

华南埃迪卡拉纪陡山沱组磷块岩成因机制

白玛曲宗^{1,2}, 朱祥坤^{2*}, 高兆富², 沈卫兵², 闫斌²

(1 中国地质大学(北京) 地球科学与资源学院 北京 100083;

2 中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

在新元古代冰期之后全球范围内发生了大规模的海相磷块岩沉积, 形成了许多大型磷矿 (Cook and Shergold, 1984)。我国华南地区沉积型磷矿占全国磷矿资源的 80% 以上。其中位于鄂西黄陵隆起北缘的樟村坪地区, 是华南最重要的工业磷矿产地之一, 主要赋矿层为埃迪卡拉纪陡山沱组二段中下部 (下磷矿段) 和中上部 (上磷矿段)。不同层位的两个磷矿层赋矿围岩存在差异, 然而由于对两层磷矿的研究缺乏系统的地球化学对比, 不同矿层的成矿环境是否一致尚不明确。本研究通过对华南不同层位磷矿进行沉积型、稀土元素、铁和碳同位素等地球化学研究制约其成矿古环境和成因机制, 进一步制约埃迪卡拉纪磷块岩的成因模式。

陡山沱组磷块岩矿体主要为条带状和块状磷块岩, 与白云岩相间组成, 偶见角砾状磷块岩和小型滑坡。磷矿石中的主要矿物主要为碳氟磷灰石, 胶结物以白云质和磷质为主。含铁矿物主要为赤铁矿, 其中下磷矿偶见草莓状黄铁矿。矿石主要以颗粒结构为主, 相比于下磷矿段, 上磷矿生物结构明显增多。

本研究中两层磷矿的元素含量和同位素特征存在明显差异, 可能说明磷矿层形成的环境或机制不同。下磷矿呈现略微向右倾斜的稀土元素 (REE) 分布模式, 没有 Ce 异常 (平均值为 0.97), Y/Ho 值较低, 平均值为 32.92, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 0.04 ‰ - 0.30 ‰ (平均值为 0.19 ‰), 说明下磷矿形成于缺氧-次氧化的环境中, 且下磷矿的 Fe-Mn 无相关性, 说明其形成于 Fe 氧化还原界面附近。上磷矿则呈“帽状”REE 图案, 具有负 Ce 异常 (平均值为 0.68), Y/Ho 约 42, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值为 -0.29 ‰ - 0.19 ‰ (平均值为 -0.01 ‰), 说明上磷矿形成于氧化的环境中, 且 Fe-Mn 存在相关性, 说明形成于 Mn 氧化还原界面附近。陡山沱组下磷矿层到上磷矿层形成时海水环境逐渐氧化, 有助于在沉积物-水界面形成适宜的氧化还原界限促进磷块岩的形成。

埃迪卡拉纪分层海洋中, 铁-锰氧化物能够在氧化还原界面之上吸附磷, 在沉降过程中释放磷质到沉积物中, 形成自生磷灰石沉淀。下磷矿的形成可能受到“Fe 氧化还原泵”作用的控制, 埃迪卡拉纪铁化的海洋提供了充足的铁质促进了铁的循环, 提供了磷质。上磷矿的形成可能受到“Mn-氧化还原泵”的作用, 再此过程中, 由于海水氧化, 铁的循环作用相对减少。此外, 研究区磷块岩的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 值 (平均值为 -1.56 ‰) 比围岩 (平均值 2.05 ‰) 轻, 可能是冰期后频繁的上升流提供大量 ^{13}C 偏轻的有机质在降解过程中释放磷质, 促进成磷作用。此外, 上磷矿形成时生物繁盛, 因此上磷矿的有机质降解作用可能相对较强。

陡山沱组磷块岩以碎屑状、颗粒状为主, 同时保存了原始的泥晶磷块岩, 表明原始磷质在较强的水动力作用下经过淘洗和再造作用逐渐富集为颗粒状磷块岩, 最终形成具有经济重要性的磷矿床。

