

河南南召水洞岭锌铜矿床的类型及成矿条件^{*}杨荣勇¹⁾ 徐兆文²⁾ 任启江²⁾ 郭继春²⁾ 陆现彩²⁾

(1)中山大学地球科学系,广州 510275; 2)南京大学地球科学系)

摘要 水洞岭锌铜矿床是北秦岭造山带中铜矿远景区的典型黑矿型矿床,形成于二郎坪弧后盆地,时代为早古生代.成矿期间成矿流体以高 K^+ / Na^+ 、 F^- / Cl^- 比值和低 CO / CO_2 比值为特征;形成温度为 $197 \sim 330^\circ C$, f_{O_2} 为 $3 \times 10^{-31} \sim 8.1 \times 10^{-33}$ Pa,形成时的环境压力为 77.97×10^6 Pa, pH 值为 $5.73 \sim 6.12 (300^\circ C)$.同位素特征显示,成矿物质来源为下伏火山岩,且具有混合硫源(岩浆和海水硫)共同来源,岩浆热液对成矿起了一定的作用.

关键词 矿床类型,成矿条件,水洞岭

分类号 P 618.4

北秦岭造山带是贵金属及有色金属的重要成矿带,中、小型矿床、矿点广泛分布,成带出现,其中金、银矿产的远景已查明,但铜矿产成矿远景还需进一步工作.本文在前人工作的基础上,从矿床类型、成矿物理化学条件及矿床成因等方面对河南南召水洞岭锌铜矿床进行了较详细的研究.

1 矿床地质概况

南召水洞岭锌铜矿产于早古生代二郎坪群火山—沉积建造中.该矿主要由水洞岭、红石寨及桑树坪三个矿段组成,含矿围岩为二郎坪群火山岩,主要为变质岩、变细碧岩、石英角斑岩、石英角斑凝灰岩、石英绢云母片岩等.该矿床矿体呈层状、似层状,产状陡倾,沿倾向有膨大、狭窄及分支现象.矿石主要有三种类型:块状(闪锌矿和方铅矿矿石),层纹状(黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和少量黄铜矿浸染于云母石英片岩中)和脉状(黄铁矿、方铅矿、黄铜矿等分布于石英脉中).

矿石矿物主要有方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、黄铁矿,脉石矿物有石英、重晶石、绢云母等;次生矿物有孔雀石、铅矾等.围岩蚀变有硅化、重晶石化、黄铁矿化、绢云母化、绿泥石化等.矿石具有脉状交代结构和出溶结构以及交代残余结构,浸染状、块状构造及角砾状构造.

2 矿床类型的确定

野外地质及室内研究表明该矿床属与火山作用有关的块状硫化物矿床(图 1).在图中水洞岭矿床与大河铜矿、白银厂锌铜矿一样均投影于 VMSD 范围,大都近于锌富集端.但块

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-07-05 杨荣勇,男,31岁,副教授

状硫化物矿床的分类主要有:①依据岩石特征和大地构造位置, Sawkin(1976)将其划分为 4 类,即塞浦路斯型、黑矿型、别子型和苏利文型;②依据成矿时代和板块构造背景、火山作用以及矿床本身特征分为 3 类,即华南型、黑矿型和塞浦路斯型^[1];③依据火山岩组合可分为:与长英质火山岩有关型、与铁镁质火山岩有关型、与沉积建造有关型^[2]等。作者采用前两种方案,将该矿床与塞浦路斯型、苏利文型(华南型)、别子型、黑矿型进行对比,发现水洞岭的成矿构造背景、赋矿地层与前三者相差很大,而与黑矿型特征一致。具体表现为:①塞浦路斯型属洋中脊背景,容矿岩石为大洋拉斑玄武岩;②苏利文型(华南型)属断裂拗陷带,容矿岩石为沉积岩(有时夹少量火山岩);③别子型属岛弧背景,容矿岩石为基性熔岩和泥质岩;④水洞岭矿区与黑矿型矿床均表现为弧后盆地背景,容矿岩石为中酸性、酸性火山岩(水洞岭为石英角斑岩和石英角斑凝灰岩)。因此,水洞岭矿床应属黑矿型块状硫化物矿床。

图 1 块状硫化物矿床 Cu-Pb-Zn 关系图(重量百分比)
(VM SD- 与火山作用有关的块状硫化物矿床)

