,认为该矿床成矿流体普遍发生了沸腾现象和 CO_2 去气作用, CO_2 相的分离能提高流体的 pH 值,导致溶液中锡的溶解度降低,有利于锡石沉淀成矿,而该矿床内蚀变花岗岩、云英岩及夕卡岩中方解石的 C、O 同位素亦呈现类似的负相关性。因此,我们可以按 CO_2 的去气模式对香花岭锡多金属矿床中成矿早期方解石的 C、O 同位素组成进行模拟计算。

根据刘家齐等(1987)测得的尖峰岭岩体顶部云英岩壳内石英流体包裹体的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ 值($-3.8 \sim -8.02\%$),结合王立华和张德全(1988)测得的与锡石—水氧同位素平衡的成矿流体的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 值($+4.0\% \sim +6.48\%$),我们假设初始流体的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{流体}}^i$)和氧同位素组成($\delta^{18}\text{O}_{\text{流体}}^i$)分别为 -6% 和 $+5\%$ 。由于流体在与矿区碳酸盐岩作用过程中 pH 值不断增大,因而在发生去气时热液中溶解的主要含碳物种为 HCO_3^- 。采用 Zheng (1990)瑞利模型计算公式:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{方解石}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{流体}}^i + \ln(1 - X_{\text{CO}_2}) \times 10^3 \ln\alpha_{\text{HCO}_3^-}^{\text{CO}_2} + [1 + \ln(1 - 2X_{\text{CO}_2})] \times 10^3 \ln\alpha_{\text{HCO}_3^-}^{\text{方解石}} \quad (1)$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{方解石}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{流体}}^i + \ln(1 - X_{\text{CO}_2}) \times 10^3 \ln\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{CO}_2} + [1 + \ln(1 - 2X_{\text{CO}_2})] \times 10^3 \ln\alpha_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{方解石}} \quad (2)$$

式中 X_{CO_2} 为去气 CO_2 中碳的摩尔分数, X_{O_2} 为去气 CO_2 中氧的摩尔分数, i 代表流体的初始组成。

根据以下碳、氧同位素分馏方程:

$$10^3 \ln\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}} = -8.914/T^3 \times 10^8 + 8.557/T^2 \times 10^6 - 18.11/T \times 10^3 + 8.27 \quad (\text{Ohmoto et al., 1979})$$

$$10^3 \ln\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{HCO}_3^-} = -2.16/T^2 \times 10^6 + 20.67/T \times 10^3 - 35.7 \quad (\text{Ohmoto et al., 1979})$$

$$10^3 \ln\alpha_{\text{水}}^{\text{CO}_2} = 3.97/T^2 \times 10^6 - 0.12 \quad (\text{Truesdell, 1974})$$

$$10^3 \ln\alpha_{\text{水}}^{\text{方解石}} = 2.78/T^2 \times 10^6 - 3.39 \quad (\text{O'Neil et al., 1969})$$

计算出不同温度下流体—方解石体系的碳、氧同位素分馏值(表 3),并可以得出:

$$10^3 \ln\alpha_{\text{HCO}_3^-}^{\text{CO}_2} = -10^3 \ln\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{HCO}_3^-} \quad \text{和} \quad 10^3 \ln\alpha_{\text{HCO}_3^-}^{\text{方解石}} = 10^3 \ln\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{方解石}} - 10^3 \ln\alpha_{\text{CO}_2}^{\text{HCO}_3^-}, \quad \text{这样可以根据公式(1)和(2)及表 3 中的碳、氧同位素分馏值,取去气 } \text{CO}_2 \text{ 占热液全碳}(0.05 \sim 0.4) \text{ 和全氧}(0.005 \sim 0.04) \text{ 的不同摩尔分数,计算出热液方解石 C、O 同位素组成随温}$$

