

# 层控菱铁矿的氧、碳 同位素组成及其成因意义

王关玉 陈成业\*

(北京大学地质学系)

自然界中碳酸盐的氧和碳同位素组成取决于形成这种碳酸盐的水体同位素组成,水体的氧、碳同位素组成又直接反映了成岩或含矿流体的性质和来源。菱铁矿是仅次于方解石和白云石的常见碳酸盐矿物,它作为成岩成矿的多相作用产物,在地层中广泛发育。本文试图通过它们的氧、碳同位素组成,探讨我国不同时代地层内层状和层控菱铁矿的成因问题,着重研究菱铁矿的形成环境和成矿作用。

## 一、同位素数据和背景材料

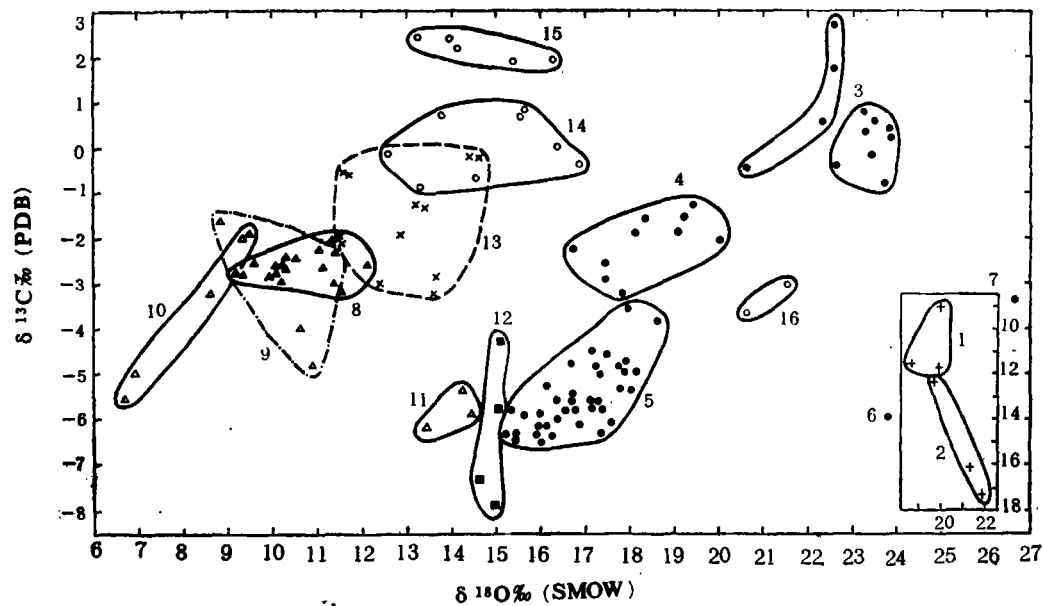
刘本立等(1981, 1982)<sup>[1, 2]</sup>曾论述了我国某些菱铁矿矿床的氧、碳同位素组成,在此基础上,笔者作了进一步的研究。同位素测定结果绘制于图1,如图所示,菱铁矿同位素组成变化很大, $\delta^{18}\text{O}$ 值6.6~26.7‰, $\delta^{13}\text{C}$ 值-17.2—2.7‰,两者变化幅度均达20%。按容矿主岩的时代顺序,概括了所研究矿床的主要地质背景及菱铁矿同位素组成变化范围作图2。

研究表明,正常海相沉积碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值随地质年代变老而有降低的趋势, $\delta^{13}\text{C}$ 值随地质年代变老似乎稍有减小,但总的看来大体接近于零,其变化幅度仅约3% (Degens和Epstein, 1964; Keith和Weber, 1964; Veizer和Hoefs, 1976)<sup>[6, 10, 13]</sup>。

菱铁矿与正常海相沉积碳酸盐岩不同,从图2可以看出,时代从老到新,平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值并没有显示出变重的规律,而 $\delta^{13}\text{C}$ 值又明显多是负值。这说明菱铁矿成因的复杂性,用单一的模式来解释其成矿作用是困难的。

从菱铁矿的同位素组成及其与碳酸盐主岩(或同时代碳酸盐地层)同位素组成的对比出发,拟按照菱铁矿与主岩的相对年龄关系,并结合考虑其形成的主导作用、物理化学条件(温度、Eh、pH、 $P_{\text{CO}_2}$ 和流体性质等)和环境的不同,将层控菱铁矿分成以下几种成因类型:1.同生的,包括正常沉积类型和海相火山沉积类型;2.成岩的,分为海底成岩环境和大气水渗流带成岩环境;3.后生的,包括大气水类型和火成流体交代类型;4.迭生的。

\* 参加工作的还有刘本立和张其春。



1. 河北庞家堡 2. 贵州菜园子B层矿 3. 贵州观音山和水槽子  
 4. 陕西大西沟 5. 贵州菜园子 6. 贵州珠市河 7. 贵州苦李井  
 8. 山东淄河 9. 云南化念 10. 云南鲁奎山 11. 云南王家滩  
 12. 吉林大栗子 13. 云南大红山 14. 江苏梅山和凤凰山 15. 湖北铁山  
 16. 河南银家沟