Fig. 1 Cu-Pb-Zn ratios for massive sulfide deposit

3 成矿物理化学条件及矿床成因

3.1 成矿物理化学条件

3.1.1 包裹体成分 水洞岭矿床含石英脉的流体包裹体液相成分和气相成分见表 1,成矿期石英包裹体液相成分比成矿期后 K^+ / Na^+ , F^- / Cl^- 比值高,而 Ca^{2+} / Mg^{2+} 和 CO / CO_2 比值低,显示出成矿流体在成矿期间具有相对高的 f_{O_2} , K^+ 和 F^- 。

3.1.2 温度 水洞岭矿区含石英脉包裹体均一法温度区间为 197~ 330°C (图 2),根据包裹体成分,按 $K^+ - Na^+ - Ca$ 图解^[3],求出的温度区间为 300~ 350°C,相似于黑矿型矿床(200~ 330°C)。

表 1 水洞岭矿区石英包裹体气、液相成分¹⁾

Tab 1 The compositions of liquid and gas in the inclusions of quartz

样号	pH	电导率 $\mu V \cdot cm$	$/mg \cdot kg^{-1}$								
			K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	HCO_3^-	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}
SH- 128	7.46	29.5	0.35	1.08	2.53	0.67	-	14.12	0.10	0.91	0.20
SH- 407	7.07	6.82	0.20	0.28	0.29	0.30	-	2.54	0.09	0.15	0.70
		CO	CH ₄		CO ₂		H ₂ O				
			$/mL \cdot kg^{-1}$								
		163.0	-			267.1	32.0	0.32	3.78	0.11	0.61
		32.0	-			908.3	345.3	0.71	0.97	0.6	0.04

1)取样量均为 3g,提取试液 50mL,水的 pH 值为 6.30,“—”未检出(样品由南京大学地球科学中心实验室测定)

图 2 水洞岭矿区含石英脉均一温度直方图

Fig. 2 Frequency histogram showing homogenization temperature of ore-bearing quartz vein

3. 1. 3 f_{O_2} 根据矿区成矿流体包裹成分和均一温度,应用气相成分中的 CO 和 CO₂ 平衡条件,求得成矿的 f_{O_2} 为 $3 \times 10^{-31} \sim 8 \times 10^{-33}$ Pa (300~ 350°C), 相似于日本黑矿的 f_{O_2} ($10^{-29} \sim 10^{-32}$ Pa, 200~ 250°C), 也与白银厂相近 ($10^{-27.5} \sim 10^{-30.8}$ Pa)。

3. 1. 4 成矿压力 依据单矿物闪锌矿电子探针结果平均值: Zn 60.91%, Fe 4.40%, S 33.68%, 可求得闪锌矿中 FeS 的摩尔分数为 $X_{FeS}^{ZnS} = 7.74$ 。Scott 等 (1973) 提出的闪锌矿地质压力计 $P = 42.30 - 32.101 X_{FeS}^{ZnS}$, 该式为实验所得, 在 300~ 600°C 范围内适用。将 X_{FeS}^{ZnS} 代入上式, 求出 $P = 77.9 \times 10^5$ Pa, 该成矿压力反映了成矿时海水的深度。

3. 1. 5 pH 值 矿区围岩绢云母化普遍, 也可见高岭土化, 因而可采用钾长石-绢云母和绢云母高岭石的稳定场来确定热液的 pH 值。依据流体包裹体中 K⁺ 摩尔浓度, 计算出 300°C 左右成矿流体的 pH 值为 5.73~ 6.12。相似于黑矿 (5.5 ± 0.5) 和白银厂 (5.44~ 6.63)。相对于 300°C 中性水 (pH = 5.7), 显示偏碱性环境, 即成矿流体处于偏碱性条件, 后期向弱酸性转化, 这与流体包裹体测出的结果所指示的环境一致, 也是成矿的有利条件。

3. 2 同位素特征

3. 2. 1 铅同位素 块状硫化物矿床矿石铅同位素在 $^{207}Pb/^{204}Pb - ^{206}Pb/^{204}Pb$ 图中, 落于正常铅范围内, 且与单阶段演化增长曲线很接近, 也与世界上大多数块状硫化物矿床一致 (图 3)。铅同位素年龄说明矿床与围岩具同时性, 白银厂矿石铅年龄为 530 Ma, 矿体围岩 (石英角斑岩) 年龄为 522 Ma (宋志高, 1984), 大河铜矿矿石铅年龄为 537~ 412 Ma, 水洞岭为 574 Ma 与二郎坪群火山岩 581~ 451 Ma (Rb-Sr) 相近。由于铅为正常铅, 既具有近似地幔铅的同位素特征 (μ 值低于 9.58), 又与矿区火山岩同生, 因此可以推断秦岭地区块状硫化物矿床的铅可能主要来源于弧后扩张的幔源区^[4], 也有部分来源于酸性火山岩。