根据陡山沱组磷矿的成因机制, 我们提出埃迪卡拉纪磷矿的形成通常经历了两个阶段: 初始沉淀和后期再造富集。前寒武期间磷块岩的形成主要受到“Fe-Mn 氧化还原泵”的作用, 随着海水的氧化, 海洋中的 Fe 和 Mn 逐渐减少, 磷块岩的形成机制发生变化。显生宙以来, 随着真核生物的演化, 有机质的降解转变为磷块岩形成的主要机制 (Pufahl et al., 2003; Lenton et al., 2014)。

参考文献:

- Cook P J, Shergold J H. 1984. Phosphorus, phosphorites and skeletal evolution at the Precambrian-Cambrian boundary. *Nature*, 308, 231-236.
- Lenton T M, Boyle R A, Poulton S W, et al. 2014. Co-evolution of eukaryotes and ocean oxygenation in the Neoproterozoic era. *Nature Geoscience*, 7, 257-265.
- Pufahl P K, Grimm K A, Abed A M, et al. 2003. Upper Cretaceous (Campanian) phosphorites in Jordan: implications for the formation of a south Tethyan phosphorite giant. *Sedimentary Geology*, 161, 175-205.

基金项目: 科技部重点研发项目 (批准号: 2019YFA0708404)

第一作者简介: 白玛曲宗, 女, 1994 年生, 博士研究生, 主要从事沉积地质学 and 同位素地球化学研究。

* 通讯作者, E-mail: xiangkun@cags.ac.cn

澳大利亚南部阿德莱德盆地成冰纪铁建造 Fe 同位素与稀土元素特征及其对成冰纪铁建造成因的指示

陈硕^{1,2}, 朱祥坤^{1*}, 孙剑¹, 闫斌¹, 李志红¹

(1. 中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室, 北京, 100037;

2. 中国地质大学(北京), 地球科学与资源学院, 北京, 100083)

成冰纪铁建造(Cryogenian iron formation, 简称 CIFs)指经过约 10 亿年的间隔后在成冰纪重新出现的一类铁建造, 基于几乎所有 CIFs 都与冰川沉积相关的地质现象, 早期研究将其作为“雪球地球”模型的核心证据(Hoffman and Schrag, 2000), 该模型认为, 冰盖的覆盖隔绝了海水与大气氧气的交换, 提高了海水中 Fe 的溶解度。当冰期向间冰期过渡时, 冰盖的逐渐打开使得海水中溶解的 Fe²⁺氧化沉淀形成铁建造(Kirschvink, 1992)。但是, 这一经典的模型认为“雪球地球”后铁建造应该在全球范围内都有分布, 但事实上, CIF 只局限于裂谷盆地中。并且并不是所有 CIF 都形成于“雪球地球”事件期间。因此, 近来的研究认为, 控制 CIF 形成的关键因素可能为 Rodina 超大陆裂解期广泛的热液活动而非“雪球地球”期间环境的变化(Elyes and Januszczak, 2004; Yan et al., 2022)。这也与观测到的几乎所有 CIF 都发育于 Rodina 超大陆裂解所形成的裂谷盆地边缘的地质现象一致。但是, 由于新元古代时期热液 Eu 异常可能自身较低, 以及 CIF 中较多的陆源碎屑对于 Eu 异常信号的掩盖, 至今仍没有有效的识别 CIF 中热液信号的地球化学手段。

本文以澳大利亚南部 Holowilena 铁建造和 Braemar 铁建造为研究对象, 对其进行了元素地球化学和 Fe 同位素的研究, Holowilena 铁建造的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 为 -0.49~2.36‰, Eu/Eu* 为 0.94~1.39, Zn/Co 为 6.74~18.38; Braemar 铁建造的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM-014}}$ 为 -0.80~0.86‰, Eu/Eu* 为 0.81~1.09, Zn/Co 为 2.37~12.75。Holowilena 铁建造相对于 Braemar 铁建造具有明显的 Eu 异常, 较高的 Zn/Co 和较重的铁同位素值。

