

个旧锡矿花岗岩的氧氢碳稳定同位素研究

黄福生 穆治国 陈成业

(北京大学地质学系)

汪志芬

(西南治勘308队)

个旧锡矿是世界闻名的特大型锡多金属矿床，大量工程揭示，锡矿与花岗岩在时空分布上有密切的联系，本文试图通过对矿区岩石、矿物及其流体包裹体的氧氢碳稳定同位素的测试研究，进一步揭示锡矿化与花岗岩之间的内在联系和探索成岩成矿物质来源。

矿床地质概述

个旧锡矿区位于红河消减带的仰冲一侧，区内与锡—多金属矿化有关的燕山中、晚

期花岗杂岩体沿北北东向构造侵入，展布面积约四百余平方公里，它被南北向个旧大断裂分成东西两大区（图1）。西区花岗岩呈岩基状大面积出露，龙岱河岩体位于最西部，其特征是具有巨大的钾长石斑晶，大小混杂，分布不匀，局部集中成团成脉，岩体中常含有暗色包体，它们具花岗闪长质—英云闪长质成分。神仙水岩体在东，其特征是粗粒等粒具典型花岗结构。东区以隐伏岩体为主，仅有零星小岩体出露，勘探工程揭示，地表出露的浅色花岗岩，其产状实为中粒黑云母花岗

