

文章编号: 1000-4734(2009)01-0095-08

明矾石矿床稳定同位素特征在矿床类型划分中的意义

何玉良^{1,2,3}, 张乾^{1*}, 祝朝辉^{1,2}, 王大鹏^{1,2}

(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 550002)

(2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039; 3. 河南省地质调查院, 河南 郑州 450007)

摘要: 明矾石矿床是典型的浅成硫酸盐矿床, 对矿床的分类也早有研究。本文以明矾石矿床的成矿物质来源为主要依据, 结合矿床地质特征和稳定同位素特征, 在参考了前人的分类方案后提出一种新的分类方案。在总结了前人研究的近 50 矿床的地质特征和硫、氢、氧稳定同位素组成特征后, 将明矾石矿床分为 3 大类: 表生型、火山-岩浆气热交代充填型和沉积型, 其中又将火山-岩浆气热交代充填型分为气热型、岩浆热液型和脉(充填)型。

关键词: 明矾石矿床; 矿床类型; 分类方案; 稳定同位素

中图分类号: B578.7; B97; R619.21 **文献标识码:** A

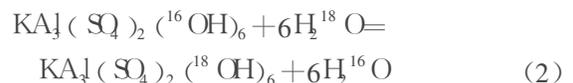
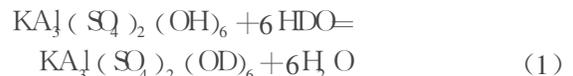
作者简介: 何玉良, 男, 1980 年生, 博士, 研究方向矿床地球化学。

明矾石矿床一般产于火山岩、次火山岩以及硫化物的风化系统中^[1-2], 是酸性氧化的富硫酸盐环境中的代表性矿物^[3], 通常为火山岩热液的蚀变产物^[4-5]和硫化物富集矿床的风化产物。在矿物组合中, 常和石英、蛋白石、高岭石、叶腊石、水铝石或绢云母一起出现^[2]。

世界明矾石矿床分布广泛, 主要分布在环太平洋带、印度洋带和地中海带^[6], 与火山活动带密切相关。我国明矾石矿主要分布在浙江、安徽、福建等地, 另外山东、江苏、甘肃也有少量产出。截止 1996 年, 全国探明明矾石矿产地 36 处, 累计明矾石矿物储量 1.66 亿吨。宣之强^[7]曾划出国内明矾石矿床两个主要成矿远景区: 中国东南沿海明矾石成矿带和长江中下游宁芜-庐枞明矾石成矿带。国外明矾石矿床以美国和俄罗斯储量较大, 如美国的科罗拉多州圣胡安区的红山、内华达州的 Gold Field 犹他州的 Marysvale 等。同时澳大利亚、土耳其、日本、墨西哥等也分布有较多大型的明矾石矿床。

明矾石矿床的分类较多, 如前苏联的霍尔根据成因将明矾石矿床分为 3 类: 矿脉成因、交代成

因和沉积成因; 宣之强^[7]根据成矿温度将我国的热水沉积明矾石矿床分为高中温型和中低温型。目前明矾石矿床的分类主要根据硫的来源划分为火山成因型和表生成因型^[8]。除去矿床地质特征和成矿环境外, 明矾石本身的稳定同位素组成也是矿床分类的重要依据。根据明矾石的分子式 $\{KA_3(SO_4)_2(OH)_6\}$, 其中应该能区分出 4 种稳定同位素组成: $^{18}O_{SO_4}$ 、 $^{18}O_{OH}$ 、 $^{34}S_{SO_4}$ 和 D 。由于影响 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 和 $\delta^{34}S_{SO_4}$ 值因素比较复杂, 将根据具体类型进行阐述。 $^{18}O_{OH}$ 和 D 的同位素交换稍微简单, Rye 等^[9]提出了如下反应平衡:



$^{18}O_{OH}$ 和 D 都能很好反映成矿时的水环境, 根据明矾石稳定同位素组成能够很好的区分矿床形成的不同环境。Rye 等^[9]根据硫氢同位素地球化学组成特征和地质环境对明矾石形成环境进行分类, 分为表生环境、气热环境、岩浆热液环境和岩浆蒸气环境。但是 Rye 等的分类仅仅局限与岩浆作用有关的明矾石矿床, 对于其他环境的矿床并无涉及。本文以明矾石矿床的成矿地质特征和成矿环境为主要依据, 结合稳定同位素组成以及前人分类, 将之分为 3 类: 表生矿床、岩浆热液矿床

收稿日期: 2008-06-13

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB411408);

中国科学院重要方向项目 (批准号: KZCX2-YW-111)