本文提出了一个新的模型来解释 Holowilena 和 Braemar 铁建造的 Eu 异常、Zn/Co 和 Fe 同位素的差异, 该模型中 Fe 同位素变化受铁建造沉淀位置与热液源区距离控制。Holowilena 铁建造较明显的 Eu 异常和较高的 Zn/Co 指示了 Holowilena 铁建造沉淀部位相对于 Braemar 铁建造距离热液源区更近, 从而具有更明显的热液特征。由于热液流体相对于海水更加还原, 距离热液源区较近的 Holowilena 铁建造相对于 Braemar 铁建造 Fe 的沉淀比例较低, 从而具有较重的 Fe 同位素值; 此外由于 Holowilena 铁建造距离热液源区较近, 来自热液的 Fe 运移到 Holowilena 铁建造沉淀部位会优先沉淀, 沉淀较重的 Fe 同位素值从而使得残余热液的 Fe 同位素组成变轻, 随后形成的 Braemar 铁建造继承了残余热液的 Fe 同位素组成而具有较轻的 Fe 同位素值。

已发表的 CIF 数据也显示出 Eu 异常, Zn/Co 和 Fe 同位素协同变化的特征, 指示了 CIF 中铁的来源与热液作用密切相关, 因此 Eu 异常, Zn/Co 和 Fe 同位素的协同变化可以作为 CIF 中热液信号判别的有效指标。同时, 前人研究表明, Holowilena 铁建造相对于 Braemar 铁建造沉积于更浅的部位(Preiss, 2000), 因此经典的海水上涌模型并不能解释观测到的二者 Eu 异常的差异, 近来越来越多研究表明近源热液在铁建造形成过程中发挥着重要的作用(Li et al., 2022; Yan et al., 2022; Zhu et al., 2022), Holowilena 铁建造与 Braemar 铁建造 Eu 异常, Zn/Co 与 Fe 同位素的差异也指示着近源热液为澳大利亚南部阿德莱德盆地 CIF 的形成提供了重要的物质来源。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 41873027)

第一作者简介: 陈硕(1992-), 男, 博士研究生, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: 1060416334@qq.com

* 通信作者: 朱祥坤(1961-), 男, 研究员, 研究方向: 同位素地球化学. E-mail: xiangkun@cags.ac.cn

参考文献:

- Eyles, N., Januszcak, N., 2004. 'Zipper-rift': a tectonic model for Neoproterozoic glaciations during the breakup of Rodinia after 750 Ma. *Earth-Sci. Rev.* 65, 1-73.
- Hoffman, P.F., Schrag, D.P., 2000. Snowball Earth. *Sci. Am.* 282, 68-75
- Kirschvink, J.L., 1992. Late Proterozoic Low-Latitude Global Glaciation: the Snowball Earth. *Proterozoic Biosphere*
- Li, F., Zhu, X., Ding, H., Zhang, K., 2022. Local hydrothermal sources for Superior-type iron formations: Insights from the Animikie Basin. *Precambrian Res.* 377.
- Preiss, W.V., Walter, M.R., 2000. The Adelaide Geosyncline of South Australia and its significance in Neoproterozoic continental reconstruction. *Precambrian Res.* 100, 21-63
- Yan, B., Zhu, X., Li, Z., Li, J., 2022. Origin of the Cryogenian iron formations: Climatic fluctuation coupling with local hydrothermal iron input. *Precambrian Res.* 382, 106885.
- Zhu, X., Gao, Z., Wang, X., 2022. Shallow-water hydrothermal venting and the formation of Precambrian ironstones: Insights from the terminal-Paleoproterozoic Xuanlong ironstones in North China Craton. *Precambrian Res.* 375.

