

印度尼西亚西爪哇金马石金矿 硫同位素和微量元素地球化学特征

郑超飞^{1,2}, 程远³, 张正伟^{1*}, 吴承泉^{1,2}, 姚俊华^{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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 河南省有色金属地质矿产局 第五地质大队, 郑州 450016

摘 要: 为探讨印尼金马石金矿的成矿物质来源及金成矿时期, 对矿床中的岩、矿石进行了黄铁矿的硫同位素测试和矿石微量元素分析研究。结果显示, 岩、矿石的硫同位素组成非常均一, 均呈弱富集重硫且相差不大, 表现出深部岩浆硫的特点。各样品的微量元素含量均低于地壳, 在微量元素蛛网图上具有较好的一致性, 反映成矿物源和演化过程的一致性及幔壳混合的特征; 相容元素几乎都亏损, 说明 Au 沉淀发生在岩浆热液演化后期; Au 与 Cu、As 呈正相关; Co-Ni 值投影显示与沉积有关。综合而知, 金马石金矿的物质来源于地幔与地壳的混染, 其高 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要由俯冲板块沉积组分贡献, Au 与 Cu 同沉淀发生在岩浆热液演化后期。

关 键 词: 金马石金矿; 硫同位素; 微量元素; 物质来源; 浅成低温热液; 印度尼西亚

中图分类号: P595; P618.51 文章编号: 1007-2802(2015)04-0812-08 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.04.016

Geochemical Characteristics of Sulfur Isotopes and Trace Elements in the Ciemas Gold Mine, West Java, Indonesia

ZHENG Chao-fei^{1,2}, CHENG Yuan³, ZHANG Zheng-wei^{1*}, WU Cheng-quan^{1,2}, YAO Jun-hua^{1,2}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. No. 5 Geology Team, Henan Provincial Non-ferrous Metals Geological and Mineral Resources Bureau, Zhengzhou 450016, China

Abstract: In order to explore the origin of ore-forming material and the period of gold mineralization, sulfur isotope of pyrites from rocks and ores and trace elements of ores were analyzed. Results showed that the compositions of sulfur isotope are very uniform, slightly enrich heavy sulfur, in both rocks and ores, indicating a deep magma-derived feature. The contents of all trace elements are less than those of the crust and the mantle-normalized compositions curves from different samples have a remarkable concordance, revealing the same origin and evolution of metallogenic material and the trait of mantle-crust mixture. The common depletion of compatible elements reveals that gold was precipitated in the late period of magmatic-hydrothermal evolution. Au is positively correlated with Cu and As. The plot of Co-Ni showed the deposit should associate with sediments. In conclusion, the material of Ciemas deposit was the mixture of mantle and crust, high $\delta^{34}\text{S}$ values were mainly contributed by sediments of subduction plate, gold precipitated with copper in the late stage of magmatic-hydrothermal mineralization.

Key words: Ciemas gold deposit; sulfur isotopes; trace elements; material origin; epithermal gold deposit; Indonesia

新生代以来的俯冲岩浆活动使印度尼西亚西爪哇地区成为重要的浅成低温热液型贵金属成矿带 (Marcoux and Milési, 1994), 大量上新世及之后的

低硫型浅成低温热液型金矿床广泛分布 (Marcoux and Milési, 1994; Milesi *et al.*, 1999; Rosana and Matsueda, 2002)。1980 年以来, 很多矿业公司对金马

收稿日期: 2014-08-10 收到, 2014-09-24 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41173064); 矿床地球化学国家重点实验室“十二五”项目群 (SKL0DG-ZY125-08)

第一作者简介: 郑超飞 (1988-), 男, 博士研究生, 研究方向: 矿床学。E-mail: zhengchaoifei@mail.gyig.ac.cn.

* 通讯作者简介: 张正伟 (1959-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 矿床学。E-mail: zhangzhengw@hotmail.com.

石地区进行了勘查,最近勘查得到金金属量 16.5 t, 其火成岩的 U-Pb 年龄为 16.9~17.5 Ma, 处于中新世(Wu *et al.*, 2014), 流体包裹体岩相学及热力学显示出高硫型浅成低温热液金矿特点, 且可能为斑岩-浅成低温成矿系统, 流体混合作用是 Au 沉淀的主要机制(郑超飞等, 2014)。金马石金矿明显区别于西爪哇其他浅成低温热液型贵金属矿床, 有必要对其做进一步研究。

硫同位素, 可以有效地示踪成矿物质及成矿流体的来源(Rye and Ohmoto, 1974; Ohmoto and Rye, 1979; 陈道公, 2009; 陕亮等, 2009)。利用微量元素的组成、相互关系等特征可以指示岩矿石的成因类型(赵振华, 1992; 中国科学院地球化学研究所, 2000), 进而探讨和指示地质、地球化学过程(Thompson, 1982; 赵振华, 1992; Pearce and Peate, 1995)。因此, 对其岩矿石进行硫同位素及微量元素分析研究, 以了解金马石金矿物质来源和 Au 成矿时期等特点, 进而为矿床成因提供理论依据。