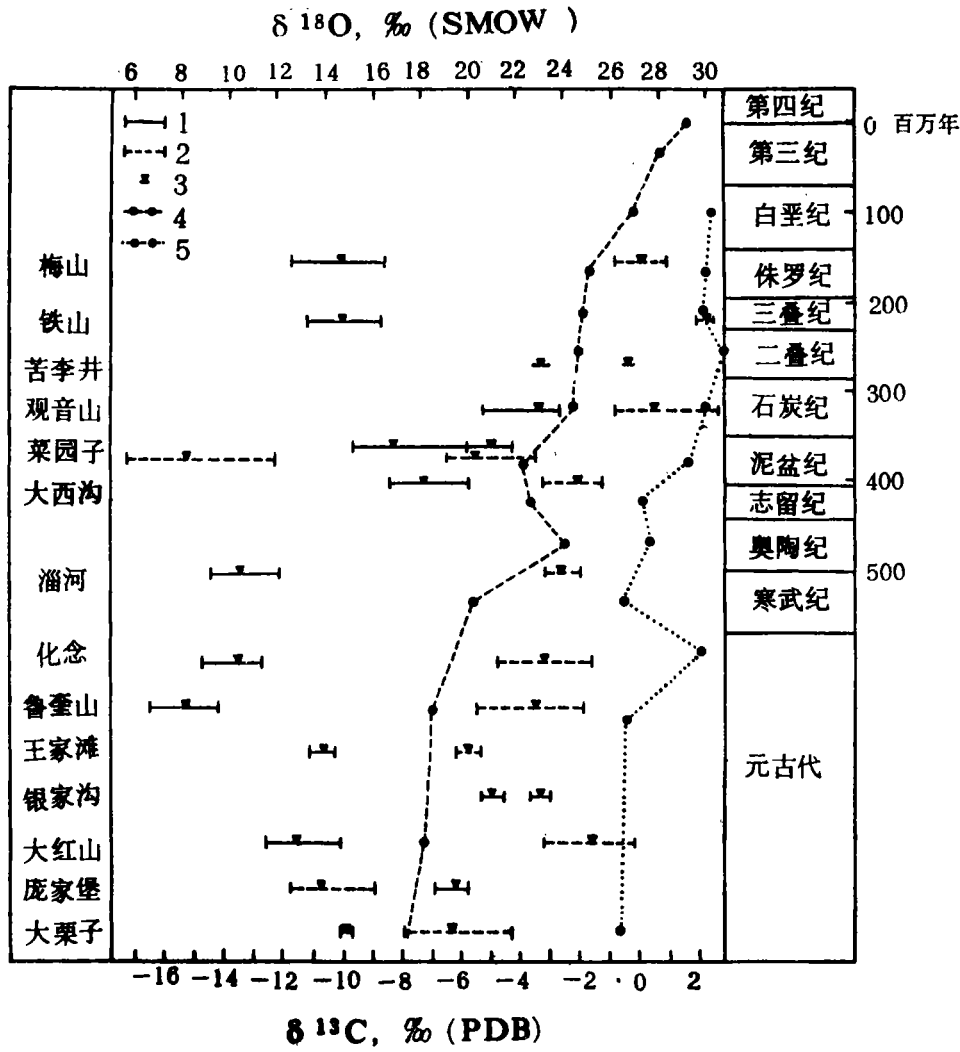
图1 菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值

Fig. 1 Plot of  $\delta^{13}\text{C}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  values for siderites

## 二、菱铁矿形成环境和成矿条件

菱铁矿的形成条件是特殊的。Garrels和Christ (1965)〔9〕详细讨论了外生作用条件下铁矿物的稳定场问题，他们的结论之一是，在25℃和1大气压的水溶液中，只有当溶解 $\text{CO}_2$ 浓度很高( $\Sigma\text{CO}_2 = 1\text{ m}$ )而溶解硫浓度极低( $\Sigma\text{S} = 10^{-6}\text{ m}$ )时，菱铁矿才会稳定存在；菱铁矿出现于还原或强还原条件和中性到弱碱性环境中，但当溶液中铁浓度异常高时，也可能在弱酸性溶液中沉淀菱铁矿。Curtis和Spears (1968)〔5〕认为，菱铁矿很可能是生长在一种低Eh值(-0.25~-0.35伏)、硫活度为零、水循环严格受限制的环境里。Schopf (1980)〔12〕在Berner (1971)的论述基础上着重指出，菱铁矿形成需要铁浓度相对于钙浓度而言是高的(大于钙浓度的0.5%)、中性或碱性条件(酸性条件下碳酸铁溶解)、硫含量低(要不然形成硫化物)和低的Eh环境(由于厌氧微生物活动所致)。

就地质条件来说，菱铁矿形成的诸条件中，除了必要的铁质来源外，特别重要的是溶解 $\text{CO}_2$ 浓度高和还原环境。笔者认为，只要具备了这些条件，无论在沉积、成岩阶段，还是后生、变质过程中，菱铁矿都可以生成。下面分别论述各种成因菱铁矿的同位



1. 氧同位素组成 2. 碳同位素组 3. 平均值  
 4. 正常海相碳酸盐平均 $\delta^{18}\text{O}$ 值随地质时代的变化曲线  
 (据Degens和Epstein, 1964; Keith和Weber, 1964)  
 5. 正常海相碳酸盐平均 $\delta^{13}\text{C}$ 值随地质时代的变化曲线  
 (据Veizer和Hoefs, 1976)。

图2 菱铁矿同位素组成与主岩地质年龄关系

Fig. 2 Relationship between isotopic composition of siderites and geologic age of host rocks