江西北武夷地区老虎洞铅锌矿床成因研究

范诗妮¹, 朱云², 李桂贤², 石得凤¹

(1.湖南科技大学 地球科学与空间信息工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 江西省地质局 第十地质大队, 江西 鹰潭 335000)

江西北武夷地区位于钦杭成矿带南侧, 多期次构造事件和岩浆活动形成了复杂的地质构造格局(罗平, 2010)。老虎洞铅锌矿位于北武夷中生代冷水坑-梨子坑银铅锌矿多金属成矿带中段, 矿区范围内主要分布燕山期侵入的黑云母花岗斑岩和辉绿玢岩岩脉, 矿区内矽卡岩化蚀变强烈, 并伴有大理岩化、黄铁矿化、硅化、绿泥石化、绢云母化、高岭土化和萤石化等。矿体主要沿北北东向 F1 和 F2 断裂分布, 矿石中 Pb 品位在 0.01~3.44%之间, 平均 1.63%; Zn 品位在 0.45~8.27%之间, 平均 3.32%; Ag 平均品位 20.67 g/t。矿石内金属矿物主要有闪锌矿、方铅矿、磁铁矿和黄铁矿, 少量黄铜矿、辉铜矿、深红银矿、辉银矿; 非金属矿物主要有方解石、石榴子石、钠长石、透辉石、透闪石和少量萤石。矿区内可见浸染状、稠密浸染状和块状矿石, 各类矿石中金属矿物组合并无显著差异。矿石以半自形-他形晶粒结构、填隙结构, 交代结果和充填交代结构为主。

本研究以老虎洞铅锌矿床为研究对象, 采用原位微量元素和硫同位素分析技术, 对矿床中的闪锌矿微量元素和主要硫化物硫同位素组成进行测试分析。测试结果显示: 闪锌矿中 Fe 含量介于 7.6%~8.2%之间, 均值为 7.9%。微量元素 Mn、Cu、Cd 相对富集, 其次为 Co、Ni、Ag、In、Pb 元素, Ga、Ge、As、Se、Sn、Bi 含量较低; 闪锌矿、黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 组成介于 0.82‰~4.16‰之间, 均值为 2.65‰, 呈明显的塔式分布, 说明硫源简单, 属深源硫。

闪锌矿中 Mn、Fe、Cd、In、Co 这几类元素主要以类质同象的形式存在, Cu、Ag、Pb 以类质同象替换和显微包体两种形式同时存在。研究表明, 闪锌矿中某些微量元素含量与其结晶温度和矿床成因类型关系密切(刘英俊等, 1984), 老虎洞铅锌矿床中闪锌矿的 Fe 元素含量在 7.6%~8.2%之间、Ga/In 值介于 0.001~0.129 之间、Zn/Cd 值介于 273~363 之间, 根据 Keith 等(2014)提出的成矿温度计算公式得知, 闪锌矿成矿温度集中在 236℃~313℃之间, 这些数据均表明闪锌矿形成于中高温条件, 并以中温为主。将老虎洞微量元素与国内多个不同成因类型铅锌矿床进行对比发现, 老虎洞闪锌矿微量元素组成特征(相对富集 Fe、Mn、Cu、Cd 而贫 Ga、Ge、As、)与 MVT 型矿床(相对富集 Cd、Ga、Ge、As、Tl 而贫 Fe、Mn、In、Sn、Co)的特点相反(Cook et al., 2009; 叶霖等, 2012); 老虎洞闪锌矿的 Cd、Ga、Sb、Tl 含量低于大多数 MVT 型、VMS 型和 SEDEX 型矿床, 而 Co、Mn、In、Cd 元素含量高于大多数 VMS 和 SEDEX 型矿床; 除 In、Sb 含量略低于矽卡岩型闪锌矿外, 其他元素含量均在矽卡岩型闪锌矿范围之内。