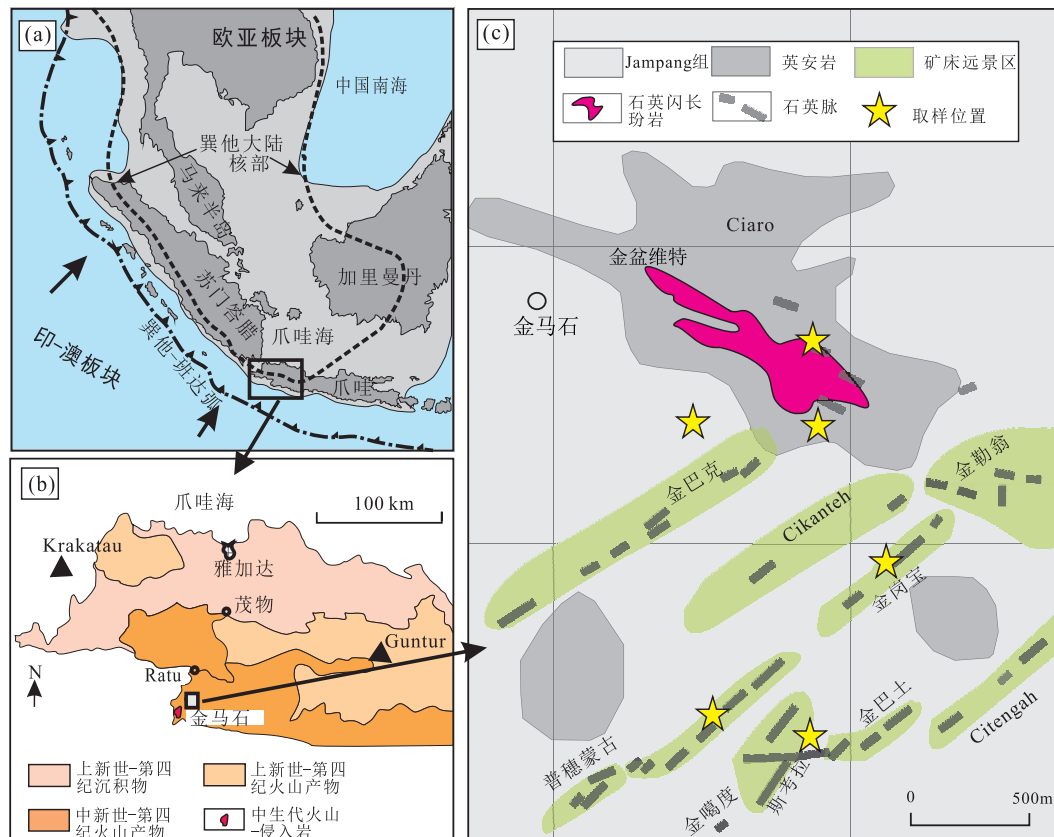
1 矿区地质特征

西爪哇位于巽他—班达大陆弧的中西部(图

1a), 印澳板块大洋地壳携带薄层沉积覆盖物向下俯冲到欧亚板块大陆边缘(Benothman *et al.*, 1989; De Hoog *et al.*, 2001b), 形成典型的汇聚型板块边缘(Marcoux and Milési, 1994; Rosana and Matsueda, 2002)。始于晚白垩世的俯冲碰撞, 使该地区成为新生代大陆边缘构造岩浆活动带(Marcoux and Milési, 1994; Rosana and Matsueda, 2002; 王承书, 2002)(图 1b)。

金马石矿区出露地层主要为古-新近系 Jampang 组(图 1c): 中下部为海底软泥泥灰岩、砂岩, 安山钙质角砾凝灰岩, 内含厚层灰岩及有孔虫的英安质组分; 上部组成为火山角砾凝灰岩、局部含结核的结晶灰岩。含矿构造以北东和北西向两组断裂为主, 在构造带内, 玉髓-石英脉网状交织, 压缩和膨胀。矿区出露中新世的英安岩, 并被石英闪长玢岩侵入其中, 与成矿关系密切(图 1c)。

矿区可划分出 8 个矿段: 普穗蒙古(Pasir Manggu)、金各勒(Cikole)、金巴土(Cibatu)、金岗宝(Cigombong)、金勒翁(Cileuweung)、金巴克(Cibak)、加普大力(Japudali)和金盆维特(Cipirit)矿段(图 1c)。矿床的 Au 品位介于 5.22 ~



(a) 大地构造位置图; (b) 西爪哇区域地质简图; (c) 矿区地质图

图 1 金马石金矿构造位置及地质简图

Fig.1 Geological sketch map of the Ciemas gold deposit in Indonesia

11.47 g/t, 加权平均品位 6.02 g/t。矿体赋存于断层构造蚀变带中,产状陡倾。矿石的类型有石英脉型、构造蚀变岩型和角闪石英斑岩型。金属矿物有黄铁矿、白铁矿、含砷黄铁矿、褐铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、磁黄铁矿、辉银矿和银金矿等。脉石矿物有石英、斜长石、绿泥石、绿帘石、绢云母、黑云母、黏土方解石、白云石、铁白云石等。金以固体小颗粒的形式赋存在贱金属硫化物附近或溶于砷黄铁矿中。在金盆维特矿段,蚀变分带性明显,从内到外依次为强硅化石英脉、硅质黏土化带、石英闪长玢岩体(含矿体)。

2 样品及测试

2.1 硫同位素

普穗蒙古矿段取矿石样 3 件(P1、P2、P3),金盆维特矿段取矿石样 1 件(CI),金巴克矿段取矿石样 5 件(C0、C04、C05、C09、C14),另 3 件岩石样品取自距矿段较远的围岩(YN-1、YN-2、YN-3),取样位置见图 1c,样品描述见表 1。从岩矿石样品中挑选黄铁矿进行硫同位素测试。测试工作在中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室完成。采用连续流同位素质谱仪 CF-IRMS(EA-IsoPrime, EA: Euro3000, IRMS: Gvinstruments)测定,数据用相对国际硫同位素标准 VCDT 值表示,硫

表 1 金马石金矿及西爪哇熔岩硫同位素组成
Table 1 Sulfur isotope compositions of Ciemas
and West Java lavas

