

·学科进展·

热液成矿作用过程中的硼同位素示踪

蒋少涌* 凌洪飞 倪培 于际民

(南京大学地球科学系成矿作用国家重点实验室,南京 210093)

[摘要] 对产于块状硫化物矿床中的富硼矿物——电气石的硼同位素研究表明, $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围十分大 ($\delta^{11}\text{B} = -27 \sim +18\%$); 认为硼同位素它是研究热液成矿作用过程, 示踪成矿物质来源和成矿环境的强有力地球化学工具, 应用前景十分广阔。

[关键词] 硼同位素, 热液成矿作用, 块状硫化物矿床

前言

硼是易溶元素, 主要富集在地球表层的各类岩石和水中。在水/岩交换作用中, 硼是十分活泼的元素。硼没有价态的变化, 自然界水体中硼主要以 $\text{B}(\text{OH})_3$ 和 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 两种形式赋存。硼的两个稳定同位素 (^{10}B 和 ^{11}B) 相对质量差较大, 因此, 硼同位素分馏十分显著。正是因为上述这些特性, 硼同位素地球化学近年来有了长足的发展。尤其是在研究热液成矿作用过程, 示踪物质来源和成矿环境方面硼同位素方法得到了广泛的应用。

1 实验方法

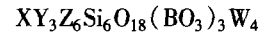
高精度, 高灵敏度的硼同位素测量方法是近年来才逐步建立并成熟起来的。目前, 分析硼同位素的方法主要有 3 种, 其中分析精度最高的方法是硼酸铯正离子热电离子质谱法 (P-TIMS), 采用该方法, 样品必须经过复杂的化学提纯过程, 质谱测量过程中所需样品量也较大 (μg 级 B), 分析精度一般可达 $\pm 0.3\%$ 。第 2 种方法是 BO_2^- 负离子热电离子质谱法 (N-TIMS), 样品也需经过化学提纯, 但所需样品量较小 (ng 级 B), 分析精度一般为 $\pm 0.7\% \sim \pm 1.5\%$ 左右。第 3 种方法是离子探针法, 该方法最大的好处就是可以直接对固体样品进行测量, 无需破坏样品, 无需化学提纯过程, 但分析精度一般稍差, 为 $\pm 3\% \sim \pm 6\%$ 左右。

本文所研究的样品均采用硼酸铯正离子热电离

质谱法 (P-TIMS)。

2 样品

研究所用样品主要为电气石。电气石是一复杂的硼铝硅酸盐矿物, 其一般化学式为:



其中 X 位主要为 Na、Ca 和少量 K, Y 位主要为 Mg、Fe、Al 和少量 Mn 和 Li, Z 位主要为 Al 和少量 Mg、Fe、Cr 和 V, 而 W 位主要为 O、OH、F 和极少量的 Cl。电气石见于各类型岩石 (如沉积岩, 变质岩, 花岗岩和伟晶岩) 和热液矿床中。目前, 主要对产于块状硫化物矿床中的电气石的硼同位素组成开展了较为详细的研究工作。

3 结果和讨论

世界上产出的许多块状硫化物矿床中都伴随着强烈的硼交代作用, 形成各种富电气石的岩石和脉体。对世界上 33 个块状硫化物矿床中电气石的硼同位素组成分析表明^[1], $\delta^{11}\text{B}$ 值总的变化范围为 $-23\% \sim +18\%$ 。产于变质碎屑沉积岩中矿床的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-15.4\% \sim -1.7\%$, 与产于变质火山岩中矿床的 $\delta^{11}\text{B}$ 值一致 ($-15.7\% \sim -1.5\%$)。而与海相蒸发岩和碳酸盐有关的矿床的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-8.1\% \sim +18.3\%$, 并且只有这类矿床中的电气石具有 $\delta^{11}\text{B} > 0$ 的特征。与非海相蒸发岩有关的澳大利亚 Broken Hill 矿床中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值则较负 ($-26.8\% \sim -17.0\%$)^[1-2]。硼同位素组成的变化可能主要