通过研究我们得到如下结论: (1) 老虎洞矿区闪锌矿相对富集 Fe、Mn、Cu、Cd, 略富集 Co、Ni、Ag、In、Pb, 贫 Ga、Ge、As、Se、Sn、Bi 等元素; (2) 闪锌矿和黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ 值介于 0.82‰~4.16‰, 呈现明显的塔式分布, 说明硫源简单, 属深源硫; (3) 闪锌矿结晶温度在 236℃~313℃之间, 为中高温条件, 并以中温为主; (4) 闪锌矿微量元素组成明显不同于 MVT 型矿床, 与 VMS 型和 SEDEX 型也具有显著差别, 而与矽卡岩型闪锌矿最为相似, 说明老虎洞铅锌矿床为矽卡岩型矿床。

参考文献:

- Cook J N, Ciobanu L C, Pring A, et al. 2009. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4761-4791.
- Keith M, Haase M K, Schwarz-Schampera U, et al. 2014. Effects of temperature, sulfur, and oxygen fugacity on the composition of sphalerite from submarine hydrothermal vents. *Geology*, 42(8): 699-702.
- 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 1984. 元素地球化学. 北京: 科学出版社, 1984: 242-415.
- 罗平. 2010. 江西北武夷地区铜多金属成矿规律及找矿方向研究. 中国地质大学(北京).
- 叶霖, 杨玉龙, 鲍谈. 2012. 不同类型铅锌矿床中闪锌矿微量元素组成特征-以 LA-ICPMS 分析测试为例. *矿床地质*, 31(S1): 985-986.

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(批准号: 42102083)

第一作者简介: 范诗妮, 女, 1999 年生, 硕士研究生, 地质资源与地质工程专业。

* 通讯作者, E-mail: 3574360980@qq.com

铁-硫同位素解耦指示大型热液-成岩系统中 流体混合成矿

高兆富¹, 朱祥坤¹

(中国地质科学院地质研究所 自然资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

碎屑岩为主要赋矿围岩 (CD 型) 的铅锌硫化物矿床代表了热液-沉积环境中金属和硫的异常富集。虽然金属来自上涌的热液流体和硫最终来自海水硫酸盐的认识被广泛接受 (Leach et al., 2010), 但矿石硫是否与金属一起经历了热液循环抑或是两者在成矿位置发生混合后直接沉淀成矿仍然存在争议。铁 (Fe) 和硫 (S) 是热液硫化物成矿系统中最主要的金属元素和非金属元素, 它们的同位素组成和变化对示踪矿化过程有重要意义。本文对我国最典型的元古宙 CD 型铅锌矿—东升庙矿床进行详细的 Fe-S 同位素综合研究。

研究结果表明, 热液成矿之前的成岩黄铁矿明显富集重的铁同位素 ($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM}}$ 大部分为 -0.07% 至 $+2.33\%$; 平均值 = $+0.55\%$)。而脉状、块状硫化物的 $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{IRMM}}$ 值与围岩中的成岩黄铁矿明显不同, 大多为负值 (-2.03 至 $+0.73\%$; 平均值 = -0.83%), 支持热液交代成因。这些热液硫化物的 $\delta^{34}\text{S}$ 值完全为高正值 (大部分为 $+15.0$ 至 $+40.0\%$), 其范围和空间演化与成岩黄铁矿 ($+17.5\%$ 至 $+37.1\%$; 平均值 = $+22.5\%$) 基本一致, 表明矿石硫的主要来源也是同