样品源	样品编号	样品描述	测试 矿物	$\delta^{34}\text{S}$ /‰	数据 来源
金马石	P1	含矿角砾岩	黄铁矿	6.40	本文
金马石	P2	含矿氧化角砾岩	黄铁矿	6.55	
金马石	P3	含矿褐铁矿化、 黏土化斑岩	黄铁矿	5.68	
金马石	CI	含矿石英岩	黄铁矿	5.31	
金马石	C0	烟灰色硅质岩	黄铁矿	5.48	
金马石	C04	黄铁矿硅质岩	黄铁矿	6.07	
金马石	C05	蚀变花岗岩	黄铁矿	4.96	
金马石	C09	含矿石英岩	黄铁矿	5.39	
金马石	C14	含矿角砾岩	黄铁矿	4.90	
金马石	YN-1	安山岩	黄铁矿	3.85	
金马石	YN-2	石英闪长玢岩	黄铁矿	3.81	
金马石	YN-3	角闪质凝灰角砾岩	黄铁矿	3.71	
Guntur	GU3.1	熔岩流	全岩	4.50	De Hoog <i>et al.</i> , 2001b
Guntur	GU5.1-I	熔岩流		3.40	
Guntur	GU5.1-II	熔岩流		3.20	
Krakatau	KR1	火山渣		4.10	

同位素标准物 GBW04414 (Ag_2S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = -0.07\text{‰} \pm 0.13\text{‰}$)、GBW04415 (Ag_2S , $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = +22.15\text{‰} \pm 0.14\text{‰}$),误差小于 $\pm 0.2\text{‰}$ (2σ)(游富华等, 2011)。

2.2 微量元素

普穗蒙古矿段取样 5 件(PM-1、PM-2、PM-3、PM-4、PM-5),斯科拉矿段取样 3 件(S-1、S-2、S-3),金岗宝矿段取样 2 件(CB-1、CB-2),金盆维特矿段取样 2 件(CT-1、CT-2)(图 1c,表 2)。测试工作在澳实分析检测(广州)有限公司澳实矿物实验室完成。对于低含量金($\text{Au} = 0.005 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$)采用火试法原子吸收定量,对于超出低含量金检测上限的采用火试称重法定量,其他微量元素采用似酸消解、等离子光谱分析。

3 讨论

3.1 硫同位素的指示意义

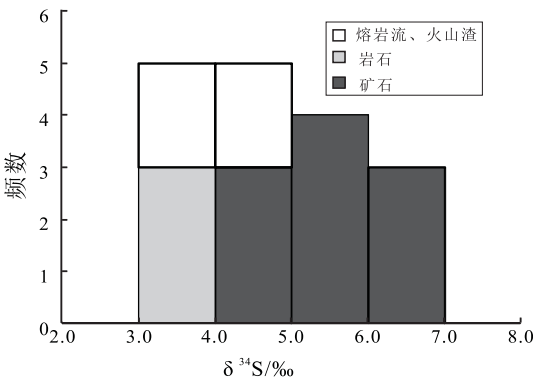
热液矿床中含硫矿物的硫同位素组成不但与源区 $\delta^{34}\text{S}$ 值关系密切,且与热液流体运移和沉淀的物理化学条件有关(Ohmoto, 1972; Ohmoto and Rye, 1979)。金马石矿床缺乏硫酸盐,热液系统没有经过由 Eh 和 pH 控制的无机氧化还原反应造成的广泛分馏,所以黄铁矿、闪锌矿等硫化物中硫同位素组成可以代表热液矿物总硫同位素组成(Ohmoto and Rye, 1979; Milesi *et al.*, 1994)。与金马石距离相近的浅成低温热液矿床 Cirotan 金-银矿,其岩矿石中方铅矿、闪锌矿和黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 值依次有较小的增大,符合热力学平衡条件下的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化顺序(Ohmoto, 1972; Wagner *et al.*, 2005)。黄铁矿是金马石最主要的硫化物。

由表 1 可以看出,金马石金矿硫同位素组成非常均一,均为较低的正值,说明硫来源可能相同且为深部岩浆硫特点。9 件矿石样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围较窄(图 2),为 4.90‰~6.55‰,极差 1.65‰,平均 5.54‰。3 件岩石样品的 $\delta^{34}\text{S}$ 变化范围非常窄,为 3.71‰~3.85‰,极差 0.14‰,平均 3.79‰。普穗蒙古、金盆维特和金巴克 3 个矿段中,普穗蒙古矿段的矿石中黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 相对较高,但其平均值 6.21‰ 仅比 9 件矿样均值 5.54‰ 高 0.67‰,说明矿石样品的硫同位素来源可能相同。矿石样 $\delta^{34}\text{S}$ 均值 5.54‰ 相对岩石样 $\delta^{34}\text{S}$ 均值 3.79‰ 高出 46.17%,说明矿石有较高 $\delta^{34}\text{S}$ 物源的加入。

西爪哇的 Guntur 熔岩流和 Krakatau 火山渣 $\delta^{34}\text{S}$ 为 3.2‰~4.5‰(De Hoog *et al.*, 2001b),与金马石岩石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值(3.71‰~3.85‰)基本相同(图 2)。