* 1999 年国家杰出青年科学基金获得者。
本文于 2000 年 1 月 4 日收到。

反映了源岩成分的控制,其次形成温度,水/岩比值,海水混染和区域变质作用等也有一定影响。

在 Broken Hill Pb-Zn-Ag 矿区,产于红柱石-白云母带中的细粒自形晶电气石(如 Black Prince 矿), $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-21\% \sim -17\%$,而产于夕线石和二辉石麻粒岩相带中的粗晶斑状电气石(如 Globe 矿) $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-24\% \sim -20\%$ 。强烈退变质带中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-27\% \sim -20\%$ ^[2]。这一变化规律与前进变质和退变质作用过程中的硼同位素分馏相吻合,重同位素(^{11}B)优先富集在流体相中,而固体相中则贫 ^{11}B 。计算表明,形成电气石的原始热液的 $T = 200\text{--}300^\circ\text{C}$, $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-8\% \sim -5\%$,硼来源自矿体下盘岩石中的非海相蒸发岩的参与^[2]。

加拿大安大略省的 Kidd Creek 块状硫化物矿床中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-13.6\% \sim -7.8\%$ ^[3]。其中矿体上盘电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化相对较窄($-10.1\% \sim -9.6\%$),下盘的稍大($-13.3\% \sim -8.5\%$)。成矿期后的石英-电气石脉和蚀变镁铁质和超镁铁质岩中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值较高($-8.2\% \sim -7.8\%$)。结合氢氧同位素研究, Taylor 等人^[3]认为成矿流体是由三种流体组成的(1)轻微改造的海水(SW), $\delta^{18}\text{O} = 0\%$, $\delta\text{D} = 0\%$, $\delta^{11}\text{B} = +3.0\%$;盐度为 $\sim 3.2\%$ NaCl;(2)强改造后的海水(MSW), $\delta^{18}\text{O} = 4.0\%$, $\delta\text{D} = +20\%$, $\delta^{11}\text{B} = -3.0\%$;盐度高达 $\sim 6.4\% \text{--} 16\%$ NaCl;(3)高温热流体(HT), $\delta^{18}\text{O} = 6.0\%$, $\delta\text{D} = 0\%$, $\delta^{11}\text{B} = -3.0\%$;盐度也为 $\sim 6.4\% \text{--} 16\%$ NaCl。热液中硼的来源主要是淋滤自底盘岩石(蚀变的镁铁质/超镁铁质岩和少量碎屑沉积岩夹层)。

中国东秦岭柞水-山阳泥盆纪沉积海盆中产有中、大型 Pb-Zn-Ag 矿床,电气石发育于含矿层中层状硅质岩、层状钠长石岩和方柱黑云母岩中。电气石的颗粒很细(几个 μm),但仍可观察到光学和成分环带^[4],研究表明,该区电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-7.6\% \sim -8.8\%$,落在以沉积岩为容矿围岩的块状硫化物中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围之内^[1]。硼的来源可能主要是海底循环热卤水对矿体下盘沉积柱中含 B 矿物的淋滤^[4,5]。在该区我们发现了大量富 Cl 的矿物(方柱石,黑云母和角闪石)^[6],暗示成矿作用过程中可能有蒸发岩的参与。虽然该区电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 组成也在非海相蒸发岩的 $\delta^{11}\text{B}$ 变化范围之内($-31\% \sim +10\%$)^[7],但它并不像 Broken Hill 的值那么负,而与可能的硼源岩石(包括沉积岩、变质岩和火成岩)的 $\delta^{11}\text{B}$ 值重叠。因此,我们还无法确切推断该区成矿过程中是否也像 Broken Hill 那样,有

非海相蒸发岩的参与。

中国大厂锡多金属矿床中发育 2 类不同的电气石,一是与花岗岩体有关的脉状电气石,另一是产于层状矿体中的细粒电气石,它们的 $\delta^{11}\text{B}$ 值分别为 $-16.5\% \sim -14.3\%$ (平均 -15.5%),和 $-17.5\% \sim -14.9\%$ (平均 -16.2%)^[8]。尽管两者的 $\delta^{11}\text{B}$ 变化范围相近,但由于它们形成温度的明显不同,则计算出的热液 $\delta^{11}\text{B}$ 值明显不同(表 1)。