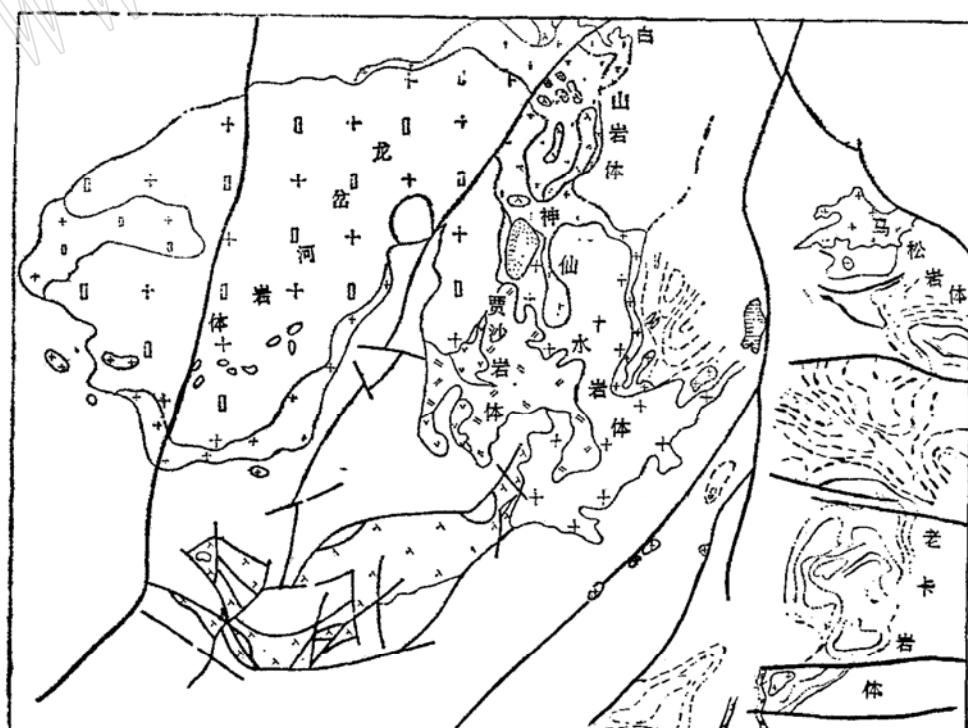


图 1 个旧花岗岩侵入体分布简图

岩顶部突起的蘑菇状小岩瘤（图2）。老厂、卡房细中粒黑云母花岗岩钾氩年龄为64—80百万年，马拉格、松树脚斑状黑云母花岗岩钾氩年龄为84—103百万年。

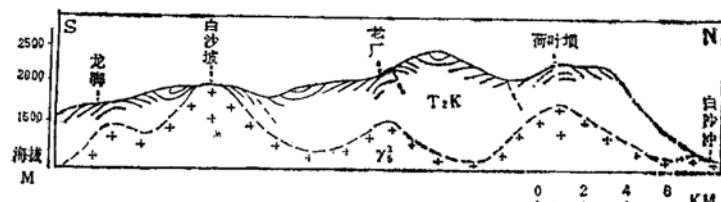


图2 个旧东区花岗岩剖面简图

侵入体的围岩均为三叠系的法郎组泥质灰岩与个旧组碳酸盐岩层，围岩普遍遭受大理岩化和矽卡岩化。

锡多金属矿化主要发生在侵入体岩浆活动的期后阶段，硅酸盐阶段锡分散于矽卡岩矿物中，氧化物阶段形成锡石云英岩型矿床、黑钨石英脉型矿床、白钨矽卡岩型矿床和细脉带型锡铍矿床。细脉带型矿床具脉动特征，不同成分的脉体相互穿插，从早到晚由脉状矽卡岩→绿柱石长石脉→电气石绿柱石脉→蓝电气石脉→含锂淡色云母萤石脉。硫化物阶段是个旧锡的主要成矿期，共生有铜铅锌钨铋等形成大型锡石多金属硫化矿体。早期锡铜型，晚期锡铅型。碳酸盐阶段锡石与方解石等共生，锡矿化减弱。

矿体与矿化区均围绕花岗岩体展布，其中最大的矿体和最强的矿化区大都赋存在侵入体顶部突起的穹窿部位。

测试方法与标准

岩石和矿物中氧的提取采用五氟化溴法^[1]，样品在650—700℃的真空系统中与五氟化溴反应，释放出的氧通过与红热的碳棒作用生成二氧化碳，送质谱测定。

矿物流体包裹体的提取采用真空烧爆法^[2]，样品置于石英管中，先在200℃下连续抽真空以除去吸附水，然后升温烧爆（高

于矿物爆裂温度，一般为400—700℃），使爆出的流体通过一个600℃的氧化铜炉，然后用液氮等不同冷冻剂，分别冻取水和二氧化碳，二氧化碳送质谱测定。

含水矿物中的羟基采用高频电炉加热法^[3]提取，温度1300℃，生成的氢通过与600℃的氧化铜炉反应生成水。水的转化采用金属铀炉法，使水在真空系统中与750—800℃的金属铀屑反应，将生成的氢收集，送质谱测定。

碳酸盐矿物中的碳和氧采用纯磷酸法，使样品与100%的磷酸在25℃恒温下反应12小时，然后收集释出的二氧化碳，送质谱测定。

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 与 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 由德制MAT—CH5质谱仪测定，D/H由英制MM—602D质谱仪测定。

同位素测定结果以 δ 值表示：

$$\delta_{\text{M样品}} = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \times 10^3$$

式中：M为 ^{18}O 、 ^{13}C 、D

R为 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、D/H

$R_{\text{标准}}$ ：氧氢为SMOW，碳为PDB

δ 值的误差：氧与碳为±0.2%，氢为±1‰。

结果与讨论

一、个旧花岗岩的氧同位素组成

本文共测定了个旧各主要花岗岩体的全岩和单矿物的氧同位素共49个，其结果列于表1。

在讨论花岗岩氧同位素组成之前，对测定结果必须进行考察，看同位素测定结果是否平衡稳定，不少岩体从岩类学观察似乎新鲜，但其同位素结果往往显示波动和偏离^[4]。那些真正反映原始岩浆同位素信息的正常花岗岩，其共生造岩矿物间呈现一个有规律的

