

文章编号: 1000-4734(2018) 04-0406-14

极度不均一硫同位素对广东大降坪硫铁矿 矿床成因的制约

甘甜^{1 2} 韩心巧³ 刘培松³ 张迎迎^{1 2} 罗泰义^{1*}

(1. 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 ,贵州 贵阳 550081;
2. 中国科学院大学地球科学学院 ,北京 101407; (3. 广东广业云硫矿业有限公司 ,广东 云浮 527300)

摘 要: 广东云浮大降坪矿床为华夏板块西缘成冰系之后发育的储量超过 2×10^{11} kg 的超大型硫铁矿矿床 ,前人根据矿区地质特征和地球化学研究 ,确证了该矿床的热液沉积成因。该矿床黄铁矿硫同位素显示出较大的硫同位素分异 ($-26.7\text{‰} \sim 24.5\text{‰}$,极差为 51.2‰) ,与典型的热液沉积矿床有较大差别 ,已提出的几种成因模式尚不能圆满解释该矿床明显不均一的硫同位素特征。本文通过对不同矿体剖面的地质观察、系统的岩矿鉴定、单矿物硫同位素和微区硫同位素测试 ,将大降坪矿床的黄铁矿划分为 3 个成因阶段 6 种类型 ,进而对大降坪矿床热液沉积成因模式进行了修正。

关键词: 热液沉积成矿作用; 微区硫同位素; 铅锌分异; 大降坪硫铁矿矿床

中图分类号: P597 文献标识码: A doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2018.38.207

作者简介: 甘甜,女,1992 年生,博士研究生,矿物学专业,主要从事矿床地球化学研究。E-mail: gantian@mail.gyig.ac.cn

Constraint of extremely heterogeneous sulfur isotopes to the genesis of the Dajiangping pyrite deposit in Guangdong Province , China

GAN Tian^{1 2} , HAN Xin-qiao³ , LIU Pei-song³ , ZHANG Ying-ying^{1 2} , LUO Tai-yi^{1*}

(1. The state Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry , Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guiyang 550081 , China; 2. School of the Earth Sciences , University of Chinese Academy of Sciences , Beijing 101407 , China; 3. Guangdong Guangye Yunliu Pyrite Mining Co. , LTD , Yunfu 527300 , China)

Abstract: The Dajiangping deposit , formed in the western margin of the Cathaysia plate after the Cryogenian , in the Yunfu area , Guangdong Province , China , is a large-scale pyrite deposit with reserves of more than 200 million tons. Based on the geological and geochemical characteristics of the deposit , previous researchers have confirmed its genesis of hydrothermal sedimentary. The pyrites of the deposit have extremely heterogeneous sulfur isotopic characteristics ($-26.7\text{‰} \sim 24.5\text{‰}$, range: 51.2‰) , indicating relatively large differences comparing to the sulfur isotopes of the typical hot water deposition ore deposits. This sulfur isotopic characteristics could not be perfectly explained by some published genetic models. Based on geological observation of various profiles of various orebodies , systematic identification of rocks and minerals , as well as sulfur isotopic analysis of sulfide mineral separates , and in-situ analysis of sulfur isotopes of sulfide by using Nano-SIMS , the pyrite in the Dajiangping deposit has been classified into six types formed in three genetic stages , and then the hydrothermal sedimentary genetic model of the Dajiangping deposit has been modified.

Keywords: hydrothermal sedimentary mineralization; in-situ Nano-SIMS sulfur isotope analysis; lead-zinc differentiation; dajiangping pyrite deposit

收稿日期: 2017-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41530210; 41072054)

*通讯作者 E-mail: luotaiyi@vip.gyig.ac.cn

南华裂谷与华夏古陆过渡带形成了以震旦系大绀山组为赋矿地层的大降坪超大型硫铁矿矿床(查明资源量 $20200 \times 10^7 \text{ kg}$ [1])。大绀山组缺乏精确的定年数据,前人给出了矿层中硅质岩约 630 Ma 的 Rb-Sr 等时线年龄 [2],暗示了相当于陡山沱早期的沉积时限,但区域地层及矿区地层对比都没有发现南沱冰期之后华南普遍发育的盖帽碳酸盐岩。前人对该矿床进行了大量的全岩和单矿物硫同位素分析,发现该矿床硫同位素具有明显的分异,分布范围为 $-27.8\% \sim 22.7\%$,平均为 -3.9% , $n=44$ 。其中Ⅲ号矿体以条带状矿石为主, $\delta^{34}\text{S}$ 主要集中于负值 ($-27.8\% \sim -11.0\%$, 平均为 -19.1% , $n=18$), Ⅳ号矿体以块状矿石为主, $\delta^{34}\text{S}$ 主要为正值,但具有较大分异 ($-14.5\% \sim 22.7\%$, 平均为 6.7% , $n=26$) [3-5]。对上述的硫同位素分异,前人提出了不同的成因模式,如细菌硫酸盐还原成因 [4],生物硫与地层硫叠加成因 [6],生物硫与海水硫酸盐硫叠加成因 [7] 和生物硫、深源硫与海水硫酸盐硫叠加成因 [3-5]。本研究通过对广东大降坪矿床典型矿层剖面的系统研究,综合矿相学和微区分析,厘定了矿床的早期高温热水沉积过程、晚期低温热水改造过程和后期热液改造过程,结合矿石类型对黄铁矿进行了精细分类,并厘定了不同黄铁矿类型的硫同位素特征。

1 区域地质背景

研究区位于华南广东西部地区,隶属于南华裂谷(图 1 A),南华裂谷夹持于扬子板块和华夏板块之间,走向北东-南西,裂谷西南端与康滇裂谷南缘相接并受红河剪切带控制(图 1 A)。地质构造演化可分为 3 个阶段:震旦-志留纪,为地槽发展阶段,属于加里东构造旋回;泥盆纪-中三叠世,为准地台发展阶段,包括华里西运动和印支构造旋回和晚三叠世-第四纪,为大陆边缘活动带阶段,属滨太平洋构造域的一部分 [8]。研究区赋矿地层为以云开大山地区深变质岩系为代表的震旦系云开群,为华夏板块西侧一套巨厚的浅海相类复理石碎屑岩夹火山岩建造,最厚可达 6000 m。粤西区的云开群经历了深变质和混合岩化,自下而上可以划分为 3 个亚群,代表了 3 次比较清晰的海侵-海退沉积旋回 [8]。研究区内变成矿床主要有大理石、石墨矿床以及变质热液型的滑石和石棉矿床,受变质矿床主要有铁、磷和硫铁

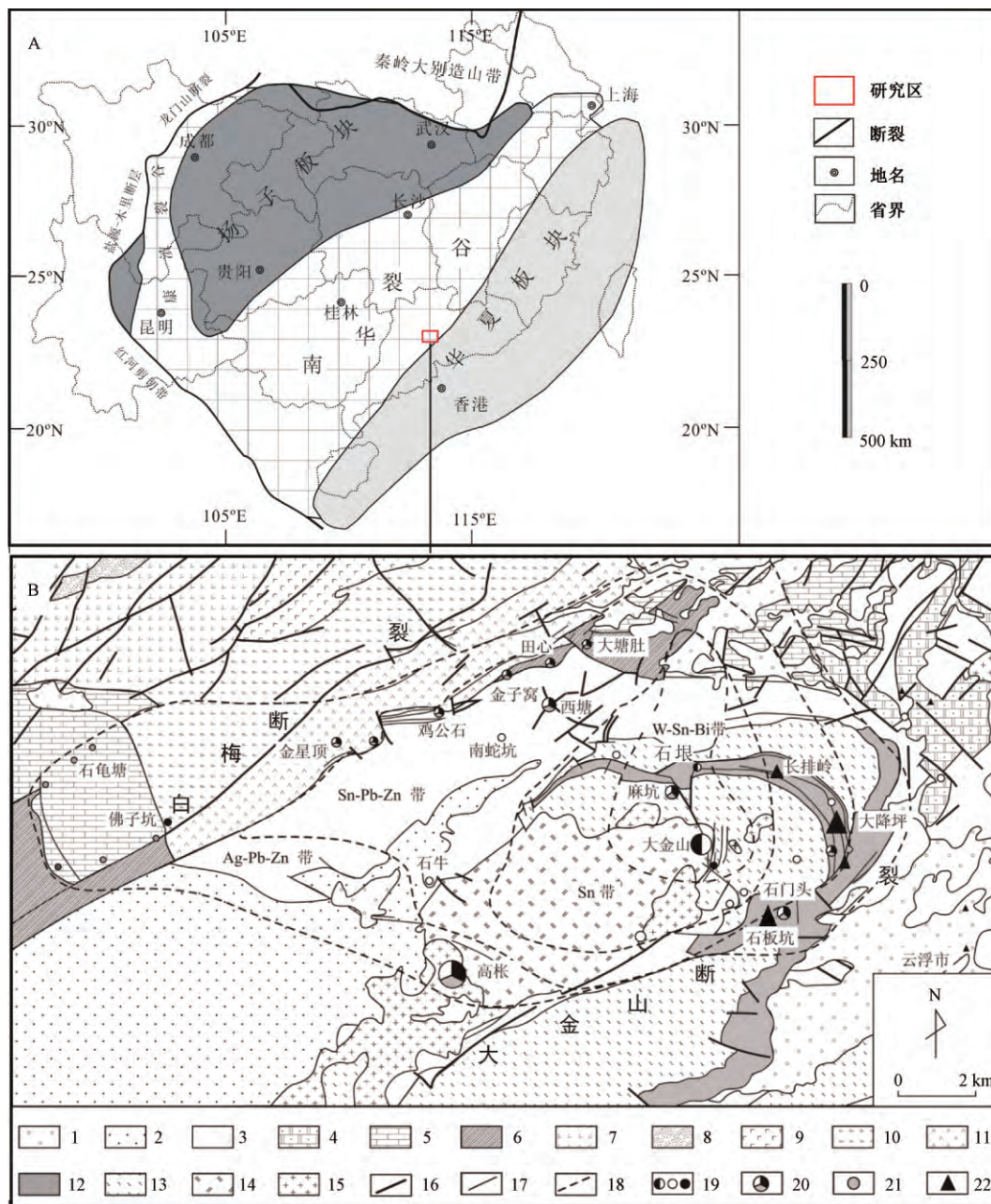
矿。其中以云浮硫铁矿为代表,黄铁矿矿体呈层状、似层状赋存于一套绿片岩相变质岩中 [8]。