表 2 金马石金矿岩石微量元素测试结果

Table 2 Test result of trace elements of Ciemas		(×10 ⁻⁶)													
样品 编号	样品描述	Cr	Ni	Co	V	K	Sr	Ba	La	Ti	Sc	P	Au	Cu	As
PM-1	氧化带褐铁矿化矿石	58	3	2	262	2.56	3	40	10	0.42	27	200	0.652	127	1640
PM-2	氧化带凝灰角砾岩	31	13	16	111	1.34	3	20	8	0.19	13	40	1.580	293	5290
PM-3	氧化带黄铁矿化矿石	45	14	23	273	2.71	2	30	6	0.46	31	50	0.063	220	561
PM-4	褐铁矿化石英脉	49	4	8	59	0.62	10	70	7	0.09	7	70	13.350	350	5550
PM-5	黄铁矿化石英脉	23	4	2	16	0.17	1	20	9	0.02	4	70	23.600	969	6680
S-1	黄铁矿化石英脉	74	28	40	316	2.84	9	80	8	0.50	37	640	0.217	119	709
S-2	黄铁矿化角砾岩	54	28	36	297	2.12	9	70	10	0.48	36	710	0.058	128	129
S-3	黄铁矿化安山岩	58	25	35	350	1.92	8	60	6	0.55	40	740	0.026	140	74
CB-1	黄铁矿化石英脉	52	2	5	7	0.04	2	10	8	0.01	3	450	4.020	382	1470
CB-2	裂隙状石英脉	40	2	7	16	0.32	6	40	7	0.04	3	110	5.530	672	1530
CT-1	黄铁矿化英安岩	153	74	47	259	0.06	3	40	40	0.34	36	50	0.069	155	42
CT-2	褐铁矿化英安岩	78	11	9	222	0.74	9	110	10	0.42	28	280	0.099	124	94



熔岩流、火山渣数据来自 Guntur, Krakatau
图 2 金马石金矿岩石硫同位素组成
Fig.2 Sulfur isotope compositions of Ciemas

De 等(2001b)研究了印度尼西亚弧系统的岩浆硫同位素,认为具有较大 $\delta^{34}\text{S}$ 岩浆源是形成玄武-安山质岩石富集 ^{34}S 的最大因素,而岩浆上升运移时地壳混染和演化过程硫分馏影响微小。在印尼弧系统,为使 $\delta^{34}\text{S} = \sim 0\text{‰}$ 的地幔增大到次弧地幔(岩浆源) $\delta^{34}\text{S} = \sim 4.2\text{‰}$,来自俯冲板片的 ^{34}S 必须是强烈富集的。通过大量平衡计算,得出 Galunggung 火山(靠近爪哇的 Guntur)之下的次弧地幔硫有 20%~50% 来自俯冲板片,因此认为板片 $\delta^{34}\text{S}$ 为 7‰~17‰(De Hoog *et al.*, 2001a)。虽然富热液的洋壳有轻微的正 $\delta^{34}\text{S}$ 值,但超过 90% 的物质 $\delta^{34}\text{S}$ 为 -5‰~+5‰,所以蚀变的大洋地壳不可能是次弧地幔富 ^{34}S 的来源。榴辉岩金刚石包裹体中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 高达 14‰(Chaussidon *et al.*, 1987; Eldridge *et al.*, 1991),表明富 ^{34}S 物质可以在俯冲过程保存,那么沉积物一定是板片硫的重要来源。根据印尼弧的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\delta^{34}\text{S}$ 图

解及硫在熔体、流体中溶解度,推测沉积熔体添加到被沉积流体交代的地幔中,形成的富硫流体是运移 ^{34}S 的主要介质(De Hoog *et al.*, 2001b)。Alvse 等(1999)根据爪哇弧熔岩的 Os 含量 ($0.10 \times 10^{12} \sim 17.18 \times 10^{12}$) 和 Os 同位素值 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 为 0.241~3.704),认为爪哇弧岩是上地幔成分和两个地壳成分(爪哇下部地壳和印-澳俯冲洋壳)的混合。说明金马石硫组成是上地幔、爪哇下部地壳和印-澳俯冲洋壳成分的混合,具有深部岩浆硫的特征,俯冲洋壳的沉积组分是 ^{34}S 重要贡献者。金马石金矿的 Au 沉淀机理为含矿热液与外来地下水的混合作用(郑超飞等, 2014),那么成矿时天水的混合可能是造成矿石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (4.90‰~+6.55‰) 高于岩石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值 (3.71‰~+3.85‰) 的原因。

与金马石硫同位素组成接近岩浆源相同,其北部的低硫型浅成低温热液矿床 Cirotan 金矿也具有岩浆硫特征(Marcous and Milesi, 1994; Wagner *et al.*, 2005)。除此,世界很多浅成低温热液型矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值也在 0 附近,且与低硫型、高硫型或(和)中硫型没有明显关系。比如,中国新疆低硫型阿西金矿的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.95‰~10.5‰(沙德铭等, 2005),高硫型阔尔真阔腊金矿的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值也是微小正值,为 0.3‰~2.8‰(Zeng *et al.*, 2007);菲律宾高硫型凯利金矿的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值正负均有,变化于 -3.2‰~+0.8‰,Acupan 地区中硫型金矿弱富集重硫,其黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 2.2‰~5.9‰(Cooke *et al.*, 2011);而土耳其 Sahinli/Tespilh Dere 的中硫型金矿的硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 呈较小负值,平均 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 -2.9‰(Yilmaz *et al.*, 2010)。这些现象与前人的研究结论

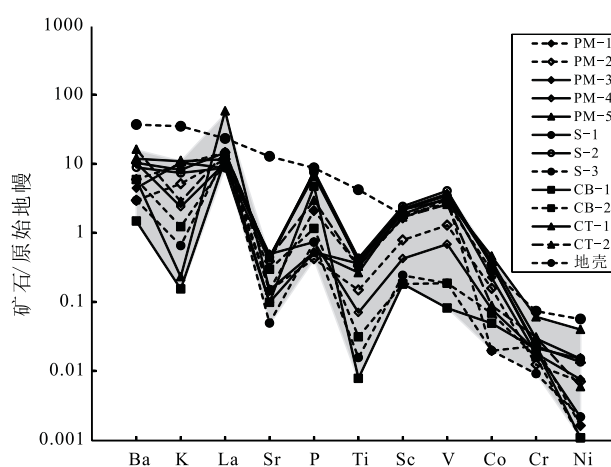
相符 (Hedenquist and Lowenstern, 1994), 表明岩浆硫是浅成低温热液型金矿重要来源, $\delta^{34}\text{S}$ 值的微小变化反映了岩浆源混染物质、混染程度的不同。