* 通讯作者: 张乾, E-mail: zhangqian@vip.gyig.ac.cn

和沉积矿床。

1 表生型明矾石矿床

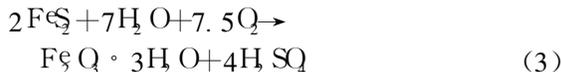
1.1 矿床特征

表生矿床主要为硫化物(主要为黄铁矿)富集矿床的风化产物,与王勋弟^[8]分类中的火山沉积型一致。此类矿床是这几类矿床中成矿深度最浅,成矿温度最低的一类,成矿温度在 20~80℃左右。常见的矿物组合为石膏、明矾石、多水高岭石以及硫化物的氧化产物(通常为赤铁矿、针铁矿和黄钾铁矾等)。此类矿床与其他几类矿床的主要区别在于:

(1)具有明显风化地形特征的铁帽通常出现在矿体上方或附近;

(2)铁帽底下出现硫的二次富集体系,这是此类矿床区别于其它类矿床(尤其是气热型)的

主要特征。成矿所需的酸性 SO_4^{2-} 来自硫化物矿床的氧化作用,尤其是黄铁矿。黄铁矿的氧化过程比较复杂,但其总反应式为:



(3)测年资料表明,明矾石的形成年龄明显比矿体中其他矿物的形成年龄小。另外,表生型明矾石矿床常与一些风化型贵金属矿床共同产出,如澳大利亚的 Kidston 金矿床、Mt Leyshon 金矿床和西班牙的 Rodalquilar 金明矾石矿床。

1.2 稳定同位素特征

为了研究表生矿床的稳定同位素特征,收集了 11 个此类矿床中明矾石的硫、氢、氧同位素资料和部分黄铁矿的硫同位素资料,各矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}$ 关系和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}$ 关系见图 1。

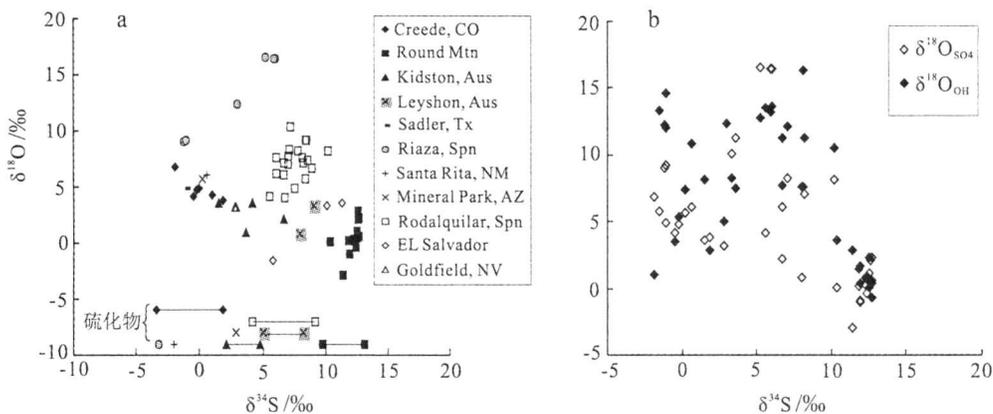


图 1 表生型明矾石矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}$ (a) 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}$ (b) 分布图 (底图据文献 [9])

Fig. 1. $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}$ (a) and $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{34}\text{S}$ (b) Plots of the supergene alunite deposits

(1)明矾石的 $\delta^{34}\text{S}$ 与风化前硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值基本一致,这些矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{in}}$ 值范围在 $-1.9\text{‰} \sim 12.7\text{‰}$,大多在 $0 \sim 10\text{‰}$ 内(图 1 a)。Field^[10] 发现在硫化物的表生氧化和形成硫酸盐矿物时,硫几乎不发生分馏,可见表生矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 值取决于原始硫化物氧化时的水地球化学和生物地球化学环境。后来的实验也证明了由于化学和生物作用引起的固体黄铁矿氧化时几乎不发生硫化物—硫酸盐矿物间的同位素分馏^[11]。因此,表生型明矾石矿床成矿所需的硫来自硫化物的风化作用,成矿时并无明显的硫同位素分馏现象出现, $\delta^{34}\text{S}_{\text{in}}$ 值和风化前硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一致。