区内花岗质岩浆活动强烈,主要有加里东期片麻状黑云母花岗岩、燕山早期中粒黑云母花岗岩、中粗粒斑状黑云母花岗岩和燕山晚期细粒黑云母花岗岩 [9]。在大金山断裂带和白梅断裂带夹持的北东向地体内,由于燕山期花岗岩的侵入,形成了大规模的穹隆构造,该构造(图 1 B)控制了区内钨锡矿(大金山 [9-12],石垠 [9])、银铅锌矿(高枧 [13-17],石门头,麻坑 [18])和硫铁矿(大降坪,石板坑 [19])的展布,成矿元素(S 除外)沿穹隆中心往外具有明显的水平分带(W-Sn-Bi \rightarrow Sn \rightarrow Sn-Pb-Zn-Ag \rightarrow Ag-Pb-Zn(Au) \rightarrow Au) [9],整体显示了强烈的岩浆热液成矿特征,暗示了大降坪硫铁矿带可能遭受了后期岩浆热液改造。

2 矿床地质特征

矿区出露地层有第四系、侏罗系和震旦系大绀山组。赋矿地层为浅变质的大绀山组地层,主要岩性为纹层状条带状粉砂岩和石英砂岩,夹火山碎屑岩、凝灰岩、黄铁矿层、泥灰岩和硅质岩 [20]。大绀山组地层受到大降坪南北-北西向弧形断裂带(主要为 F_3 和 F_4)的影响,褶皱构造同步发育。矿区岩浆岩相对不发育,仅在南部 2 km 外出露燕山期花岗岩小岩株 [3] (图 2) 及Ⅲ号矿体东缘发育约 4 m 宽辉绿岩岩脉。矿体大致呈层状、似层状和透镜状产出,与围岩产状基本一致。矿区共划分了 5 个矿体, F_3 断层以西为 I、Ⅲ和 V 号矿体,以东为 II、Ⅳ号矿体,其中Ⅲ号和Ⅳ号矿体约占全矿区总储量的 90% [21]。Ⅳ号矿体主要为致密块状矿石,质量分数最高(硫的平均质量分数是 37.3%),规模最大(长 2160 m,斜宽 150~480 m,矿体中部厚 70~150 m,两侧厚 20~50 m) [21]。Ⅲ号矿体主要为条带状矿石,硫的平均质量分数为 23.7%,规模次之(长 2450 m,斜宽 230~300 m,中部厚度 60~80 m,两侧 10~20 m 至 50~60 m 不等) [21]。在Ⅲ号矿体和Ⅳ号矿体过渡带,普遍存在角砾化、滑塌褶皱、卷曲层理等软变形构造,表明Ⅳ号矿丘边缘表现出斜坡相沉积特征,在Ⅲ号矿体远端,软沉积变形构造消失,黄铁矿条带多呈平直产出。

块状矿石的矿物组合相对简单,基本全由黄铁矿组成,碎裂结构发育,常见后期细粒方铅矿星散状分布或沿裂隙充填,但几乎没有闪锌矿共生。



1-第四系; 2-白垩系罗定组碎屑岩; 3-三叠系小云雾山组含煤碎屑岩; 4-石炭系连县组灰岩; 5-泥盆系东岗岭组灰岩夹白云岩;
 6-泥盆系信都组细砂岩夹粉砂岩; 7-志留系连滩组石英绢云千枚岩; 8-志留系古墓组细砂岩; 9-志留系大岗顶组砂砾岩;
 10-奥陶系兰翁组细砂岩、条带状千枚岩; 11-奥陶系东冲组石英云母片岩; 12-震旦系大蚶山组石英云母片岩、炭质千枚岩;
 13-前震旦纪沙坪湾组石英云母片岩; 14-前震旦纪云开群片麻岩; 15-燕山期花岗岩; 16-断层; 17-地质界线; 18-元素分带界线;
 19-钨锡、钨、锡矿床; 20-银铅锌矿床; 21-铜矿床; 22-黄铁矿矿床

图1 华南地区大地构造简图和粤西大蚶山多金属矿田地质矿产图(修改自文献[2-3])

Fig.1. The tectonic sketch map for the South China region (A) and the geological map of the Daganshan polymetallic districts in the western Guangdong (B) (modified from references [2-3]).

脉石矿物主要有石英、碳质及少量方解石等, 偶见绢云母和透闪石。条带状矿石矿物组合相对复杂, 原生沉积的条带状矿石由单一的黄铁矿条带与碎屑岩条带互层产出, 局部见闪锌矿微细纹层(未见方铅矿共生), 主要金属矿物为黄铁矿和少

量闪锌矿, 脉石矿物主要为石英、方解石、粘土矿物及碳质, 受后期热液改造(可能与采场内发现的辉绿岩脉侵入有关, 其中Ⅲ号矿体西4剖面附近的辉绿岩脉厚度可达3 m左右)的条带状矿石矿物组合比较复杂, 主要金属矿物为细晶-粗晶

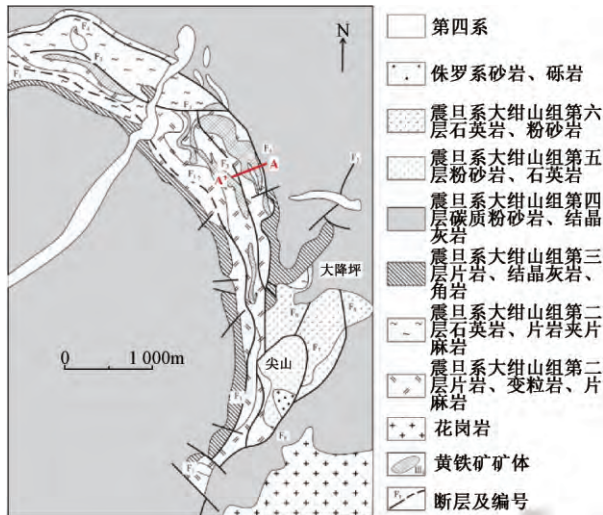


图 2 大降坪矿床硫铁矿矿区地质略图 (据文献 [3])

Fig.2. Simplified geological map for the Dajiangping pyrite deposit (after reference [3]).

的半自形-自形黄铁矿,常见磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿,偶见硫锰矿和砷锑镍矿,脉石矿物主要为石英、透辉石、透闪石、石榴子石、白云母、方解石、萤石和碳质等。

3 样品采集与分析方法

本次研究清理了IV号矿体的1条代表性剖面(图2 A-A';GPS点: N22. 964445° ,E112. 014708° ,H: 225. 4 m): 下部为一套浅变质粉砂岩(未见底),偶见砾石(主要为石英),砾径为1~2 cm,其上为约15 m厚的硅化黄铁矿化黑色页岩夹粉砂岩,中部为约15 m厚的块状黄铁矿矿体,矿体中夹少量条带状碳质泥页岩和石英砂岩透镜体,顶部为硅

化砂岩和黑色页岩。III号矿体西3剖面(GPS点: N22. 958868° ,E112. 011382° ,H: 278. 1 m)下部为黄铁矿碳质页岩,中部为约3 m厚的块状黄铁矿矿体,上部为约8 m厚的条带状黄铁矿矿体。西4剖面(GPS点: N22. 962273° ,E112. 012207° ,H: 209. 1 m)下部为约4 m的条带状黄铁矿,中部为3 m厚的块状黄铁矿,上部为约5 m厚的条带状黄铁矿。西5剖面(GPS点: N22. 959695° ,E112. 012412° ,H: 277. 7 m)下部为条带状黄铁矿(未见底),中部为约1 m宽块状黄铁矿夹约30 cm的顺层石英脉,上部为约6 m厚的条带状黄铁矿矿体。根据岩性变化对图2 A-A'剖面进行了取样(图3),并在采场中采集了不同矿化类型的典型样品。

在光薄片观察的基础上,对上述样品中的黄铁矿进行了分选,新鲜样品捣碎、过筛、超声波清洗后选取60~80目样品在双目镜下挑选,目测黄铁矿纯度达98%以上,挑选好的样品超声波清洗后用玛瑙研钵研磨至200目以上。共分选了36件黄铁矿样品进行硫同位素测试,在单矿物硫同位素分析的基础之上选取了5个代表性样品进行原位微区硫同位素测试。

单矿物硫同位素测试在中国科学院南京古生物地质研究所完成,用锡杯包裹0.2 mg粉末样品和0.3 mg五氧化二钒,送到Flash 2000 Element Analyzer中灼烧(1020 °C,灼烧过程中导入氧气),产生的气体通过载气(He)送到预处理系统,提纯后在Thermo Fisher Delta V Advantage质谱仪中测试。测定数据采用国际硫同位素标准V-CDT表示 $\delta^{34}S_{VCDT} = ((^{34}S/^{32}S)_{样} / (^{34}S/^{32}S)_{标} - 1)$