3.2 金来源及沉淀

微量元素可用于成岩成矿的物质来源和物理化学过程的示踪和指示 (李昌年, 1992; 陈道公, 2009)。这方面已有大量的判别图解和应用实例 (赵振华, 1992; 陈骏和王鹤年, 2004)。

将金马石矿床微量元素测试结果 (表 2) 按不相容元素、相容元素分配系数增大排序 (Thompson, 1982), 做地幔标准化蛛网图 (图 3), 可见其标准化分布曲线一致性较好, 说明成矿物质来源和演化具有统一性。相对于原始地幔, 从不相容元素 Ba 到相容元素 Ni, 先微弱富集后亏损, 呈渐退式亏损。各微量元素含量几乎都在平均地壳元素含量之下, 且地幔岩浆中的重要元素 Co、Ni 亏损, 反映了地幔与地壳物质的混合 (徐晓春等, 2008)。相容元素 V、Co、Cr、Ni 都处于亏损, 可能因为相容元素更容易在早期结晶, 而本矿床金矿化多发生在晚期。金马石微弱富集不相容元素, 而西爪哇处于西北爪哇弧后盆地外缘 (Clements and Hall, 2007; 潘桂棠等, 2012), 这种环境的火山弧熔岩的幔源亏损不相容元素 (Pearce and Peate, 1995), 再次说明有地壳沉积物质加入。Sc、Ti 为难熔亲石元素 (陈道公, 2009), 它们的亏损说明岩浆演化过程有丢失, 或者有地壳物质混入。大离子亲石元素 K、Sr、Ba 基本在弱亏损与弱富集之间徘徊 (富集不超过 10, 亏损不小于 0.02), 而 LILE 的化学性质活泼, 易溶于水, 说明成矿流体中有较多的液相流体参与, 这与金马石包裹体为富液相相符 (郑超飞等, 2014)。

黄铁矿微量元素的含量和分布, 可在一定程度上反映其形成时的物理化学条件和地球化学背景, 是进一步讨论矿床成因和岩石成因的重要参数 (王奎仁, 1989)。在 12 件矿石样中, 选择黄铁矿化突出的 7 件样品 (PM-3、PM-5、S-1、S-2、S-3、CB-1 和 CT-1), 投影到 Co-Ni 关系成因指示图 (Bralia *et al.*, 1979) (图 4a)。5 个样落在了热液型矿床成因区, 但比较靠近沉积型成因区; 2 个样落在了沉积型成因区, 其中 PM-5 样品的 Au 品位高达 23.6×10^{-6} , 说明该矿与沉积组分关系较大。根据铅同位素特征 ($^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \approx 15.69$) 及西爪哇 Pongkor 地区晚古新世含化石沉积岩出现在火山凝灰岩中等, 推断西爪哇的金矿化与 Java 之下的沉积基底密切相关 (Marcoux and Milési, 1994; Milesi *et al.*, 1999)。而 Alves 等 (1999) 发现爪哇上新世火山岩的 Os 同位



原始地幔和地壳数据引自 Palme and O'Neill (2004),

阴影部分表示金马石矿石微量元素含量范围

图 3 金马石矿床岩石微量元素蛛网图 (样品编号同表 2)

Fig.3 Primitive mantle-normalized trace element pattern of Ciemas

素组成相对中新世的具有明显转变, 且与爪哇海沟上新世沉积组分增加相对应, 据此认为澳大利亚克拉通地壳物质俯冲到爪哇是形成金矿的重要原因。金马石岩石的锆石 U-Pb 年龄为 18 Ma, 处于中新世早中时期 (Wu *et al.*, 2014), 但其位于爪哇南端, 也有可能较早地接收澳大利亚克拉通组分。因此金马石金矿的金物质来源还需进一步研究。