(2) $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值范围基本一致(图 1 b),前者 $2.9\text{‰} \sim 16.6\text{‰}$,后者为 $-0.7\text{‰} \sim 16.3\text{‰}$ 。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的决定因素有两个:成矿时的大气氧的 $\delta^{18}\text{O}$ 值 (23‰) 和当地大气水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值^[12-13]。同时由于这两者的 $\delta^{18}\text{O}$ 值在不同纬度下差异很大,导致 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值分布范围很大。在 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta\text{D}$ 投点图(图 4)中可以发现, δD 值绝大部分落于两个区间: $-120\text{‰} \sim -83\text{‰}$ 和 $-57\text{‰} \sim -18\text{‰}$ 。从反应 (1) 知道, δD 值主要取决于成矿母液中的 $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ 。因此,这些矿床的 δD 值范围很好的表明了成矿时的水环境以地表水为主。

2 火山 岩浆气热交代充填型明矾石矿床

此类矿床的成矿作用与岩浆作用密切相关, Ryé^[9] 根据成矿来源和稳定同位素研究将它们分为了 3 类: 气热型、岩浆热液型和脉型(充填型), 并给出了 3 类矿床的产出关系图(图 2)^[14]。这类明矾石矿床在世界各地广泛分布, 是明矾石矿床的主要类型, 无论在矿床数量还是储量上, 都占据了主导地位。从图 2 可以看出, 尽管这几类矿床中成矿所需的 SO_4^{2-} 形成的方式不同, 如气热型来自 H_2S 的氧化, 热液交代型来自 SO_2 的歧化作用(具体见下文), 但来源一致, 都来自岩浆, 因此本文将它们分为三个亚类归属于火山 岩浆气热交代充填型。这三个亚类矿床由于具体的成矿作用和成矿环境都不相同, 还有 SO_4^{2-} 形成的方式不同, 因此它们的地质特征和稳定同位素组成存在很大的差异。

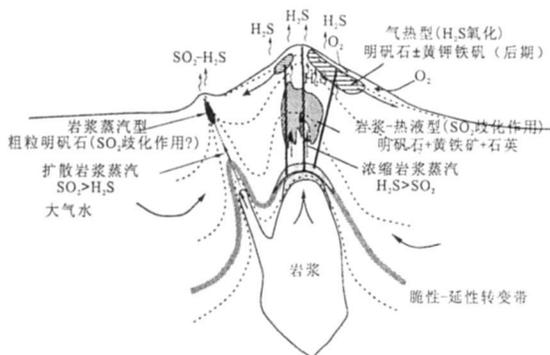


图 2 火山 岩浆气热交代充填型明矾石矿床的分布图(据文献[14]修改)

Fig. 2 The distribution of four types of alunite deposits related to the volcanic-magmatic steam-heated replacement filling alunite deposits

2.1 矿床地质特征

火山 岩浆气热交代充填型 3 个亚类明矾石矿床的主要地质特征见表 1。这 3 类矿床在成矿环境、成矿位置(图 2)、围岩和围岩蚀变、矿物组合、成矿温度以及 SO_4^{2-} 的具体来源上都具有很大的不同。除此以外, 为更好区别这 3 个亚类矿床(或者和其他类矿床), 总结了一些其他地质特征。

(1) 气热型矿床: 该亚类矿床的发现和研究表明比其他类型晚。Eills 和 Mahon^[5] 在研究酸性硫酸盐蚀变的地热体系时才使此类矿床被发现, 并发现了许多大型明矾石矿床, 如美国的 Marysvale 矿区的交代型矿床^[5], 犹他州 Big Rock Candy Mountain 地区的明矾石矿床^[16] 和浙江省矾山明矾石矿床。在早期研究过程中, 由于它的部分地质特征和矿物组合和表生型明矾石矿床相似, 因此常被认为是表生型矿床, 如意大利的 Tolfa 地区的明矾石矿床^[17]。

这类矿床与表生矿床的主要区别有: ① 矿物组合和表生型非常相似, 如多水高岭石以及成矿后期的赤铁矿, 但是以高岭石和迪开石为主, 表明大部分的明矾石形成于气热环境。② 气热型矿床中并无铁帽出现, 同时矿床中并无出现硫的二次富集, 这是与表生矿床的最主要区别^[18]; ③ 矿体矿物组合中明矾石和其它矿物的年龄一致, 而表生矿床中明矾石的形成年龄明显比矿体中其他矿物的形成年龄小。如 Marysvale 矿区的交代型明矾石矿床, 矿体成矿年龄为 22.1~23Ma 左右, 矿体周围围岩的测年结果为 23Ma^[5]。这些区别中以后两者为主要判断依据。另外成矿所需的硫酸根来源也完全不同。