素组成特点和探讨它们的形成环境及成矿条件。

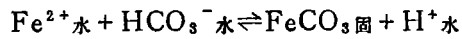
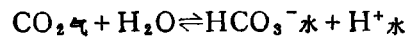
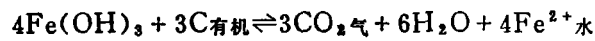
1. 同生的菱铁矿

(1) 正常沉积类型

庞家堡菱铁矿层中的样品和赤铁矿鲕粒间胶结物菱铁矿的同位素组成是一致的， $\delta^{18}\text{O}$ 值为18.62—19.99‰， $\delta^{13}\text{C}$ 值为-9.01—-11.74‰。菜园子B层矿(邦寨组)中与鲕状铁矿共生的细晶菱铁矿， $\delta^{18}\text{O}$ 为19.77—21.84‰， $\delta^{13}\text{C}$ 为-12.35—-17.24‰。

所有这些菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值都较高,与同时代海相碳酸盐的氧同位素组成范围一致,或者前者略高些(图2),应属正常沉积的产物; $\delta^{13}\text{C}$ 为高负值,反映菱铁矿形成期间有重要生物活动。

庞家堡铁矿的柱状叠层石赤铁矿是藻类成因的有力证据,一些藻类(蓝绿藻)光合作用所放出的氧能促使二价铁发生氧化和三价铁呈氢氧化物沉淀。随着藻类大量生长和有机物不断聚积,水盆地环境会发生变化:一方面是细菌呼吸作用放出的 $\text{CO}_2$ (即有机物氧化后产生的 $\text{CO}_2$ )逐渐增多,并溶解于水中;另一方面细菌氧化作用中所需要的氧不是直接来自大气氧,而是从 $\text{Fe}^{3+}$ 还原成 $\text{Fe}^{2+}$ 的过程中获得的,致使Eh值降低。这样,细菌对有机物的氧化过程既生成 $\text{HCO}_3^-$ ,又提供 $\text{Fe}^{2+}$ ,从而创造了有利于菱铁矿沉积的条件。这一过程可以用下面的反应式来表示。



庞家堡铁矿主要矿层自下而上,从叠层状赤铁矿 $\rightarrow$ 鲕状铁矿(由赤铁矿、鲕绿泥石和菱铁矿组成) $\rightarrow$ 菱铁矿,是氧化环境转变为还原环境的结果。菜园子B层矿中的菱铁矿,同样是在高 $\text{PCO}_2$ 、高 $\text{Fe}^{2+}$ 、低Eh和低 $\Sigma\text{S}$ 条件下形成的。根据庞家堡菱铁矿与 $\delta^{18}\text{O}$ 值最低的赤铁矿同位素温度计(表1),估算出的温度为 $109^\circ\text{C}$ ,从而计算出成矿水体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为 $3.0\text{‰}$ 。由于菱铁矿已经重结晶,上述计算结果反映了沉积后的影响。若考虑到17亿年前海洋温度为 $40\text{--}45^\circ\text{C}$ 或者类似于现今海洋的话,那么沉淀出庞家堡菱铁矿的水体之 $\delta^{18}\text{O}$ 值应接近零或者更低。可以推断,庞家堡和菜园子B层矿的菱铁矿很可能都是在一个与大洋隔绝但又靠近海洋的闭塞咸水淡化水盆地中沉积的,少量是准同生的。

## (2) 海相火山-沉积类型

笔者测定了大红山矿床中菱铁矿和远离矿体部位的大理岩同位素组成,发现它们有明显的不同。前者 $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 $11.53\text{--}14.65\text{‰}$ 和 $-0.21\text{--}-3.20\text{‰}$ ,后者分别是 $18.48\text{--}19.30\text{‰}$ 和 $-0.03\text{--}0.60\text{‰}$ 。可见,大理岩的氧同位素组成与同时代海相碳酸盐的数值范围是一致的,碳同位素组成与海水碳酸盐的值完全一样。这些岩石虽然遭受了低级区域变质作用,但其同位素组成并没有发生大的改变,从而推断大理岩原先是正常海相沉积的。菱铁矿的氧、碳同位素组成均明显低于正常大理岩的相应组成,说明两者的成因是不相同的。

从菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征来看,有一定数量初生碳的加入,反映菱铁矿的形成受火山喷发-沉积作用所控制。火山喷气中的 $\text{CO}_2$ 可大量溶于水中,而促使岩石中铁的大量溶解,形成可溶的 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 。这种铁化合物能够在水中长距离迁移,由于温度下降、压力减小和其它物理化学条件的改变, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 就会分解,在适当的场所沉淀出菱铁矿。 $\text{Fe}^{2+}$ 直接或间接来自海底火山喷发物, $\text{CO}_2$ 或 $\text{HCO}_3^-$ 既可由火山喷气提供,又能从海水中获得。菱铁矿看来显然是在加热的海水或卤水中沉淀出的。在极端情况下,即假设火山喷气不改变海水氧同位素组成时,根据菱铁矿和海水 $\delta^{18}\text{O}$ 值计算出形成温度约为 $135\text{--}180^\circ\text{C}$ ;即便考虑到含矿流体中有一定数量岩浆水成分,菱铁矿的沉淀温度

表1 菱铁矿的氧同位素温度数据及含矿流体的 $\delta^{18}\text{O}$ 值  
Table 1 Oxygen isotope temperature data for siderites  
and the  $\delta^{18}\text{O}$  values of ore-bearing fluids

