



厄立特里亚阿斯马拉 VMS 矿床 S、Pb 同位素对成矿物质来源的约束

成曦晖^{1,2}, 徐九华^{1,2}, 王建雄³, 褚海霞⁴, 肖 星^{1,2}, 张 辉^{1,2}

(1. 北京科技大学 土木与资源工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

3. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205;

4. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 阿斯马拉(Asmara)地区位于非洲东北部的厄立特里亚, 是重要的 VMS 型矿床成矿带。对其矿石结构特征和成矿物质来源的分析研究有利于区域成矿规律的总结。在分析矿床成矿地质条件的基础上, 研究 Emba Derho 和 Debarwa VMS 型矿床的矿石结构特征、矿石硫、铅同位素组成及闪锌矿中的流体包裹体特征。结果表明: Debarwa 和 Emba Derho 矿床成矿作用在经过 VMS 过程之后, 其后期的变形变质过程对成矿的改造和叠加作用有限。闪锌矿中的流体包裹体研究显示其成矿流体具有低盐度、中-高温的特征。Debarwa 和 Emba Derho 矿床中黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿等原生硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化范围较窄, 数据集中在 0.01%~0.48% 之间, 重晶石 S 同位素为高正值($\delta^{34}\text{S}=1.66\%\sim 1.73\%$), 具有地幔硫和海水硫的混合来源特征。Debarwa 和 Emba Derho 矿床矿石铅同位素组成稳定, 显示正常铅的特征。对矿石铅同位素进行特征参数示踪、铅构造模式示踪和 $\Delta\beta-\Delta\gamma$ 图解示踪的结果表明: Debarwa 和 Emba Derho 矿床中矿石铅主要为地壳与地幔混合的俯冲铅。

关键词: 硫同位素; 铅同位素; 流体包裹体; VMS 型矿床; 厄立特里亚

文章编号: 1004-0609(2017)-04-0795-16

中图分类号: P597; P616

文献标志码: A

阿拉伯-努比亚地盾矿产资源十分丰富, 以 VMS 型矿床最为特征。位处非洲东北部厄立特里亚的阿斯马拉(Asmara)地块是一条重要的 VMS 型矿床(Volcanogenic massive sulfide deposit, 火山成因块状硫化物矿床)成矿带。厄立特里亚新元古代 VMS 型矿床绝大部分都分布在 NNE 向构造成矿带, 即 Asmara-Nakfa Belt(ANB)^[1-2]。大量的 VMS 型矿床赋存于具有岛弧特征的海相火山岩中^[3-5]。21 世纪以来, 在厄立特里亚 Asmara 铜多金属成矿带发现了多个大型或超大型硫化物铜金矿床, 典型的铜金矿床有埃博戴豪(Emba Derho)矿床、戴博瓦(Debarwa)矿床, 2 个矿床获得的资源总量分别为 6248 和 331.2 万 t^[6-8]。阿斯马拉成矿带 VMS 型矿床在地质学、地球化学、容矿围岩、矿床区域位置方面都与处于努比亚地盾的非洲东北部大地构造背景有很大的联系, 具有优越的区域地质成矿条件和找矿前景。长期以来, 对阿斯马拉成矿带 VMS 型矿床的研究重点一直集中在矿床地质背景

方面^[1-2, 7], 前人对矿区地质、矿床地质特征和矿床成因等进行了探索性的研究和讨论, 为阿斯马拉地区的找矿和研究工作提供了基础资料^[1-2, 7-8]。而对成矿物质来源的研究程度明显不足, 目前还缺乏系统的地质和矿床地球化学方面的研究, 这很大程度上制约了对该带成矿理论的认识深化以及对该区矿产资源的勘探与开发。虽然有一些国际性的文献对这些矿床的地质特征进行了描述, 但是涉及矿石结构及分带, 特别是关于矿区矿石硫和铅同位素的研究鲜见报道。矿床的硫和铅同位素组成是成矿物质来源的重要标志, 对矿床成因的认识也是重要的参数之一^[9-14]。本文作者在前人的研究基础上, 对 Emba Derho 和 Debarwa 这两个典型 VMS 矿床开展了矿相学、流体包裹体和矿石硫、铅同位素地球化学的分析与研究, 旨在揭示成矿流体和成矿物质的基本特征及其来源, 为研究矿床成矿机制和我国的全球矿产资源战略构想提供科学依据。

基金项目: 中国地质调查局工作项目(1212011220911); 国家自然科学基金资助项目(41372096, 41672070)

收稿日期: 2015-12-15; 修订日期: 2016-09-09

通信作者: 成曦晖, 博士研究生; 电话: 13269387139; E-mail: cheng_xihui@163.com

1 地质背景

阿拉伯-努比亚地盾目前至少分布着 60 处 VMS 型矿床^[3]。阿斯马拉 VMS 型多金属成矿带位于非洲东北部厄立特里亚首都 Asmara 以西处,是近年来新发现的大型 VMS 型多金属矿床。研究区位处厄立特里亚中部,属努比亚地盾(见图 1),是近年来新发现的大型 VMS 型多金属矿集区^[15-16]。在厄立特里亚中部发育一条断续的南北向高级变质岩带,同构造或后构造的花岗岩类出露在低级变质岩带。Asmara 火山沉积岩区出露急倾斜的层状火山岩及沉积地层序列^[6,17]。分布于厄立特里亚中部的 Nakfa 群,主要由钙碱性的火山岩、火山碎屑岩及整合上覆的变沉积岩组成,是该地区 VMS 型矿化的主要赋矿层位。Nakfa 岩体中几乎所有的火山沉积岩南北走向展布,并且在西部与东部之间分布有一些大体积的同碰撞-后碰撞花岗岩。阿斯马拉成矿带(包括 Debarwa, Emba Derho 矿床)于

Nakfa 群的东部部分岩体内,其呈背斜产出,构造呈北西向。区域主体构造方向为一系列北北东向、北西向断裂带和北北东向的紧闭褶皱。脆性断裂几乎发育在所有新老地层中。区域内岩浆活动强烈,火山岩或侵入岩都比较发育,区域内出露岩浆岩以花岗岩、花岗闪长岩和闪长岩为主,其余有细晶岩、辉绿岩及石英斑岩,皆呈岩脉产出^[2, 18-21]。

Emba Derho 矿床位于阿斯马拉西北 12 km,是阿斯马拉成矿带发现的最大的一个 Cu-Zn-Au VMS 型矿床。Cu-Zn-Au 的赋矿层位为阿斯马拉绿岩带-阿斯马拉向斜新元古代变质火山岩中。原生 VMS 矿体形成以后,受近地表风化、氧化作用和表生富集作用的影响,从地表至深部,矿化分为 4 个矿化带:1) 浅部氧化带,为主要贱金属经淋滤作用流失而形成的金矿化带;2) 次生富集带,位于氧化带下部,不太发育;3) 原生硫化物铜富集带,黄铜矿矿石为主;4) 原生硫化物锌富集带,位于最下部,大量闪锌矿出现(见图 2)。硫矿化体主要产在分布不均但强烈的硫化物蚀变和中等发育绢云母、绿泥石、石英蚀变的长英质变质火山

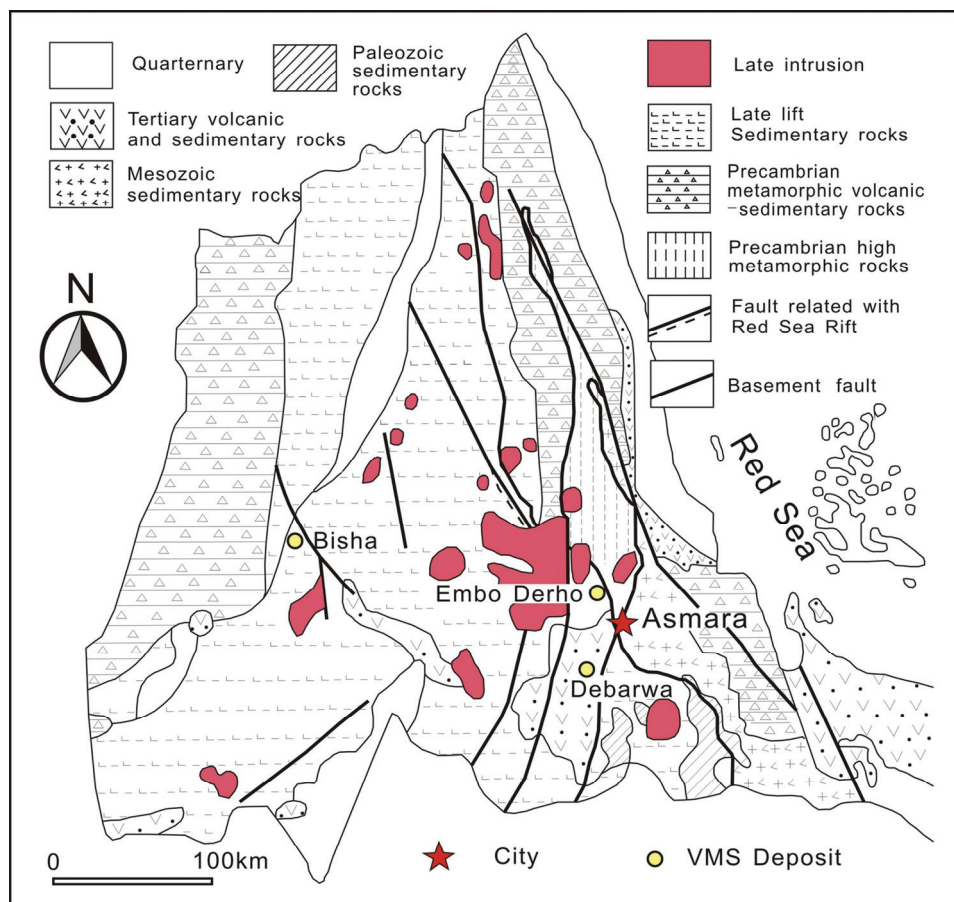


图 1 厄立特里亚阿斯马拉(Asmara)成矿带及埃博戴豪(Emba Derho)和戴博瓦(Debarwa)矿床区域地质图(据赵忠孝等, 2012; Ghebreab et al, 2009 修绘)^[2, 16]

Fig. 1 Regional map of Asmara metallogenic belt and Emba Derho, Debarwa deposits, Eritrea (Modified from Zhao et al, 2012; Ghebreab et al, 2009)^[2, 16]