时代的近海底海水硫酸盐, 而不是热液所携带的硫酸盐 (比如更古老的蒸发岩)。矿石硫和金属存在两个独立的来源, 这一点从矿石硫化物在矿床尺度上的系统性铁-硫同位素解耦得到了进一步证明: 主矿体中块状铅锌矿石中的硫化物铁同位素变化明显而硫同位素相对均一; 黄铁矿矿体中的硫同位素发生了明显演化铁同位素则集中在 -0.50% 左右 (图 1)。在这种从深层到浅层成岩环境的热液成矿系统中, 热液系统中的金属和成岩系统中的硫之间发生了不完全的垂向混合可能导致成矿过程中从下向上由铁过量转变为硫过量, 从而导致不同的 Fe-S 同位素分馏特征。这可以解释主要矿物类型从磁黄铁矿 (+富铁闪锌矿) 到黄铁矿 (+重晶石) 的变化及其 Fe-S 同位素解耦演变。总之, 我们的研究表明, 铁和硫同位素组成及其空间演化可以制约 CD 型矿床的形成机制, 并为约束复杂成矿系统中的流体混合过程提供了新的工具。

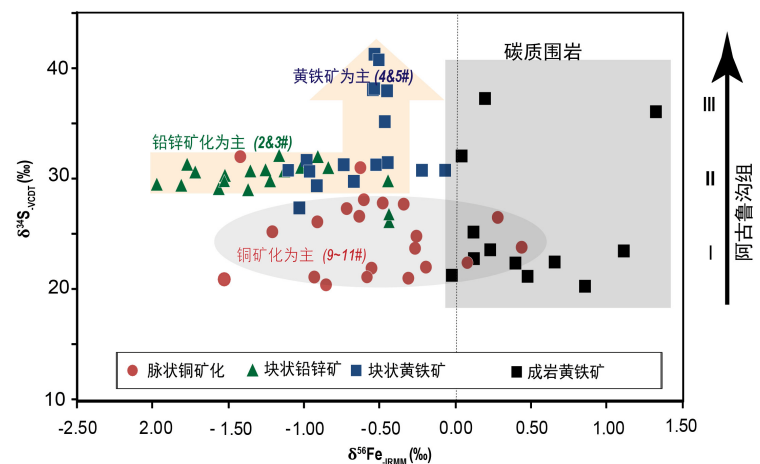


图 1 东升庙矿层铁-硫同位素二元分布特征

参考文献:

Leach D L, Bradley D C, Huston D, et al. 2010. Sediment-Hosted Lead-Zinc Deposits in Earth History. *Economic Geology*, 105: 593–625.

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2019YFA0708404)、地质联合基金 (U2244210)

第一作者简介: 高兆富, 男, 1989 年生, 副研究员, 主要研究方向为沉积/热液矿床成因机制, E-mail: gaozhaofu@163.com

Ba 同位素示踪高分异含锡花岗岩的成因

李前, 赵葵东

(1. 中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

锡是全球战略性的关键金属之一, 但是世界范围内的锡矿资源分布极其不均。因此, 探讨大型-超大型锡矿床的分布规律以及控制因素具有十分重要的意义。已有的研究表明, 绝大多数的原生锡矿床与高温还原性高分异花岗岩有密切的联系, 花岗质岩浆通过强烈结晶分异和流体出溶过程使得锡在残余熔浆和流体中逐步富集, 岩浆期后的热液演化或水-岩相互作用导致锡石大量沉淀从而形成锡矿床 (Lehmann, 2020)。然而, 并不是所有的高分异花岗岩都显示锡矿化的潜力。因此, 这些独特含锡花岗岩的岩石成因及其形成过程仍需要进一步研究。本次研究选取华南钨锡成矿省中岩背锡矿田作为研究对象, 系统分析岩背锡矿田中高分异贫锡和含锡高分异岩浆系统的 Ba 同位素组成, 结合已有的全岩地球化学和 Nd-Hf 同位素数据, 对比不同岩浆系统中 Ba 同位素组成以及分馏过程, 进而来示踪含锡花岗岩的成因以及其成矿潜力的关键控制因素。