3. 2. 2 硫同位素 水洞岭矿区矿石硫同位素及其他块状硫化物矿床硫同位素组成, 与黑矿型矿床硫同位素分布范围有一定的相似性 (图 4), 水洞岭矿区硫化物的 $\delta^{34}S$ 变化范围为 -2‰ ~ +7‰ 之间, 峰值区为 1‰ ~ 5‰; 黑矿 $\delta^{34}S$ 范围为 -6‰ ~ +9‰ 峰值区为 2‰ ~ 7‰^[3]。根据 Ohmoto (1972) 对 $H_2S + 1/2O_2 = H_2O + 1/2 S$ 得出平衡常数表达式, 再运用大本等所给的公式 $\delta^{34}S = \delta^{34}S + \Delta i H_2S$ ($\Delta i H_2S = 0.3\%$, 闪锌矿对 H₂S 的硫同位素富集系数), 和 $\delta^{34}S_{s} = \delta^{34}S_{s} \times X_{H_2S}$, 最后估算出 $\delta^{34}S_{s} = 1.13\%$, 体系总硫接近于零值, 反映硫为深源来源 (包括火山岩), 而硫酸盐的 $\delta^{34}S$ 为 18.4‰。该重晶石岩的 $\delta^{34}S$ (平均值) 与硫化物平均值

图 3 铅同位素的组成

Fig. 3 Diagram of composition of lead isotopes

图 4 块状硫化物矿床矿石硫同位素成分直方图

Fig. 4 Sulphur isotope data for massive sulfide deposit

(黑矿资料引自 Shikazono, 1992)

的差值为 15.43‰ , 属于 Sangster(1976)研究的寒武—奥陶纪海水硫酸盐与硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 的差值范围 ($13.9\text{‰} \sim 20.5\text{‰}$)^[21], 明显表现为海水来源。

3.2.3 氧同位素 水洞岭矿区成矿期和成矿期后石英脉的氢、氧同位素见表 3。成矿期间的 $\delta^{18}\text{O}$ 和 δD 均高于成矿期后石英脉, 整个水洞岭矿区流体包裹体 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解 (图 5) 说明岩浆热液起了一定的作用。

3.3 成因探讨

块状硫化物矿床同其他矿床一样, 其成因也是一个争论不休的问题。自 Crag(1966)提出了海底热水对流循环成矿以来, 大多数文献都认为火山成因块状硫化物矿床是由于海水冷却的火山岩中环流、淋滤并溶解了岩石中的贱金属, 在海底洼地沉积而成 (Ohmoto, 1972), 这一海水渗滤对流模式就建立在以海水为成矿流体来源的基础之上, 其必须具备的条件为: ① 发生于海底, 这样能够提供大量的循环海水; ② 有富含成矿元素的火山岩存在, 并且这种岩石应具有较好的渗透性; ③ 有能量的来源, 即存在能维持长期海水对流的热源, 而

表 3 水洞岭矿石英包裹体中成矿流体的氢、氧同位素组成 (‰)

Tab. 3 composition of hydrogen and oxygen isotope for ore- fluid of quartz inclusion

样号	产状	$\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}}$	$t/^\circ\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	δD
SH- 128	P _Y - Q	10. 28	221	- 0. 17	- 73. 99
SH- 407P _Y - C _P - Q脉		10. 43	325	4. 38	- 70. 436

图 5 水洞岭块状硫化物矿床 $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ 图解

Fig. 5 Diagram of δD vs. $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ from Shuidongling massive sulfide deposit

Uraabe 则认为日本黑矿不是由海水为主的流体从下盘火山岩中淋滤出金属而形成的, 根据黑矿形成时 (15Ma) 发生的主要地质事件的分析, 对与成矿有关的流纹岩结晶时形成富水流体的能力评估, 以及氢、氧及铅同位素组成特征, 提出大部分黑矿型矿床是由以岩浆为主的流体形成的^[5]. Stanton 则强调成矿物质和流体直接来自岩浆房^[6].