度的变化关系(图 3)。根据模拟计算结果,本次分析的成矿早期方解石的 C、O 同位素组成变化,与模拟结果中热液发生 0.05~0.1 摩尔分数 CO₂ 去气时沉淀的方解石相一致。郑永飞(2000)认为,当去气 CO₂ 中碳的摩尔分数小于 0.2 时,批式和瑞利去气-沉淀模型的结果是一致的,因此本次模拟计算结果反映了本区成矿早期方解石的沉淀是成矿热液发生 0.05~0.1 摩尔分数 CO₂ 去气所致。

表 3 不同温度条件下流体-方解石之间
碳、氧同位素分馏值

Table 3 Data of carbon and oxygen isotope fractionation
between calcite and fluid under different conditions

温度(°C)	350	300	250	200	150	100	50
$\Delta^{13}C_{CO_2}^{方解石}$	-2.38	-2.01	-1.3	-0.19	1.5	4.04	7.77
$\Delta^{13}C_{CO_2}^{HCO_3^-}$	-8.91	-7.1	-5.05	-2.73	-0.11	2.82	6.01
$\Delta^{18}O_{H_2O}^{CO_2}$	3.77	5.08	6.77	9.04	12.15	16.60	23.26
$\Delta^{18}O_{H_2O}^{CO_2}$	10.1	11.97	14.39	17.62	22.06	28.41	37.93

注:方解石、CO₂ 和 HCO₃⁻ 之间碳同位素分馏系数采用 Ohmoto et al. (1979) 公式;方解石、CO₂ 和 H₂O 之间氧同位素分馏系数采用 O'Neil et al. (1969) 和 Truesdell (1974) 公式。

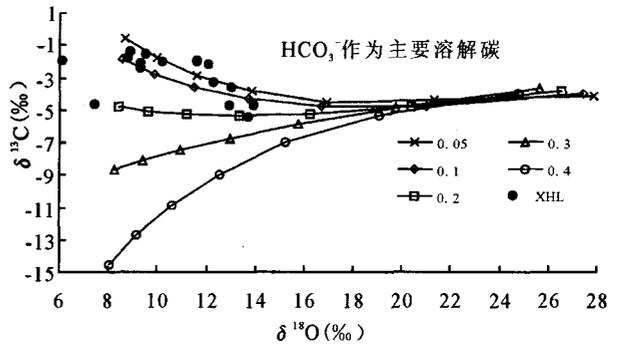


图 4 香花岭锡多金属矿床方解石沉淀的 CO₂ 去气模式
Fig. 4 The CO₂ degassing model of calcite precipitation from the ore-forming fluid in the Xianghualing tin-polymetallic deposit

图中数字代表去气 CO₂ 所占的碳摩尔分数, XHL 为本次分析的方解石数据点;假定流体碳和氧同位素初始值分别为 -6‰ (PDB) 和 +5‰ (SMOW)

The figures in Fig. 4 represent the mol fractions of carbon in the degassed CO₂ for HCO₃⁻ as the dominant dissolved carbon species, and XHL is the data point of this study. The δ¹³C and δ¹⁸O values of the initial fluid are taken as -6‰ (relative to PDB) and +5‰ (relative to SMOW), respectively

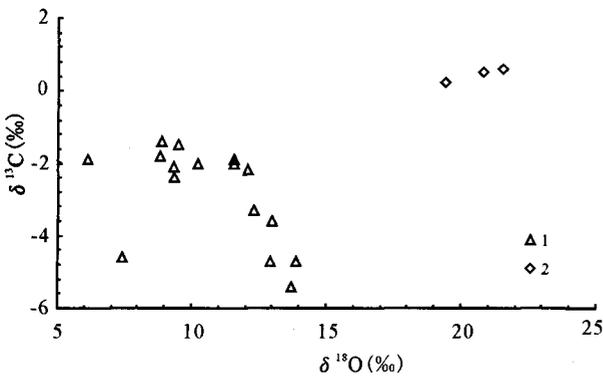


图 3 香花岭锡多金属矿床热液方解石的
碳、氧同位素组成

Fig. 3 Carbon and oxygen isotopic compositions of different hydrothermal calcites from Xianghualing tin-polymetallic deposit

- 1—成矿早期方解石; 2—成矿晚期方解石
- 1—Calcite of early ore-forming stage;
- 2—Calcite of late ore-forming stage