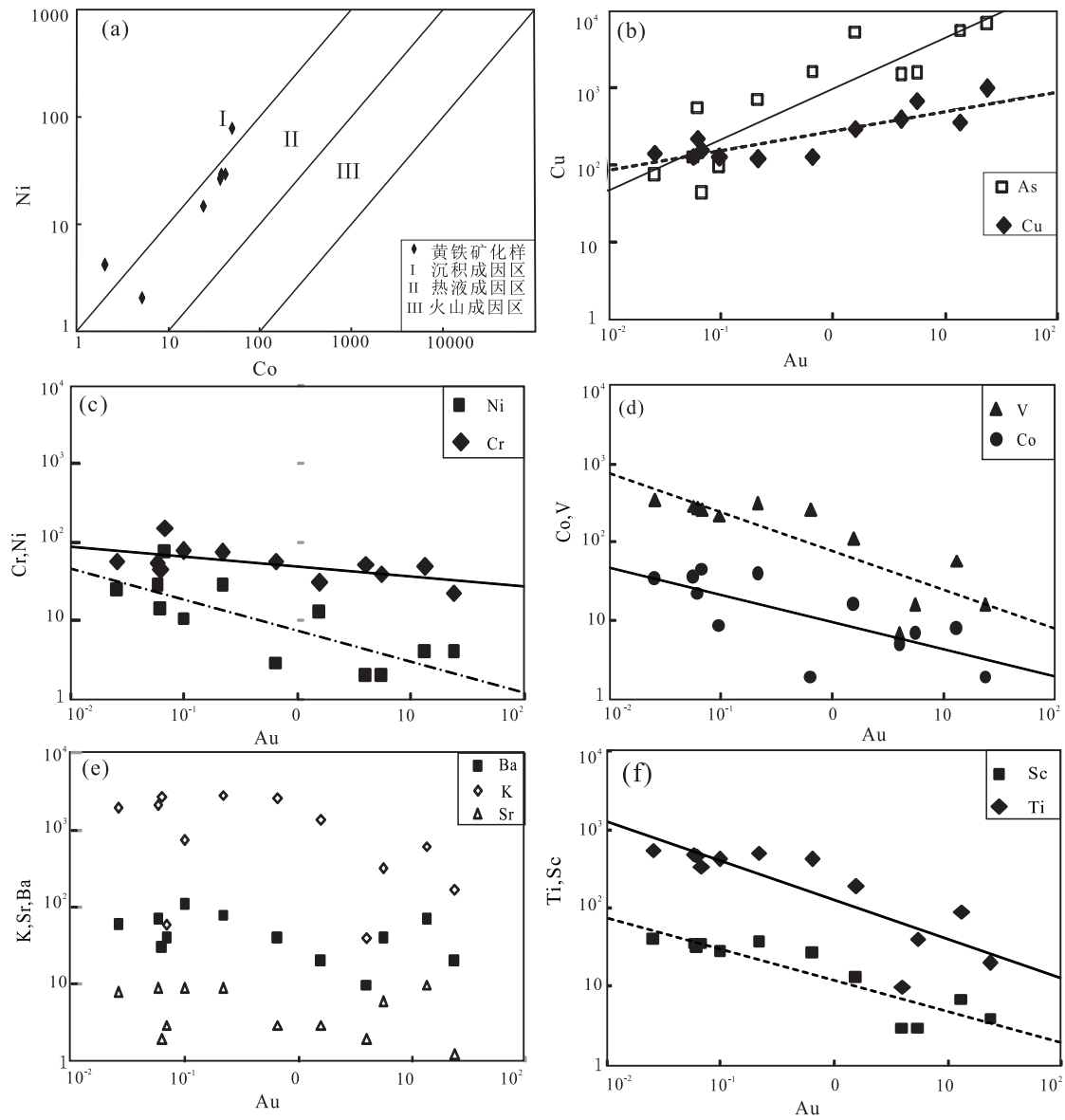
Au 与 Cu、As 元素相关性最高, 且 Au、Cu、As 与其他微量元素的相关系数无大差别 (表 3)。Au 与 Cu 元素表现出一定的正相关性 (图 4b), 这与斑岩型铜金矿床的 Cu-Au 元素关系相一致, 说明 Au 与 Cu 是一块运移并一起沉淀的 (Ulrich *et al.*, 1999); 而 Au 与 As 正相关性 (图 4b) 是因为金大部分赋存在砷黄铁矿中 (Wu *et al.*, 2014)。Au 与相容元素 Cr、Ni、Co 和 V 表现出弱负相关性 (图 4c、4d), 可能因为 Au 本身是中度不相容元素 (Sun *et al.*, 2003, 2004; 孙卫东等, 2010)。Au 与不相容元素总体上呈负相关性 (表 3)。Au 与大离子亲石元素 K、Sr 和 Ba 的相关性较差 (表 3), 它们的相关性图呈分散分布, 具有非常微弱的负相关 (图 4e), 这可能因为大离子亲石元素易溶于溶液, 化学性质活泼 (中国科学院地球化学研究所, 2000), 在各个时期均活跃的缘故。Au 与 K 负相关性相对较好, 与本矿区缺乏钾长石相应, 可能是 Au 多沉淀在酸淋滤形成的多孔石英中 (Heinrich, 2005), 而酸性热液可能将钾长石淋滤掉。Au 与高场强元素相关性也较差, 只与 Ti 和 Sc 钪具有明显的负相关 (图 4f), 因为 Ti 为难熔元素, 最后时期进入矿物相。

总之, 微量元素指示金马石物源是地幔和地壳

表 3 金马石矿床矿石中主要成矿元素与微量元素相关系数

Table 3 Correlation indexes of ore elements and trace elements in ores of Ciemas

类别	赋金元素		相容元素				大离子亲石元素			高场强元素			
元素	Cu	As	Cr	Ni	Co	V	K	Sr	Ba	La	Ti	Sc	P
Au	0.864	0.817	-0.442	-0.397	-0.526	-0.689	-0.507	-0.213	-0.280	-0.170	-0.702	-0.684	-0.387
Cu		0.671	-0.509	-0.434	-0.557	-0.797	-0.574	-0.408	-0.491	-0.190	-0.799	-0.786	-0.430
As			-0.554	-0.452	-0.553	-0.684	-0.349	-0.259	-0.384	-0.250	-0.686	-0.712	-0.526



(a)底图来自 Bralia 等(1979); (b)~(f)纵坐标值为图中对应的元素含量的对数值

图 4 金马石矿床岩矿石部分微量元素的相关性

Fig.4 Correlations between Au and trace elements of Ciemas

物质的混合,且与沉积有关;成矿过程有较多液相流体的参与,Au 沉淀结晶发生在岩浆热液演化的后期,Au 可能与 Cu 一块运移(近)同时沉淀,Au 主要赋存在含砷黄铁矿中;矿床的形成与沉积组分有关,具体来源还需再研究。

4 结论

(1)金马石金矿的矿石、岩石硫同位素组成相近,其物质来源基本相同,都为深部岩浆源,微小的正 $\delta^{34}\text{S}$ 值主要由印-澳板块沉积组分贡献。矿石

$\delta^{34}\text{S}$ 值稍大于岩石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,可能是富 ^{34}S 的地下水进入了含矿热液。浅成低温热液型金矿无论哪种类型都表现出深部岩浆硫的特点。