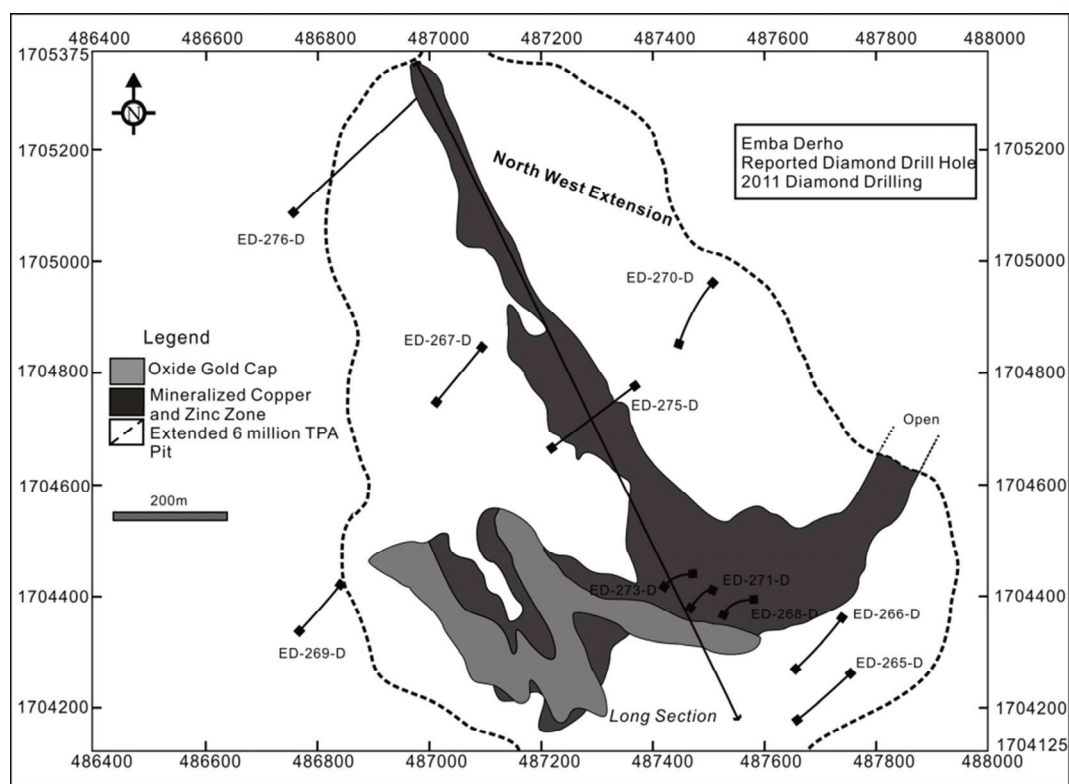


图 2 Emba Derho 矿床钻孔剖面图

Fig. 2 Geological section along exploration line, showing orebody zone at Emba Derho deposit

岩中。矿化体由几个堆叠和褶皱的厚 5~40 m 的块状硫化物层组。Emba Derho 矿床氧化带在地表主要表现为铁帽露头。

Debarwa 矿床位于阿斯马拉西南约 26 km, 矿床特征与 Emba Derho 矿床类似(见图 1)。Debarwa 矿位于拉张弯曲部位, 由于局部活化作用形成了 E/SE 向的扩张带, 矿体呈不连续的透镜体集中在相对较小的近平行陡立的剪切带内, 剪切带区域在深部逐渐变宽, 表明深部块状硫化物也遭受了剪切作用, 深部热液蚀变以高岭土化和硅化为主。在 Debarwa 矿区铁帽地带的钻孔也显示深部具有 Cu-Zn-Ag-Au 的成矿潜力。

2 样品采集和分析方法

对 Emba Derho 矿床的各类矿石薄片进行显微镜下鉴定研究。Emba Derho 矿床的原生矿石类型分别是黄铁矿型铜矿石和黄铁矿型锌矿石。对 Debarwa 矿床的矿石薄片也进行了显微镜下鉴定研究。该矿床的矿石类型主要分为氧化矿石、原生黄铁矿型铜、锌矿石以及次生富集矿石。

重点研究闪锌矿中的流体包裹体。流体包裹体冷

热台分析在北京科技大学流体包裹体实验室完成, 使用 Linkam 公司 THMS600 冷热台, 测温范围为 $-196\sim+600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。低温下, 接近各相变点时升温速率控制在 $0.1\sim0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CO_2 三相点、 CO_2 部分均一温度、 CO_2 笼形物溶化等); 温度较高时, 如包裹体完全均一温度升温速率控制在 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。对气液两相水溶液包裹体而言, 测定其冰点, 利用冰点-盐度关系表查出相应的盐度^[22-23]。

为确认单个流体包裹体成分, 进行了激光拉曼显微探针分析。测试在中国科学院地质与地球物理研究所包裹体实验室完成。采用法国 Jobin Yvon 公司生产的 LabRAM-HR 可见显微共焦拉曼光谱仪, 用 Ar 离子激光器, 波长 532 nm, 输出功率为 44 mV, 所测光谱的计数时间为 3 s, 每 1 cm^{-1} (波数)计数一次, $100\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 全波段一次取峰, 激光束斑大小约为 $1\text{ }\mu\text{m}$, 光谱分辨率 0.65 cm^{-1} , 标准样品使用的是法国生产纯硅片, 对峰值进行校正, 硅片的标准位移是 520.7 cm^{-1} 。

硫同位素分析测试的样品均采自上述两个矿床的块状和浸染状矿石。分析方法及步骤如下: 选取具代表性样品, 经手工进行逐级破碎、过筛, 在双目镜下挑选粒径 250~380 μm 、纯度 >99% 的单矿物样品 5 g

以上。将挑纯后的单矿物样品在玛瑙钵里研磨至粒径小于 75 μm , 送实验室分析。硫同位素样品分析测试在核工业北京地质研究院同位素实验室完成。硫化物单矿物样品的 S 同位素分析是将样品与氧化亚铜在真空达 2.0×10^{-2} Pa 状态下加热, 进行氧化反应, 生成 SO_2 气体经纯化后, 并用 Delta V Plus 气体同位素质谱分析 S 同位素组成。测量结果以 CDT 为标准, 相对标准为 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$, 分析精度优于 $\pm 0.2\%$ 。

铅同位素示踪是揭示成矿物质来源的有效手段之一, 所测试矿石的铅同位素组成可基本代表形成时的铅同位素组成。在此, 重点对黄铁矿铅进行了研究, 样品包括 Debarwa 和 Emba Derho 矿床的 Zn-Cu 矿石中的黄铁矿(见表 2)(Debarwa 4 件样品, Emba Derho 6 件样品)。铅同位素样品分析测试在核工业北京地质研究院同位素实验室完成, 仪器型号为 ISOPROBE-T, 测试方法和依据为 GB/T 17672—1999《岩石中铅、铋、钨同位素测定方法》。

3 矿石特征研究

3.1 Emba Derho 矿床

1) 黄铁矿型铜矿石

黄铁矿型铜矿石的铜矿物含量较高, 闪锌矿含量少, 黄铁矿含量高, 约 70%~80%(质量分数), 常呈碎裂状、角砾状产出, 黄铁矿颗粒多为半自形—他形粒状晶, 粒径 0.1~1.8 mm。由于黄铁矿性脆, 常见其在构造压力影响下产生的压碎结构, 裂隙多被后期黄铜矿等充填、交代(见图 3(a))。黄铁矿型铜矿石中黄铜矿含量约 7%~15%, 有时达 20%; 充填于黄铁矿颗粒间隙之间, 常形成网脉状交代结构。次要矿物闪锌矿含量较少, 约 2%~5%, 灰黑色, 与黄铜矿共生, 有的矿石中无闪锌矿产出。石英含量约为 6%, 黑色, 不规则状, 充填于黄铁矿颗粒间隙之间。主要的矿石结构有粒状结构、填隙结构、交代结构等。

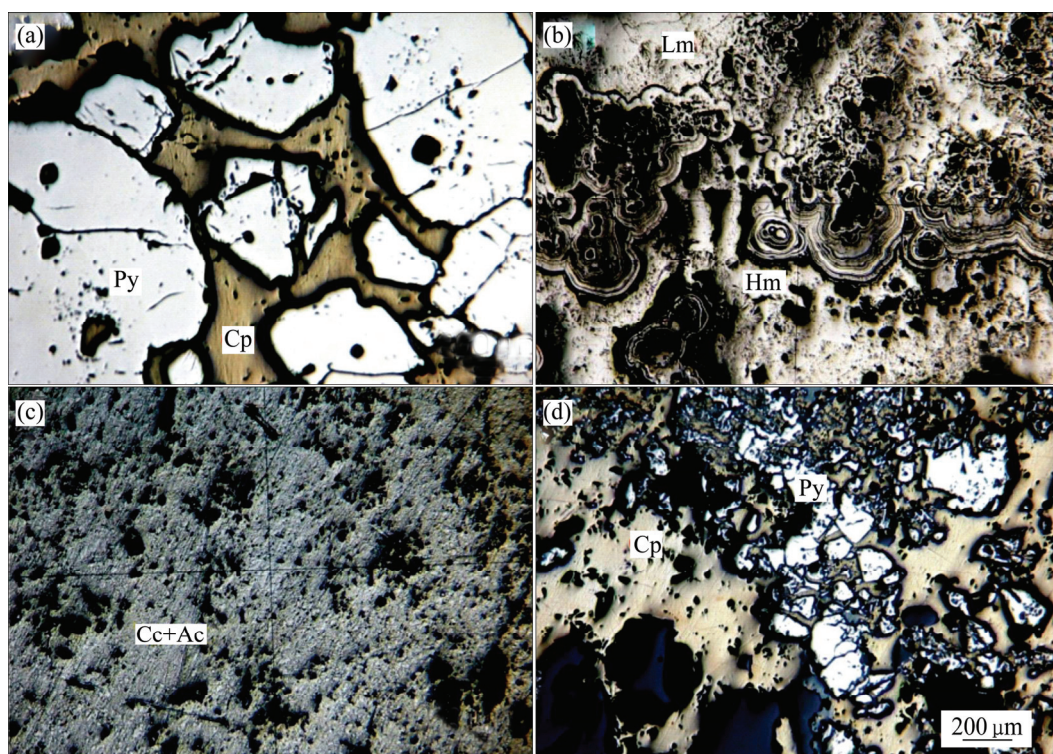


图 3 Emba Derho 和 Debarwa 矿床典型矿石特征(Py—黄铁矿; Hm—赤铁矿; Lm—针铁矿; Cc—辉铜矿; Ac—蓝辉铜矿; Cp—黄铜矿): (a) 黄铜矿沿裂隙交代黄铁矿, SRK-007-M; (b) 赤铁矿交代褐铁矿(针铁矿), SRK-017-M; (c) 辉铜矿和蓝辉铜矿, SRK-023-M; (d) 黄铁矿呈角砾状被黄铜矿网脉状交代, SRK-036-M

Fig. 3 Microphotographs showing characteristics of ores of Emba Derho and Debarwa deposits (Py—Pyrite; Hm—Hematite; Lm—Limonite; Cc—Chalcocite; Ac—Alpha chalcocite; Cp—Chalcopyrite): (a) Chalcopyrite replacing pyrite along fissures SRK-007-M; (b) Hematite replacing limonite(goethite), SRK-017-M; (c) Chalcocite and Alpha chalcocite, SRK-023-M; (d) Pyrite is clasfic, and replaced by chalcopyrite, SRK-036-M