4.3 方解石 Sr 同位素组成

方解石晶格中 Ca²⁺ 的位置可有限地接纳 Sr 而不接受 Rb, 使得方解石中 Rb/Sr 比值很小, Rb 衰变形成的 ⁸⁷Sr 对体系初始 Sr 同位素组成的影响极小。因此, 方解石的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 可视为其沉淀时成矿

流体的初始 Sr 同位素组成。近年来, 方解石 Sr 同位素组成在探讨成矿物质来源方面得到了广泛应用 (Hecht et al., 1999; 彭建堂等, 2001; Li et al., 2007)。

由于锶在海水中滞留时间(约 2 ~ 4 Ma) 远长于海水的混合时间 (~ 1.5 × 10³ a), 因此可以认为海水中锶同位素的分布是均一的, 并且海水中碳酸盐岩矿物沉淀时没有明显的 Sr 同位素分馏, 其 Sr 同位素组成与海水基本一致。因此, 矿区内泥盆系的碳酸盐岩围岩的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值应与泥盆系古海水的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值 (0.7078 ~ 0.7086, Veizer, 1989) 一致。本次对香花岭锡矿热液方解石 Sr 同位素的分析表明, 成矿早期方解石的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值远高于矿区内的碳酸盐岩围岩, 但明显低于矿区花岗岩的 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)₀ 值 (0.7464 ~ 0.7880, 邱瑞照等, 1997; 1998), 且在 (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)-1/Sr 图上不呈明显的线性相关(图略)。因此, 成矿热液中的 Sr 不可能完全由矿区花岗岩或碳酸盐岩围岩单独提供, 也不可能是上述二端元的简单混合, 很可能是以上述二者为主的多源 Sr 混合作用的结果。而成矿晚期方解石的 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 值明显低于成矿早期方解石, 但也高于矿区碳酸盐岩围岩, 可能反映了晚期成矿流体中岩浆提供的 Sr 减少, 碳酸盐岩围岩提供的 Sr 比例增

大。另外,从 Sr 的含量来看,成矿早期方解石的 Sr 含量较高,成矿晚期方解石的 Sr 含量远低于早期,与矿区碳酸盐岩围岩接近(49.6×10^{-6} , 高国秋等, 1988),也表明从成矿早期到晚期,岩浆提供的 Sr 比例逐渐减少,碳酸盐岩围岩提供的 Sr 比例趋于增大。

此外,从成矿元素含量来看,成矿早期方解石的 Sn 含量为 $7.86 \times 10^{-6} \sim 239 \times 10^{-6}$ (平均为 66.0×10^{-6}),明显高于晚期方解石的 Sn 含量($12.8 \times 10^{-6} \sim 53.7 \times 10^{-6}$, 平均为 26.6×10^{-6} , 笔者待发表数据);对方解石的 REE 研究表明,成矿早期方解石为矿区花岗岩与碳酸盐岩围岩相互作用的产物,而成矿晚期方解石可能为碳酸盐岩围岩重结晶作用的产物(袁顺达等, 2006)。笔者最近测得香花岭锡矿床白云母³⁹Ar-⁴⁰Ar 年龄和锡石的 U-Pb 年龄分别为 154.4 ± 1.1 Ma 和 156.4 ± 4 Ma(Yuan et al., 2007, 2008),与矿区花岗岩主体相的成岩年龄(黑云母 K-Ar: 155 Ma, 胡永嘉等, 1982)在误差范围内相一致。因此香花岭锡多金属矿床与该区花岗岩浆热液作用具有密切的时空及成因联系,成矿早期方解石为岩浆热液与碳酸盐岩围岩相互作用的产物,成矿流体中的碳源于岩浆碳和海相碳酸盐岩,而成矿晚期方解石可能为矿区白云质灰岩低温淋滤形成的,其成矿流体中的碳主要来自区内碳酸盐岩。成矿流体中的 Sr 由花岗岩与碳酸盐岩共同提供,从成矿早期到晚期,岩浆 Sr 逐渐减少,碳酸盐岩围岩提供的 Sr 比例不断增大。