表 1 大厂锡多金属矿床中两类不同电气石和热液的 $\delta^{11}\text{B}$ 值

产状	$\delta^{11}\text{B}(\%)$	$T(^\circ\text{C})^{1)}$	1000ln α	$\delta^{11}\text{B}$ 热液
纹层状电气石	-16.2 ± 0.7	210 ± 38	≈ 12	$-4 \text{--} -5$
脉状电气石	-15.5 ± 0.8	425	4—6	$-10 \text{--} -11$

1) 温度根据共生电气石-石英的氧同位素平衡温度计算出

有的研究者认为,大厂矿床的电气石,无论层状,脉状,均是从岩浆期后热液中形成的,两者之间的差别只是因为一个产于岩体的内接触带,一个产于远离岩体外接触带。从硼同位素资料看,形成两种电气石的热液不可能是同一热液。结合其他地质,地球化学证据,我们认为该矿床层状矿体主要是由泥盆纪海底对流循环热液作用形成的,而与燕山期岩浆热液活动无关^[8-9]。

最近,我们对世界上最典型的喷气-沉积海底热液矿床(Sedex 型)——加拿大大不列颠哥伦比亚省的 Sullivan Pb-Zn-Ag 矿床进行了详细的硼同位素研究^[10]。该矿床总的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化为 $-11.1\% \sim -2.9\%$,与产于世界各地变质沉积岩和火山岩中的块状硫化物电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围相吻合^[1]。矿体下盘深部电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化相对较小($-9.4\% \sim -4.9\%$),而浅部近矿体的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化范围较大($-11.1\% \sim -4.0\%$)。不过两者的平均值相同(-7.5%)。在浅部,细粒电气石岩和与硫化物共生的电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化也不大($-9.2\% \text{--} -5.3\%$),与深部值类似。但产于碎屑岩,角砾岩中电气石有大的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化($-10.9\% \sim -4.0\%$)。在矿体上盘,位于钠长石-绿泥石蚀变带之下紧挨矿体的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值为 $-10.5\% \sim -8.7\%$,而产于钠长石-绿泥石蚀变带中的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值增高,为 $-8.2\% \sim -6.4\%$ 。Jiang 等人^[10]讨论了影响电气石硼同位素组成的各种因素,包括硼源岩石,水/岩交换比值,温度,电气石形成期次,瑞利分馏的影响,海水混染作用和后期热液蚀变和区域变质作用。热液中 B 的来源很可能是淋滤自矿体下盘沉积岩和其中可能存在的非海相蒸发岩夹

层。传统的观点认为在海底热液与海水混合过程中,由于海水具有极高的 $\delta^{11}\text{B}$ 值(+40‰),因此,形成的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 值必然增高。Jiang 等人^[10]的模式计算表明,洋底热液体系中上涌的热流体与冷的海水或被加热的海水混合两种情形下,对形成的电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值有不同的结果。当热流体与冷的海水(10℃)混合后,由于混合热液温度的迅速下降,造成硼同位素分馏加大,因此,形成的电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 不是升高,而是下降,只有当混入的海水>90%时,才有可能使 $\delta^{11}\text{B}$ 升高。相反,与受到加热的海水(220℃)混合后,则生成电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值增高。这两种情形,在 Sullivan 矿床中均有反映,前者如矿体上盘紧挨矿体的电气石, $\delta^{11}\text{B}$ 值相对下降,后者则可能是上