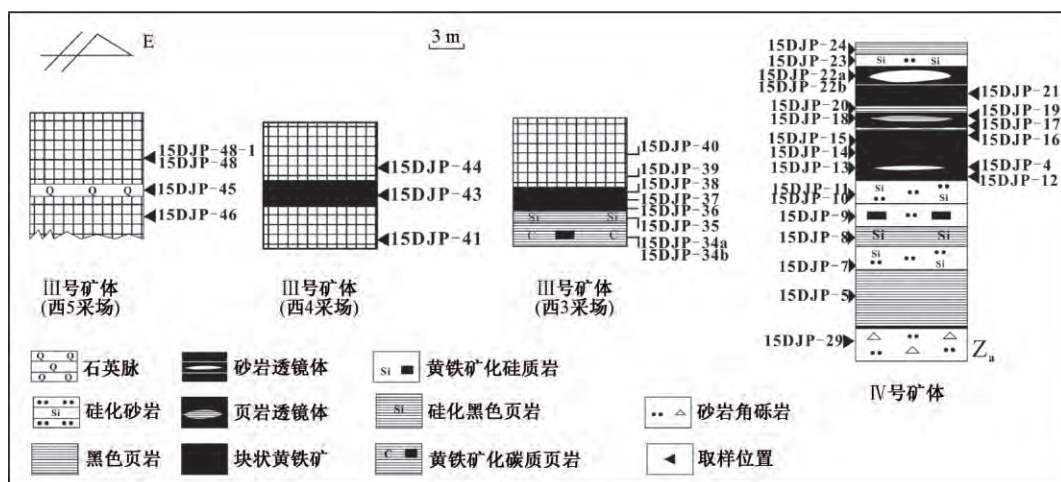


图 3 广东大降坪取样位置分布图

Fig.3. Sampling locations distributed in the Dajiangping deposit, Guangdong Province, China.

×1000, 测试误差小于 ±0.2‰ (2σ)。Nano-SIMS 原位微区硫同位素分析在中国科学院地质与地球物理研究所纳米离子探针实验室完成, 仪器型号 Cameca Nano-SIMS 50 L。工作原理: 首先将离子源 (Ion Sources) 产生的一次离子, 加速形成能量为 1~20 keV 的一次离子束 (Primary Ion Beam), 一次离子束照射固体样品表面, 激发 (溅射) 出正、负二次离子 (Secondary Ion Beam), 利用磁场 (Magnet) 分离具有不同质荷比的二次离子, 用法拉第杯 (FC) 或电子倍增器 (EM) 测量其强度, 最后通过测量值计算固体表面所含元素及同位素的丰度。有关仪器和测试方法详见文献 [22], 分析过程中所采用标准黄铁矿为 Sonora, δ³⁴S 分析精度优于 1.5‰, 校正方法见文献 [23]。

4 测试结果

4.1 单矿物黄铁矿测试结果

前人对大降坪矿床Ⅲ号和Ⅳ号矿体典型矿石的黄铁矿 (δ³⁴S = -25.6‰ ~ 24.5‰, 平均为 1.6‰, 极差为 50.1‰, n=47) 和围岩全岩 (δ³⁴S = -27.8‰ ~ 22.7‰, 平均为 -9.5‰, 极差为 50.5‰, n=16) 开展了较为充分的硫同位素研究 [3, 6-7, 24], 获得的规律总结如下: Ⅲ号矿体黄铁矿硫同位素均为明显负值 (δ³⁴S = -25.6‰ ~ -15.5‰, 平均为 -20.3‰, 极差为 10.1‰, n=9), Ⅲ号矿体围岩均为负值 (-27.8‰ ~ -11.0‰, 平均值为 -18.0‰, 极差为 16.8‰, n=9) [5], 虽然对围岩中硫的形态分布没有研究, 但Ⅲ号矿体围岩主要为一套碳质细碎屑岩和化学沉积岩, 因而明显偏负的围岩硫同位素可能代表了地层中有机硫的特征。Ⅳ号矿体黄铁矿的硫同位素分布较为广

泛 (δ³⁴S = -14.5‰ ~ 24.5‰, 平均为 6.8‰, 极差为 39.0‰, n=38)。曾晓东等 [25] 认为Ⅳ号矿体黄铁矿的硫同位素值可以划分为 3 组: 第 1 组 δ³⁴S 为明显负值 (-10.4‰ ~ -21.7‰, 平均为 -14.2‰, n=5); 第 2 组 δ³⁴S 接近零值 (-4‰ ~ +7.8‰, 平均为 2.1‰, n=12); 第 3 组 δ³⁴S 为明显正值 (12.7‰ ~ 24.5‰, 平均为 19.1‰, n=7)。赵海杰等 [3] 的测试数据表现为 2 个独立的负值和正值区间, 不存在零附近的同位素数据。Ⅳ号矿体有关围岩的硫同位素比较复杂 (δ³⁴S = -11.4‰ ~ 22.7‰, 极差为 34.1‰, n=7), 可能还需要积累更多的数据 [5]。

本文共测试黄铁矿 36 件 (图 4), 硫同位素数据见表 1, 硫同位素宽泛的展布范围 (δ³⁴S = -26.7‰ ~ 22.7‰, 平均值为 4.8‰, 极差为 49.4‰, n=36) 与前人工作结果一致, 但硫同位素在 4 个剖面中的分布规律揭示了更多的成因信息。Ⅳ号矿体 18 件样品均为剖面取样 (图 5), 硫同位素 δ³⁴S 值主要集中于正值 (δ³⁴S = -12.3‰ ~ 22.7‰, 平均值为 10.6‰, 极差为 35.0‰, n=18), 镜下观察表明底部黑色页岩中的黄铁矿 (15DJP-5 δ³⁴S = -7.9‰) 具有成岩期特征, 偏负的 S 同位素信息可能记录了地层中有机硫的信息。本次分析Ⅳ号矿体中最偏负的样品 (15DJP-21 δ³⁴S = -12.3‰) 来自硅化黄铁矿化砂岩透镜体 (15DJP-22) 底部, δ³⁴S 低正的黄铁矿样品 (15DJP-13 δ³⁴S = 0.8‰, 15DJP-13-2 δ³⁴S = 2.4‰, 15DJP-16 δ³⁴S = 4.8‰, 15DJP-16-2 δ³⁴S = 5.9‰) 主要位于矿体中一些凝灰质页岩条带底部。除去上述样品, Ⅳ号矿体 δ³⁴S 值整体集中于正值 (δ³⁴S = 12.5‰ ~ 22.7‰, 平均值为 16.5‰, 极差为 10.2‰, n=12)。

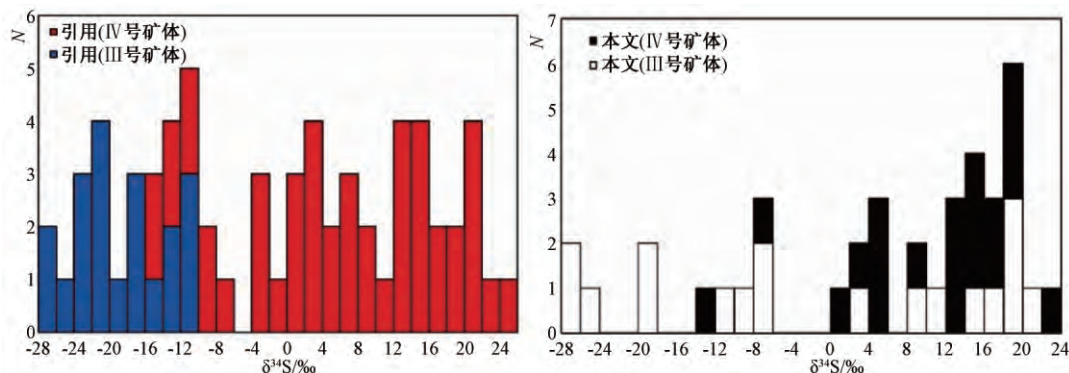


图 4 广东云浮大降坪硫同位素直方图

Fig.4. Histogram for δ³⁴S values of the Dajiangping pyrite deposit in Guangdong Province, China.