2) 黄铁矿型锌矿石

黄铁矿型锌矿石的铜矿物含量少, 而闪锌矿含量高, 主要矿物黄铁矿也呈碎裂状、角砾状产出, 含量约为 50%~80%。镜下观察的黄铁矿颗粒多为半自形—他形粒状, 粒径较小些, 在 0.02~1.2 mm 之间不等。也常见压碎结构, 裂隙多被闪锌矿等充填、交代。闪锌矿在黄铁矿型锌矿石中呈主要金属矿物存在, 含量约为 15%~25%。镜下观察闪锌矿常呈他形晶充填于黄铁矿角砾间隙之间, 并交代黄铁矿。有时见于黄铜矿共生, 在个别岩矿样品中, 还可见闪锌矿被云母类脉石矿物交代。黄铜矿在黄铁矿型锌矿石中为次要金属矿物, 含量小于 5%, 呈他形晶充填于黄铁矿颗粒间, 多见与闪锌矿共生, 或在闪锌矿中呈乳滴状产出; 石英含量约 6%, 黑色, 呈不规则状, 充填于黄铁矿颗粒间隙之间。黑云母片状(<5%), 可见交代闪锌矿等金属矿物, 是后期变质作用叠加改造的产物。主要的矿石结构与铜矿石类同, 有粒状结构、填隙结构、交代结构等。

3.2 Debarwa 矿床

1) 氧化矿石

氧化矿石产于 Debarwa 矿床块状硫化物矿体的上部, 硫化物已氧化殆尽, 残留铁的氧化物形成褐铁矿(针铁矿)铁帽, 脱水后形成赤铁矿(见图 3(b))。矿石结构主要为胶状结构、交代残余结构, 矿石构造主要为多孔状构造, 其次为条带状构造。有时在氧化矿石中可见残留的自然金。

2) 次生富集矿石

氧化带中被淋滤的硫酸铜溶液渗入潜水面以下的还原带, 和原生硫化矿物互相交代形成含铜更高的次生硫化铜矿物, 如铜蓝、辉铜矿、蓝辉锑矿等, 该带为次生富集带。矿石结构有交代网状结构、交代残余结构、压碎结构等, 矿石构造有块状构造、烟灰状构造等。次生富集带中的金属矿物有 2 类, 即原生硫化物矿物和次生硫化物矿物。辉铜矿呈脉状、网脉状充填、交代黄铁矿(见图 3(c)), 填隙于黄铁矿残余颗粒间。蓝辉铜矿常与辉铜矿共生, 含量较辉铜矿少。镜下观察时蓝辉铜矿与辉铜矿共同呈网脉状充填、交代黄铁矿。次生富集带中残留的原生硫化物主要为黄铁矿。

3) 原生黄铁矿型铜、锌矿石

与 Emba Derho 矿床不同的是, Debarwa 矿床的原生矿石中闪锌矿相对较少, 矿石类型可分为黄铁矿型铜矿石和黄铁矿型铜矿石, 前者 Zn、Cu 都富集, 后者富集 Cu。主要金属硫化物矿物为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿等, 但黝铜矿、方铅矿等也很常见(见图 3(d))。

矿石结构以填隙结构、压碎结构、交代网状结构、交代残余结构等为主。矿石构造主要为块状构造, 其次有条带状构造、层纹状、浸染状构造等。矿石矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、黝铜矿等; 脉石矿物则以石英为主(5%~15%), 其次有方解石等。

4 测试结果

4.1 流体包裹体研究

赋存 VMS 型矿床的新元古界地层已广泛遭受绿片岩区域变质和构造变形影响, 成矿物质普遍遭受后期变质改造, 流体包裹体研究难度较大。闪锌矿是难得的可供包裹体测试的半透明金属矿物, 而本次研究的对象正是铜锌矿, 对成矿期的闪锌矿中原生包裹体的测试结果更加直接有效。两个矿床中闪锌矿多呈半自形, 透射光下闪锌矿呈黄褐色至鲜红色。Emba Derho 和 Debarwa 矿床的闪锌矿和脉石英中都能见到流体包裹体(见图 4)。深色闪锌矿中的流体包裹体主要为两相水溶液包裹体, 应该为原生包裹体。液相体积占 20%~80%, 大小 5~20 μm 。很多包裹体加热过程中无明显的相变, 一些包裹体在 320 $^{\circ}\text{C}$ 以上发生爆裂, 只有少量包裹体被测到完全均一温度, 变化于 306~381 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 冰点为 -2.0~-0.5 $^{\circ}\text{C}$, 对应于盐度 0.9%~3.4% (NaCl_{eqv})。根据 $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ 体系温度-盐度-密度关系^[23]得到密度 0.58~0.72 g/cm^3 。

激光拉曼探针分析发现, 闪锌矿中包裹体有 4 个特征峰, 其拉曼位移值分别为 986~987, 453~462, 619~650 和 1143~1162 cm^{-1} (见图 5)。

4.2 硫同位素特征

硫是绝大多数金属矿床中最重要的成矿元素之一, 许多金属矿石矿物均以硫化物的形式出现。硫同位素地球化学在研究成矿物质来源和成矿模式等方面起着其他同位素不可替代的作用, 因此研究硫的地球化学组成可为探讨矿床的成因问题提供重要的依据^[24-25]。在矿物组合简单的情况下, 矿物 $\delta^{34}\text{S}$ 的平均值可以代表热液的总硫值, 可用 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 表示矿床热液的总硫同位素组成。

本次硫同位素分析结果显示(见表 1 和图 6), Debarwa 和 Emba Derho 矿床中黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿等原生硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化范围较窄, 且分布在较小的零值附近, 数据集中在 0.01%~0.48% 之间, 平均为 0.121%。其中 Emba Derho 矿床的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化介于 0.20%~0.48% 之间, 平均值为

0.355%; 黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化介于 0.08%~0.31% 之间, 平均值为 0.23%; 闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化介于 0.26%~0.34% 之间, 平均值为 0.30%。Debarwa 矿床中的黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化介于 0.04%~0.25% 之间, 平均

值为 0.13%; 黄铜矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值 0.13%, 闪锌矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值 0.09%, 辉铜矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化于 0.01%~0.14% 之间, 平均值为 0.09% (见图 6)。

Emba Derho 矿床中, 就同一样品中共生的黄铁

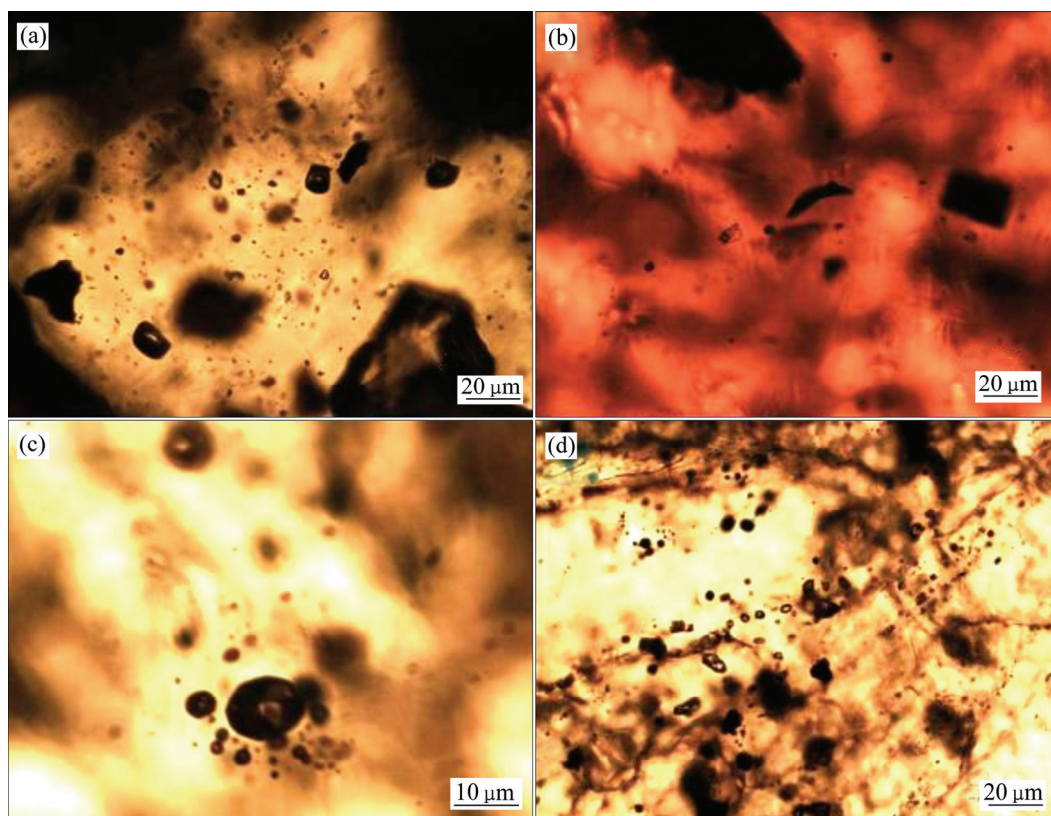


图 4 Emba Derho 和 Debarwa Cu-Zn 矿床的流体包裹体特征: (a) 浅色闪锌矿中具不同 V/L 比值的包裹体, SRK0035-M-3, Debarwa 矿床; (b) 深色闪锌矿中的包裹体, SRK002-M-2, Emba Derho; (c) 脉石英中被许多小包裹体包围的破裂包裹体, SRK003-M-1, Emba Derho; (d) 与闪锌矿伴生的脉石英中次生包裹体群, SRK0035-M-1, Debarwa 矿床

Fig. 4 Characteristics of fluid inclusions from Emba Derho and Debarwa Cu-Zn deposits: (a) Different V/L ratio fluid inclusions occurring in light colored sphalerite, SRK0035-M-3, Debarwa; (b) Fluid inclusions occurring in melanocratic sphalerite, RK002-M-2, Emba Derho; (c) Cracked fluid inclusions in vein quartz surrounded by many small inclusions, SRK003-M-1, Emba Derho; (d) Secondary inclusion groups occurring in vein quartzs associated with sphalerite, SRK0035-M-1, Debarwa deposit