矿区	样号	矿物组合	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)			温度 (°C)	矿液 $\delta^{18}\text{O}$ (‰) <sub>1</sub>
			石英	菱铁矿	磁铁矿		
庞家堡	S4-3	菱铁矿和赤铁矿		19.98	-5.68 <sup>2</sup>	109	3.0
大西沟	W1859	粗晶石英-菱铁矿脉	18.96	17.45		194	7.0
菜园子	TZOC-29	菱铁矿脉组合样	19.98	17.34		92	-1.5
	TZOC-08	菱铁矿脉和石英团斑	17.93	15.46		104	-2.1
	8015-20	菱铁矿脉和石英团斑	19.69	17.37		114	0.9
	7906-22	菱铁矿-石英细脉	20.33	17.92		102	0.8
	8013-18	菱铁矿-石英细脉	19.01	16.68		114	0.2
淄河	S-K-18	菱铁矿脉, 含石英	13.78	11.56		122	-4.1
	ST 8	菱铁矿脉, 含石英	12.09	10.08		140	-4.1
王家滩	川6-4	菱铁矿-石英脉	16.95	14.45		108	-3.3
	川6-7	菱铁矿-石英脉	16.86	14.24		94	-4.4
铁山	象12	花斑状菱铁-磁铁矿石		16.30	6.35	432	13.3
	狮28-2	花斑状菱铁-磁铁矿石		13.24	3.62	443	10.4
	狮28-4	石英-菱铁矿脉	16.13	15.40		348	10.7
	狮29-5	石英-菱铁矿脉	14.95	14.15		328	9.0
梅山	M309-5	细粒磁铁矿-石英矿石	14.34		4.35	456	11.2
	M9-6	菱铁矿石, 含石英	16.32	15.56		339	10.7
凤凰山	FS-8	细粒磁铁矿, 含菱铁矿		16.90	6.56	415	13.6
银家沟	W009	粗粒菱铁矿, 含磁铁矿		20.59	1.72	200	10.5

1. 矿物-水体系的分馏值与温度(0~727°C)的函数关系采用Becker和Clayton(1976)提供的曲线(4),

根据他们的数据计算出:  $10^3 \ln \alpha(\text{石英}-\text{水}) = 3.28(10^6/T^2) - 3.10$ ,  $10^3 \ln \alpha(\text{菱铁矿}-\text{水}) = 2.89(10^6/T^2) - 2.82$ 。

2. 赤铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值, 假定其同位素分馏与磁铁矿相似。

也决不会超过250°C。总的看来, 火山岩中脉状菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最低(约11—12‰或更小), 矿体中菱铁矿次之, 含菱铁大理岩中菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值最高(>14‰), 这说明除少数离火山喷发中心较近的菱铁矿脉形成温度可能稍高于200°C之外, 距喷发中心较远的菱铁矿主矿层是在低温环境中沉淀的, 并在空间上逐渐过渡为正常的海相碳酸盐沉积。

## 2. 成岩的菱铁矿

### (1) 海底成岩环境

观音山矿床中菱铁矿的同位素组成很一致,  $\delta^{18}\text{O}$ 值为22.66—23.90‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为-0.83—0.80‰; 矿体上、下盘正常灰岩,  $\delta^{18}\text{O}$ 值是25.11—27.15‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值是2.73—5.40‰。水槽子矿段灰色菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 为22.29—22.53‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 为0.55—2.66‰; 脉状黄色菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 为20.62‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 为-0.50‰。

根据同位素分馏方程, 常温下与 $H_2O$ 同处于平衡时沉淀出的 $FeCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的 $\delta^{18}O$ 值约相差2‰, 前者较富集 $^{18}O$ 。但观音山菱铁矿 $\delta^{18}O$ 值明显比灰岩低, 这一事实说明菱铁矿与主岩碳酸盐不是同时形成的, 排除了菱铁矿同生沉积的可能性。

世界各地石炭纪海相灰岩的 $\delta^{18}O$ 值约为22—25‰,  $\delta^{13}C$ 值为-1—3‰, 而观音山矿区灰岩的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值偏高(平均值分别为26‰和4.2‰)。据此推断, 观音山的灰岩是在局限海中形成的。造成这种现象的原因是局限海盆中的, 蒸发作用不但使海水的盐度增高, 而且浓集重同位素。

菱铁矿晚于主岩, 从它们的 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值比灰岩略低这一点来看, 成矿溶液的同位素组成接近海水, 温度高于常温, 菱铁矿是成岩阶段的产物。

大西沟菱铁矿的 $\delta^{18}O$ 值为16.72—20.04‰,  $\delta^{13}C$ 值为-1.23—-3.27‰; 矿体相变部位白云质结晶灰岩的 $\delta^{18}O$ 值为19.09和19.26‰,  $\delta^{13}C$ 值为1.64和1.63‰。菱铁矿比灰岩稍富集轻同位素, 推测前者也是在海底成岩环境中交代灰岩而形成的产物。但同观音山有所差别的是: 就碳同位素组成特征来看, 大西沟灰岩是在较为正常的浅海环境中形成的。大西沟灰岩的 $\delta^{18}O$ 值比世界泥盆纪碳酸盐岩的 $\delta^{18}O$ 范围(21.5—24.5‰)略低, 是由于浅变质作用造成的。表1的计算结果也反映出了低级区域变质作用的影响。因此, 菱铁矿的实际形成温度更低(估计约100—150℃), 成矿溶液应是同生水( $\delta^{18}O$ 约为2—3‰)。