(2) 岩浆热液型: 岩浆热液型矿床在所有明矾石矿床类型中最常见, 研究也最多, 世界各地广泛分布。我国明矾石矿床大多属于这类, 如浙江省瑞安和萧山地区以及福建等地的矿床都可以归属于这类矿床。

此类矿床的主要地质特征为: ① 构造的控矿作用明显, 矿体的产状、形状以及分布都和矿区内的断裂带关系密切。② 和其他类型明矾石矿床相比, 蚀变作用非常发育, 最普遍的蚀变为硅化和叶腊石化, 在各个矿床都有出现; 另外高岭石化、绢云母化、泥岩化也普遍发育。虽然气热型矿床中也通常出现蚀变作用, 但气热型蚀变以高岭石化为主。③ 明矾石为岩浆热液交代长石的产物, 出现毡状集合的明矾石颗粒交代长石斑晶, 镜下可见明显的交代残余结构, 如美国科罗拉多州的 Red Mountain 矿床的明矾石也是成矿热液交代长石所成^[19]。此类矿床中, 黄铁矿普遍发育, 最主要矿物组合为明矾石+石英+黄铁矿。其他伴生矿物有叶腊石、绢云母、高岭石等。

表 1 火山岩浆气热交代充填型明矾石矿床 3 个亚类的主要地质特征
Table 1 The main characteristics of the three sub-types of the volcanic-magmatic steam-heated replacement filling alunite deposits

矿床类型	气热型	岩浆热液型	脉(充填)型
成矿环境	岩浆蒸气加热的水环境	岩浆热液环境	岩浆蒸气环境
成矿作用	气热蚀变	热液蚀变	矿浆充填
主要矿物组合	明矾石为主, 后期有黄钾铁矾出现	明矾石、黄铁矿和石英为主	高纯度、大颗粒的明矾石矿石
矿体特征	矿体集中产出在蒸气团上方, 形状不规则, 产状受围岩影响	透镜状、脉状等, 矿体的分布和产状明显受断裂带和围岩控制	脉型, 产于拥有埋深极浅的岩浆源上方的张性断裂带中
矿体特征	矿体集中产出在蒸气团上方, 形状不规则, 产状受围岩影响	透镜状、脉状等, 矿体的分布和产状明显受断裂带和围岩控制	脉型, 产于拥有埋深极浅的岩浆源上方的张性断裂带中
SO_4^{2-} 来源	以 H_2S 为主的蒸气被大气氧化形成, 反应如下: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$4\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$	几乎全部为 SO_2 气体的岩浆蒸气被氧化而成, 具体反应未知
成矿温度	90~160℃	150~400℃	通常在 400℃ 左右
稳定同位素特征	硫同位素分馏不明显, 氢氧同位素分布具有大气水特征	硫同位素分馏明显, 氢同位素具有岩浆水特征	硫同位素一般不发生分馏, 氢同位素具有岩浆水特征
代表矿床	Matysvalje 矿区的交代型矿床, B ₃ Mountain 浙江矾山	浙江仙岩, 安徽庐江, Redaflujar	Alunite Ridge, Red Mt.

(3) 脉(充填)型矿床: 与其他矿床类型相比, 脉型矿床成矿温度最高(通常在 400℃), 成矿条件要求最严格, 一是要有开放的构造体系去提供矿体迅速冷却的环境, 如张性断裂带; 二是需要一个很浅的岩浆源, 如下文 Alunite Ridge 矿床下方的岩浆埋深仅为 1 km。这种环境下明矾石独立成矿的较少, 多以矿化为主, 如加利福尼亚 Cactus 金矿床中的脉状明矾石^[20]和科罗拉多州 Red Mountain 矿床后期出现的明矾石矿化^[21-24], 目前有研究的独立成矿的矿床只有美国 Matysvalje 西南部的 Alunite Ridge 明矾石矿床, 以下将以这个矿床为例进行说明。

此类矿床的主要地质特征为: ①矿体成脉状分布在一个张性断裂带构造中, 具有所有明矾石矿床中, 纯度最高, 颗粒最大, 晶形发育最好的明矾石矿石^[8]。②大部分近矿围岩没有出现蚀变, 部分出现弱围岩蚀变, 为含有部分黄铁矿的高岭石化带; 主要矿物组合为明矾石、极少数的晶形良好的赤铁矿, 另外还有不是同时代形成的脉状石英、高岭石或黄铁矿^[14]。这些成矿地质特征与矿浆贯入成矿非常相似。