表1 广东大降坪黄铁矿单矿物硫同位素测试结果

Table 1. Analytical results of sulfur isotopes of pyrite separates from the Dajiangping pyrite deposit

样号	取样位置	剖面位置	样品名称	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$
15DJP-5	Ⅳ号矿体	剖面底板	黑色页岩	-7.9
15DJP-12	Ⅳ号矿体	矿体底部	块状黄铁矿	12.8
15DJP-4	Ⅳ号矿体	+0.1 m	块状黄铁矿	18.3
15DJP-13	Ⅳ号矿体	+0.1 m	块状黄铁矿	0.8
15DJP-13-2	Ⅳ号矿体	+0.1 m	块状黄铁矿	2.4
15DJP-14	Ⅳ号矿体	+0.2 m	块状黄铁矿	22.7
15DJP-15	Ⅳ号矿体	+1.0 m	块状黄铁矿	18.6
15DJP-16	Ⅳ号矿体	+2.0 m	块状黄铁矿	4.8
15DJP-16-2	Ⅳ号矿体	+2.0 m	块状黄铁矿	5.9
15DJP-17a	Ⅳ号矿体	+0.3 m	块状黄铁矿夹凝灰质页岩	17.5
15DJP-17b	Ⅳ号矿体		块状黄铁矿夹凝灰质页岩	15.8
15DJP-18	Ⅳ号矿体	+0.1 m	凝灰质黑色页岩	17.7
15DJP-19a	Ⅳ号矿体	+0.1 m	块状黄铁矿	14.0
15DJP-19b	Ⅳ号矿体		块状黄铁矿	12.5
15DJP-20	Ⅳ号矿体	+2.0 m	凝灰质黑色页岩	18.6
15DJP-21	Ⅳ号矿体	+2.0 m	块状黄铁矿	-12.3
15DJP-22a	Ⅳ号矿体	+2.0 m	黄铁矿化石英砂岩	15.4
15DJP-22b	Ⅳ号矿体		黄铁矿化石英砂岩	13.8
15DJP-36	Ⅲ号矿体	西3剖面底板	块状黄铁矿	19.7
15DJP-38	Ⅲ号矿体	+0.5 m	块状黄铁矿	19.9
15DJP-39	Ⅲ号矿体	+0.3 m	条带状黄铁矿	20.7
15DJP-40	Ⅲ号矿体	+2.0 m	条带状黄铁矿	16.7
15DJP-41	Ⅲ号矿体	西4剖面底板	条带状黄铁矿	-18.5
15DJP-43	Ⅲ号矿体	+2.0 m	块状黄铁矿	19.8
15DJP-44	Ⅲ号矿体	+5.0 m	条带状黄铁矿	-19.2
15DJP-46	Ⅲ号矿体	西5剖面底板	条带状黄铁矿	-26.7
15DJP-45	Ⅲ号矿体	+3.0 m	粉砂岩夹Py条带	8.5
15DJP-48	Ⅲ号矿体	+5.0 m	条带状黄铁矿	-26.1
15DJP-48-2	Ⅲ号矿体		条带状黄铁矿	-25.5
15DJP-25	Ⅲ号矿体	捡块	黄铁矿化石英砂岩	10.2
15DJP-27	Ⅲ号矿体	捡块	条带状黄铁矿	3.2
15DJP-28	Ⅲ号矿体	捡块	条带状黄铁矿	-6.8
15DJP-30	Ⅲ号矿体	捡块	条带状黄铁矿	-7.9
15DJP-31	Ⅲ号矿体	捡块	块状黄铁矿夹条带状黄铁矿角砾	-9.9
15DJP-32	Ⅲ号矿体	捡块	条带状黄铁矿	-11.2
15DJP-33	Ⅲ号矿体	捡块	块状黄铁矿	14.0

注: a、b 分别为同一样品粗晶自形黄铁矿和他形晶黄铁矿; 15DJP-XX-2 为同一样品重复样。

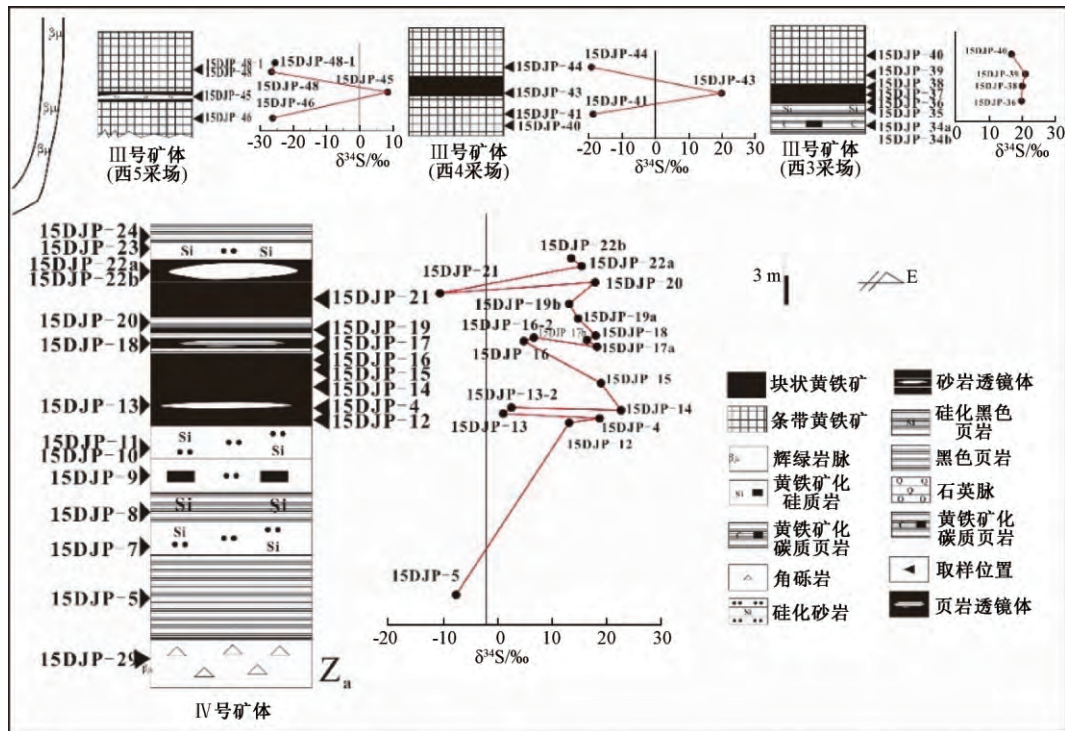


图5 广东云浮大降坪Ⅲ号和Ⅳ号矿体取样位置及硫同位素变化图

Fig.5. Sampling positions and variations of sulfur isotopes of pyrites from the III and IV ore bodies of the Dajiangping deposit, Guangdong Province, China.

Ⅲ号矿体西3剖面(图5) $\delta^{34}\text{S}$ 值显示了从中部块状黄铁矿到上部条带状黄铁矿,硫同位素体现为均一的高正值($\delta^{34}\text{S}$ 值为 16.7~20.7‰,平均值为 19.3‰ $n=4$);西4剖面(图5)的黄铁矿硫同位素存在较大的波动,下部条带状黄铁矿(15DJP-41 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-18.5‰)和上部条带状黄铁矿(15DJP-44 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-19.2‰) $\delta^{34}\text{S}$ 值均为负值,中部块状黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为正值(15DJP-43 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 19.8‰);西5剖面(图5)的黄铁矿硫同位素也存在较大的波动,下部条带状黄铁矿(15DJP-46 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-27.6‰)和上部条带状黄铁矿(15DJP-48 $\delta^{34}\text{S}$ 值为-26.1‰和-25.5‰)均为负值,中部块状黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为正值(15DJP-45 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 8.5‰)。Ⅲ号矿体中捡条带状黄铁矿硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值与前人测试结果一致,总体呈负值($\delta^{34}\text{S}$ 值为-11.2~-6.8‰,平均值为-9.0‰, $n=4$),仅灰岩条带黄铁矿硫同位素 $\delta^{34}\text{S}$ 值呈低正值(15DJP-27 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 3.2‰);捡块状黄铁矿呈正值(15DJP-33 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 14.0‰)。对Ⅲ号矿体而言,本次研究首次发现了大量的高正硫同位素样品,特别是在矿体中部稳定存在的块状黄铁矿矿层的硫同位素($\delta^{34}\text{S}$ 值为 8.5~19.9‰,平

均值为 16.4‰, $n=5$)与Ⅳ号矿体块状黄铁矿硫同位素($\delta^{34}\text{S}$ 平均为 16.5‰)基本一致。

4.2 Nano-SIMS 黄铁矿测试结果

微区测试共获得 158 个 $\delta^{34}\text{S}$ 数据值(表 2),结果总体呈正态分布(15djp-13 和 15djp-15)和微弱的正偏斜分布(15djp-21, 15djp-31 和 15djp-46)(图 6),与单矿物测试结果基本一致,表明 S 同位素的宏观和微观分析数据相互之间可以校验。测试样品包括:(1)微细晶块状黄铁矿(15djp-13, 单矿物 $\delta^{34}\text{S}=0.8‰$,微区 $\delta^{34}\text{S}=-5.0‰\sim+8.0‰$,平均值为 +2.5‰, $n=25$);(2)粗晶块状黄铁矿(15djp-15, 单矿物 $\delta^{34}\text{S}=18.6‰$,微区 $\delta^{34}\text{S}=17.5‰\sim 22.9‰$,平均值为 20.2‰, $n=25$);(3)细晶致密块状黄铁矿(15djp-21, 单矿物 $\delta^{34}\text{S}=-12.3‰$,微区 $\delta^{34}\text{S}=-5.8‰\sim-14.0‰$,平均值为 -10.9‰, $n=27$);(4)块状矿包裹原生条带矿石角砾(15djp-31, 单矿物 $\delta^{34}\text{S}=-9.9‰$,微区 $\delta^{34}\text{S}=-11.2‰\sim+1.2‰$,平均值为 -6.9‰, $n=36$);(5)强蚀变条带状黄铁矿(15djp-46, 单矿物 $\delta^{34}\text{S}=-26.7‰$,微区 $\delta^{34}\text{S}=-32.9‰\sim-28.5‰$,平均值为 -29.9‰, $n=43$)。

表2 广东大降坪黄铁矿 Nano-SIMS 硫同位素测试结果

Table 2. In-situ sulfur isotopes of the pyrite from the Djiangping deposit by using Nano-SIMS