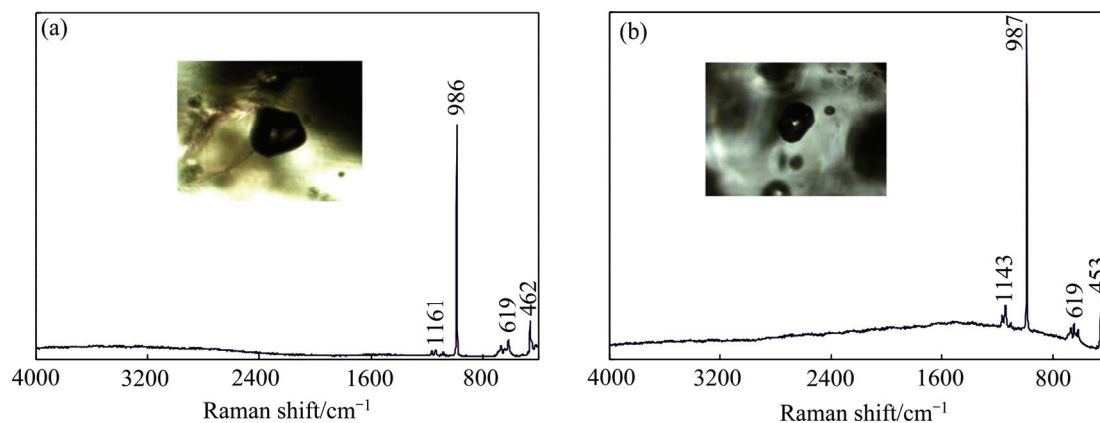


图 5 闪锌矿中流体包裹体的激光拉曼谱峰特征: (a) Emba Derho 矿床; (b) Debarwa 矿床

Fig. 5 Representative Raman spectra of fluid inclusions in sphalerite: (a) Emba Derho Cu-Zn deposit; (b) Debarwa Cu-Zn deposit

表 1 阿斯马拉成矿带 Emba Derho 和 Debarwa 矿床的矿石硫化物硫同位素组成

Table 1 Sulfur isotopic compositions of ore sulfides from Emba Derho and Debarwa Cu-Zn deposits

Deposit	Sample No.	Mineral	$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}/\%$	Average value/%	Range/%
Debarwa	SRK-027-M	Barite	1.66	1.69	1.66–1.73
	SRK-034-M	Barite	1.73		
Emba Derho	SRK-001-M	Pyrite	0.48	0.35	0.20–0.48
	SRK-002-M	Pyrite	0.34		
	SRK-003-M	Pyrite	0.38		
	SRK-007-M	Pyrite	0.39		
	SRK-008-M	Pyrite	0.34		
	SRK-010-M	Pyrite	0.20		
Debarwa	SRK-022-M	Pyrite	0.25	0.13	0.04–0.25
	SRK-025-M	Pyrite	0.11		
	SRK-027-M	Pyrite	0.21		
	SRK-031-M	Pyrite	0.06		
	SRK-034-M	Pyrite	0.04		
	SRK-035-M	Pyrite	0.11		
	SRK-036-M	Pyrite	0.11		
	SRK-038-M	Pyrite	0.11		
	SRK-040-M	Pyrite	0.17		
Emba Derho	SRK-007-M	Chalcopyrite	0.31	0.23	0.08–0.31
	SRK-008-M	Chalcopyrite	0.31		
	SRK-010-M	Chalcopyrite	0.08		
Debarwa	SRK-040-M	Chalcopyrite	0.13		
Emba Derho	SRK-001-M	Sphalerite	0.34	0.30	
	SRK-002-M	Sphalerite	0.26		
Debarwa	SRK-035-M	Sphalerite	0.09		
Debarwa	DEB-VMS	Chalcocite	0.01	0.09	0.01–0.14
	SRK-023-M	Chalcocite	0.14		
	SRK-027-M	Chalcocite	0.12		

矿–闪锌矿、黄铁矿–黄铜矿而言,符合 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT, Py}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT, Sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{CDT, Cp}}$, 利用硫同位素温度计算公式 $\alpha = A/T^2 \times 10^3$, $1000\alpha = \Delta = \delta^{34}\text{S}_{\text{ore1}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{ore2}}$ 。就两对共生的黄铁矿–闪锌矿(SRK-001-M、SRK-002-M)和两对黄铁矿–黄铜矿(SRK-007-M、SRK-010-M)进行平衡温度计算(具体计算利用路远发编制的 Geokit2010 软件完成)^[26], 计算结果分别为 331、394、377 和 339 °C, 表明这些硫化物沉淀时硫同位素基本达到了平衡。

本研究中获得 Debarwa 矿床中重晶石硫同位素为高正值($\delta^{34}\text{S}=1.66\%\sim1.73\%$), 平均值为 1.69%, 显示出其硫主要来自海水(见图 7), 同时也反映当时的海水硫同位素值比较高。

4.3 铅同位素特征

铅同位素测试结果如表 2, Emba Derho 矿床中黄铁矿的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 范围 17.523~18.721, 平均值为 18.117; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 范围 15.467~15.647, 平均值为 15.533; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 范围 37.137~39.111, 平均值为 37.823。Debarwa 矿床中黄铁矿的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 范围 17.461~18.101, 平均值为 17.639; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 范围 15.455~15.540, 平均值为 15.507; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 范围 36.952~37.655, 平均值为 37.253。以上铅同位素比值比较稳定, 变化范围较小, 基本显示正常铅的特征。

Emba Derho 矿床中矿石铅 μ 值的变化范围为 9.30~9.53, 平均值为 9.37; Th/U 值变化范围为 3.35~

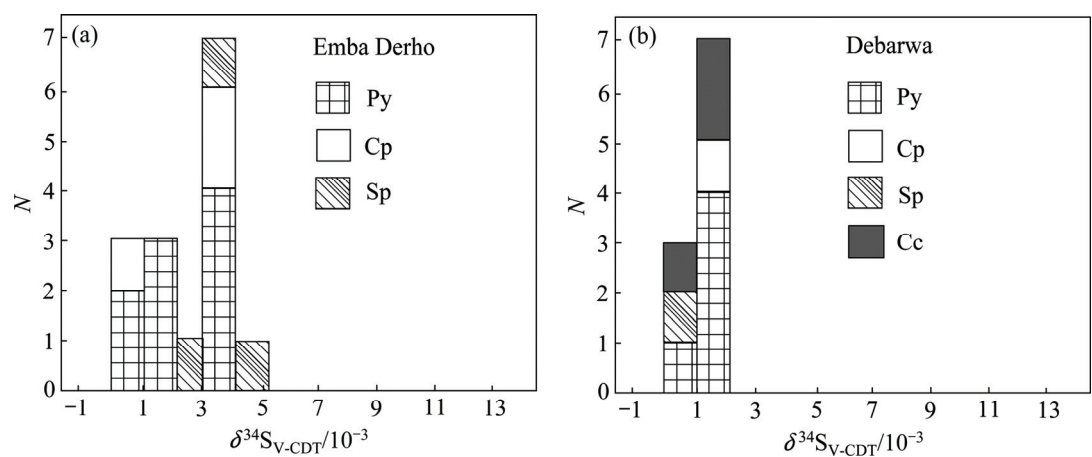


图 6 典型矿床的硫同位素组成(Py—黄铁矿； Cp—黄铜矿； Sp—闪锌矿； Cc—辉铜矿)：(a) Emba Derho 硫同位素直方图；(b) Debarwa 硫同位素直方图

Fig. 6 Diagrams of sulfur isotope composition in typical Cu-Zn deposits (Py—Pyrite; Cp—Chalcopyrite; Sp—Sphalerite; Cc—Chalcocite): (a) Sulfur isotopic histograms from Emba Derho deposit; (b) Sulfur isotopic histograms from Debarwa deposit

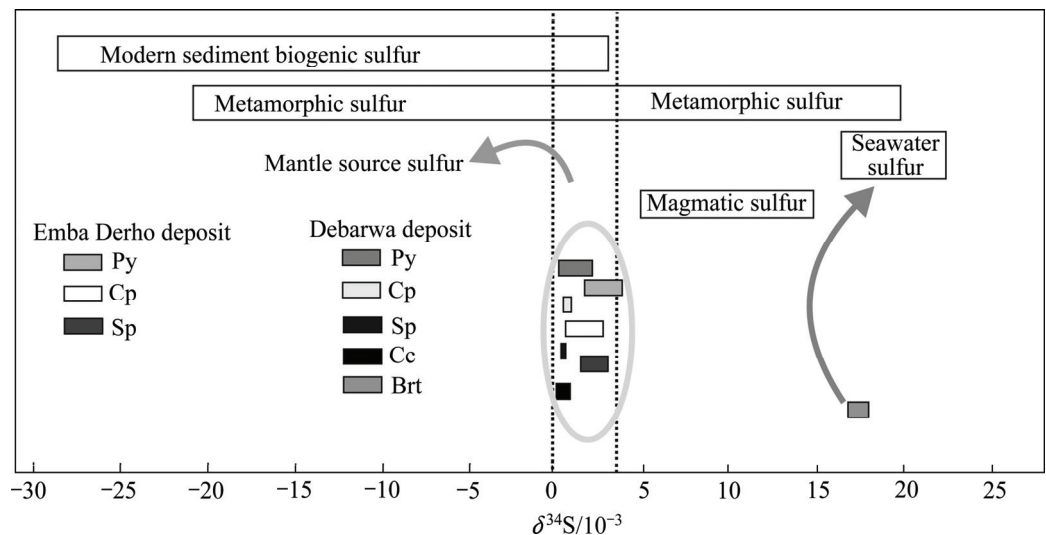


图 7 Debarwa 和 Emba Derho VMS 矿床硫同位素对比图(据刘锋, 2009 转引自前人资料)^[20]: (Py—黄铁矿； Cp—黄铜矿； Sp—闪锌矿； Cc—辉铜矿； Brt—重晶石)

Fig. 7 Comparisons of sulfur isotopes in the Debarwa and Emba Derho Cu-Zn deposits (after Ph.D.thesis by LIU Feng, 2009)^[20]: (Py—Pyrite; Cp—Chalcopyrite; Sp—Sphalerite; Cc—Chalcocite; Brt—Barite)

表 2 Emba Derho 和 Debarwa 矿床铅同位素结果

Table 2 Lead isotopic characteristic parameters of ore sulfides from Debarwa and Emba Derho Cu-Zn deposits										
Sample No.	Test mineral	²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	μ	ω	Th/U	Δα	Δβ	Δγ
SRK-001-M	Emba Derho Pyrite	17.523	15.467	37.137	9.31	34.65	3.60	60.15	12.04	19.06
SRK-002-M		17.810	15.514	37.484	9.37	35.00	3.62	64.60	14.12	21.76
SRK-003-M		18.476	15.529	37.617	9.32	32.26	3.35	66.62	12.84	5.04
SRK-007-M		18.721	15.647	39.111	9.53	37.97	3.86	78.71	20.43	43.78
SRK-008-M		18.334	15.558	38.075	9.39	35.06	3.61	69.26	15.31	23.40
SRK-010-M		17.839	15.485	37.518	9.30	34.73	3.61	61.77	11.91	20.24
SRK-031-M	Debarwa Pyrite	17.500	15.540	37.210	9.47	35.79	3.66	67.26	17.53	25.50
SRK-034-M		17.496	15.535	37.196	9.46	35.71	3.65	66.78	17.19	24.99
SRK-038-M		17.461	15.455	36.952	9.30	34.06	3.54	59.04	11.47	15.37
SRK-040-M		18.101	15.498	37.655	9.30	34.02	3.54	63.14	11.84	16.26

3.86, 平均值为 3.61。Debarwa 矿床中矿石铅 μ 值的变化范围为 9.30~9.47, 平均值为 9.38; Th/U 值变化范围为 3.54~3.66, 平均值为 3.59。这两个矿床的矿石铅 μ 值和 Th/U 值显然基本一致, 两个参数值均较小, 且都落入正常铅的变化范围内。

5 讨论

5.1 矿石结构及其指示意义

矿石结构构造是研究 VMS 型矿床变质改造作用的基础, 目前关于该方面的研究较多, 一系列特征性的矿石结构构造用于指示 VMS 型矿床的变质叠加改造^[28-30]。VMS 矿床主要形成于洋中脊和弧后、弧间裂谷环境, 在其后的成岩过程中, 尤其是俯冲造山和碰撞造山过程中经历了强烈的变形变质改造, 如瑞典 Renstrom VMS 矿床^[28]、辽宁红透山铜矿等^[29]。这些特征明显不同于 VMS 型矿床的原生结构构造^[3,30], 常用来证明 VMS 型矿床在后期地质事件中遭受的变质改造作用。Debarwa 和 Emba Derho 矿床是否也遭受了类似的变质改造作用?