2.2 稳定同位素特征

为说明这 3 个亚类的稳定同位素特征, 本文

共收集了 16 个明矾石矿床的 S-D-O 同位素数据, 作成图 3 和图 4。

2.2.1 $\delta^{34}\text{SO}_4 - \delta^{34}\text{S}$ 关系

图 3 为 3 个亚类矿床的 $\delta^{34}\text{SO}_4 - \delta^{34}\text{S}$ 关系和 $\delta^{34}\text{OH} - \delta^{34}\text{SO}_4 - \delta^{34}\text{S}$ 关系图, 从中可以看出:

(1) 3 类矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Al}}$ 值范围不同, 气热型为 0.9‰~15.4‰, 平均值为 7.9‰; 岩浆热液型为 8.4‰~31‰, 平均值为 21.5‰; 脉(充填)型为 -3.9‰~2.7‰, 平均值为 -0.23‰。岩浆热液型的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Al}}$ 值最大, 脉(充填)型最小。

(2) 气热型和脉(充填)型明矾石矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值分布较为相似, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Al}}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}$ 大致接近; 岩浆热液型矿床出现了明显的硫同位素分馏, ^{34}S 富集在明矾石中, 使得 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Al}}$ 远大于 $\delta^{34}\text{S}_{\text{硫化物}}$ 。但是与脉型矿床不同的是, 许多蚀变产生的气热型矿床也发生了硫同位素分馏, 如 Matysvalje 矿床中明矾石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值和黄铁矿存在明显差异, 前者为 7.4‰~15.4‰, 后者却为 -15.3‰~5.1‰^[5]。另外, 在矾山明矾石矿床中黄铁矿和明矾石的硫同位素也出现明显的分馏, 前者为 1.9‰~3.2‰, 后者为 13.62‰~16.02‰^[23]。Rye 等^[9]认为在气热环境中的温度下, 只要有足够的时间, 成矿流体中的 SO_4^{2-} 能与 H_2S 发生同位素置换, 从而达

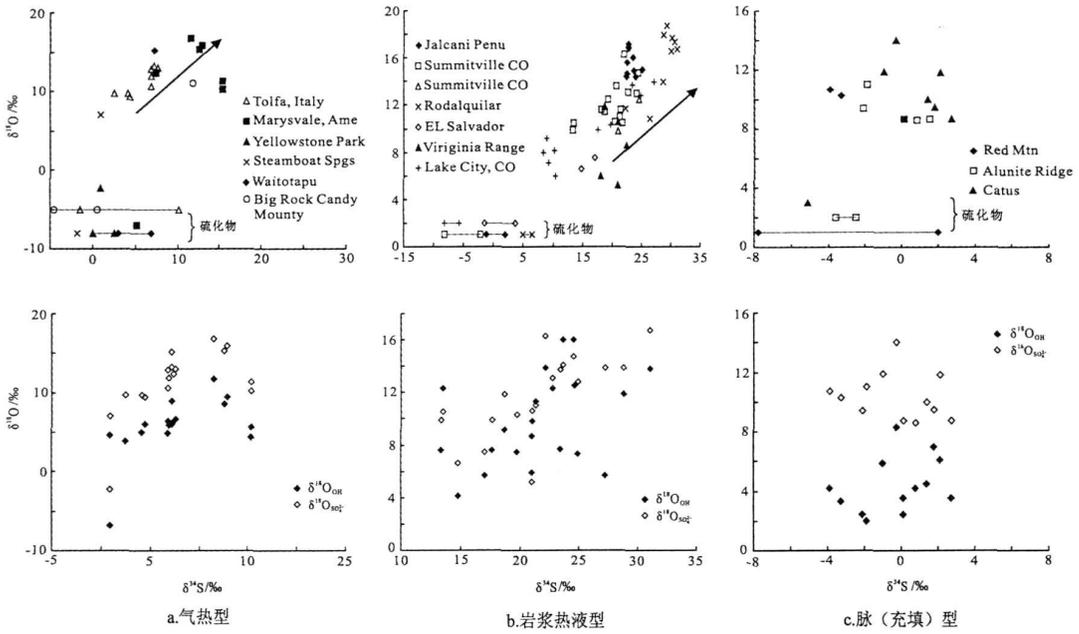


图 3 火山岩浆气热交代充填型明矾石矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{O}_4} - \delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{16}\text{O}_{\text{SO}_4} - \delta^{16}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 分布图, 数据引自文献 [5 9 16-17 25-31]