样品	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cor}}/\text{‰}$	样品	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cor}}/\text{‰}$	样品	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cor}}/\text{‰}$	样品	$\delta^{34}\text{S}_{\text{cor}}/\text{‰}$
Py _{m1} :		15djp-15-7_mg_1	19.3	16djp-31b-s1_mg_1	-8.5	15djp-46-s1_mg_3	-30.9
15djp-13-5_mg_1	5.3	15djp-15-7_mg_2	19.4	16djp-31b-s1_mg_2	-7.6	15djp-46-s2_mg_1	-28.5
15djp-13-5_mg_2	5.9	15djp-15-7_mg_3	19.4	16djp-31b-s1_mg_3	-7.7	15djp-46-s2_mg_2	-29.0
15djp-13-5_mg_3	4.0	15djp-15-8_mg_1	20.2	16djp-31b-s2_mg_2	-7.8	15djp-46-s2_mg_3	-28.5
15djp-13-6_mg_1	1.7	15djp-15-8_mg_2	20.8	16djp-31b-s2_mg_1	-8.5	15djp-46-s2_1_mg_1	-29.8
15djp-13-6_mg_2	2.3	15djp-15-8_mg_3	21.8	16djp-31b-s3_mg_2	-10.4	15djp-46-s3_mg_1	-28.8
15djp-13-6_mg_3	0.5	15djp-15-9_mg_1	20.5	16djp-31b-s3_mg_1	-10.7	15djp-46-s3_mg_2	-29.3
15djp-13-8_mg_1	1.3	15djp-15-9_mg_2	21.7	15djp-31b-s4_mg_2	-10.4	15djp-46-s4_mg_1	-30.0
15djp-13-8_mg_2	-2.4	15djp-15-9_mg_3	22.8	15djp-31b-s4_mg_1	-11.2	15djp-46-s4_mg_2	-29.6
15djp-13-8_mg_3	-5.0	15djp-15-10_mg_1	21.8	15djp-31b-s5_mg_1	-7.2	15djp-46-s4_mg_3	-29.1
15djp-13-7_mg_1	2.6	15djp-15-10_mg_2	22.6	15djp-31b-s5_mg_2	-9.0	15djp-46-s5_mg_1	-29.5
15djp-13-7_mg_2	2.2	15djp-15-10_mg_3	22.9	15djp-31b-s5_mg_3	-9.6	15djp-46-s5_mg_2	-29.2
15djp-13-7_mg_3	2.6	Py _{m3} :		15djp-31b-s11_mg_1	-9.9	15djp-46-s5_mg_3	-29.9
15djp-13-1_mg_1	3.8	15djp-21_mg_3	-12.0	15djp-31b-s11_mg_2	-9.7	15djp-46-s6_mg_1	-28.6
15djp-13-1_mg_2	6.6	15djp-21_mg_2	-11.9	15djp-31b-s12_mg_1	-9.1	15djp-46-s6_mg_2	-29.7
15djp-13-1_mg_3	6.0	15djp-21_mg_1	-11.0	15djp-31b-s12_1_mg_1	-9.0	15djp-46-s6_mg_3	-29.8
15djp-13-2_mg_1	0.8	15djp-21_1_mg_3	-14.0	15djp-31b-s12_1_mg_2	-8.9	15djp-46-s6_1_mg_1	-30.7
15djp-13-2_mg_2	0.6	15djp-21_2_mg_3	-13.7	15djp-31b-s13_mg_1	-10.7	15djp-46-s6_1_mg_2	-31.0
15djp-13-2_mg_3	-0.5	15djp-21_2_mg_2	-13.8	15djp-31b-s13_mg_2	-10.2	15djp-46-s6_2_mg_1	-31.2
15djp-13-3_mg_2	1.1	15djp-21_2_mg_1	-13.6	Py _{m1} :		15djp-46-s6_2_mg_2	-31.2
15djp-13-3_mg_3	0.7	15djp-21_1_mg_1	-13.2	15djp-31b-s6_mg_1	-8.8	15djp-46-s6_3_mg_1	-30.2
15djp-13-3_mg_1	0.3	15djp-21_1_mg_2	-13.2	15djp-31b-s7_mg_1	-5.8	15djp-46-s6_3_mg_2	-30.4
15djp-13-3_mg_4	-0.1	15djp-21-5_mg_2	-9.8	15djp-31b-s7_mg_2	-3.4	15djp-46-s6_3_mg_3	-30.1
15djp-13-4_mg_1	7.6	15djp-21-5_mg_1	-10.8	15djp-31b-s8_mg_2	-4.4	15djp-46-s6_4_mg_1	-29.9
15djp-13-4_mg_2	6.1	15djp-21-3_mg_1	-11.2	15djp-31b-s8_mg_1	-6.2	15djp-46-s6_4_mg_2	-29.9
15djp-13-4_mg_3	8.0	15djp-21-3_mg_2	-10.9	15djp-31b-s9_mg_1	-5.3	15djp-46-s6_4_mg_3	-29.5
Py _{m2} :		15djp-21-3_mg_3	-10.7	15djp-31b-s9_mg_2	-7.6	15djp-46-s11_mg_1	-29.4
15djp-15-1_mg_1	21.8	15djp-21-4_mg_1	-10.6	15djp-31b-s9_mg_3	-2.9	15djp-46-s11_mg_2	-29.7
15djp-15-1_mg_2	22.0	15djp-21-4_mg_2	-10.7	15djp-31b-s14_mg_1	-4.9	15djp-46-s11_mg_3	-29.7
15djp-15-2_mg_1	18.7	15djp-21-6_mg_1	-10.8	15djp-31b-s14_mg_2	-4.6	15djp-46-s12_mg_1	-30.9
15djp-15-2_mg_2	17.8	15djp-21-6_mg_2	-10.1	15djp-31b-s14_mg_3	-4.5	15djp-46-s12_mg_2	-30.8
15djp-15-3_mg_1	18.3	15djp-21-6_mg_3	-10.6	15djp-31b-s14_1_mg_1	-3.7	15djp-46-s12_mg_3	-31.4
15djp-15-3_mg_2	17.8	15djp-21-7_mg_1	-9.7	15djp-31b-s14_1_mg_2	-6.8	15djp-46-s13_mg_1	-32.9
15djp-15-4_mg_1	17.6	15djp-21-7_mg_2	-8.3	15djp-31b-s14_1_mg_3	-3.5	15djp-46-s13_mg_2	-30.0
15djp-15-4_mg_2	17.5	15djp-21-8_mg_1	-12.6	15djp-31b-s15_mg_1	1.2	15djp-46-s13_mg_6	-29.0
15djp-15-5_mg_1	19.2	15djp-21-8_mg_2	-11.2	15djp-31b-s15_mg_2	0.2	15djp-46-s13_mg_3	-29.4
15djp-15-5_mg_2	18.5	15djp-21-9_mg_1	-10.1	15djp-31b-s15_mg_3	-1.3	15djp-46-s13_mg_4	-29.8
15djp-15-6_mg_1	20.6	15djp-21-9_mg_2	-8.6	15djp-46-s1_mg_1	-30.6	15djp-46-s13_mg_5	-30.0
15djp-15-6_mg_2	20.8	15djp-21-10_mg_1	-6.5	Py ₁₃ :		15djp-46-s13_1_mg_1	-29.4
15djp-15-6_mg_3	21.3	15djp-21-10_mg_2	-5.8	15djp-46-s1_mg_2	-30.4		

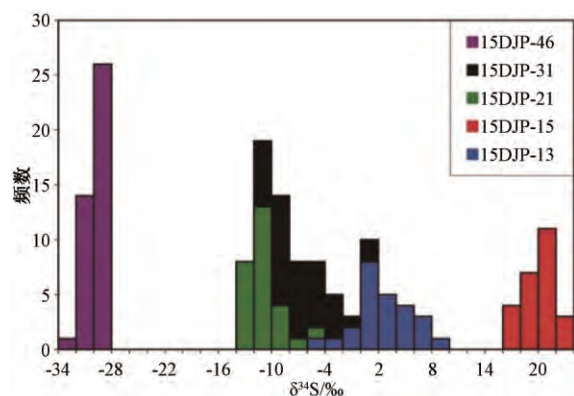


图 6 测试黄铁矿 Nano-SIMS $\delta^{34}\text{S}$ 值组成直方图图解

Fig.6. Histogram for $\delta^{34}\text{S}$ values of pyrites analyzed by using Nano-SIMS.

5 讨 论

5.1 黄铁矿分类

为了精确揭示原始热水沉积的黄铁矿在后期不同阶段的热液改造过程中元素的迁移变化,我们需要对黄铁矿的类型进行精细厘定和限制。通过对条带状和块状矿石的宏观特征和微区研究,可将黄铁矿细分为 6 种类型(图 7、表 3)。