5 结论

(1)成矿早期方解石为岩浆热液与海相碳酸盐岩相互作用的产物,成矿流体中的碳源于岩浆碳和海相碳酸盐岩;成矿晚期方解石可能为区内碳酸盐岩围岩低温淋滤形成的,其成矿流体中的碳主要来自矿区内的碳酸盐岩;

(2)成矿早期方解石为成矿溶液发生 0.05~0.1 摩尔分数 CO₂ 去气时沉淀的;

(3)成矿流体中的 Sr 由花岗岩与碳酸盐岩共同提供,从成矿早期到晚期,岩浆 Sr 逐渐减少,碳酸盐岩围岩提供的 Sr 比例趋于增大。

参 考 文 献

蔡宏渊. 1991. 香花岭锡多金属矿田成矿地质条件及矿床成因探讨. 矿产与地质, 5(4): 272~283.
高国秋, 易诗军, 杨楚雄, 丁传谱. 1988. 湘南香花岭地区泥盆系白

云岩的成因. 地球化学, 3: 216~223.
胡永嘉, 韩雄刚, 郑瑞凡. 1982. 湘南以铅锌为主多金属成矿规律及预测专题研究报告. 长沙: 湖南省地质研究所.
黄蕴慧, 杜绍华, 周秀仲. 1988. 香花岭岩石矿床与矿物. 北京: 北京科学技术出版社.
刘家齐, 常海亮. 1987. 南岭地区某些燕山期花岗岩及其脉钨矿床的温压地球化学研究. 宜昌地质矿产研究所. 南岭地质矿产科研报告集(C). 武汉: 武汉地质学院出版社, 145~196.
毛景文, 赫英, 丁梯平. 2002. 胶东金矿形成期间地幔流体参与成矿过程的碳氧同位素证据. 矿床地质, 21(2): 121~128.
毛景文, 王志良, 李厚民, 王成玉, 陈毓川. 2003. 云南鲁甸地区二叠纪玄武岩中铜矿床的碳氧同位素对成矿过程的指示. 地质论评, 49(6): 610~615.
毛景文, 李厚民, 王义天, 张长青, 王瑞廷. 2005. 地幔流体参与胶东金矿成矿作用的氢氧硫同位素证据. 地质学报, 79(6): 839~857.
莫杜荪, 叶伯丹, 潘维祖. 1980. 南岭花岗岩地质学. 北京: 地质出版社.
彭建堂, 胡瑞忠, 邓海琳, 苏文超. 2001. 湘中锡矿山锡矿床 Sr 同位素地球化学. 地球化学, 30(3): 248~256.
彭建堂, 胡瑞忠. 2001. 湘中锡矿山超大型锡矿床的碳、氧同位素体系. 地质论评, 47(1): 34~41.
邱瑞照, 邓晋福, 蔡志勇, 周肃, 常海亮, 杜绍华. 2002. 湖南香花岭矿田花岗岩成岩成矿物质来源. 矿床地质, 21(增刊): 1017~1020.
邱瑞照, 邓晋福, 蔡志勇, 周肃, 常海亮, 杜绍华. 2003. 湖南香花岭 430 花岗岩体 Nd 同位素特征及岩石成因. 岩石矿物学杂志, 22(1): 42~46.
邱瑞照, 周肃, 常海亮, 杜绍华, 彭松柏. 1998. 超临界流体在花岗岩成岩成矿过程中的作用——以香花岭花岗岩型铌钽矿床(430)为例. 地质科技情报, 17(增刊): 40~44.
邱瑞照, 彭松柏, 杜绍华. 1997. 香花岭花岗岩型铌钽矿床的成因——兼论超临界流体在成岩成矿过程中的作用. 湖南地质, 16(2): 92~97.
沈能平, 彭建堂, 袁顺达, 张东亮, 符亚洲, 胡瑞忠. 2007. 湖北徐家山锡矿床方解石 C、O、Sr 同位素地球化学. 地球化学, 36(5): 479~485.
双燕. 2007. 湖南芙蓉锡多金属矿床成矿流体地球化学. 中国科学院地球化学研究所, 博士论文.
王立华, 张德全. 1988. 湖南香花岭锡矿床地质特征及成矿机理. 北京: 科技出版社.
王幼明, 段嘉瑞, 周崇智. 1994. 香花岭岩浆底辟伸展构造及其控矿的研究. 矿产与地质, 8(2): 88~92.
乌家达, 周代海. 1988. 香花岭多金属矿田锡矿源层及成矿作用. 矿产与地质, 2(1): 58~61.
肖荣阁, 大井隆夫, 野春雅夫, 木川田喜一. 2001. 湘南高温热液矿床中硼同位素组成及分馏作用研究. 华南矿产与地质, 2: 1~7.
徐启东, 章锦统. 1993. 湖南香花岭锡多金属矿田成矿地质背景与找矿潜力评估. 地球科学, 18(5): 602~611.
袁顺达, 彭建堂, 胡瑞忠, 漆亮, 沈能平, 张东亮. 2006. 湖南香花岭锡多金属矿床方解石稀土元素地球化学. 矿物岩石地球化学通报, 25(增刊): 174~177.