个旧花岗岩的氧同位素测定结果 表 1

编 号	岩体名称	岩石种属	$\delta^{18}\text{O}$ 全岩	$\delta^{18}\text{O}$ 石英	$\delta^{18}\text{O}$ 黑云母	$\delta^{18}\text{O}$ 磁铁矿
个-19 18 17 16 15	龙岔河	巨斑黑 云母花 岗岩	9.79	12.28	7.37	
			8.06	12.38	0.06	
			4.80	10.69	0.56	
			6.05	12.77	2.76	
			10.41	11.96	4.87	
个-14 13 12 11	神仙水	中粒黑 云母花 岗岩	8.43			
			10.74	13.62	6.24	
				14.52	6.50	8.51
			9.32	12.25	6.81	6.74
F-110 112 115 125	马拉格	斑状黑 云母花 岗岩	10.72	13.59	5.11	
			10.69	13.44	6.51	
			11.65	14.03	7.58	
			11.40	13.21	5.70	
个-35 36 37 38	老 厂	浅色中 粒黑云 母花岗 岩	11.80			
			12.32		7.75	
			11.71			
			11.57		9.42	
F-229 231 233	卡 房	中细粒浅 色花岗岩	11.70			
			11.69			
			12.19			
个-46			12.15		7.33	

富 ^{18}O 顺序，而且矿物对之间具有正常的差值，如石英常比长石的 δ 值高 1.0—1.5，长石同全岩的 δ 值大致相近^[4]，因而石英比全岩的 δ 值也大致高 1.0—1.5^{[5],[6]}，石英比黑云母的 δ 值高 4.5—5.7。从表 1 个旧花岗岩氧同位素测定结果看，全岩的数值显示明显的偏离，尤其是西区更甚，其中龙岔河岩体的偏离更大，只有个别样品如个-15 接近于正常（其 Δ 石英—全岩 = 1.55）。

长石是影响花岗岩全岩发生偏离的最敏感矿物，其次是黑云母。当与贫 ^{18}O 的大气降水发生同位素交换时，就会发生 ^{18}O 贫化而导致全岩 δ 值明显偏低，通常可下降 1—2，特别强烈时可下降达 4 以上，个旧花岗岩全岩氧同位素数值显示的明显偏离正反

映了大气水的强烈影响。然而石英在后期叠加事件中通常是最不易发生同位素交换的矿物^[7]，个旧花岗岩中石英氧同位素的测定结果也是如此，从表 1 所列石英的 δ 值都比较稳定。因此对于全岩 δ 值发生明显偏离的重熔花岗岩，石英的氧同位素组成，尤其是平均值常被作为代替全岩 δ 值（或通过石英调整全岩 δ 值）进行探讨花岗岩成因演化的标准矿物。个旧花岗岩仅个-15 样品的 Δ 石英—全岩 值比较正常，以其为标准对全岩作了调整，由表 2 的石英测定值与全岩调整值看龙岔河巨斑状花岗岩同其它岩体有明显差别，而卡房、老厂的全岩测定值和马拉格、神仙水的全岩调整值非常近似，这显示卡房和老厂两岩体的全岩值可能偏离较弱。

二、个旧锡矿床的氧同位素组成

本文测定了各主要成矿阶段的矿石和脉石矿物的氧同位素组成共 21 个，其结果列于表 3。

表 3 的氧同位素数值显示，随成矿阶段存在着有规律的变异，锡石从氧化物阶段到硫化物锡铜以至锡铅锌阶段，最后到碳酸盐阶段其 δ 值依次连续降低，而脉石矿物石英则显示略有升高的趋势。

三、成岩成矿温度（氧同位素测温）

1. 成岩温度 对于花岗岩选择石英—磁铁矿对和石英—黑云母对作为氧同位素测温最为合适，本文采用的分馏方程是：

个旧花岗岩的平均氧同位素组成 表 2

$\delta^{18}\text{O}$	龙 岔 河	神 仙 水	马 拉 格	老 厂	卡 房
石英（测定值）	12.02 ₍₅₎ *	13.46 ₍₅₎	13.57 ₍₄₎		
全岩（测定值）	7.82 ₍₅₎	9.50 ₍₅₎	11.12 ₍₄₎	11.85 ₍₄₎	11.93 ₍₄₎
全岩（调整值）	10.5	11.9	12.0		