1) 高温热水阶段硫化物丘体中的黄铁矿($\text{Py}_{\text{m}1}$) (图 7a): 根据对现代海底硫化物矿床的观

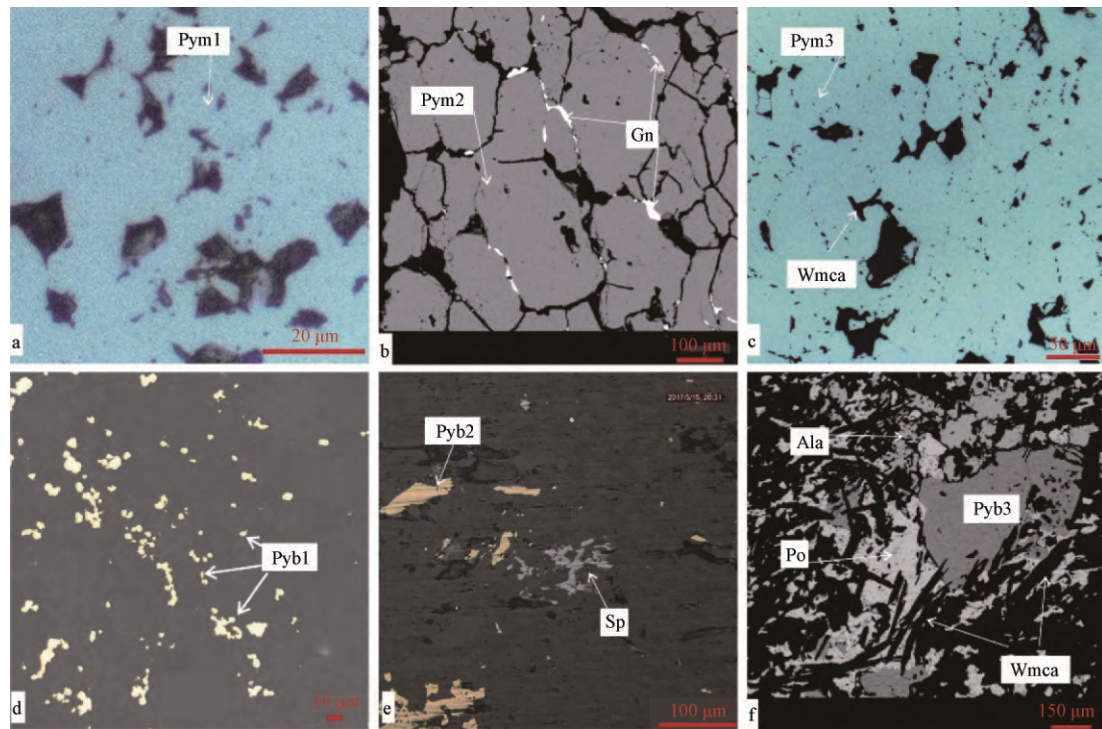
察,早期高温热水(300~400 °C)阶段在喷口附近以大量快速生长的硫化物黑烟囱为特征,快速沉淀的硫化物以细粒-粗粒他形为主,黑烟囱不断崩塌生长堆积,最后形成一定规模的硫化物丘体。大降坪 IV 号矿体整体形态为一大型丘体,其中保留有一些凝灰质页岩透镜体,这些透镜体成为有利的隔挡层,阻碍了后期的热液改造,局部保留了热水沉积早期的黄铁矿特征(如 15DJP-13)。黄铁矿以细粒(约为 20~40 μm)-粗粒(约为 200~400 μm)他形产出为特征,脉石矿物主要为石英,S 同位素在 0‰附近(-5.0‰~+8.0‰,平均值为 +2.5‰,详细讨论见下一节,下同)。

2) 高温热水阶段热水羽成因条带状矿石中的黄铁矿($\text{Py}_{\text{b}1}$) (图 7 d): 黑烟囱发育阶段,微细粒硫化物颗粒继续向上运移形成热水羽,热水羽受洋流控制而侧向流动,此过程中部分金属离子和周围海水中的 H_2S (主要为细菌还原硫酸盐成因)反应,最终在硫化物丘体周围形成条带状硫化物。本次研究在 III 号矿体捡块样 15DJP-31 中发现了保留的纹层状黄铁矿化硅质岩角砾,其中黄铁矿以微细粒(约 2~10 μm 左右)、半自形-自形、分散或纹层状产于碳质硅质岩中,由于形成后被快速保存于硅质岩中,未见明显的后期热液改造,S 同位素略为偏负(-8.8‰~+1.2‰,平均值为 -4.2‰)。

表 3 大降坪矿床不同类型黄铁矿样品描述

Table 3. Description of various types of pyrites from the Dajiangping pyrite deposit

取样位置	矿物组合	黄铁矿形态	粒径/ μm	构造	$\delta^{34}\text{S}_{\text{average}}/\text{‰}$
$\text{Py}_{\text{m}1}$ IV 号	黄铁矿	微细晶-粗晶、他形、多孔状	20~40 200~400	块状构造	+2.5
$\text{Py}_{\text{b}1}$ III 号	以细粒黄铁矿为主,基质为硅质和钙质	微细晶、自形、分散条带	2~10	条带状构造	-4.2
$\text{Py}_{\text{m}2}$ IV 号	粗晶黄铁矿为主,裂隙见方铅矿,见石英和玉髓	粗晶、他形-半自形、致密粒状	200~600	块状构造	+20.2
$\text{Py}_{\text{b}2}$ III 号	细粒黄铁矿为主,见闪锌矿条带	中粗晶-粗晶、他形-半自形、分散条带	40~80	条带状构造	+19.3
$\text{Py}_{\text{m}3}$ IV 号	中粗晶黄铁矿为主,少量白云母、透闪石等针柱状矿物穿插,裂隙见方铅矿,基质主要为石英和玉髓	中粗晶、他形-半自形、致密集合体	100~600	块状构造	-12.1
$\text{Py}_{\text{b}3}$ III 号	以自形黄铁矿为主,伴生磁黄铁、方铅矿、闪锌矿、硫锰矿、砷锑镍矿,脉石矿物主要为碳质、沥青、石英	粗晶、自形、分散条带	10~200	条带状构造	-30.0



Ala-硫锰矿; Po-磁黄铁矿; Gn-方铅矿; Sp-闪锌矿; Py-黄铁矿; Wmca-透闪石; b和f为背散射图像;

a、c、d和e为光学显微镜图像; a- Py_{m1} ; b- Py_{m2} 在IV号矿热液改造中Sp和Gn发生分离;

c- Py_{m3} 伴生砂卡岩化改造矿物; d- Py_{b1} ; e- Py_{b2} 伴生闪锌矿条带;

f- Py_{b3} 在III号矿体中与Po、Sp、Gn共生,磁黄铁矿充填于黄铁矿中

图7. 广东大降坪矿床不同类型黄铁矿及伴生矿物图版

Fig. 7. Characteristics of various types of pyrites and associated minerals from the Dajiangping pyrite deposit, Guangdong Province, China.

3) 低温热水阶段硫化物丘体中的黄铁矿(Py_{m2}) (图7b): 根据对现代海底热水活动体系的观测, 早期高温(300~400 °C)热水活动阶段以形成黑烟囱为主, 晚期低温热水(300 °C以下)活动在硫化物丘体之上或附近形成白烟囱, 白烟囱主要构成矿物为硫酸盐及少量硫化物。对一些现代海底已经石化的硫化物丘的研究表明, 晚期低温热水活动对早期硫化物进行了强烈改造, 其中铅锌发生了明显分异, 锌活化迁移而铅保留在硫化物丘体中, 这种现象被称为带状精炼过程^[26]。大降坪IV号矿体大部分矿石(如15DJP-14、15DJP-15、15DJP-21)的黄铁矿以颗粒粗大(约200~600 μm)、他形-半自形-自形为特征, 常见碎裂结构, 裂隙中充填方铅矿但几乎未见闪锌矿(图7b), 说明在后期热液改造过程中发生了明显的铅-锌分离, 主要脉石矿物为石英, S同位素明显偏正(+17.5‰~+22.9‰, 平均值为+20.2‰)。

4) 低温热水阶段热水羽成因条带状矿石中的黄铁矿(Py_{b2}) (图7e): 低温热水活动阶段热水

羽依然发育, 由于前述的铅锌分异, 预期这一阶段形成的条带状矿石相对富含闪锌矿。本次研究在一些黄铁矿条带中(15DJP-34, 15DJP-39), 发现有分散状闪锌矿构成的纹层与黄铁矿条带互层, 主要金属矿物为黄铁矿和闪锌矿, 脉石矿物主要为石英、方解石、粘土矿物和碳质, S同位素与 Py_{m2} 相似(Py_{b2} : 16.7‰~20.7‰, 平均值为19.3‰)。

5) 后期热液改造硫化物丘体中的黄铁矿(Py_{m3}) (图7c): 在IV号矿体中发现有透镜状黄铁矿化硅化石英砂岩, 砂岩中黄铁矿具有高正S同位素特征, 但透镜体之下的黄铁矿矿石(15DJP-21)具有明显偏负的S同位素。镜下观察, 黄铁矿以粗晶(100~600 μm)、他形-半自形、致密集合体为特征, 脉石矿物除石英外, 可见针状白云母和透闪石等矿物, S同位素偏负(-14.0‰~-9.8‰, 平均值为-12.1‰)。由于硅化砂岩的稳定性, 有利于后期热液沿岩性界面流动, 对透镜体下部块状矿石进行交代, 可能是该样品出现明显

偏负硫同位素的原因。

6) 后期热液改造条带状矿石中的黄铁矿 (Py_{b3}) (图 7f): 在Ⅲ号矿体西 5 剖面西缘发现宽 3~4 m 的辉绿岩脉, 高温玄武质岩浆的侵入导致地层中的碳酸盐岩分解和有机质的热降解, 相关的热液活动进而改造条带状矿石。以 15DJP-46 为例, 常见热液黄铁矿脉体切穿早期的黄铁矿条带, 整体上黄铁矿粒度变化很大 (10~200 μm), 自形程度很高, 发现有立方体、八面体及五角十二面体的单形和聚形, 常见磁黄铁矿、闪锌矿和方铅矿。脉石矿物包括石英、方解石、透闪石、透辉石、石榴子石、白云母等。S 同位素接近有机硫同位素特征 (-32.9‰~-28.5‰, 平均值为 -30.0‰)。

5.2 硫同位素极端分异原因

通过地质学、矿物学观察结合硫同位素特征, 将大降坪硫铁矿矿床的黄铁矿细分为 6 种类型 (图 8), 认为该矿床主要经历了早期高温热水沉积成矿、晚期低温热水改造和后期辉绿岩脉侵入有关的热液改造, 在 3 种地质过程中硫的来源和演化过程剖析如下。

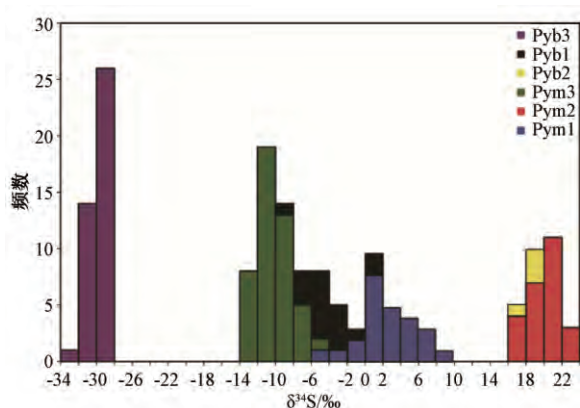


图 8 不同类型黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值组成直方图图解

Fig.8. The histogram for $\delta^{34}\text{S}$ values of various types of pyrites.