## (2) 大气水渗流带成岩环境

菜园子的独山组鸡泡段和龙洞水组菱铁矿具有相似的同位素组成,  $\delta^{18}O$ 为15.21—18.66‰,  $\delta^{13}C$ 为-3.53—-6.53‰。鸡泡段白云岩 $\delta^{18}O$ 值为24.62—25.92‰,  $\delta^{13}C$ 值为0.12—3.36‰; 龙洞水组泥质白云岩 $\delta^{18}O$ 和 $\delta^{13}C$ 值分别是24.06‰和-0.44‰。

根据Matthews和Katz(1977)的实验结果外推得出, 常温下白云石比共存方解石富含 $^{18}O$ 约3‰<sup>[11]</sup>; Garlick(1974)据Fritz和Smith(1970)资料计算出的结果表明, 常温下原白云石比共存方解石富含 $^{18}O$ 约3.5‰<sup>[8]</sup>。由此看来, 菜园子白云岩的 $\delta^{18}O$ 值与世界泥盆纪灰岩 $\delta^{18}O$ 值(21.5—24.5‰)是能够对比的。可以推测, 这些白云岩即便不是直接从海水中沉淀出的话, 那也应由同生水形成的, 或者说是成岩阶段早期交代灰岩的产物。

菱铁矿比碳酸盐主岩(按照与白云岩平衡的灰岩来考虑)富含 $^{18}O$ , 并且比同时代的大西沟菱铁矿还要更富集 $^{18}O$ , 特别是它们的 $\delta^{13}C$ 值又是明显的负值, 可以认为菜园子菱铁矿主要是大气水渗流带环境中交代白云岩的产物, 如龙洞水组矿层就是典型例子。

表1的计算表明, 菱铁矿形成温度92—114℃, 成矿溶液 $\delta^{18}O$ 值为-2.1—0.9‰, 明显低于同生水的同位素组成。此外, 菱铁矿的碳同位素组成表明, 水溶 $HCO_3^-$ 的 $\delta^{13}C$ 值小于-6‰, 也证明有淡水(约占40—60%)参与成矿作用。由矿体内与菱铁矿密切伴生的石英组合样品, 测得包裹体水的 $\delta D$ 为-53.0‰, 可能相当于晚期含矿溶液的同位素特征, 主要(约80—90%)由大气降水所组成。近矿围岩中石英小晶簇组合样品, 测得包裹体水 $\delta D$ 为-61.6—-67.8‰, 拟代表当时大气水的值, 按雨水线公式计算出 $\delta^{18}O$ 值为-9—-9.8‰。这与根据非矿阶段石英和方解石 $\delta^{18}O$ 所计算出的水 $\delta^{18}O$ 值(-10.5

‰, 28℃)是接近的。

归纳起来,可以认为菜园子地区在中泥盆世时期处于局限海台地区的古地理位置。在龙洞水组和独山组碳酸盐沉积后,都曾发生过海水退缩的过程,导致沉积物较快地进入大气水渗流带成岩环境,首先发生白云岩化作用,以后又形成菱铁矿。

珠市河结核状菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 为23.79‰,与同时代观音山菱铁矿的值一致,但其 $\delta^{13}\text{C}$ 值(-5.79‰)却明显低得多,推断这些结核应是大气水渗流带成岩环境的生成物。

苦李井结核状菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为26.69‰,世界二叠纪灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值约为25—28.5‰,两者并不处于同位素平衡,前者低于平衡值;再考虑到菱铁矿的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-3.37‰,可以认为这些结核也是大气水渗流带成岩环境中交代成因的产物。

### 3.后生的菱铁矿

#### (1)大气水类型

淄河各矿区菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为9.21—12.11‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为-2.02—-3.16‰。远矿白云质灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为23.33—25.17‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为-2.50—-3.03‰,与世界奥陶纪灰岩的氧同位素组成(23—25‰)是一致的。菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值比灰岩低得多,两者显然是不平衡的。由表1获得菱铁矿形成温度122—140℃,成矿溶液 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-4.1‰。由此推断菱铁矿是后生阶段的产物,是含有 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的低温大气水在构造有利部位交代灰岩而成或者直接沉淀出的。

化念和鲁奎山菱铁矿的同位素组成较为接近, $\delta^{18}\text{O}$ 值分别为8.84—11.44‰和6.63—9.51‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为-1.61—-4.79‰和-1.85—-5.52‰。化念菱铁矿体内夹层灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 为15.27‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 为0.13‰,鲁奎山矿体内所夹灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 为15.26‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 为3.75‰。尽管这些离矿体只有数至十余米的灰岩很可能由于受矿化热液的影响, $\delta^{18}\text{O}$ 值有所降低,但它们仍要比菱铁矿的 $\delta^{18}\text{O}$ 值高得多。这说明菱铁矿是后生的,系含 $\text{Fe}^{2+}$ 地下水交代灰岩的产物。