(2) 各样品微量元素蛛网图表明成矿岩浆为地幔与地壳物质的混合;相容元素几乎都亏损,Au与Cu、As呈正相关且LILE元素亏损富集不明显,说明Au随液相流体迁移,在岩浆结晶中后期与Cu可能近同时沉淀,Au的赋存与砷黄铁矿密切。Co-Ni值显示为热液成因矿床,并与沉积组分关系密切,金矿的成矿物质由爪哇之下沉积基底或(和)澳大利亚克拉通地壳组分贡献。

参考文献 (References):

- Alves S, Schiano P, Allègre C J. 1999. Rhenium-Osmium isotopic investigation of Java subduction zone lavas. *Earth and Planetary Science Letters*, 168(1): 65-77
- Benothman D, White W M, Patchett J. 1989. The geochemistry of marine-sediments, island-arc magma genesis, and crust mantle recycling. *Earth and Planetary Science Letters*, 94(2): 1-21
- Bralia A, Sabatini G, Troja F. 1979. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita*, 14(3): 353-374
- Chaussidon M, Albarede F, Sheppard S. 1987. Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature*, 330(6145): 242-244
- Clements B, Hall R. 2007. Cretaceous to Late Miocene stratigraphic and tectonic evolution of West Java. In: *Thirty-First Annual Convention and Exhibition, Indonesia Petroleum Association*, Jakarta: 1-18
- Cooke D R, Deyell C L, Waters P J, Gonzales R I, Zaw K. 2011. Evidence for magmatic-hydrothermal fluids and ore-forming processes in epithermal and porphyry deposits of the Baguio district, Philippines. *Economic Geology*, 106(8): 1399-1424
- De Hoog J, Mason P, van Bergen M. 2001a. Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: Constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(18): 3147-3164
- De Hoog J, Taylor B, Van Bergen M. 2001b. Sulfur isotope systematics of basaltic lavas from Indonesia: Implications for the sulfur cycle in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 189(3): 237-252
- Eldridge C, Compston W, Williams I, Harris J, Bristow J. 1991. Isotope evidence for the involvement of recycled sediments in diamond formation. *Nature*, 353(6345): 649-653
- Hedenquist J W, Lowenstern J B. 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature*, 370(6490): 519-527
- Heinrich C A. 2005. The physical and chemical evolution of low-salinity magmatic fluids at the porphyry to epithermal transition: A thermodynamic study. *Mineralium Deposita*, 39(8): 864-889
- Marcoux E, Milési J P. 1994. Epithermal gold deposits in West Java, Indonesia: Geology, age and crustal source. *Journal of Geochemical Exploration*, 50(1): 393-408
- Milesi J, Marcoux E, Nehlig P, Sunarya Y, Sukandar A, Felenc J. 1994. Cirotan, West Java, Indonesia; a 1.7 Ma hybrid epithermal Au-Ag-Sn-W deposit. *Economic Geology*, 89(2): 227-245
- Milesi J, Marcoux E, Sitorus T, Simandjuntak M, Leroy J, Bailly L. 1999. Pongkor (West Java, Indonesia): A pliocene supergene-enriched epithermal Au-Ag-(Mn) deposit. *Mineralium Deposita*, 34(2): 131-149
- Ohmoto H. 1972. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. *Economic Geology*, 67(5): 551-578
- Ohmoto H, Rye R O. 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes H L, ed. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, New York: Wiley, 509-567
- Palme H, O'Neill H S C. 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise on Geochemistry*, 2: 1-38
- Pearce J, Peate D. 1995. Tectonic implications of the composition of volcanic arc magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 23: 251-286
- Rosana M F, Matsueda H. 2002. Cikidang hydrothermal gold deposit in Western Java, Indonesia. *Resource Geology*, 52(4): 341-352
- Rye R O, Ohmoto H. 1974. Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: A review. *Economic Geology*, 69(6): 826-842
- Sun W, Arculus R J, Bennett V C, Eggins S M, Binns R A. 2003. Evidence for Rhenium enrichment in the mantle wedge from submarine arc-like volcanic glasses (Papua New Guinea). *Geology*, 31(10): 845-848
- Sun W, Arculus R J, Kamenetsky V S, Binns R A. 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature*, 431(7011): 975-978
- Thompson R. 1982. Magmatism of the British Tertiary volcanic province. *Scottish Journal of Geology*, 18(1): 49-107
- Ulrich T, Guenther D, Heinrich C. 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399(6737): 676-679
- Wagner T, Williams-Jones A E, Boyce A J. 2005. Stable isotope-based modeling of the origin and genesis of an unusual Au-Ag-Sn-W epithermal system at Cirotan, Indonesia. *Chemical Geology*, 219(1): 237-260
- Wu C Q, Zhang Z W, Zheng C F, Yao J H. 2014. Mid-Miocene (~17 Ma) quartz diorite porphyry in Ciemas, West Java, Indonesia, and its geological significance. *International Geology Review*, doi: 10.1080/00206814.00202014.00908748
- Yilmaz H, Oyman T, Sonmez F N, Arelhart G B, Billor Z. 2010. Intermediate sulfidation epithermal gold-base metal deposits in Tertiary subaerial volcanic rocks, Sahinli/Tespil Dere (Lapseki/Western Turkey). *Ore Geology Reviews*, 37(3): 236-258
- Zeng Q D, Liu J M, Shen Y C, Li G M, Shen P. 2007. Geology and Geochemistry of the Buerkesidai and Kuozhenkuola Gold Deposits in the Sawuershan Region, Xinjiang Uigur Autonomous Region, NW China. *Resource Geology*, 57(3): 313-324
- 陈道公. 2009. 地球化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1-449
- 陈骏, 王鹤年. 2004. 地球化学. 北京: 科学出版社, 1-418
- 李昌年. 1992. 火成岩微量元素岩石学. 武汉: 中国地质大学出版社, 1-201