5.2.1 早期高温热水沉积作用

根据黄铁矿分类研究, 15DJP-13 号样品代表了高温热水阶段硫化物丘体中的黄铁矿 (Py_{m1}), 样品中微细晶-粗晶他形黄铁矿 (粒径为约为 20~40 μm 或 200~400 μm) 的 Nano-SIMS 微区硫同位素值基本呈正态分布, 厘定 Py_{m1} 端元硫同位素平均值为 +2.5‰ ($\delta^{34}\text{S}$ 值: -5.0‰~+8‰, $n=25$); 15DJP-31 样品中的黄铁矿化硅质岩角砾代表了高温热水阶段热水羽成因条带状矿石中的黄铁矿 (Py_{b1}) 相应微细粒黄铁矿 (约 2~10 μm 左

右) 的 Nano-SIMS 微区硫同位素具正态分布特征, 确定 Py_{b1} 端元硫同位素平均值为 -4.2‰ ($\delta^{34}\text{S}$ 值: -8.8‰~+1.2‰, $n=17$)。

现代海底热液系统中硫的来源主要有: 海水硫酸盐 (现代海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 21.2‰^[27])、深部岩浆流体 (大部分基性岩中硫化物以及单质硫的硫同位素组成为 0‰附近^[28]) 和沉积物 (沉积物有机硫的硫同位素最低达 -50‰^[29])。通过与现代海底热液系统硫化物硫同位素对比, 大降坪高温热水沉积主体端元 Py_{m1} 的硫同位素值与无沉积物覆盖的洋中脊热液系统基本一致 (如 East Pacific Rise 21°N, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.3‰~5.5‰; Juan de Fuca Ridge, Pacific, $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.8‰~3.0‰) 与劳海盆 Hine Hina 热液场 ($\delta^{34}\text{S}$ 值为 -7.7‰~-2.8‰) 和东马努斯海盆 Susu Knolls 烟囱硫化物 ($\delta^{34}\text{S}$ 值为 -8.0‰~-3.9‰)^[30-31] 的硫同位素值差异较大。大洋中脊和弧后盆地热液系统硫同位素的差异, 一般认为是弧后盆地沉积物中有机硫对热液体系的贡献。对于大降坪矿床而言, 构造环境为南华裂谷与华夏板块过渡带的边缘海盆, 迄今没有发现大面积分布的玄武岩, 矿床围岩主要为沉积岩, 表明大降坪矿床与现代弧后盆地热液系统更为相似, 但 Py_{m1} 端元硫同位素相比现代弧后盆地热液系统明显偏正, 可能暗示了当时大降坪海盆海水硫酸盐具有更高的硫同位素值。

5.2.2 晚期低温热水改造作用

通过前文黄铁矿分类的研究, 15DJP-15 代表了低温热水阶段硫化物丘体中的黄铁矿 (Py_{m2}), 样品中粗晶黄铁矿的 Nano-SIMS 微区硫同位素值呈正态分布, 厘定 Py_{m2} 端元硫同位素平均值为 +20.2‰ ($\delta^{34}\text{S}$ 值: +17.5‰~+22.9‰, $n=25$)。在微区硫同位素测试中, 未对低温热水阶段热水羽成因条带状矿石中的黄铁矿 (Py_{b2}) 进行单独分析; 镜下观察表明, Ⅲ号矿体中西 3 剖面样品未遭受明显的后期热液改造, 该剖面黄铁矿单矿物微量元素 Zn 明显增高 (与 IV 号矿体平均值相比, 增高了约 100 倍, 未发表数据), 根据前述关于低温热水改造过程中铅锌分异的讨论, 该剖面黄铁矿应划分为 Py_{b2} , 可将其单矿物的 $\delta^{34}\text{S}$ 平均值 (+19.3‰) 作为 Py_{b2} 端元硫同位素值 ($\delta^{34}\text{S}$ 值: 16.7‰~20.7‰, $n=4$)。

在低温热水改造过程中, 硫同位素的升高在现代石化的 TAG 硫化物 ($\delta^{34}\text{S}$ 值: 6.5‰~

8.8‰)^[32]和Vai Lili, the Valu Fa back-arc ridge 硫化物($\delta^{34}\text{S}$ 值: 8.0‰~16.2‰, $n=6$)中普遍存在, 较高的 $\delta^{34}\text{S}$ 值被解释为TAG丘下部富石膏层($\delta^{34}\text{S}$ 值与同期海水一致^[33])提供了较重的硫^[32]。在现代黑烟囱发育阶段, 携带大量 Ca^{2+} 和成矿元素的高温热液(300~400℃)流体喷出, 形成硫化物加石膏的黑烟囱; 在晚期低温热水阶段, 大量海水沿构造裂隙下渗, 温度降低后(小于150℃^[34])石膏发生退溶解导致黑烟囱的崩塌。在现代海底硫化物丘体的形成过程中, 石膏的沉淀和溶解交织伴随整个过程。大降坪硫铁矿的研究文献中没有石膏等硫酸盐矿物的报道, 本次研究在所有光薄片中也未发现硫酸盐矿物的存在, 表明在晚期低温热水阶段, 石膏已经全部发生了退溶解反应。富 SO_4^{2-} 的低温热水对早期高温热水快速沉淀的硫化物进行了全面改造, 包括硫化物的溶解和再沉淀, 形成了粗晶、半自形-自形、碎裂为典型特征的 Py_{m2} , 并伴随铅锌的分异; 同时 SO_4^{2-} 通过热化学还原降解($\Delta^{34}\text{S}=12\sim 15\text{‰}$)对早期快速沉淀黄铁矿的硫同位素进行了改造, 使 Py_{m2} 和 Py_{b2} 硫同位素呈现高正硫同位素特征。

5.2.3 后期热液改造作用

在黄铁矿分类研究中, 15DJP-21代表了后期热液改造硫化物丘体中的黄铁矿(Py_{m3}), 其微区硫同位素值显示正态分布特征, 可作为 Py_{m3} 端元的硫同位素值(-14.0‰~-9.8‰, 平均值 $\delta^{34}\text{S}_{\text{ave}}$ 为-12.1‰, $n=14$); 15DJP-46代表后期热液改造条带状矿石中的黄铁矿(Py_{b3}), 微区硫同位素值呈微弱的正斜偏分布, 将其作为 Py_{b3} 端元的硫同位素值($\delta^{34}\text{S}$ 值: -32.9‰~-28.5‰, 平均值为-30.0‰, $n=41$)。

野外观察表明, III号矿体目前主要开采的十余米厚条带状矿体(夹有1~3m厚的块状矿)近东西向展布约200m, 西缘发现的宽3~4m辉绿岩脉(图9)与西5剖面相距约50米, 向东依次为西4剖面和西3剖面(图3)。西5和西4剖面条带状矿中发现大量热液改造矿物, 特别是硫锰矿的出现, 表明地层中的碳酸锰发生了分解, 指示了较高温度的热变质反应发生; 微区硫同位素从 Py_{b2} 端元的19.3‰急剧降低到 Py_{b3} 端元的-30.0‰, 从西4剖面到西5剖面条带状矿石单矿物硫同位素逐渐降低($\delta^{34}\text{S}$ 值平均从-18.9‰到-26.1‰)。上述证据综合表明高温辉绿岩脉的侵入对III号矿

体的硫同位素产生了重要影响, 震旦系大结山组地层中有机硫的热降解提供了低负的硫同位素端元, 热液交代过程中地层的渗透性和断层具有重要控制作用, 西5和西4剖面中部的块状矿石主要为玉髓胶结, 热液选择性对块状矿石上下的条带状矿石(一般为碎屑岩和黄铁矿条带互层)进行交代, 西3剖面可能由于断层阻挡, 基本没有受到热液影响。上述热液活动在更东部的IV号矿体也有一定影响, 形成IV号矿体中少量的硫同位素负值异常。



图9 广东大降坪黄铁矿矿床III号矿体西5剖面西缘辉绿岩脉

Fig.9. Diabase dyke in the No.5 profile for the III orebody from the Dajiangping deposit, Guangdong Province, China.