王家滩菱铁矿 $\delta^{18}\text{O}$ 值为13.41—14.45‰,比化念和鲁奎山要高,但同世界同时代灰岩相比,仍要低不少; $\delta^{13}\text{C}$ 值为-5.38—-6.19‰,明显较低。由表1可知,菱铁矿形成温度94—102℃,成矿溶液 $\delta^{18}\text{O}$ 值为-3.34—-4.43‰。菱铁矿是后生的,由于断裂带的压力降低,地下水中 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 发生分解,沉淀出菱铁矿。同化念和鲁奎山相对比,王家滩的矿液更富含 $^{18}\text{O}$ 而贫 $^{13}\text{C}$ ,水中有机碳(氧化成 $\text{CO}_2$ ,溶解于水中后呈 $\text{HCO}_3^-$ )的比例较高。

#### (2)火成流体类型

铁山菱铁矿 $\delta^{18}\text{O}$ 值为13.24—16.30‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为1.90—2.40‰,离矿体有一定距离的大理岩 $\delta^{18}\text{O}$ 值达23.50—23.58‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为-0.71—0.41‰。凤凰山菱铁矿 $\delta^{18}\text{O}$ 为16.90‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 为-0.40‰;矿区附近灰岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值为20.88‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为2.67‰。梅山菱铁矿 $\delta^{18}\text{O}$ 值为12.60—16.46‰,  $\delta^{13}\text{C}$ 值为-0.93—0.83‰。上述菱铁矿的同位素组成彼此相近,它们的 $\delta^{18}\text{O}$ 值均明显地比各自的碳酸盐围岩低许多, $\delta^{13}\text{C}$ 值与围岩相差不大。

French (1971)<sup>[7]</sup>和Weidner (1972)<sup>[14]</sup>的实验表明,在气体总压力为500巴

时,纯菱铁矿在400℃左右温度下可以生存,随着菱铁矿中 $MgCO_3$ 、 $MnCO_3$ 等分子数量的增加,与磁铁矿平衡的菱铁矿能在更高温度下稳定。当气体总压增高时,菱铁矿稳定区可扩展到600℃以上。

从表1可知,菱铁矿在大约430—450℃时就已作为交代磁铁矿的产物而出现,一直持续到330—350℃左右与石英一起晶出。形成菱铁矿的热液流体之 $\delta^{18}O$ 值相应地从前期的11.2—13.6‰降至晚期的9.0—10.7‰。因此,可以认为矿液是由岩浆水组成的,但由于结晶分异作用和高温下同位素交换反应, $\delta^{18}O$ 值较岩浆水有所升高,随着菱铁矿的不断晶出,热液的 $\delta^{18}O$ 值又逐渐略有下降。碳主要来自碳酸盐地层被交代时所放出的 $CO_2$ ,但梅山和凤凰山菱铁矿中很可能含有大约20%的初生碳。

银家沟菱铁矿的 $\delta^{18}O$ 值为20.59—21.55‰, $\delta^{13}C$ 值为-3.05—-3.63‰。由表1可知,菱铁矿形成温度约200℃,矿液的 $\delta^{18}O$ 值为10.5‰。看来菱铁矿是低温热液期形成的,热液组成主要是岩浆水,碳的来源为白云岩被交代时所放出的 $CO_2$ 和初生碳。

#### 4. 叠生的菱铁矿

大栗子铁矿床中菱铁矿的 $\delta^{18}O$ 值为14.61—15.09‰, $\delta^{13}C$ 值为-4.30—-7.91‰。远离矿体的同层位大理岩, $\delta^{18}O$ 为17.44—17.59‰, $\delta^{13}C$ 为-0.42—-0.69‰。同大理岩相比,菱铁矿稍富含 $^{18}O$ 、明显富集 $^{12}C$ ;看来菱铁矿可能是大气水渗流带成岩环境下交代碳酸盐主岩所生成的,但又受到了后生作用、特别是区域变质作用的迭加影响。

### 三、结 语

菱铁矿的同位素组成不但取决于成矿介质的来源,而且还随温度不同而变化。此外,年代效应、变质作用等因素也在一定程度上降低菱铁矿的 $\delta^{18}O$ 值。笔者认为,通过将菱铁矿同位素组成与碳酸盐主岩(或同时代碳酸盐地层)同位素组成进行对比的方法,对消除年代效应和浅变质作用的迭加影响,确定菱铁矿成因类型是有益的。