Debarwa 和 Emba Derho 矿床中反映压力作用的各种矿石结构构造在显微镜下非常清楚。Emba Derho 矿床的特征具体表现为: 黄铁矿型铜矿石和黄铁矿型锌矿石的构造均为块状为主, 局部还可见浸染状构造、角砾状构造、碎裂构造等。矿石结构为粒状结构、交代结构、填隙结构及压碎结构等。由于黄铁矿性脆, 常见其在构造压力影响下产生的压碎结构, 裂隙多被后期黄铜矿等充填、交代。在黄铁矿型锌矿石中可见黑云母交代闪锌矿等金属矿物, 是后期变质作用叠加改造的产物。Debarwa 矿床的特征具体表现为: 矿石结构包括粒状结构、填隙结构、压碎结构、胶状结构、交代网状结构、交代残余结构等。矿石构造主要为块状构造、条带状构造、多孔状构造、角砾状构造、浸染状构造等。由于黄铁矿性脆, 原生黄铁矿型铜、锌矿石镜下常见其在构造压力影响下呈碎裂角砾状、孤岛状残余, 或块状黄铁矿表面出现裂纹, 裂隙多被后期黄铜矿、闪锌矿等充填、交代。还可见黄铁矿集合体与黄铜矿、闪锌矿相间呈层纹状分布, 且边缘被黄铜矿、闪锌矿交代残余。显示出区域构造应力对围岩、矿石形态的改造特征。Debarwa 和 Emba Derho 矿床的这些矿石结构构造反映了与动力变质有关的压力作用特点。再者 Debarwa 和 Emba Derho 矿床表面通常叠加一层受到剪切作用的铁帽。因压扭性作用而产生的复合型褶皱, 导致矿体的变形。尽管阿斯马拉成矿带

处在努比亚地盾东南缘, 伴随洋盆关闭和汇聚造山作用, 区内遭受了广泛的绿片岩相区域变质和强烈的构造变形, 但硫化物并没有发生较明显的重结晶改造, 受相对较高的变质热力影响, 黄铜矿等相对较为塑性的硫化物出现了塑性变形, 但黄铁矿仍在脆性变形域, 故黄铜矿等在黄铁矿集合体粒间及裂隙形成填隙交代现象。因此 Debarwa 和 Emba Derho 矿床的成矿作用在经过了 VMS 过程之后, 其后期的变形变质过程对成矿的改造和叠加作用有限。流体包裹体岩相学研究表明, 脉石英中破裂包裹体被许多小包裹体包围, 这可能反映了峰期变质作用之后的退变质作用。

5.2 硫同位素地球化学证据

硫同位素分析结果显示(见表 1 和图 6), Debarwa 和 Emba Derho 矿床中黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿等原生硫化物矿物的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值变化范围较窄, 且分布在较小的零值附近, 数据集中在 0.01%~0.48%之间, 平均为 0.121%。硫同位素对成矿物质来源示踪的前提条件为硫同位素已达到分馏平衡。黄铁矿>闪锌矿>黄铜矿, 整体为一平衡体系, 矿物间的 $\delta^{34}\text{S}$ 分馏作用与矿物的生成次序吻合。这些数据都接近于幔源硫 ($0\pm 0.3\%$), 与一般块状硫化物矿床 $\delta^{34}\text{S}$ (为正值或零值附近)特征相似^[25]。次生矿物辉铜矿 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值在 0.01%~0.14%之间变化, 平均值为 0.9‰, 也继承了原生硫化物矿物的特点。原生硫化物矿物符合 $\delta^{34}\text{S}_{\text{Py}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Sp}} > \delta^{34}\text{S}_{\text{Cp}}$, 说明原生硫化物在成矿时达到了平衡。Debarwa 和 Emba Derho 矿床之间相同矿物硫化物矿物具有相似的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值, 初步推测同样位于阿斯马拉成矿带的这两个矿床具有相似的硫来源。

根据矿床中硫同位素的组成, 分析矿床中硫的来源, 进而可探讨矿床的成因。硫主要有 3 个储存库, 即幔源硫 ($\delta^{34}\text{S}=0\pm 0.3\%$)、海水硫 ($\delta^{34}\text{S}=2.0\%$) 和地壳硫^[31-32]。其中, 地壳硫来源复杂, 同位素值变化较大, 主要以具有较大的负值为特征。热液矿床硫化物的硫同位素研究可以指示热液中硫的来源, 并能成矿环境及硫和金属元素的搬运、富集和沉淀机制提供信息^[33]。大量的研究表明, VMS 矿床的 $\delta^{34}\text{S}$ 值通常在 0 附近, 如日本的黑矿(Uwamuki Kuroko 黑矿 $\delta^{34}\text{S}=0.2\%\sim 0.8\%$ ^[25]; 中国新疆阿舍勒铜矿床 ($\delta^{34}\text{S}=0\sim 0.8\%$)^[34]等。现代洋底火山热液矿床中硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值一般也具有大于 0 的小正值特征, 如 EPROM21°N 热液活动区硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.09%~0.40%^[35-36]; MARKET23°N 热液活动区硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.12%~0.28%^[37]; Juan de Fuca Ridge 热液活动区硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.16%~0.57%^[33]; 马里亚纳海沟的热液硫化物

$\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.21%~0.31%^[31]; 大西洋中脊 TAG 热液区硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 0.03%~1.03%^[38-40]。

前人的研究显示,地幔来源的 S 值通常接近于 0,而海水具有高的正值(如现代海水 $\delta^{34}\text{S}$ =2.0%),因此 $\delta^{34}\text{S}$ 接近 0 的矿床,其硫为岩浆释放的硫和热液从火山岩中淋滤出来的硫; $\delta^{34}\text{S}$ 为正值且近于当时海水硫酸盐 $\delta^{34}\text{S}$ 值的矿床,硫来自大洋水和海相蒸发盐; $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 0 和当时海水 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间的矿床,是地幔与海水硫的混合来源^[41]。大量的研究表明 VMS 型矿床的硫有 2 个主要来源:1) 海水硫酸盐的还原;2) 地幔来源^[34, 40, 42]。Emba Derho 和 Debarwa 块状硫化物矿床 $\delta^{34}\text{S}$ 值接近 0,且大部分具有一个小的正值,Debarwa 矿床中重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ 值为 1.66%~1.73%,代表当时海水的 S 同位素值,矿床硫化物 $\delta^{34}\text{S}$ 介于 0 和当时海水 $\delta^{34}\text{S}$ 值之间,因此,Debarwa 和 Emba Derho 矿床的硫是地幔硫和海水硫的混合来源。

激光拉曼探针分析发现,闪锌矿中包裹体有 4 个特征峰(图 5)。刘川江和郑海飞^[43]研究了重晶石的拉曼位移峰为 987 cm^{-1} (v1)、452~462 cm^{-1} (v2)、1082~1165 cm^{-1} (v3)和 616~645 cm^{-1} (v4)。郑海飞等^[44]还认为拉曼位移峰 988、461、616 和 1142 cm^{-1} 是铅的硫酸盐矿物。因此,Emba Derho 和 Debarwa 矿床的闪锌矿中流体包裹体拉曼位移特征峰组合一方面反映了较高的硫酸盐含量,说明在成矿过程中,硫的含量较高;另一方面说明被捕获的包裹体在后期的变形变质过程中与寄主矿物可能发生了化学反应,或溶解了寄主矿物闪锌矿的成分,使包裹体的溶液成分中含较高的硫酸盐。

5.3 铅同位素地球化学证据

相比较于轻稳定同位素,铅同位素不受物理分馏作用影响,因而被认为是反映矿石物源的最好途径。其组成主要受源区的初始铅、 μ (即 $n(^{238}\text{U})/n(^{204}\text{Pb})$)、 ν (即 $n(^{235}\text{U})/n(^{204}\text{Pb})$)、 ω (即 $n(^{232}\text{Th})/n(^{204}\text{Pb})$)、 $n(\text{Th})/n(\text{U})$ 及形成时间等因素的制约^[39]。硫化物中因 U 和 Th 含量极低,铅同位素组成主要与源区性质有关,因而被广泛用于成矿物质示踪。通过矿石取样测试,并结合前人获得的临区矿床的铅同位素数据,对 Emba Derho 和 Debarwa 矿床的矿石铅来源进行探讨。

铅的来源可以利用铅同位素源区特征值进行初步判断。其中, μ 值的变化可以有效地提供地质体经历地质作用的信息,反映铅的来源^[45]。两个矿床中稳定铅同位素的 3 个比值 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 、 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 变化范围很小,表明矿区铅同位素中放射性成因铅含量很少,且 Th/U 值变化范围较小。Emba Derho Th/U 值变化范围为 3.35~3.86,Debarwa 矿床 Th/U 值变化

范围为 3.54~3.66,说明 Th/U 值稳定,可以用于探讨成矿物质来源及演化。一般而言,具有低 μ 值($\mu < 9.58$)的铅通常认为来自下地壳或上地幔 U、Th 相对稀缺的物质^[46-48],由表 2 可知,Emba Derho 矿床黄铁矿铅 μ 值的变化范围为 9.30~9.53,Debarwa 矿床中黄铁矿铅 μ 值的变化范围为 9.30~9.47,均小于 9.58,故可初步判断这两个矿床的黄铁矿铅源具有下地壳或上地幔物质的性质。

在铅构造模式示踪时,投影点落在造山带增长线上方的矿石铅必然包含上地壳成分;而投影点位于造山带增长线下方的矿石铅则必定源于地幔或下地壳;投影点位于造山带增长线附近,矿石铅为混合源^[49]。据从铅增长曲线 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解上(见图 8(a)和(b)),Emba Derho 和 Debarwa 矿床的矿石铅具有相似的来源,均在地幔与造山带之间集中,主要分布在地幔分带附近,反映出成矿物质来源较深,具有幔源来源和造山带铅加入的特点,Emba Derho 矿床有一个样品跨越了上地壳,这可能反映出成矿物质还有上地壳铅加入的特点。据从铅构造环境 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 判别图解上(见图 8(c)和(d))Emba Derho 和 Debarwa 矿床的矿石铅也具有相似的铅构造环境特点,大多数落在洋岛火山岩和造山带范围内。综合以上分析结果,认为矿区矿石铅可能主要来源于与俯冲造山作用有关的地壳与地幔物质的混合。