* 括号内为样品数

各成矿阶段矿石与脉石矿物的氧同位素组成

表 3

编 号	成矿阶段	矿区与矿石类型	$\delta^{18}\text{O}$ 白钨矿	$\delta^{18}\text{O}$ 锡闪矿	$\delta^{18}\text{O}$ 石英	$\delta^{18}\text{O}$ 榍石	$\delta^{18}\text{O}$ 榍石	δD 榍石
个-22	硅酸盐阶段	牛屎坡(萤石白钨矿)	7.68					
23	氧化物阶段	卡房(石英黑钨矿)		5.78	12.40			
9	"	老厂(云英岩化电气石脉)				12.89	6.06	-86(3)
8	"	" "				12.73		
24	"	" (电气石脉)					6.02	
25	"	" (蓝电气石脉)					5.24	
32	硫化物阶段	马拉格(Cu, Sn)					5.81	-111
33	"	" (Cu, Sn)					5.51	
31	"	" (Sn, Cu)					5.48	-113
30	"	" (Sn Pb Zn)					5.45	
20	"	老厂(毒砂硫化物)			12.60		5.36	
1		" (毒砂萤石石英方解石脉)			13.16			
26		" (锡石褐铁矿脉)					4.73	
27		" (接触带氧化矿)					4.75	
34		" (东西向Sn Pb Zn)					4.44	
68	碳酸盐阶段	" (含锡白云岩)					3.68	
21		卡房(方解石石英脉)						
29		马拉格(Sn Pb Zn)			13.92			8.88

$$1000 \ln \alpha_{\text{石英}-\text{黑云母}} = 3.69 \times 10^6 T^{-2} - 0.60^*$$

$$1000 \ln \alpha_{\text{石英}-\text{黑云母}} = 5.57 \times 10^6 T^{-2}**$$

表1所列个旧花岗岩中的黑云母 $\delta^{18}\text{O}$ 值波动较大, 石英与黑云母之间的差值多数超出了正常花岗岩4.5—5.7的范围, 这反映黑云母遭受了一定程度的水岩作用而使 ^{18}O 贫化。从个别较正常的样计算, 如个19龙岔河巨斑状花岗岩的成岩温度为545°C, 又如个11神仙水黑云母花岗岩为510°C。而以石英—磁铁矿对计算神仙水岩体的个11和个12分别为730°C和690°C, 这两种矿物对测温的差异与不平衡可能反映着两个不同的阶段, 石英—磁铁矿对可能大致反映着重熔花岗岩浆的结晶温度(固相线以上温度), 而石英—黑云母对可能反映的是黑云母晶出后继续在高温下进行同位素退交换反应的亚固相线以下温度^[8], 它实质上是同位素退交换反应的终止温度。

2. 成矿温度 个旧成矿阶段能选择作氧同位素测温的矿物对比较有限。本文氧

化物阶段选择了石英—黑钨各对, 按作者等在研究赣南钨矿*时使用的经验方程个23的成矿温度为365°C。硫化物阶段选择石英—锡石对, 按个20的差值7.24与赣南钨矿相对比大致介于320°—350°C范围。本文还选择了石英一方解石对, 如表4所列, 按分馏方程 $4\delta^{18}\text{O}_{\text{石英}-\text{方解石}} = 0.6 \times 10^6 T^{-2}$ ^[9], 锡矿化阶段个1为310°C。而晚期碳酸盐石英脉个21为150°C。

方解石与碳酸盐围岩的碳氧同位素组成 表 4

编 号	产地与产况	$\delta^{13}\text{O}$ 方解石	$\delta^{18}\text{C}$ 方解石	$\delta^{18}\text{O}$ 石英
个-10	老厂 方解石钙铝榴石脉	-7.09	19.36	
1	" 毒砂萤石石英脉	-0.36	11.41	13.16
21	卡房 花岗岩中方解石石英脉	-0.10	10.59	13.92
5	白云岩	+1.54	20.82	
4	大理岩	-4.23	12.89	

* Javoy M. 1977; Bottinga Y and Javoy M. 1973.