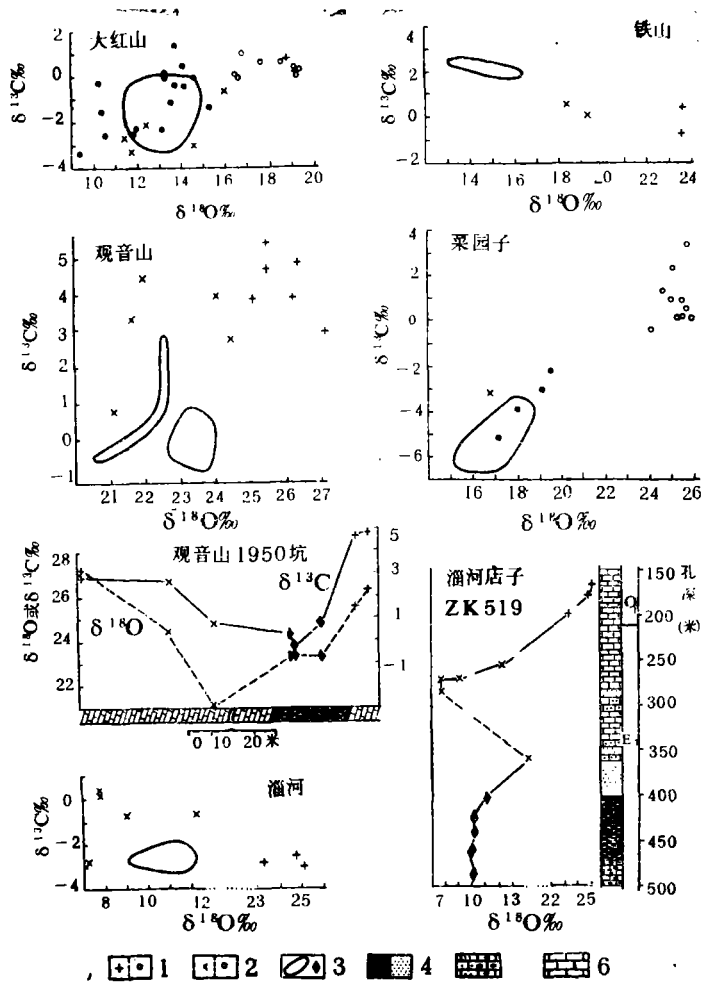
许多重要的层控菱铁矿是成岩或后生阶段形成的,这是因为菱铁矿沉淀时所必需的环境和物质条件在成岩或后生阶段容易得到满足。正常同生沉积的菱铁矿分布局限,往往作为鲕状铁矿的一个组成部分出现。菱铁矿在200~600℃的温度下,也可以是稳定的,特别是在许多与酸性火成岩有成因联系的铁矿床中,菱铁矿交代磁铁矿是较为普遍的现象,找矿中应该引起足够的重视和注意。

对于菱铁矿的成矿作用,有二点是需要提出的。

其一,“黄矿”与“灰矿”关系。多许菱铁矿床中通常有两种颜色的菱铁矿,即所谓“黄矿”与“灰矿”。同位素测定结果表明,一个矿床内的“黄矿”与“灰矿”并没有实质性的差别,两者是在相似环境中形成的。但总的看来,“灰矿”稍早,“黄矿”则是为“灰矿”被改造后的产物,有一定的位移。在整个成矿过程中,温度、水介质和碳源等条件基本相同。

其二,同位素晕圈与找矿标志。除了水盆地中正常沉积的之外,其他各种成因的菱铁矿体四周,由于含矿热液对围岩的作用,形成宽度不等但却是十分明显的同位素异





1. 离矿体较远的灰岩和白云岩 2. 近矿的蚀变灰岩和白云岩, 或者矿体内的方解石和白云石 3. 菱铁矿 4. 菱铁矿体和褐铁矿体 5. 矿化灰岩 6. 灰岩和白云质灰岩

图 3 矿体附近的同位素异常

Fig. 3 Isotopic anomalies around ore bodies

常。从图 3 可见，近矿碳酸盐岩的 $\delta^{18}\text{O}$ 值较低，接近菱铁矿的值，随着离开矿体距离的增大， $\delta^{18}\text{O}$ 值逐渐升高，一直达到未受蚀变影响的正常值为止。笔者认为，对于菱铁矿床或者其他层控金属矿床，利用容矿碳酸盐岩的同位素异常来作为找矿标志的可能性是存在的，特别是大型晕圈的发育，也许能成为一种良好的探矿手段。

收稿日期 1984年 8月 6日

## 参 考 文 献

- [1] 刘本立、陈成业, 1981, 北京大学学报(自然科学版), 第4期, 88—98页。
- [2] 刘本立、陈成业, 1982, 岩矿测试, 1卷4期, 1—5页。
- [3] 陈成业, 1982, 地质研究论文集(北京大学地质系), 183—186, 北京大学出版社。
- [4] Becker, R. H. and Clayton, R. N., 1976, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1153—1167.
- [5] Curtis, C. D. and Spears, D. A., 1968, *Econ. Geol.*, 63, 257—270.
- [6] Degens, E. T. and Epstein, S., 1964, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 23—44
- [7] French, B. M., 1971, *Am. J. Sci.*, 271, 37—78.
- [8] Garlick, G. D., 1974, The Stable Isotopes of Oxygen, Carbon and Hydrogen in the Marine Environment. In: E.D. Goldberg (Editor), *The Sea*, 5, Wiley, New York 393—425.
- [9] Garrels, R. M. and Christ, C. L., 1965, *Solutions, Minerals and Equilibria*. New York Harper & Row.
- [10] Keith, M. L. and Weber, J. N., 1964, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1787—1816.
- [11] Matthews, A. and Katz, A., 1977, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1431—1438.
- [12] Schopf, T. J. M., 1980, *Paleoceanography*. Harvard University Press.
- [13] Veizer, J. and Hoefs, J., 1976, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1387—1395.
- [14] Weidner, J. R., 1972, *Am. J. Sci.*, 272, 735—775.

## OXYGEN AND CARBON ISOTOPIC COMPOSITIONS OF STRATA-BOUND SIDERITES AND THEIR GENETIC SIGNIFICANCES

Wang Guanyu    Chen Chengye

(Department of Geology, Peking University)

### Abstract

Siderite is a common carbonate mineral, other than calcite and dolomite, widely appearing as beds or lenses in strata of all ages from the Precambrian to the Cenozoic. The  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in siderite reflect the isotopic composition of  $\text{CO}_2$  and waters from which siderite is precipitated and can be used as environmental indicators.