到硫同位素分馏平衡, 导致明矾石具有很大的 $\delta^{34}\text{S}$ 值。

(3) 在气热型和岩浆热液型矿床中的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 和 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Al}}$ 之间存在较好的相关性, $\delta^{34}\text{S}_{\text{Al}}$ 随着 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 的增大而增大。脉(充填)型矿床中没有显示出这种规律, 可能与成矿时没有发生硫同位素分馏有关。前人研究表明, $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值、 $\delta^{34}\text{S}$ 值与温度、 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ 之间存在一定的函数关系: 在一个岩浆水为主的成矿热液系统中, 在给定 $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ 值情况下, 随着温度的降低, $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-} \text{ 和 } \text{OH})$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 明矾石和黄铁矿 都随之升高 [24 25]。

2.2.2 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 关系

$\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ 值代表了大气水的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 而 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值的影响因素就比较复杂, 不仅取决于成矿所需 SO_4^{2-} 的氧的来源 (大气氧或者水), 而且与成矿后 SO_4^{2-} 和 H_2O 存在的同位素平衡有关, 见反应 (4):



从图 3 可以看出, 气热型和脉(充填)型矿床的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ 和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 分布具有明显相似的规律, 对应的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值大于 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ 值。RY^[12] 体系中硫酸根和水之间达到 (近乎达到) 同位素平衡的结果, ^{18}O 在明矾石中富集。相对于这两个亚类, 岩

浆热液型矿床并没有表现出这个规律, 大部分样品的 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 值大于 $\delta^{18}\text{O}_{\text{OH}}$ 值, 说明矿床中同样存在明显的氧同位素分馏, 只是反应 (4) 的氧同位素平衡没有达到。

2.2.3 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 分布

D 同位素的情况相对简单, 反映了成矿时的

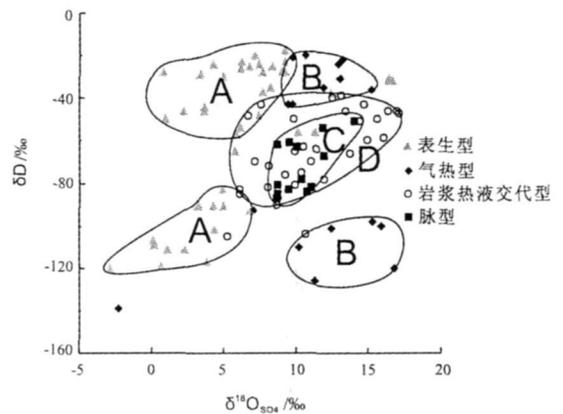


图 4 表生型和火山岩浆气热交代充填型明矾石矿床的 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ 分布图 (火山岩浆气热交代充填型

矿床数据来源和图 3 一致, 表生型与图 1 一致)

Fig 4 $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ Plot of the supergene and volcanic magmatic steam-heated replacement filling alunite deposits

水环境。图 4 为各类矿床 $\delta D-\delta^{18}O_{SO_4}$ 分布图 (包括前面的表生矿床), 气热型矿床的 δD 分布和表生型一致, 分布在两个区: $43\% \sim -20\%$ 和 $-139\% \sim -93\%$, 具有地表水组成特征; 岩浆热液型和脉 (充填) 型一致, δD 分布在岩浆水范围, 但是前者范围 ($-80\% \sim -40\%$) 比后者 ($-87\% \sim -51\%$) 更大。从图 4 可以发现, δD 值以及 $\delta^{18}O_{SO_4}$ 在区分这 3 个亚类时具有很好的效果。

3 沉积型明矾石矿床

与绝大多数产于火山岩中的明矾石矿床不同, 沉积型矿床通常产在富集 K 和 A 的沉积岩中, 盐丘底辟盖层和海藻微晶中也有出现^[8]。酸性硫酸盐溶液通过气态或金属硫化物的氧化形成^[1-32], 成矿所需的阳离子 (K^+ 、 Na^+ 和 Al^{3+} 等) 来自沉积围岩。有机物参与反应是此类矿床的重要特征, 在 SO_4^{2-} 形成过程中通常有有机物参与反应。如 Rouchy 和 Pierre^[33] 对埃及苏伊士海峡 Gamsa 地区的自生明矾石矿研究表明, CH_2O 参与围岩反应, 为明矾石形成提供了 SO_4^{2-} 。各矿区参与反应的有机物不同, 因此无特定的成矿反应方程式。由于矿体所在的沉积岩的矿物组合并无固定, 因此这类矿床也无固定的矿物组合。

沉积型明矾石矿床非常少见, 至今没有发现大型的独立矿床, 但是小型矿床和矿化带在各地却有不少分布, 除 Rouchy 和 Pierre^[33] 研究的

Gamsa 地区的矿床外, Keller 等^[34] 曾在美国密苏里州地区宾夕法尼亚页岩中发现了 Na 富集的明矾石矿化带; 比较典型的还有在科威特阿拉伯海湾发现的富 K A 沉积岩变质而成的明矾石矿化带^[35]。另外在美国、澳大利亚和希腊也有此类矿床或矿化发现^[36-38]。