** 穆治国、黄福生等(1981) 漂塘—西华山石英脉型钨矿床碳氢氧稳定同位素研究

个旧花岗岩成岩流体氢氧碳同位素组成 表 5

编 号	岩体名称	δD 包体水	δD 黑云母	$\delta^{13}C$ 包体 CO_2	$\delta^{18}O$ 包体(计算值)
个-19	龙岔河	-61	-105	-5.0	9.9
18	"	-87	-100	-18.9	
17	"	-90	-125	-28.2	
16	"	-58.5	-93.5	-8.3	
15	"	-91	-119	-8.2	
14	神仙水	-92			
13	"	-99			
12	"	-76			
11	"	-78			9.3
F-112	马拉格	-95			9.9
115	"				
229	卡 房	-77			
231	"	-95			

化物阶段选择了石英—黑钨矿对，按作者等
四、成岩成矿流体的氧氢碳同位素组成

1. 成岩流体的同位素组成

(1) 花岗岩的成岩流体的氢同位素，本文采用两种途径测定，一是对花岗岩中石英的流体包裹体氢，另一是黑云母的羟基氢，测定结果列于表5，对于同时开展两种途径测定的样品，其结果可以通过分馏方程进行对比考察，龙岔河岩体的考察计算*表明，黑云母与包体水的 δD 差值为44，这个值恰好与个19样的实际测定结果完全一致，但个15、个16、个17则显示有一定的偏离，而个18的偏离就更大一些。

(2) 成岩流体的氧同位素组成，本文通过花岗岩中石英的 $\delta^{18}O$ 值，按分馏方程

$$1000 \ln \alpha_{石英-水} = 4.10 \times 10^6 T^{-2} - 3.70$$

计算来求得 $\delta^{18}O_{*}$ 值。龙岔河岩体的 $\delta^{18}O_{*}$ 为9.9，神仙水岩体为9.3，马拉格为9.9(温度T采用氧同位素平衡终止温度，龙岔河个19为545°C，神仙水个11为510°C，马拉格个45为450°C)。

(3) 成岩流体 CO_2 的碳同位素组成，本文通过花岗岩中石英流体包裹体的测定来获得，其结果也列于表5。

2. 成矿流体的同位素组成

(1) 成矿流体的氢同位素，本文通过锡石的流体包裹体的测定其结果如表3所列，氧化物阶段的 δD 值为-86，硫化物阶段为-112。

(2) 成矿流体的碳同位素，本文通过对矿脉中热液方解石 $\delta^{13}C$ 的测定来估算，测定结果列于表4。硅酸盐阶段的方解石 $\delta^{13}C$ 为-7.09，硫化物和碳酸盐阶段的方解石 $\delta^{13}C$ 为-0.36和-0.10。热液中生成的碳酸盐矿物，其 $\delta^{13}C$ 值可能和热液本身的全碳($\delta^{13}C_{\Sigma C}$)不同，因为它还取决于环境的 fO_2 、PH、T°、 fCO_2 以及 $m\Sigma C$ 等因素^[10]，但通常在中等温度的平衡体系中，方解石的 $\delta^{13}C$ 要比热液 CO_2 的 $\delta^{13}C$ 值低1—2‰。

(3) 成矿流体的氧同位素，本文通过矿脉中的石英 $\delta^{18}O$ 值按分馏方程计算，氧化物阶段为+6.0，硫化物阶段为+4.9，碳酸盐阶段为-5.3。