盘绿泥石-钠长石带中电气石,其 $\delta^{11}\text{B}$ 值相对升高。

我们认为,对块状硫化物矿床中电气石的硼同位素组成变化,硼源岩石的控制是第一位的。例如在 Broken Hill 矿床,由于硼来自非海相蒸发岩,因此矿床中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值十分负($< -17\text{‰}$)。在 Sullivan 矿床,虽然容矿岩石本身为海相地层,但电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 负值(-11.1‰~-2.9‰)表明,矿床中硼不可能来自海相蒸发岩($\delta^{11}\text{B} > +10\text{‰}$)。其次,不同矿床中电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值组成也与该矿床成矿流体体系温度、水/岩比值和海水混染等因素有关。在 Sullivan 矿床,成矿温度在 200—350℃之间,计算的成矿流体体系水/岩比值应在 0.2—2.5 之间。图 1 概括了这些因素对电气石硼同位素组成的影响。

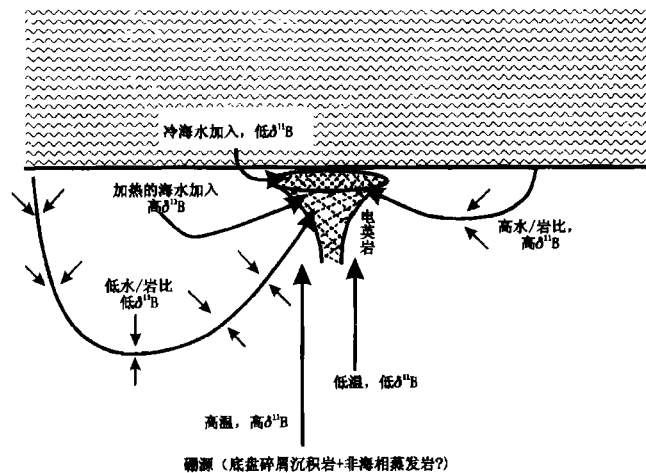


图 1 块状硫化物矿床中电气石 $\delta^{11}\text{B}$ 组成及其控制因素示意图(以 Sullivan 矿床为例)

4 结 论

世界上产出的许多块状硫化物矿床中都伴随有强烈的硼交代作用,形成各种富电气石的岩石和脉体。这些电气石的硼同位素组成变化范围十分大($\delta^{11}\text{B} = -27\text{‰} \sim +18\text{‰}$)。它主要受硼源岩石的硼同位素组成控制。其次,成矿温度,水/岩比值,海水混染作用等因素的变化也对电气石的 $\delta^{11}\text{B}$ 值变化有一定的影响。现有的研究表明,许多大型、超大型块状硫化物矿床的形成均与非海相蒸发岩的参与有关。因此,硼同位素已逐步成为研究热液成矿过程、示踪成矿物质来源和成矿环境的强有力地球化学工具。

参 考 文 献

[1] Palmer M R, Slack J F. Boron isotopic composition of tourmaline from massive sulfide deposits and tourmalinites. *Contrib. Mineral Petrol*,

1989, **103**:434—451.

- [2] Slack J F, Palmer M R, Stevens B P J et al. Origin and significance of tourmaline-rich rocks in the Broken Hill District, Australia. *Econ Geol*, 1993, **88**: 505—541.
- [3] Taylor B E, Palmer M R, Slack J F. Mineralizing fluids in the Kidd Creek massive sulfide deposit, Ontario: evidence from oxygen, hydrogen, and boron isotopes in tourmaline. In: Hannington M D, Banic C T, Blecker W. Eds. *The Giant Kidd Creek Volcanogenic Massive Sulfide Deposit, Western Abitibi Subprovince, Canada. Economic Geology Monograph*, 1999.
- [4] Jiang S Y, Palmer M R, Li Y H et al. Chemical compositions of tourmaline in the Qinling Yindongzi-Tongmugou Pb-Zn deposits, China: Implications for hydrothermal ore-forming processes. *Mineral Deposita*, 1995, **30**:225—234.
- [5] Jiang S Y, Palmer M R, Li Y H et al. Si-B-O isotope systematics of Qinling Devonian submarine hydrothermal ore-forming system. *Water-Rock Interaction*, 1995, W/R-8: 195—197.
- [6] Jiang S Y, Palmer M R, Xue C J et al. Halogen-rich scapolite-biotite rocks from the Tongmugou Pb-Zn deposit, Qinling, NW China: Implications for the ore-forming processes. *Mineral. Magazine*, 1994, **58**:

543—552.