到目前为止, 这类矿床或矿体的研究还很薄弱, 稳定同位素资料以及各方面的研究资料报道很少, 需要进一步的研究和探讨。

4 结 论

(1) 表生型明矾石矿床: 硫化物富集矿床的风化产物, 最主要也最容易蚀变的特征就是有铁帽的出现, 稳定同位素中不发生硫同位素分馏, 氢同位素属于大气水范围。

(2) 火山岩岩浆气热交代充填型矿床: 分为气热型、岩浆热液型和脉 (充填) 型, 三者具有较明显的地质特征差异, 具体见表 1。稳定同位素组成特征上, 气热型和脉 (充填) 型有些相似, 但是 D 组成存在较大差异, 前者代表了大气水环境, 后者为岩浆水。岩浆热液型硫同位素分馏非常强烈, 具有最大的 $\delta^{34}S_{AIR}$ 值。

(3) 沉积型明矾石矿床: 产在富 K 和 A 的沉积岩中, 有机物参与反应是很主要的特征, 是目前研究和发现最少的一类矿床。

参 考 文 献:

- [1] Ransom F L. Geology and ore deposits of Goldfield Nevada [J]. U S Geol Survey Prof 1909 66 258.
- [2] Hemley J J, Hostetler P B, Gude A J, et al. Some stability relations of alunite [J]. Economic Geology 1969 64 599-612.
- [3] Hladky G, Slenksky E. Stability of alunite minerals in aqueous solutions at normal temperature and pressure [J]. Bulletin de Minéralogie 1981 104 468-477.
- [4] Hall R B. World nonbauxite aluminum resources— Alunite [J]. U S Geol Survey Prof 1978 1076-A 35.
- [5] Cunningham C G, Rye R Q, Steven T A, et al. Origins and exploration significance of replacement and vein-type alunite deposits in Marysvale volcanic field west central Utah [J]. Economic Geology 1984 79 50-71.
- [6] 梁祥济, 王富生. 明矾石矿床中钼、镓萃取实验和综合利用的建议 [J]. 矿床地质, 1999 18 276-283.
- [7] 宣之强. 中国明矾石资源及其应用 [J]. 化工矿产地质, 1998 20 279-286.
- [8] 王勋弟. 明矾石矿床的评价和原料利用的新方向 [J]. 地质与勘探, 1993 3 17-19.
- [9] Rye R Q, Bethke P M, Wassenman M D. The stable isotope geochemistry of acid sulfate alteration [J]. Economic Geology 1992 87 225-262.
- [10] Field C W. Sulfur isotope method for discriminating between sulfates of hypogene and supergene origin [J]. Economic Geology 1966 61 1428-1435.
- [11] Lewis J S, Krouse H R. Isotopic composition of sulfur and sulfate produced by oxidation of FeS_2 [J]. Earth Planet Sci Letters 1969 5 425-453.
- [12] Talor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta 1984 48 2669-2678.