Campbell 等 (1982) 认为形成规模巨大的块状硫化物矿床仅靠海水对流是不太可能的, 他强调岩浆房在成矿过程中的积极作用, 其中一种解释是成矿溶液直接来自火山岩岩浆房. Pitha - Armond 和 Ohmoto (1980) 依据氢、氧同位素研究, 认为成矿热液可含 20% 的岩浆水, 其余为天水. Halsall 等在研究西班牙 Rio Tinto 块状硫化物矿床时, 对矿体下盘保存良好的流体补给带的氧同位素进行了研究, 结果显示流体具岩浆热液性质^[7]. Wilson 等对危地马拉 Oxec 铜矿 (塞浦路斯型块状硫化物) 研究得出: 成矿流体是由 4 种可能的机制形成的, 其中包括了低盐度海水与岩浆、与经过了环流的高温高盐度海水、与沸腾分馏后的高盐度水的混合作用^[8]. Large 也指出硫来源于岩浆和海水, 成矿金属元素来源于围岩和基底岩石^[9]. Shikazono (1992) 通过对黑矿的综合研究指出 $\delta^{34}\text{S}$ 具有海水和火山岩双重来源.

作者依据矿床的同位素特征的研究, 得出该矿的形成时代与下伏火山岩的时代相近, 铅、硫和氧同位素成物质与幔源区及火山岩有关, 海水对该矿床的形成也起了一定的作用, 因而可以认为海水、下伏火山岩及岩浆热液对该矿床的形成共同起了作用, 而非单一的海水对流, 或岩浆热液成矿, 另外, 水洞岭矿区围岩稀土、微量元素特征、矿石矿物黄铁矿 Co/Ni 比值也显示了同样的结论.

致 谢 本文写作过程中得到了胡受奚和李兆麟教授的指导, 在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- 1 顾连兴. 论长江中下游中石炭世海底块状硫化物矿床. 地质学报, 1986(2): 176~ 188
- 2 Sangster D M. Sulphur and lead isotopes in strata-bound deposits, in wolf, K. H., ed., Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits Amsterdam, Elsevier, 1976, 2 219~ 266
- 3 Patterson D J, Ohmoto H. Geologic setting and genesis of cassiterite- sulfide mineralization at Renison Bell, western Tasmania Economic Geology, 1981, 7: 950~ 982
- 4 杨荣勇. 东秦岭二郎坪群蛇绿岩的地球化学特征及其成矿意义. 南京大学学报 (自然科学版),

- 1995, 31(1): 140~ 147
- 5 华仁民. 流体在金属矿床形成过程中的作用和意义. 南京大学学报(地球科学), 1993, 5(3): 351
- 6 Stanton R L. Magmatic evolution and the ore type- lava type affiliations of volcanic exhalative ores. Australasian Inst. Mining Metallurgy Mon., 1992, 15: 101~ 107
- 7 Halsall C A, Sawkins F J. Magmatic- hydrothermal origin for fluids involved in the generation of massive sulfide deposits at Rio Tinto Spain, in Miles(ed.), Water- Rock Interaction, Balkema, Rotterdam, 1989. 285~ 288
- 8 Wilson P, Pterson E. Fluid inclusion evidence for fluid mixing in the Oxec Cyprus- type copper deposit, Guatemala. Econ. Geol., 1989, 84: 444~ 449
- 9 Large R R. Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits features, styles, and genetic models, Econ. Geol., 1992, 87: 471~ 510

The Type and Metallogenic Conditions of Shuidongling Zinc-Copper Deposit in Nanzhao, Henan Province

Yang Rongyong* Xu Zhaowen Ren Qijiang Guo Jichun Lu Xianchai

Abstract Shuidongling zinc-copper ore deposit, which formed in Erlangping back arc basin in the early Palaeozoic Era, is situated in copper metallogenic prospect area and belongs to the typical Kurko type ore deposit. The metallogenic fluid is characterized by high K^+ / Na^+ and F^- / Cl^- and low CO / CO_2 ratios. The temperature, f_{O_2} , pressure and pH value of metallogenic fluid are 197~ 330°C, $3 \times 10^{-31} \sim 8 \times 10^{-33}$ Pa, 77.97~ 10⁵ Pa and 5.73~ 6.12 ($t = 300^\circ C$) respectively. The isotopic features prove that metallogenic materials is derived from subjacent volcanics and the sulfur has a mixed sources (magmatic water plus seawater). In addition, the magma played a role in the mineralization.

Keywords type of ore deposit, metallogenic condition, Shuidongling

* Department of Earth Sciences, Zhongshan University, Guangzhou, 510275