岩背锡矿田位于赣州市会昌县, 预测远景锡金属资源量高达 50 万吨, 是一处大型具有极高工业价值的锡矿田。该矿田主要由超大型岩背斑岩型锡矿、大型淘锡坝锡矿床以及若干中-小型锡矿床 (点) 组成。矿床主要赋存在早白垩世岩背火山-侵入杂岩体中。岩背火山-侵入杂岩体主要由一套英安质-流纹质火山岩和高侵位的花岗岩岩基或岩株组成, 矿体主要赋存在花岗岩与火山岩的接触带中及其附近的蚀变岩中, 其中岩背斑岩型锡矿体被晚期的基性岩脉穿切。火山岩根据野外地质特征和地球化学组成可以分为英安岩、低硅流纹岩和高硅流纹岩。已有的锆石定年的数据表明, 火山岩形成时间略早于矿田中的花岗岩 (Li et al., 2020)。野外接触关系以及年代学证据表明, 高分异的密坑山黑云母花岗岩和岩背花岗斑岩与淘锡坝和岩背锡矿有密切的成因联系 (Li et al., 2018, 2020; Liu et al., 2021)。

全岩 Ba 同位素分析结果显示岩背火山-侵入杂岩体的 Ba 同位素组成具有较大的变化范围, 不同的岩石的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值在 $-0.83\sim+0.21\%$ 之间变化。其中, 贫矿火山岩的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值变化范围为 $-0.11\sim+0.21\%$, 且 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值与 SiO_2 、Sr、Ba 含量及 Eu/Eu^* 值等岩浆分异程度指数具有显著的相关性, 表明结晶分异过程是控制火山岩系统 Ba 同位素变化的主要因素。碱性长石相对熔体富集轻 Ba 同位素, 碱性长石的结晶导致残余熔体富集重 Ba 同位素。这与本次研究中高硅流纹岩具有最高 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 的值一致。然而, 具有高分异特征的含锡花岗岩不仅具有低的 Ba 含量, 同时具有极低的 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值 ($-0.83\sim-0.23\%$)。结合已有全岩地球化学和 Nd-Hf 同位素特征, 这些低 $\delta^{138/134}\text{Ba}$ 值既不能用地幔来源岩浆和深部岩浆流体的加入来解释, 也不能用分离结晶和流体循环来解释。相反, 综合这些地球化学证据暗示含锡花岗岩可能起源于一个富集轻 Ba 同位素的地壳源区, 深部地幔岩浆提供了部分物质和热源。源区中锡的预富集与强烈化学风化沉积物的再循环有关。因此, Ba 同位素数据表明预富集的花岗岩源区对于大型-超大型的锡矿床 (田) 的形成至关重要, 该富锡的地壳物质的部分熔融和同化作用在含锡花岗岩和相关锡矿床的形成中发挥了关键的控制作用。

参考文献:

- Lehmann B, 2020. Formation of tin ore deposits: A reassessment. *Lithos*, 402-403.
- Li Q, Zhao K D, Lai P C, et al. 2018. Petrogenesis of Cretaceous volcanic-intrusive complex from the giant Yanbei tin deposit, South China: Implication for multiple magma sources, tin mineralization, and geodynamic setting. *Lithos*, 296-299.
- Li Q, Zhao K D, Palmer M R, et al. 2021. Exploring volcanic-intrusive connections and chemical differentiation of high silica magmas in the Early Cretaceous Yanbei caldera complex hosting a giant tin deposit, Southeast China. *Chemical Geology*, 584.
- Liu P, Mao J W, Lehmann B, et al. 2021. Cassiterite U-Pb dating of the Lower Cretaceous Yanbei tin porphyry district in the Mikengshan volcanic basin, SE China. *Ore Geology Reviews*, 134, 104151.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 9175208, No. 42073015); 中央高校基本科研业务费 “新青年教师科研启动基金”

第一作者简介: 李前, 男, 1993 年生, 博士, 主要从事高分异花岗岩与稀有金属成矿作用的研究。

* 通信作者, E-mail: liqian@cug.edu.cn

四川甲基卡锂矿床锂富集机制：锌同位素制约

刘嘉文, 田世洪*, 黄施棋, 耿显雷, 陈露, 梁正伟

(东华理工大学 地球科学学院&核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013)