- 张德全,王立华. 1988. 香花岭矿田矿床成分带及其成因探讨. 矿床地质, 7(4): 33~41.
- 郑永飞,陈江峰. 2000. 稳定同位素地球化学. 北京: 科学出版社, 289~296.
- Chen F, Hegner E, Todt W. 2000. Zircon ages and Nd isotopic and chemical compositions of orthogneisses from the Black Forest, Germany: Evidence for a Cambrian magmatic arc. *Int J Earth Sci.*, 88(4): 791~802.
- Chen F, Siebel W, Satir M, Terzioglu M N, Saka K. 2002. Geochronology of the Karadere basement (NW Turkey) and implications for the geological evolution of the Istanbul zone. *Int. J. Earth Sci.*, 91(3): 469~481.
- Demény A, Harangi SZ. 1996. Stable isotope studies on carbonate formations in alkaline basalt and lamprophyre series: evolution of magmatic fluids and magma-sediment interactions. *Lithos*, 37: 335~349.
- Du Shaohua, Huang Yunhui. 1985. Hsianghualingite—A new type of magmatic rock. *Science in China (Series B)*, 28(5): 537~548.
- Hecht Lutz, Freiburger Regina, Gilg H. Albert, Grundmann Günter, Kostitsyn Yuri A. 1999. Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: genetic implications for dolomite-hosted talc mineralization at Göpfersgrün (Fichtelgebirge, Germany). *Chemical Geology*, 155(1-2): 115~130.
- Hoefs J. 1973. stable isotope geochemistry. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1~140.
- Huang Z L, Li W B, Chen J, Han R S, Liu C Q, Xu C, Guan T. 2003. Carbon and oxygen isotope constraints on mantle fluid involvement in the mineralization of the Huize super-large Pb-Zn deposits, Yunnan Province, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 78-79: 637~642.
- Li Wenbo, Huang Zhilong, Yin Mudan. 2007. Isotope geochemistry of the Huize Zn-Pb ore field, Yunnan Province, Southwestern China: Implication for the sources of ore fluid and metals. *Geochemical Journal*, 41(1): 65~81.
- Mao Jingwen, Wang Yitian, Li Houmin, Franco Pirajno, Zhang Changqing, Wang Ruiting. 2008. The relationship of mantle-derived fluids to gold metallogenesis in the Jiaodong Peninsula: Evidence from D-O-C-S isotope systematics. *Ore Geology Reviews*, 33: 361~381.
- McCrea J M. 1950. The isotopic chemistry of carbonates and a paleo-temperature scale. *Journal of Chemistry and Physics*, 18: 849~857.
- Ohmoto H. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (2nd edition)*, John Wiley and Sons, 509~567.
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67: 551~578.
- O'Neil J R, Clayton R N, Mayeda T K. 1969. Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *Journal of Chemical Physics*, 51: 5547~5558.
- Qi L, Hu J, Gregoire D C. 2000. Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 51: 507~513.
- Spangenberg J, Fontboté L, Sharp Z D, Hunziker J. 1996. Carbon and oxygen isotope study of hydrothermal carbonates in the zinc-lead deposits of the San Vicente district, central Peru: a quantitative modeling on mixing processes and CO₂ degassing. *Chemical Geology*, 133: 289~315.
- Truesdell A H. 1974. Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures—Consequence for isotope geochemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 23: 387~396.
- Veizer J. 1989. Strontium isotopes in seawater through time. *Ann. Rev. Planet. Sci.*, 17: 141~167.
- Xiong X L, Rao B, Chen F R, Zhu J C, Zhao Z H. 2002. Crystallization and melting experiments of a fluorine-rich leucogranite from the Xianghualing Pluton, South China, at 150 MPa and H₂O-saturated conditions. *J. Asia Earth Sci.*, 21: 175~188.
- Yuan Shunda, Peng Jiantang, Shen Nengping, Hu Ruizhong, Dai Tongmo. 2007. ⁴⁰Ar-³⁹Ar isotopic dating of the Xianghualing, Hunan, Sn-polymetallic orefield and its geological implications. *Acta Geologica Sinica (English Edition)*, 81(2): 278~286.
- Yuan Shunda, Peng Jiantang, Hu Ruizhong, Li Huiming, Shen Nengping, Zhang Dongliang. 2008. A precise U-Pb age of cassiterite from the Xianghualing tin-polymetallic deposit (Hunan, South China). *Mineralium Deposita*, 43(4): 375~382.
- Zheng Y F. 1990. Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO₂: A quantitative evaluation and application to Kushikino gold mining area in Japan. *Mineralium Deposita*, 25: 246~250.