朱炳泉等^[50]统计了不同地区不同时代的铅同位素资料后,提出一种新的铅构造模式即用 $\Delta\beta$ — $\Delta\gamma$ 表示研究样品的铅同位素组成与同时代地幔铅的相对偏差。他认为 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 和 $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的变化才最能反映源区的变化,而 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 的变化只对成矿的时代有着灵敏的反应:

$$\Delta\beta = [(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{tCP}} / (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{tMP}} - 1] \times 1000 \quad (1)$$

$$\Delta\gamma = [(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{tCP}} / (^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{tMP}} - 1] \times 1000 \quad (2)$$

式中:下标 tCP 表示 t 时刻的普通铅;tMP 表示 t 时刻的地幔铅。年龄 t 可以是矿石铅的模式年龄^[50]。本实验中采用已经获得的矿石铅的模式年龄来进行计算,t 时刻的地幔铅值可以通过 μ 增长线进行计算。确定某一时间的 $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}$ 和 $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}$ 值,可采用现代地幔铅值,即 $(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}=15.43$, $(^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}=37.63$, $(^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{\text{MP}}=17.51$ 。

为进一步探讨 Emba Derho 和 Debarwa 矿床矿石铅的来源,对两个矿床的矿石铅进行不同成因矿石铅同位素的 $\Delta\beta$ — $\Delta\gamma$ 成因分类图解投图(见图 9),发现除 1 个上述异常点落入海底热水作用铅范围,其余样品均

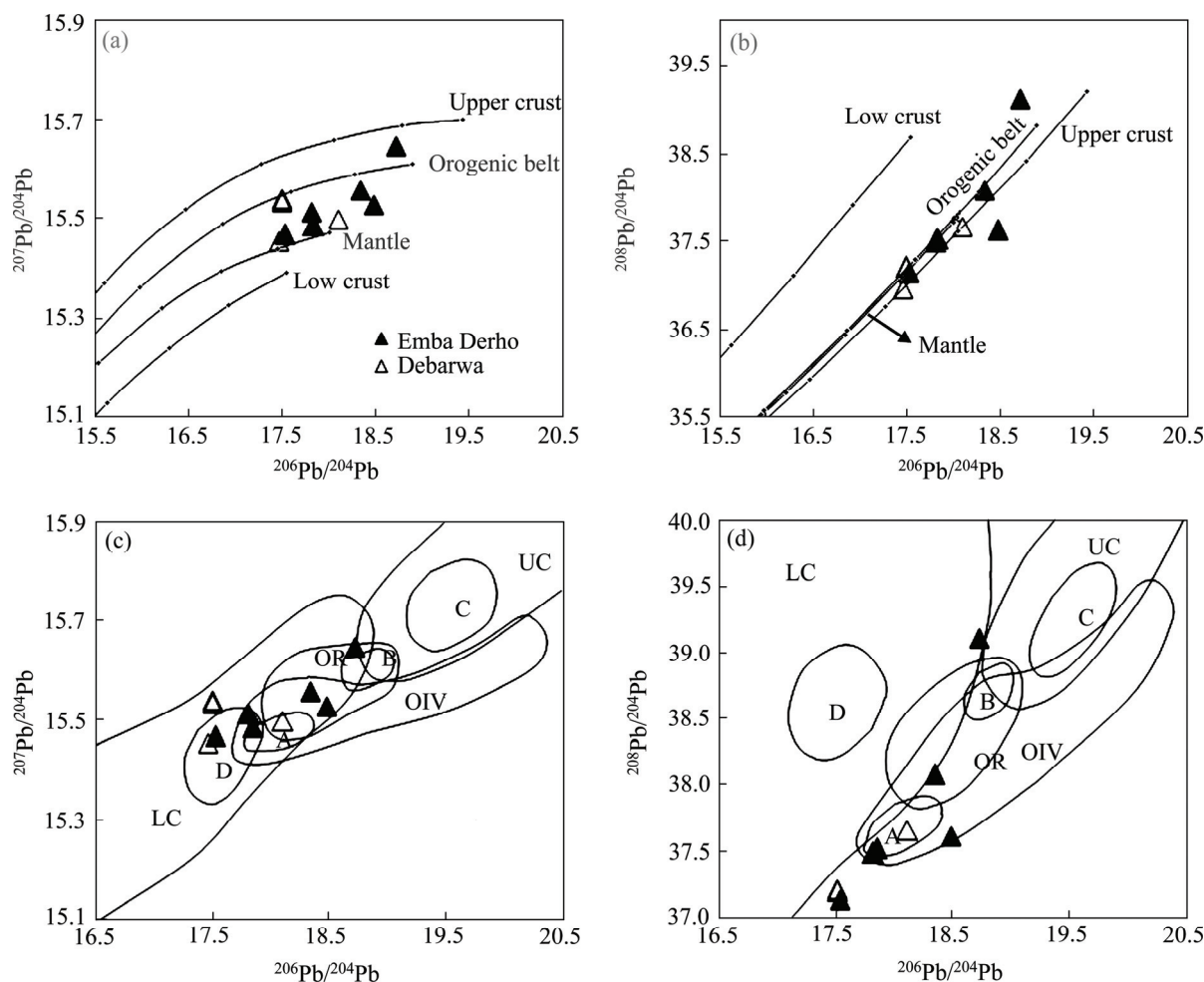


图 8 Emba Derho 和 Debarwa 矿床铅同位素增长曲线图解和构造环境图解(LC—下地壳; UC—上地壳; OIV—洋岛火山岩; OR—造山带; A、B、C、D 分别为各区域中样品相对集中区): (a) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 增长曲线图; (b) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 增长曲线图; (c) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造模式图; (d) $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 构造模式图

Fig. 8 Diagrams of lead isotope growth curve (a, b) and tectonic environment (c, d) of Debarwa and Emba Derho Cu-Zn deposits (LC—Low Crust; UC—Upper Crust; OIV—Ocean Island Volcanic; OR—Orogenic Belt): (a) Growth curve diagram of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lead isotopic compositions; (b) Growth curve diagram of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lead isotopic compositions; (c) Tectonic environment discrimination diagram of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lead isotopic compositions; (d) Tectonic environment discrimination diagram of $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ lead isotopic compositions

落入上地幔铅和上地壳与地幔混合的俯冲铅岩浆作用铅区域内, 这与铅增长曲线 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 与 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ — $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 图解结果基本一致。综上所述研究结果, Emba Derho 和 Debarwa 矿床的铅源具有相似性, 主要源于地幔与上地壳源混合铅。

研究区处在西冈瓦纳古陆东北缘与莫桑比克洋过渡部位, 经历了多地壳演化阶段。新元古代—早古生代(860~600 Ma)是该区沟—弧—盆演化阶段, 此阶段莫桑比克洋洋壳向西冈瓦纳古陆东北缘俯冲消减, 发育陆缘岛弧和弧后盆地, 并且经多次构造事件, 特别是

泛非期造山事件。由于缺乏具体的成矿年龄数据, BARRIE 等^[51]认为 Adi Nefas 矿床与 Emba Derho 和 Debarwa 矿床的成矿年龄基本一致, 且通过铅同位素定年得到相邻矿床 Adi Nefas Cu-Zn 矿床的成矿年龄为 720 Ma, 该年龄对应莫桑比克洋内岛弧与微板块(地体)俯冲时期。再者 Emba Derho 和 Debarwa 矿床赋存层位为阿斯马拉绿岩带—阿斯马拉向斜新元古代变质火山岩, 其形成背景与洋壳俯冲相关, 具有典型岛弧环境特征, 这个弧内盆地可能是在东非造山带演化早期形成的, 而东非造山带是在向西或北西俯冲的大

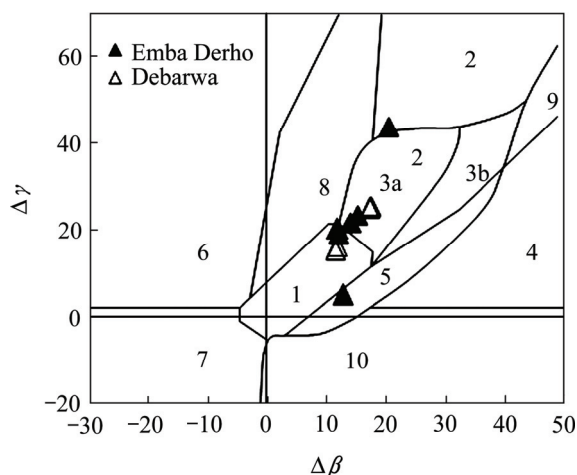


图9 矿石铅同位素的 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ 成因分类图解(据朱炳泉^[50]): 1—地幔源铅; 2—上地壳源铅; 3—上地壳与地幔混合的俯冲铅(3a—岩浆作用; 3b—沉积作用); 4—化学沉积型铅; 5—海底热水作用铅; 6—中深变质铅; 7—深质下地壳铅; 8—造山带铅; 9—古老页岩上地壳铅; 10—退变质铅

Fig. 9 $\Delta\beta$ - $\Delta\gamma$ diagram of genetic classification by ore lead isotopes^[50]

1—Mantle; 2—Upper crust; 3—Mantle and upper crust mixed subduction zone (3a—Magmatism, 3b—Sedimentation); 4—Chemistry sediments; 5—Hydrothermal sediments on seafloor; 6—Middle to deep metamorphism; 7—Deep metamorphism lower crust; 8—Orogenic belt; 9—Upper crust of old shale; 10—Retrogressive metamorphism

洋板块之上演化的, 另外厄立特里亚北部和南部的新元古代火山岩深部为倾向北西的俯冲带^[18, 52]。这与铅构造环境的图解结果基本一致。因此, Emba Derho 和 Debarwa 矿床的矿石铅主要为地壳与地幔混合的俯冲铅, 这一结论符合矿区地质成矿环境。

本实验中将测得的铅同位素数据与邻区的 Adi Nefas 矿床、比萨(Bisha)VMS 型矿床, 连同位于沙特阿拉伯的新元古代 VMS 型矿床以及其他泛非运动时期位于纳米比亚和赞比亚的容矿围岩为新元古代的块状硫化物矿床的 Pb 同位素特征进行比较。如图 10 所示, Emba Derho 和 Debarwa 矿床中样品的 $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值与位于东部苏丹以北 250 km 的 Ariab VMS 型矿区的铅同位素结果相似^[51]。分析结果显示, Adi Nefas 矿床样品的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值比 Bisha 矿床的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值更低, 但与 Emba Derho 和 Debarwa 矿床的 $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 比值接近, 其数据投点落在了阿拉伯 VMS 型矿床的区域内。位于东部 Nakfa 群中的其他 VMS 型矿床的矿石铅同位素分析数据也落在了阿拉伯 VMS 型矿床的区域内^[44]。总而言之, 以 Emba Derho 和 Debarwa VMS 型矿床所代表的东部 Nakfa 群显示出比以 Bisha VMS 型矿床为代表的西部 Nakfa 群更加明显的铅同位素演化特征, 同时与阿拉伯 VMS 矿区具有相似的铅同位素演化特征。