3. 大气降水的氢氧同位素组成

古地下水的同位素组成可通过同时期的表生粘土矿物的测定来取得，但本次工作未能采到合适的样品，只能采用近似处理法，假设现代当地的大气降水与当时的大致近似，本文共测定了个旧与昆明地区地表水样11个(表6)，其负值较大可能与该区距海远、海拔高有关，估计当时的海拔可能要比现代低。

五、成岩成矿的母质来源

就表5个旧花岗岩成岩流体的氢氧同位素组成， δD -58.5~99，平均-83， $\delta^{18}O$ 9.3~9.9，平均9.7，这与泰勒定义的在成岩温度

* 按龙岔河岩体V-76黑云母单矿物化学分析计算的摩尔分数($X_{Al} = 0.13$, $X_{Mg} = 0.31$, $X_{Fe} = 0.56$)，T按545°C，以分馏方程 $1000 \ln \alpha_{黑云母-水} = -22.4 \times 10^6 T^{-2} + 28.2 - (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe})$ 计算。

表6中* 由 δD 按克莱顿方程 $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$ 计算求得

个旧与昆明地区地表水氢氧同位素组成

表 6

取样地点	海拔(m)	水的类型	δD	$\delta^{18}\text{O}^*$
贾沙河	1700	河水	-79.80	-11.2
普洒河	1600	河水	-76.14	-10.8
龙岔河	900	河水	-66.61	-9.6
龙岔河上游	950	温泉水(75°C)	-84.68	-11.8
老厂矿区	2150	裂隙水	-68.82	-9.9
宝华山		泉水	-78.73	-11.1
老阳山		井水	-77.82	-11.0
昆明滇池		湖水	-62.74	-9.1
南盘江(1)		江水	-80.41	-11.3
" (2)		"	-79.14	-11.1
乍甸泉		泉水	-93.48	-12.9

下同岩体最后达到同位素平衡的“岩浆水”的同位素范围基本相近略有偏离，但就流体中CO₂的碳同位素组成看（本文仅测定了龙岔河岩体），显示有两种可能的来源，一种与原生碳的范围($\delta^{13}\text{C}$ 为-5~-8)一致，它指示有直接来源于深部的深源碳，另一种显示有机碳的特征($\delta^{13}\text{C}$ 的负值很高)，这表明在成岩过程中有沉积围岩的有机碳混入。

从成矿流体的氢氧同位素组成，对照成岩流体以及当地大气降水的同位素组成，通过简单的估算，成矿流体的主体是由岩浆水组成，大气降水的加入在锡多金属成矿阶段不足五分之一，随后则增多到碳酸盐阶段大气降水成为热液流体的主体约占四分之三左右。

从成矿热液的碳同位素组成分析，硅酸盐阶段热液碳也反映主要来自岩浆流体，而成矿的硫化物阶段的晚期以至碳酸盐阶段，热液中的碳则主要由近矿围岩受热接触变质作用大理岩化过程中的脱碳提供。

组成地壳层圈的物质具有明显不同的氧同位素组成，大陆浅部沉积盖层具有较高的 $\delta^{18}\text{O}$ 值，奥尼尔^[11]、泰勒^[12]都认为全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值大于10.0的花岗质岩石可以比较肯定属大陆老层衍生来源，从个旧花岗岩的全岩 $\delta^{18}\text{O}$

(调整值)具有明显富¹⁸O的特征，它表明个旧花岗岩的母源物质来自大陆浅部沉积壳层，按查佩尔(1974,1977)的花岗岩分类属于S型花岗岩类。

在个旧花岗岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值东区比西区巨班龙岔河岩体略为偏高的原因，结合岩体地质产状和年龄(东区年龄较新、产状为大岩基顶部突起的晚期侵入岩瘤)等来分析，两者之间可能属同源演化关系，高温下同源岩浆的分异演化可以产生不很大的同位素平衡分馏，如日本茨城杂岩，从石英闪长岩到石英二长岩的演化，使全岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值增高约1.5^[13]。个旧龙岔河岩体与其它岩体的差值也没有超过1.5，东区几个岩体的数值比较稳定一致。