Carbon, Oxygen and Strontium Isotope Geochemistry of Calcites from the Xianghualing Tin-Polymetallic Deposit, Hunan Province

YUAN Shunda^{1, 2, 3)}, PENG Jiantang³⁾, LI Xiangqian¹⁾, PENG Qilin⁴⁾,
FU Yazhou³⁾, SHEN Nengping³⁾, ZHANG Dongliang³⁾

1) State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing, 100083;
2) Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, 100037; 3) State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002; 4) Xianghualing Tin Industry Co., Ltd, Linwu, Hunan, 424306

Abstract

Carbon, oxygen and strontium isotope studies have been performed on hydrothermal calcites from the Xianghualing tin-polymetallic deposit to investigate the sources of ore-forming fluids and the mechanism of mineralization. The results show that there are light carbon ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -5.4\text{‰} \sim -1.4\text{‰}$) and oxygen isotope compositions ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = +6.1\text{‰} \sim +13.9\text{‰}$) and higher strontium isotope compositions (0.7101 \sim 0.7230) for the calcites formed in the early stage of mineralization, while for the calcites formed in late stage of mineralization, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values are $+0.2\text{‰} \sim +0.6\text{‰}$, $+19.4\text{‰} \sim +21.5\text{‰}$ and 0.7101 respectively. It is suggested that the calcites formed in the early stage of mineralization resulted from the water/rock interaction of magmatic hydrothermal fluid and marine carbonate, and the carbon in ore-forming fluids are mainly derived from magmatic fluids and marine carbonates. It is revealed from simulation calculation that the calcites formed in the early stage of mineralization resulted from CO_2 degassing where 5 to 10 percent of CO_2 was lost. In contrast, the calcites precipitated in late stage of mineralization may be formed by leaching marine carbonate host rock in this area at lower temperatures, and the carbon in ore-forming fluids are mainly derived from the marine carbonate rocks. Strontium in the ore-forming fluid is mainly of granite and marine carbonate rock origin and there is a decrease in the proportion of strontium originated from granite and an increase for the strontium of marine carbonate origin during mineralization.

Key words: Calcite; Carbon, oxygen and Strontium isotopes; ore-forming fluid; Xianghualing tin-polymetallic deposit