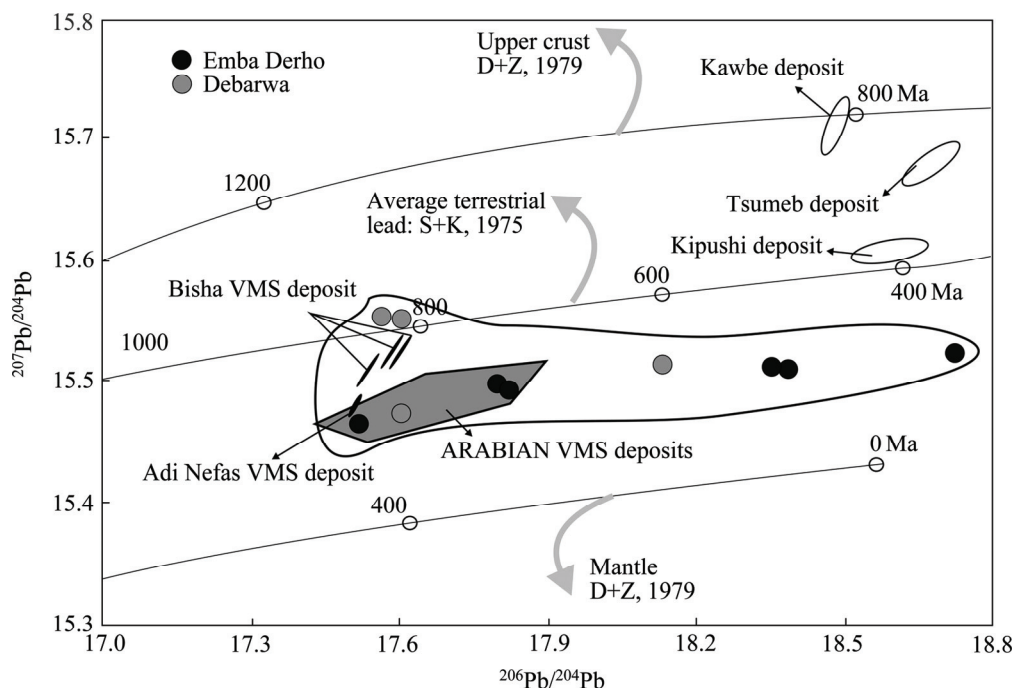


图10 Emba Derho 和 Debarwa 矿床中黄铁矿样品的铅同位素比较图解

Fig. 10 Lead isotope ratio plot for pyrite samples from Emba Derho, Debarwa, Bisha, Adi Nefas, along with lead growth curves for Stacey and Kramers (1975)^[53] average terrestrial lead and Doe and Zartman (1979)^[54] upper crust and average mantle. Also plotted are fields for Arabian VMS, including Nuqrah, Jabal Sayid, Wadi Shwas, and Kutam and Neoproterozoic massive sulfide deposits from the Damaran-Lufilian belt (Kawbe and Kipshi, Zambia) and Tsumeb, Namibia^[51]

6 结论

1) Emba Derho 和 Debarwa 矿床的成矿流体具有低盐度、中-高温的特征。通过矿石结构构造研究, 虽然镜下可见在构造压力影响下产生的压碎结构、交代残余结构等, 且区内遭受了广泛的绿片岩相区域变质和强烈的构造变形, 但硫化物并没有发生较明显的重结晶改造, 黄铁矿仍在脆性变形域。因此, Debarwa 和 Emba Derho 矿床成矿作用在经过了 VMS 过程之后, 其后期的变形变质过程对成矿的改造和叠加作用有限。

2) Debarwa 和 Emba Derho 矿床的硫化物(黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿、辉铜矿)样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值说明其具有相似的硫来源。样品的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 值与成矿体系平衡条件下的硫化物中 $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ 的富集顺序基本一致, 表明在金属硫化物沉淀过程中硫同位素分配已近乎达到平衡。Debarwa 矿床中重晶石 S 同位素为高正值, 显示出其硫主要来自海水。Debarwa 和 Emba Derho 矿床的硫是地幔硫和海水硫的混合来源。

3) Debarwa 和 Emba Derho 矿床中矿石铅同位素比值较为稳定, 变化范围较小, 基本显示为正常铅的特征。通过总结特征参数示踪、铅构造模式示踪及 $\Delta\beta-\Delta\gamma$ 图解示踪等几方面分析结果, 可知 Debarwa 和 Emba Derho 矿石铅主要为地壳与地幔混合的俯冲铅。

致谢:

本实验野外采样工作得到中非投资发展有限公司及张西繁博士的支持和帮助, 承蒙审稿人百忙中审阅全文并提出宝贵修改建议, 在此表示衷心的感谢!

REFERENCES

- [1] GHEBREAB W. An outline of major Pan-African and lithologic assemblages and shear zones in Eritrea: Implications for mineral exploration[J]. *Africa Geoscience Review*, 1996, 3: 355–366.
- [2] GHEBREAB W, GREILING R O, SOLOMON S. Structural setting of Neoproterozoic mineralization, Asmara district, Eritrea[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2009, 55: 219–235.
- [3] FRANKLIN J M, GIBSON H L, JONASSON I R, GALLEY A G. Volcanogenic massive sulfide deposits[C]. *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, 2005: 523–560.
- [4] TADESSE S, MILES J P, DESCHAMPS Y. Geology and mineral potential of Ethiopia: A note on geology and mineral map of Ethiopia[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2003, 36: 273–313.
- [5] DRURY S A, de SOUSA FILHO C R. Neoproterozoic terrane assemblages in Eritrea: Review and prospects[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 1998, 27: 331–348.
- [6] TEKLAY M, KRÖNER A, MEZGER K. Enrichment from plume interaction in the generation of Neoproterozoic arc rocks in northern Eritrea: Implications for crustal accretion in the southern Arabian-Nubian Shield[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184: 167–184.
- [7] GOLDFARB R J, GROVES D I, GARDOLL S. Orogenic gold and geologic time: A global synthesis[J]. *Ore Geology Review*, 2001, 18: 1–75.
- [8] WOLDAI G, GREILING R O, SOLOMON S. Structural setting of Neoproterozoic mineralization, Asmara district, Eritrea[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2009, 55: 219–235.
- [9] 雷源保, 赖健清, 王雄军, 苏生顺, 王守良, 陶诗龙. 虎头崖多金属矿床成矿物质来源及演化[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(8): 2117–2128.
LEI Yuan-bao, LAI Jian-qing, WANG Xiong-jun, SU Sheng-shun, WANG Shou-liang, TAO Shi-long. Origin and evolution of ore-forming material of Hutouya polymetallic deposit[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(8): 2117–2128.
- [10] 薛 静, 戴塔根, 付松武. 广西武宣县盘龙铅锌矿床成矿地球化学特征[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2): 533–545.
XUE Jing, DAI Ta-gen, FU Song-wu. Metallogenic geochemistry characteristics of Panlong lead-zinc deposit in Wuxuan County, Guangxi Province[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(2): 533–545.
- [11] 张辰光, 赖健清, 曹勇华, 刘印明, 杨金明, 韩永生. 新疆铁克里克铜铅锌多金属矿床多成因成矿作用[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(6): 1293–1302.
ZHANG Chen-guang, LAI Jian-qing, CAO Yong-hua, LIU Yin-ming, YANG Jin-ming, HAN Yong-sheng. Polygenetic compound mineralization of Tiekelike copper-lead-zinc deposit, Xinjiang[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, 26(6): 1293–1302.
- [12] 席 振, 高光明, 马德成, 罗 晗. 厄瓜多尔 Beroen 金银矿床硫铅同位素地球化学[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 852–862.
XI Zhen, GAO Guang-ming, MA De-cheng, LUO Han. Lead and sulfur isotope geochemistry of Ecuadorian Beroen gold-silver deposit[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, 26(4): 852–862.
- [13] 赖健清, 鞠培姣, 周 凤. 青海省果洛龙洼金矿多成因成矿作用[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(2): 402–415.
LAI Jian-qing, JU Pei-jiao, ZHOU Feng. Polygenetic compound