结 论

综上，通过对个旧锡矿氢氧碳稳定同位素的测定，为锡矿同花岗岩之间的内在我国联系和成岩成矿物质来源等提供了有价值的地球化学信息。

一、个旧花岗岩是大陆浅部沉积壳层经部分选择熔融形成的岩浆花岗岩，属查佩尔的S型花岗岩类。

二、个旧花岗杂岩体中各岩体之间属同源分异演化系列，富矿岩体是同源分异的晚期产物。

三、个旧锡多金属矿床属岩浆期后热液矿床，含锡热液主要来自岩浆流体，只在成矿过程的晚阶段才有大量大气降水的加入，以及围岩大理岩化阶段脱碳而导致有机碳的混入。

参 考 文 献

- [1] 郑淑蕙等(1980) 岩石矿物的中氧同位素分析 化学通报
- [2] 郑淑蕙等(1980) 矿物包体中氢氧同位素分析 核化学和放射化学
- [3] 郑斯成等(1983) 含水矿物中氯的分析
北京大学学报(自然科学版)

- [4] Taylor H. P. (1968) The oxygen isotope geochemistry of igneous rocks. *Contr. Min. Petro* V. 19 No. 1
- [5] Sheppard S. M. F. (1977) The Cornubian batholith S. W. England D/H ratio and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio studies of kaolinite and other altered minerals *J. Geol. Soc. London* V. 133 No. 1-6.
- [6] Taylor B. E. et. al. (1979) Stable isotope and fluid inclusions of GEM-bearing granitic pegmatite—aplite dikes, San Diego Co, California *Contr. Min. Petro* V. 68.
- [7] Lawrence J. R. and Taylor H. P. (1972) Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profile. *Geochem. et. Cosmochim. Acta* V. 36.
- [8] Holfs J. (1980) Stable isotope geochemis-
- try, Springer—Verlag. Berlin, Heidelberg, New York.
- [9] Clayton R. N., O'Neil J. R. and Mayeda (1972) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *Jour. Geophys. Research* V. 77
- [10] Ohmoto H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits *Econ. Geol.* V. 67
- [11] O'Neil J. R. (1977) Stable isotope in mineralogy. *Phys. Chem. Minerals* V. 2 No. 1-2.
- [12] Taylor H. P. (1978) Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks *Earth planet Sci. Lett.* V. 38 No. 1.
- [13] Matzuhisa Y. et. al. (1973) Oxygen isotope study of the Ibaragi granitic complex, Osaka, Southwest Japan. *Geochem Jour.* V. 7 No. 4.

The Study of Isotopic Composition of Oxygen, Hydrogen and Carbon in Granites of Tin Deposits, Gejin

Huang Fusheng, Mu zhiguo, Chen Chengyie, Wang Zhifen

Abstract

Isotopic composition of oxygen in Gejiu granites is characterized by abundance of ^{18}O , which indicated that the source material was derived from the shallow sedimentary crust. In consideration of the fact that the isotopic compositions of oxygen and hydrogen in magma liquid are similar with that of the "magmatic water" defined by Taylor the tin-bearing granites should be classified genetically as an anatexis magmatic-granite in the shallow source (it correspond to S-type defined by Chappell).

The isotopic composition of oxygen, hydrogen and carbon in Gejiu tin deposite shows that the tin mineralization occurred mainly in the deuterium thermal fluid stage. The ore-bearing fluids were mainly derived from the magmatic water, and a large of atmospheric water joined to it only in its later stage. Some carbons in the ore-bearing fluid was come from the organic carbon resulted from marblization of the surrounding rocks