- [7] Palmer M R, Swihart G H. Boron isotope geochemistry: An overview. In: Grew E S, Anovitz L M. Eds. Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Reviews in Mineralogy. 1996, 33:709—744.
- [8] Jiang S Y. Origin of tourmaline formation and its bearing on ore genesis in the Dachang tin-polymetallic deposit, P. R. China, Society of Eco-

nomic Geologists Field Conf. Abstr, Lisbon, 1997, 62.

- [9] 韩发, 赵汝松, 沈建忠等. 大厂锡多金属矿床地质及成因, 北京: 地质出版社, 1997, 213.
- [10] Jiang S Y, Palmer M R, Slack J F et al. Boron isotope systematics of tourmaline formation at the Sullivan Pb-Zn-Ag deposit, British Columbia. Chem Geol, 1999, 158: 131—144.

BORON ISOTOPE TRACER OF HYDROTHERMAL ORE-FORMING PROCESSES

Jiang Shaoyong Ling Hongfei Ni Pei Yu Jimin

(State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Boron is a highly soluble element with very active geochemical characteristics. Boron has two stable isotopes of ^{10}B and ^{11}B . The boron isotope study of tourmaline from massive sulfide deposits reveals large $\delta^{11}\text{B}$ variations of -27 to $+18\%$. Our research suggests that the boron isotope composition can be used as a powerful geochemical tool in the study of hydrothermal ore-forming processes, and to trace the source of ore-forming materials and reconstruct the ore-forming environments.

Key words Boron isotopes, hydrothermal ore-forming processes, massive sulfide deposits

·资料·信息·

《自然科学进展》第四届编委会在京召开

由国家自然科学基金委员会主办的综合性学术月刊《自然科学进展》(中、英文版)第四届编委会议于2000年5月9日在北京航空航天大学召开。国家自然科学基金委员会主任陈佳洱院士、副主任周炳琨院士、朱道本院士、朱作言院士、国家自然科学基金委员会特邀顾问、《自然科学进展》主编师昌绪院士和在京编委等100余人出席了会议。

陈佳洱主任首先代表国家自然科学基金委员会宣读了关于聘任师昌绪院士为《自然科学进展》杂志(中、英文版)第四届编委会主编的决定,并发表了热情洋溢的讲话。他充分肯定了《自然科学进展》第三届编委会和编辑部的工作,并鼓励编委会和编辑部在今后的工作中要认真贯彻执行中央关于科教兴国的战略方针,努力加强基础研究工作,办好具有基金工作特色的科学期刊,增大信息量,扩大在国内外的影响,为科学家提供良好的学术园地。

师昌绪院士宣布了第四届编委会顾问、常务副主编、副主编及编委名单。编辑部主任柯若儒教授作了《自然科学进展》编辑部的工作报告。她回顾了

第三届编委会期间编辑部所作的工作及取得的成绩;介绍了《自然科学进展》杂志当前的概况和编辑部为进一步提高刊物质量所作的努力;提出了在当前的学术环境下存在的问题和改进措施。

师昌绪院士提出了第四届编委会办刊工作中亟待改进的几个问题,并就刊物的定位、编辑、组稿、出版等问题发表意见,受到与会编委的响应。编委在讨论中肯定了《自然科学进展》在过去几年中所取得的进步和编辑人员的敬业精神,就刊物的定位、扩大稿源、增大信息量、建立和充实审稿专家库、期刊的电子化等发表了自己的意见。指出编委会和编辑部应在当前大量优秀科技稿件流向国外、国内过分依赖以SCI为评价标准的不利情况下,广泛宣传、加大组稿力度、缩短出版周期、加快期刊的电子化进程,努力把《自然科学进展》办成反映我国自然科学领域基础研究和应用基础研究方面优秀成果(特别是自然科学基金研究成果)的、具有较高水平的综合性学校期刊。

(杂志部 吴国政 路宁 供稿)