- [13] Van Everdingen R Q, Krouse H R. Isotope composition of sulphates generated by bacterial and abiological oxidation [J]. *Nature* 1985 315: 395-396.
- [14] Rye R O. A review of the stable isotope geochemistry of sulfatem minerals in selected igneous environments and related hydrothermal systems [J]. *Chemical Geology* 2005 215: 5-36.
- [15] Eill A J, Mahon W A J. *Geochemistry and Geothermal Systems* [M]. New York: Academic Press, 1977: 339.
- [16] Cunningham C G, Rye R O, Rockwell B W, et al. Supergene destruction of a hydrothermal replacement alunite deposit at Big Rock Candy Mountain, Utah: mineralogy, spectroscopic remote sensing, stable isotope, and argon age evidence [J]. *Chemical Geology* 2005 215: 317-337.
- [17] Plumlee G S, Rye R O. Mineralization in the waning Creede epithermal system and similar behavior in other systems [J]. *U S Geol Survey Open File Report* 1989 89-95: 29.
- [18] Field C W, Lombardi G. Sulfur evidence for the supergene origin of alunite deposits [J]. *Mineralium Deposita* 1972 7: 113-125.
- [19] 汤元龙. 浙江苍南矾山破火山口与明矾石矿床成因机制研究 [J]. *化工地质*, 1992 14: 8-16.
- [20] Botzau J L. *Geology of the Middle Buttes Volcanic Complex, Mojave District, Kern County, California* [D]. San Jose State Univ. M. Sc. Thesis, 1987: 94.
- [21] Bove D, Rye R O, Honk. Evolution of the Red Mountain alunite deposits, Lake City, Colo [J]. *Geol Soc America Abstracts with Programs* 1988 20: A353.
- [22] Bove D, Rye R O, Honk. Evolution of the Red Mountain alunite deposits, Lake City, Colo [J]. *U S Geol Survey Open File Report* 1990 90-0235: 29.
- [23] Whiney J A. Volatiles in magmatic systems [J]. *Rev Economic Geology* 1984 1: 155-175.
- [24] Whiney J A. Composition and activity of sulfurous species in quenched magmatic gases associated with pyrrhotite-bearing silicic magmas [J]. *Economic Geology* 1988 83: 86-92.
- [25] Field C W, Gustafson L B. Sulfur isotope in the porphyry copper deposit at El Salvador, Chile [J]. *Economic Geology* 1976 71: 1533-1548.
- [26] Arribas A Jr, Cunningham C G, Rye R O, et al. Geology, geochronology, fluid inclusions, and isotope geochemistry of the Roda Huilar gold alunite deposit, Spain [J]. *Economic Geology* 1995 90: 795-822.
- [27] Stoffregen R E. Genesis of acid sulfate alteration and Au-Cu-Ag mineralization at Summitville, Colorado [J]. *Economic Geology* 1987 82: 1575-1591.
- [28] Bethke P M, Rye R O. Environment of ore deposition in the Creede mining district, San Juan Mountains, Colorado IV. Source of fluids from oxygen, hydrogen, and carbon isotope studies [J]. *Economic Geology* 1979 74: 1832-1851.
- [29] Vekre P G. Paleohydrology of Buckskin Mountain National district, Humboldt County, Nevada [J]. *Economic Geology* 1987 82: 934-950.
- [30] Vekre P G, Mckee E H, Silberman K L. Chronology of Miocene hydrothermal and igneous events in the western Virginia Range, Washoe, Storey, and Lyon Counties, Nevada [J]. *Economic Geology* 1988 83: 864-874.
- [31] Ashley R P. Goldfield mining district [J]. *Nevada Bur Mines Geology Report* 1974 19: 49-66.
- [32] Lombardi G, Sheppard S M F. Petrographic and isotope studies of acid volcanics of the Tolfa Gerite area, Italy: The genesis of the clays [J]. *Clay Minerals* 1977 12: 147-161.
- [33] Rouchy J M, Pierre C. Authigenic natroalunite in middle Miocene evaporites from the Gulf of Suez (Gaza, Egypt) [J]. *Sedimentology* 1987 34: 807-812.
- [34] Keller W D, Gentile R J, Reesman A L. Aliphane and Na-rich alunite from kaolinitic nodules in shale [J]. *J Sedim Petrol* 1967 37: 215-220.
- [35] Khalaf F I. Diagenetic alunite in clastic sequences, Kuwait, Arabian Gulf [J]. *Sedimentology* 1990 37: 155-164.
- [36] Stephenson L W. Alunite at Woodbine-Engleford contact in northeastern Texas [J]. *Bull Am Petrol Geol* 1946 3: 1764-1770.
- [37] King D. Origin of alunite deposits at Piding, South Australia [J]. *Economic Geology* 1953 48: 689-703.
- [38] Ross C S, Beaguieth R, Monroe W H, et al. Natroalunite in upper Cretaceous sedimentary rocks, North-Central Texas [J]. *J Sedim Petrol* 1968 38: 1155-1165.

THE SIGNIFICANCE OF STABLE ISOTOPIC CHARACTERISTICS IN THE CLASSIFICATION OF ALUNITE ORE DEPOSITS

HE Yulian², ZHANG Qian, ZHU Chao¹, WANG DaPeng²

(1. The State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Geological Investigation Institute of Henan Province, Zhengzhou 450007, China)

Abstract The alunite ore deposits are typical supergene sulfate deposits and research on their classification has already started. In this paper, a new classification is put forward after consulting the former classifications. It is mainly according to the sources of ore forming materials, the geologic characteristics and stable isotopic characteristics of the deposits. We divided them into three types in terms of the research results for about 50 deposits including their geologic characteristics and stable isotopic dates (S, D, O): supergene alunite deposits, volcanic-magmatic steam-heated replacement filling deposits and sedimentary mineral deposit. And the volcanic-magmatic steam-heated replacement filling deposits include steam-heated deposits, magmatic-hydrothermal deposits and vein (filling) deposits.

Key words alunite deposit; classification; stable isotope