潘桂棠,王立全,李荣社,尹福光,朱弟成. 2012. 多岛弧盆系构造模式:认识大陆地质的关键. 沉积与特提斯地质, 32(3): 1-20

沙德铭,金成洙,董连慧,毋瑞身,田昌烈,贾斌. 2005. 西天山阿希金矿成矿地球化学特征研究. 地质与资源, 14(2): 118-125

陕亮,郑有业,许荣科,曹亮,张雨莲,连永牢,李闫华. 2009. 硫同位素示踪与热液成矿作用研究. 地质与资源, 18(3): 197-203

孙卫东,凌明星,杨晓勇,范蔚茗,丁兴,梁华英. 2010. 洋脊俯冲与斑岩铜金矿成矿. 中国科学(D辑), 40(2): 127-137

王承书. 2002. 东南亚的活动俯冲和碰撞. 沉积与特提斯地质, 22(1): 92-112

王奎仁. 1989. 地球与宇宙成因矿物学. 合肥: 安徽教育出版社, 1-542

徐晓春,陆三明,谢巧勤,楼金伟,褚平利. 2008. 安徽铜陵冬瓜山铜

金矿床流体包裹体微量元素地球化学特征及其地质意义. 岩石学报, 24(8): 1865-1874

游富华,张正伟,程远,沈能平,朱笑青,肖加飞,张中山,周灵洁. 2011. 塔西南缘铅锌矿硫同位素特征及硫的来源探讨. 矿物岩石地球化学通报, 30(4): 449-457

赵振华. 1992. 微量元素地球化学. 地球科学进展, 7(5): 65-66

郑超飞,张正伟,吴承泉,姚俊华. 2014. 印度尼西亚金马石金矿流体包裹对矿床类型和金沉淀机理的指示. 矿物学报, 33(4): 581-590

中国科学院地球化学研究所. 2000. 高等地球化学. 北京: 科学出版社, 1-490

(本文责任编辑: 龚超颖)

·亮点速读·

含碳铁相与地球深部的碳同位素组成

对于人类生命和适宜的地球大气气候,碳是一个至关重要的元素。地球上大于 90% 的碳储存在地球深部,强烈地影响深部地幔的组成、结构和氧逸度。由于碳存在多种价态(-4 到 +4),因而在自然界中可以与多种元素结合,这使得碳在地质过程中表现很活泼。同时在地球初始的增生过程和后期的分异过程中碳的行为复杂,这使得我们对地球深部碳的丰度和动力学行为了解甚少。碳同位素可以很好地记录和示踪地球表层和深部的碳循环过程。

最近,美国德州理工大学地球科学学院 Horita 教授和他的合作者计算了碳化铁和碳化硅中碳同位素($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)分配函数($^{13}\text{C}-\beta$ 因子):

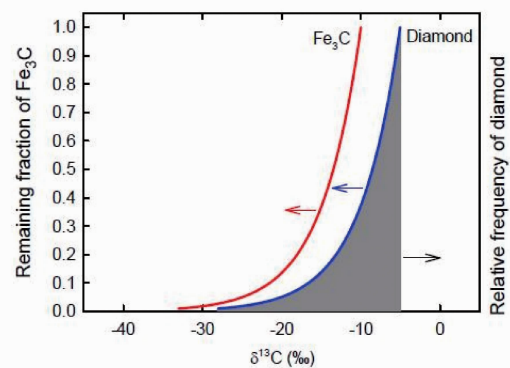
$$\text{Fe}_3\text{C}: 10^3 \ln \beta = 4.514031x - 0.02779097x^2 + 1.299374 \times 10^{-4}x^3$$

$$\text{SiC}: 10^3 \ln \beta = 10.69716x - 0.20793x^2 + 0.00370146x^3$$

他们的计算发现这 2 种碳化物的 $^{13}\text{C}-\beta$ 因子比任何一种以前报道的含

碳矿物都要低,因此具有更低的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。结合前人对碳酸盐矿物和金刚石的研究,作者建立了地幔中含碳矿物(金刚石、碳酸盐和碳化铁)的碳同位素分配模型。当大洋板片和岩石圈中的碳俯冲进入深部地幔过程中,会在岩石圈 250 km 以下的 Fe 饱和层以 Fe-C 相的形式存在,随后俯冲进入深部地幔。当岩石圈地幔上涌,Fe-C 相重新转化成金刚石。在碳化物转化成金刚石的过程中碳同位素分异遵循瑞利分馏原则,金刚石中的 $\delta^{13}\text{C}$ 会越来越低,直到 $\delta^{13}\text{C} < -20\text{‰}$,该结果与很多天然金刚石具有超轻的碳同位素组成特征一致。因此,一些天然金刚石的超轻碳同位素组成并不能指示有机碳的深部地幔循环。同时,这些碳化物(SiC 和 Fe-C 相)在后期

很可能被氧化形成石墨,这意味着太古代岩石中低 $\delta^{13}\text{C}$ 的含碳物质(石墨)也不一定是地球早期生命存在的记录。另外,该研究支持地核比地幔具有更低 $\delta^{13}\text{C}$ 的推论,地球和陨石及其他行星一样具有 $\delta^{13}\text{C} < -5\text{‰}$ 的平均碳同位素组成。



碳化铁(Fe_3C)在瑞利分馏型氧化还原熔融过程中形成金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 分布模型。红色和蓝色线分别代表 Fe_3C 和金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 随残余 Fe_3C 的变化;灰色区域是 Fe_3C 氧化形成金刚石的 $\delta^{13}\text{C}$ 理论频率分布

[上述成果发表在国际著名期刊《美国国家科学院院刊》上; Horita J, Polyakov V B. 2015. Carbon-bearing iron phases and the carbon isotope composition of the deep Earth. Proceedings of the National Academy of Sciences, 112(1): 31-36]

(刘勇胜 摘编)