The purpose of this paper is to study the origin of the siderite from strata-bound and strataform ore deposits by using geochemical criteria such as  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  and

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios, and especially to depositional environments and formation of siderites.

Analyses of 17 localities (129 siderite samples) from China indicate large differences in isotopic composition. The  $\delta^{18}\text{O}$  value range is from 6.6 to 26.7‰ relative to SMOW with a total of 20‰ in variation. The  $\delta^{13}\text{C}$  value range is from 2.7 to -17.2‰ relative to PDB and the variation is close to 20‰. It is demonstrated that oxygen isotope composition of limestones varies with geologic age. However, siderites do not exhibit the tendency toward lower  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratios with their increasing age. The fact implies that environments and ways of formation for siderite are complicated and varied.

The siderites can be classified into four genetic groups on the basis of isotope ratios and of correlation between them and host carbonate rocks. Each group generally can be subdivided largely according to the sources of water and carbon.

#### 1. Syngenetic Siderite

Normal Sedimentary Type. Examples: Pangjiapu in Hebei (Pt),  $\delta^{18}\text{O}=18.6$  to  $20.0\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-9.0$  to  $-11.7\%$ ; bed B of Caiyuanzi in Guizhou ( $D_2$ ),  $\delta^{18}\text{O}=19.8$  to  $21.8\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-12.4$  to  $-17.2\%$ . The  $\delta^{18}\text{O}$  values of siderites are close to or slightly higher than those of contemporaneous marine limestones, but the  $\delta^{13}\text{C}$  values are much lower and are the least values among all samples. This indicates that the light-carbon provided by organic matter played an important role in the formation of siderite. Siderites were deposited in the closed freshen sea basins separated from but probably located near the open ocean under the conditions of high  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Pco}_2$ , low Eh and a low amount of sulfate.

Marine Volcanic-Sedimentary Type. Example: Dahongshan in Yunnan (Pt),  $\delta^{18}\text{O}=11.5$  to  $14.7\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-0.2$  to  $-3.2\%$ . The siderite was formed in sea water which was heated by volcanic activity. The iron derived from volcanic product on the sea floor. The marine  $\text{HCO}_3^-$  provides most of the carbon supply, but volcanic exhalation was also an important carbon source for the depositional basin.

#### 2. Diagenetic Siderite

Diagenetic Environment on the Sea Floor. Examples: Guanyinshan in Guizhou ( $C_1$ ),  $\delta^{18}\text{O}=22.7$  to  $23.9\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-0.8$  to  $0.8\%$ ; Daxigou in Shanxi ( $D_2$ ),  $\delta^{18}\text{O}=16.7$  to  $20.0\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-1.2$  to  $-3.3\%$ . Siderites are not equilibria with host carbonate rocks in isotope, which means that both were not precipitated at the same time from a common solution. In view of the difference in isotope between them is small-siderites should be deposited from connate water during diagenesis on the sea floor. The carbon derived from the host rocks as well as the organic matter in strata.

Diagenetic Environment in the Vadose Zone of Atmospheric Water. Example: Caiyuanzi in Guizhou ( $D_2$ ),  $\delta^{18}\text{O}=15.2$  to  $18.7\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-3.5$  to  $-6.5\%$ . It is evident that the values are lower than those of host carbonate rocks and are characteristic of fresh water diagenetic siderite. This suggests there exist a great quantity of atmospheric water in which contains a relatively high concentration of terrige-

nous organic CO<sub>2</sub> during diagenetic stage.

### 3. Epigenetic Siderite

Atmospheric water Type. Examples: Zihe in Shandong (E<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>),  $\delta^{18}\text{O}=9.2$  to  $12.1\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-2.0$  to  $-3.2\%$ ; Huanian and Lukuishan in Yunnan (Pt),  $\delta^{18}\text{O}=6.6$  to  $11.4\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-1.6$  to  $-5.5\%$ ; Wangjiatan in Yunnan (Pt),  $\delta^{18}\text{O}=13.4$  to  $14.5\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-5.4$  to  $-6.2\%$ . The  $\delta^{18}\text{O}$  values of siderites are much lower than those of host carbonate rocks, and undoubtedly belong to origin in fresh water.

Siderites were precipitated from groundwater in epigenetic stage.

Igneous Fluid Type. Examples: Tieshan in Hubei (T<sub>1</sub>),  $\delta^{18}\text{O}=13.2$  to  $16.3\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=1.9$  to  $2.4\%$ ; Meishan in Jiansu (J<sub>3</sub>),  $\delta^{18}\text{O}=12.6$  to  $16.5\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-0.9$  to  $0.8\%$ . Siderites have been regarded as the replacement of magnetites by magma-derived fluids at about 400°C. Sometimes, They are mixed by some meteoric water in the mineralization period. The carbon sources were the carbonates in strata and the igneous CO<sub>2</sub>.

### 4. Multigenetic Siderite

Example: Dalizi in Jilin (Pt<sub>1</sub>),  $\delta^{18}\text{O}=14.6$  to  $15.1\%$ ,  $\delta^{13}\text{C}=-4.3$  to  $-7.9\%$ . The origin is multiple and complex.

The present paper is also discussing various kinds of reactions in the course of the formation of those siderites and estimating the isotope temperatures. Ultimately, isotopic anomalies in the surrounding country rocks of ore deposits and the possibility by using the isotopic aureoles in ore-bearing carbonate rocks as prospecting criteria have been approached.