5.3 成因模式

根据上述剖面的矿物学、单矿物硫同位素和微区硫同位素研究, 综合前人研究成果, 本文对广东云浮大降坪黄铁矿矿床的热液沉积成因模式进行了细化, 分为以下3个阶段。

1) 早期高温热水沉积作用阶段: 高温热水(300~400℃)喷出海底, 所携带的金属元素迅速沉淀形成硫化物丘堆积体, 即以微细晶-粗晶黄铁矿(Py_{m1})堆积形成IV号块状黄铁矿矿体。喷口处高温热水携带部分微细晶硫化物继续向上迁移, 与周围冷海水混合后形成热水羽, 在喷口附近形成质量分数较低的条带状黄铁矿(Py_{b1})矿体。

2) 晚期低温热水改造作用阶段: 当热水体系温度逐渐降低, 晚期的低温热水对早期形成的硫化物丘进行一系列改造, 主要包括低温热液溶解早期形成的石膏等硫酸盐, 进而对早期黄铁矿(Py_{m1})改造(重结晶、溶解、再沉淀)形成具有明显高正硫同位素的粗晶铁矿(Py_{m2})。低温阶段热水羽继续发育, 形成具有相似高正硫同位素特征的条带状黄铁矿(Py_{b2}); 该过程还包括对早期硫

化物丘体中的铅锌硫化物的溶解和再分配,方铅矿主要残留富集在硫化物丘中,锌迁移到热水羽中并在 Py_{b2} 中形成闪锌矿纹层。

3) 后期热液改造作用阶段: 后期在 III 号矿体西侧有 3~4 m 宽的辉绿岩侵入,高温热变质作用主要表现为地层中(含锰)碳酸盐岩的分解和有机硫的热降解,形成具有低负硫同位素特征的热液。该热液根据地层岩性的渗透性差异对 III 号矿体进行了选择性改造,形成细晶-中粗晶、自形、低负硫同位素为特征的黄铁矿(Py_{b3}),并伴生磁黄铁矿、硫锰矿、砷锑镍矿、方铅矿、闪锌矿等金属矿物和方解石、透辉石、透闪石、石榴子石等脉石矿物; IV 号矿体局部也受到波及,但对 IV 号矿体整体影响不大。

6 结 论

1) 通过对大降坪超大型硫铁矿不同矿体典型剖面的矿物学、单矿物硫同位素和微区硫同位素研究,首次将大降坪矿床的形成划分为 3 个成矿阶段,包括早期高温热水沉积作用阶段、晚期低温热水改造作用阶段和后期热液改造作用阶段;结合矿物组合和硫同位素特征将黄铁矿划分为 6 种类型,包括 Py_{m1} ($\delta^{34}S_{average}: +2.5\%$) 和 Py_{b1} ($\delta^{34}S_{average}: -4.2\%$); Py_{m2} ($\delta^{34}S_{average}: +20.2\%$) 和 Py_{b2} ($\delta^{34}S_{average}: +19.3\%$); Py_{m3} ($\delta^{34}S_{average}: -12.1\%$) 和 Py_{b3} ($\delta^{34}S_{average}: -30.0\%$)。

2) 根据地质学、矿物学和硫同位素的最新成果,对大降坪矿床热水沉积成因模式进行了修正: 早期高温热水沉积作用阶段,形成微细晶-粗晶黄铁矿(Py_{m1}) 为主的硫化物丘体和热水羽成因条带状黄铁矿(Py_{b1}); 晚期低温热水改造作用阶段,对 Py_{m1} 改造形成粗晶高正硫同位素的块状黄铁矿(Py_{m2}), 热水羽形成高正硫同位素的条带状黄铁矿(Py_{b2}); 后期辉绿岩成因的热液改造作用主要在 III 号矿体形成细晶-中粗晶、自形、低负硫同位素特征的黄铁矿(Py_{b3}), 在 IV 号矿体局部形成少量低负硫同位素特征的黄铁矿(Py_{m3})。

参 考 文 献:

[1] 武国忠,古志宏,徐燕君,等. 广东省硫铁矿资源潜力分析[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2013, 43(4): 1129-1135.
[2] 王鹤年,李红艳,王银喜,等. 广东大降坪块状硫化物矿床形成时代——硅质岩 Rb-Sr 同位素研究[J]. 科学通报, 1996, 41(21): 1960-1962.

[3] 赵海杰,余长发,韩心巧,等. 广东大降坪硫(铅锌)矿床岩浆热液叠加作用——来自闪锌矿 Rb-Sr 年龄及硫同位素的证据[J]. 矿床地质, 2016, 35(4): 795-808.
[4] 卢炳. 中国硫铁矿地质[M]. 北京: 地质出版社, 1984: 42-45.
[5] 宋世明. 广东大降坪和大宝山硫化物矿床多元同位素与稀土元素地球化学示踪研究[D]. 南京: 南京大学(博士学位论文), 2011.
[6] 李妮,胡凯,蒋少涌,等. 粤西大降坪黄铁矿矿床 He-Ar 同位素和稀土元素组成及成矿物质来源探讨[J]. 南京大学学报(自然科学), 2006, 42(6): 611-620.
[7] 张乾,张宝贵,曹裕波,等. 粤西大降坪黄铁矿床硫、铅同位素组成初步研究[J]. 地质学报, 1993, 67(3): 232-243.
[8] 广东省地质矿产局. 广东省区域地质志[M]. 北京: 地质出版社, 1988: 1-941.
[9] 郭敏,曾钧跃,罗大略. 钦杭成矿带南段粤西大金山地区的区域地球化学特征与成矿规律探讨[J]. 地质学报, 2017, 91(2): 411-420.
[10] 余长发,赵海杰. 粤西大金山钨锡多金属矿流体包裹体研究[J]. 矿床地质, 2012, 31(S1): 690.
[11] 郭敏. 广东云浮大金山钨锡矿床地质特征及找矿潜力分析[J]. 华南地质与矿产, 2012, 28(4): 376-382, 391.
[12] 郭敏. 广东云浮大金山地区区域成矿规律分析[J]. 矿床地质, 2014, 33(S1): 677-678.
[13] 李金刚,陈植文,李自卫. 云浮高枞银多金属矿特征及成因[J]. 西部探矿工程, 2006(9): 124-126.
[14] 武国忠,陈郑辉,肖光铭. 广东云浮高枞铅锌多金属矿区成矿地质特征及成岩时代研究[J]. 大地构造与成矿学, 2012, 36(3): 434-439.
[15] 朱德全. 广东云浮高枞铅锌矿地质特征及资源预测[J]. 黑龙江科技信息, 2015(13): 84-85.
[16] 赵海杰,余长发,关炳庭,等. 粤西高枞铅锌银矿区黑云母花岗岩的年代学及岩石成因[J]. 岩石学报, 2012, 28(12): 3951-3966.
[17] 杜海燕,肖光铭,罗大略,等. 广东省云安县高枞矿区铅锌银矿详查报告[R]. 广东: 广东省地质调查院, 2007.
[18] 曾华泉,洪军新. 广东蕉岭县麻坑铅锌矿成因初步认识[J]. 西部探矿工程, 2005(S1): 143-144.
[19] 彭海船,郭金许,冷慧娟. 广东云浮石板坑黄铁矿矿床地质特征[J]. 西部探矿工程, 2006(7): 152-153.
[20] 罗大略. 广东大别山地区铅锌银矿地质特征及成因探讨[J]. 华南地质与矿产, 2004(2): 9-14.
[21] 北京中宝信资产评估有限公司. 广东广业云硫矿业有限公司云浮硫铁矿采矿权评估报告[R]. 北京: 北京中宝信资产评估有限公司, 2015.
[22] Zhang J C, Lin Y T, Yang W, et al. Improved precision and spatial resolution of sulfur isotope analysis using nanosims[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(10): 1934-1943.
[23] Chen L, Li X H, Li J W, et al. Extreme variation of sulfur isotopic compositions in pyrite from the Qiuling sediment -

- hosted gold deposit, West Qinling Orogen, Central China: an *in situ* SIMS study with implications for the source of sulfur [J]. *Mineralium Deposita*, 2015, 50(6): 643-656.
- [24] 宋世明, 胡凯, 温汉捷, 等. Mo 同位素对中低温热液成矿作用的指示: 以粤西大降坪黄铁矿床为例 [J]. *科学通报*, 2011, 56(17): 1378-1385.
- [25] 曾晓东, 吴延之. 广东云浮硫铁矿床多成因复合富集机制 [J]. *大地构造与成矿学*, 1998, 22(3): 242-251.
- [26] Hannington M D, Tivey M K, Larocque A C, et al. The occurrence of gold in sulfide deposits of the TAG hydrothermal field, mid-atlantic ridge [J]. *The Canadian Mineralogist*, 1995, 33: 1285-1310.
- [27] Rees C E, Jenkins W J, Monster J. The sulphur isotopic composition of ocean water sulphate [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1978, 42(4): 377-381.
- [28] Chaussidon M, Lorand J P. Sulphur isotope composition of orogenic spinel lherzolite massifs from Ariège (North-Eastern Pyrenees, France): an ion microprobe study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2835-2846.
- [29] Ohmoto H. Sulfur and carbon isotopes [A]. Barnes H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits* [M]. New York: John Wiley, 1997: 517-612.
- [30] Herzig P M, Hannington M D, Arribas Jr A. Sulfur isotopic composition of hydrothermal precipitates from the Lau Back-arc: implications for magmatic contributions to seafloor hydrothermal systems [J]. *Mineralium Deposita*, 1998, 33(3): 226-237.
- [31] Kim J, Lee I, Lee K Y. S, Sr, and Pb isotopic systematics of hydrothermal chimney precipitates from the eastern Manus basin, Western Pacific: evaluation of magmatic contribution to hydrothermal system [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2004, 109(B12): B12210.
- [32] Chiba H, Masuda H, Lee S Y, et al. Chemistry of hydrothermal fluids at the TAG active mound, MAR 26°N, in 1998 [J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, 28(15): 2919-2922.
- [33] Meshoulam A, Ellis G S, Ahmad W S, et al. Study of thermochemical sulfate reduction mechanism using compound specific sulfur isotope analysis [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 188: 73-92.
- [34] Blounot C W, Dickson F W. The solubility of anhydrite (CaSO_4) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 Bars [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1969, 33(2): 227-245.