- mineralization of Guoluolongwa gold deposit in Qinghai Province, China[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2016, 26(2): 402–415.
- [14] 侯东壮, 吴湘滨, 李 贞, 刘玉红. 贵州省天柱大河边重晶石矿床成矿物质来源[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(4): 1039–1048.
- HOU Dong-zhuang, WU Xiang-bin, LI Zhen, LIU Yu-hong. Ore-forming material sources of Dahebian barite deposit in Tianzhu county, Guizhou Province, China[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2015, 25(4): 1039–1048.
- [15] JOHNSON P R, ANDRESEN A, COLLINS A S, FOWLER A R, FRITZ H, GHEBREAB W, KUSKY T, STERN R J. Late Cryogenian–Ediacaran history of the Arabian–Nubian Shield: A review of depositional, plutonic, structural, and tectonic events in the closing stages of the northern East African Orogen[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2011, 61: 167–232.
- [16] 赵忠孝, 段焕春, 王凤仙. 厄立特里亚地质矿产概况及勘查新进展[J]. *矿产勘查*, 2012, 3(5): 707–715.
- ZHAO Zhong-xiao, DUAN Huan-chun, WANG Feng-xian. General characteristics of geology and mineral resources in Eritrea and exploration progress[J]. *Mineral Exploration*, 2012, 3(5): 707–715.
- [17] MOHR P A. The Geology of Ethiopia: Haile Selassie[M]. Addis Ababa: Addis Ababa University Press, 1971: 268.
- [18] TEKLAY M, KRONER A, MEZGER K. Geochemistry, geochronology and isotope geology of Nakfa intrusive rocks, northern Eritrea: Products of a tectonically thickened Neoproterozoic arc crust[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2001, 33: 283–301.
- [19] ABDELSALAM M G, STERN R J. Sutures and shear zones in the Arabian–Nubian Shield [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 1996, 23(3): 289–310.
- [20] ANDERSSON U B, GHEBREAB W, TEKLAY A. Crustal evolution and metamorphism in east-central Eritrea, south-east Arabian–Nubian Shield [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2006, 44(1): 45–65.
- [21] TADESSE S, MILES J P, DESCHAMPS Y. Geology and mineral potential of Ethiopia: a note on geology and mineral map of Ethiopia[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2003, 36: 273–313.
- [22] HALL D L, STERNERS S M, BODNAR R J. Freezing point depression of NaCl–KCl–H₂O solutions[J]. *Economic Geology*, 1988, 83: 197–202.
- [23] BODNAR R J. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 683–684.
- [24] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 15–26.
- ZHENG Yong-fei, CHEN Jiang-feng. Stable isotope geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 2000: 15–26.
- [25] OHMOTO H, GOLDBERGER M B. Sulfur and carbon isotopes[C]// 3rd ed. BARNES H L. *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. New York: John Wiley and Sons, 1997: 517–611.
- [26] 路远发. Geokit: 一个用于 VBA 构建的地球化学工具软件包[J]. *地球化学*, 2004, 33(5): 459–464.
- LU Yuan-fa. Geokit: A geochemical toolkit for microsoft excel [J]. *Geochimica*, 2004, 33(5): 459–464.
- [27] 刘 锋. 新疆阿尔泰阿巴宫–蒙库一带铁矿床成矿作用与成矿规律研究[D]. 北京: 中国地质科学院, 2009: 119.
- LIU Feng. The study on metalogeny and metallogenic regularity of iron deposits from Abagong to Mengku area in Altaid, Xinjiang[D]. Beijing: Philosophy of Chinese Academy of Geological Sciences, 2009: 119.
- [28] DUCKWORTH R C, RICKARD D. Sulphide mylonites from the Renstrom VMS deposit, northern Sweden[J]. *Mineralogical Magazine*, 1993, 57: 83–92.
- [29] GU Lian-xing, ZHENG Yuan-chuan, TANG Xiao-qian, FERNANDO D P, WU Chang-zhi, TIAN Z M, LU Jian-jun, NI Pei, LI Xin, YANG Fu-tian. Copper, gold and silver enrichment in ore mylonites within massive sulphide orebodies at Hongtoushan, NE China[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30: 1–29.
- [30] PIRAJNO F. Hydrothermal processes and mineral system. Perth, Australia[M]. Perth: Springer Press, 2009: 1–1250.
- [31] ROLLINSON H R. Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation[M]. New York: John Wiley & Sons, 1993: 1–352.
- [32] JOCHEN H. Stable isotope geochemistry[M]. 6th ed. Berlin: Springer, 2009: 1–285.
- [33] SHANKS W G, SEYFRIED W E. Stable isotope studies of vent fluids and chimney minerals, southern Juan de Fuca Ridge: Sodium metasomatism and seawater sulfate reduction[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 93: 11387–11399.
- [34] 王登红. 新疆阿舍勒火山型块状硫化物铜矿硫、铅同位素地球化学[J]. *地球化学*, 1996, 25(6): 582–590.
- WANG Deng-hong. Sulfur and Lead isotopic geochemistry of the Ashele volcanogenic massive sulfide deposit, Xinjiang, China[J]. *Geochimica*, 1996, 25(6): 582–590.
- [35] STYRT M M, BRANCKMANN A J, HOLLAND H D, CLARK B C, PISUTHA ARNOLD V, ELDRIDGE C S, OHMOTO H. The mineralogy and the isotopic composition of sulfur in hydrothermal sulfide/ sulfate deposits on the East Pacific Rise, 21°N latitude[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1981, 53(3): 382–390.
- [36] WOODRUFF L G, SHANKS W C. Sulfur isotope study of

- chimney minerals and vent fluids from 21°N, East Pacific Rise: Hydrothermal sulfur sources and disequilibrium sulfate reduction[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93: 4562–4572.
- [37] KATSUO K, YAMAMOTO M, SHIBATA T. Copper-rich sulfide deposits near 23°N, Mid-Atlantic Ridge: Chemical composition, mineral chemistry and sulfur isotopes[J]. *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 1990, 106(109): 163–177.
- [38] KUSAKABE M, MAYEDA S, NAKAMURA E. S, O and Sr isotope systematic of active vent materials from the Mariana back arc basin spreading axis at 18°N[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1990, 100: 275–282.
- [39] PETERSEN S, HERZIG P M, HANNINGTON M D. Third dimension of a presently forming VMS deposit: TAG hydrothermal mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N[J]. *Mineralium Deposita*, 2000, 35: 233–259.
- [40] 蒋少涌, 杨涛, 李亮, 赵葵东, 凌洪飞. 大西洋洋中脊TAG热液区硫化物铅和硫同位素研究[J]. *岩石学报*, 2006, 22: 2597–2602.
- JIANG Shao-yong, YANG Tao, LI Liang, ZHAO Kui-dong, LING Hong-fei. Lead and sulfur isotopic compositions of sulfides from the TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2006, 22: 2597–2602.
- [41] SAKAI H, DES MARAIS D J, UEDA A, MOORE J G. Concentrations and isotope ratios of carbon, nitrogen and sulfur in ocean-floor basalts[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48: 2433–2441.
- [42] HUSTON D L. Stable isotopes and their significance for understanding the genesis of volcanic-hosted massive sulfide deposits: A review[J]. *Reviews in Economic Geology*, 1999, 8: 157–179.
- [43] 刘川江, 郑海飞. 常温 0~1 GPa 压力下重晶石的拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(6): 1529–1532.
- LIU Chuan-jiang, ZHENG Hai-fei. Raman Spectra Study of Barite at the Pressure of 0–1 GPa and Ambient Temperature[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(6): 1529–1532.
- [44] 郑海飞, 乔二伟, 杨玉萍, 段体玉. 拉曼光谱方法测量流体包裹体的内压及其应用[J]. *地学前缘*, 2009, 16(1): 1–5.
- ZHENG Hai-fei, QIAO Er-wei, YANG Yu-ping, DUAN Ti-yu. Determination of inner pressure for fluid inclusion by Raman spectroscopy and its application[J]. *Earth Science Frontiers*, 2009, 16(1): 1–5.
- [45] 王立强, 顾雪祥, 程文斌, 唐菊兴, 钟康惠, 刘晓吉. 西藏蒙亚阿铅锌矿床 S、Pb 同位素组成及对成矿物质来源的示踪[J]. *现代地质*, 2010, 24(1): 52–58.
- WANG Li-qiang, GU Xue-xiang, CHENG Wen-bin, TANG Ju-xing, ZHONG Kang-hui, LIU Xiao-ji. Sulfur and lead isotope composition and tracing for the sources of ore-forming materials in the Mengya'a Pb-Zn deposit, Tibet[J]. *Geoscience*, 2010, 24(1): 52–58.
- [46] 吴开兴, 胡瑞忠, 毕献武, 彭建堂, 唐群力. 矿石铅同位素示踪成矿物质来源综述[J]. *地质地球化学*, 2002, 30(3): 73–79.
- WU Kai-xing, HU Rui-zhong, BI Xian-wu, PENG Jian-tang, TANG Qun-li. Ore lead isotopes as a tracer for ore-forming material sources: A review[J]. *Geology-Geochemistry*, 2002, 30(3): 73–79.
- [47] 成永生, 胡瑞忠, 伍永田. 广西大厂矿田大福楼锡多金属矿床地质与地球化学特征[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(3): 751–760.
- CHENG Yong-sheng, HU Rui-zhong, WU Yong-tian. *Geology and geochemistry of Dafulou tinpolymetallic ore deposit in Dachang ore field, Guangxi, China*[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(3): 751–760.
- [48] 曹勇华, 赖健清, 康亚龙, 樊俊昌. 青海德合龙洼铜(金)矿成矿物质来源[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(3): 761–771.
- CAO Yong-hua, LAI Jian-qing, KANG Ya-long, FAN Jun-chang. Sources of ore forming materials of Dehelongwa copper(gold) deposit in Qinghai Province, China[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(3): 761–771.
- [49] Zartman R E, Doe B R. Plumbotectonics—The model[J]. *Tectonophysics*, 1981, 75(1/2): 135–162.
- [50] 朱炳泉, 李献华, 戴植谟. 地球科学中同位素体系理论与应用—兼论中国大陆地壳演化[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 216–230.
- ZHU Bing-quan, LI Xian-hua, DAI Tong-mo. *Isotope system theory and application to the earth sciences—On crust-mantle evolution of continent of China*[M]. Beijing: Science Press, 1998: 216–230.
- [51] BARRIE C T, NIELSEN F W, AUSSANT C H. The Bisha volcanic-associated massive sulfide deposit, Western Nakfa Terrane, Eritrea[J]. *Economic Geology*, 2007, 102: 717–738.
- [52] ANDERSSON U B, GHEREAB W, TEKLAY M. Crustal evolution and metamorphism in the east-central Eritrea, south-east Arabian-Nubian shield[J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2006, 44: 45–65.
- [53] STACEY J S, KRAMERS J D. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, 26: 207–221.
- [54] DOE B R, ZARTMAN R E. Plumbotectonics (I). The Phanerozoic[M]. 2nd ed. BARNES H L, ed. New York: John Wiley and Sons, 1979: 22–70.

Sulfur and lead isotope constrains on source of ore-forming materials in Asmara VMS-type deposits, Eritrea

CHENG Xi-hui^{1,2}, XU Jiu-hua^{1,2}, WANG Jian-xiong³, CHU Hai-xia⁴, XIAO Xing^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}

(1. School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory of High-Efficient Mining and Safety of Metal, Ministry of Education, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Wuhan Center of China Geological Survey, Wuhan 430205, China;

4. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Volcanogenic massive sulfide (VMS) deposit is an important type of nonferrous deposit. In Eritrea, Neoproterozoic volcanogenic massive sulphide deposits and occurrences, to a large extent, distribute in Asmara-Nakfa Belt (ANB). The most important mineral deposits and occurrences known in Asmara-Nakfa Belt are those of the Emba Derho and Debarwa VMS deposits. Based on the research related to the Debarwa and Emba Derho deposit's oreforming geological conditions, the compositions of S, Pb isotopes as well as the characteristics about fluid inclusions in sphalerite and ore textures were studied, and the origin of oreforming materials was discussed. The results show that the transformation and superposition of regional metamorphism for deposits are limited. Ore-bearing fluids are characterized by medium-high temperature, low salinity. The $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ values of primary sulfide ore minerals distribute narrowly (0.01%–0.48%) in Debarwa and Emba Derho deposits, $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ value of barite in Debarwa deposit is 1.66%–1.73%. The characteristics of sulfur isotopic composition show that the sulfur in these two deposits is derived from the mantle mixed seawater. Meanwhile, the Pb isotopic composition of ore sulfides is stable and the ore lead is ordinary common lead with little U and Th radiogenic lead. According to the tracer analysis regarding the characteristic parameters, lead composition model and $\Delta\beta$ – $\Delta\gamma$ diagram, the conclusion is drawn that the ore lead is typically crustmantle mixed subduction lead.

Key words: sulfur isotope; lead isotope; fluid inclusions; VMS deposit; Eritrea

Foundation item: Project(1212011220911) supported by China Geological Survey Commission; Projects(41372096, 41672070) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-12-15; **Accepted date:** 2016-09-09

Corresponding author: CHENG Xi-hui; Tel: +86-13269387139; E-mail: cheng_xihui@163.com

(编辑 龙怀中)