四川甲基卡锂矿床位于青藏高原东缘, 大地构造位置属于松潘-甘孜造山带中部, 目前已探明的 Li_2O 资源储量超过 280 万吨, 预测其远景资源量高达 500 万吨, 是我国现今规模最大的伟晶岩型锂矿床 (李健康等, 2006; 付小方等, 2021; Zhang et al., 2021)。矿床赋存于三叠系西康群侏倭组和新都桥组的地层中, 岩性主要为砂岩、粉砂岩和泥岩, 由经过区域变质、接触热变质作用形成的含十字石和红柱石等矿物的片岩组成 (Li et al., 2019; 李贤芳等, 2020)。

目前, 四川甲基卡锂矿床伟晶岩的成因仍存在争议性, 主要成因观点有二云母花岗岩极端分异和岩浆液态不混溶 (付小方等, 2017; 李贤芳等, 2020; Zhang et al., 2021)。为了深入探究矿区二云母花岗岩与伟晶岩的成因关系以及锂富集机制, 本文分析了二云母花岗岩、含矿伟晶岩和无矿伟晶岩样品的 Zn 同位素数据, 发现它们具有明显的重 Zn 同位素特征, 均大于火成岩的 Zn 同位素变化范围 ($-0.33\text{‰}\sim 0.88\text{‰}$, 黄施棋, 2023)。二云母花岗岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值在 $0.47\text{‰}\sim 0.85\text{‰}$ 之间, 而伟晶岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值在 $0.33\text{‰}\sim 1.21\text{‰}$ 之间, 大于二云母花岗岩, 其中, 含矿伟晶岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值 ($0.59\text{‰}\sim 1.21\text{‰}$) 大于无矿伟晶岩 ($0.33\text{‰}\sim 0.99\text{‰}$), 表明 Zn 同位素在伟晶岩形成过程中发生了明显的变化。

前人研究发现风化蚀变、地壳混染、分离结晶、化学扩散和流体出溶等作用可能会影响样品的 Zn 同位素数据 (Telus et al., 2012; Chen et al., 2013; Wang et al., 2017; Doucet et al., 2018; Liu et al., 2019; Wang et al., 2020; Guo et al., 2021)。样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与 LOI、 $\text{Mg}^\#$ 无相关性, 表明风化蚀变、地壳混染作用不是造成 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值产生变化的原因。此外, 含矿伟晶岩相对于无矿伟晶岩具有较高的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值和较低的 Zn 含量, 与 Zn 同位素的扩散分馏规律不一致, 指示化学扩散不是造成 Zn 同位素产生分馏的原因。伟晶岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值随 MgO 、 K/Rb 、 Zr/Hf 和 Y/Ho 等岩浆分异指标的降低而大于二云母花岗岩, 指示伟晶岩的岩浆分异程度大于二云母花岗岩, 并结合前人的研究, 得出伟晶岩是二云母花岗岩高度分异演化的产物 (李贤芳等, 2020; 刘涛, 2022)。Zhang et al. (2021) 研究发现在岩浆结晶分异过程中, 流体出溶产生的两种体系 (贫水富硅酸盐和富水贫硅酸盐) 分离会造成同位素的分馏。Zn 同位素的分馏实验表明 (Guo et al., 2021), 重 Zn 同位素优先进入流体, 而轻 Zn 同位素优先进入熔体。表明富水贫硅酸盐体系 (含矿伟晶岩) 显示出重 Zn 同位素特征, 而贫水富硅酸盐体系 (无矿伟晶岩) 显示出轻 Zn 同位素特征, 表明 Zn 同位素在伟晶岩中的分馏是由流体出溶造成的。进一步通过瑞利分馏模拟了出溶流体的比例, 当出溶流体的比例达 $15\%\sim 25\%$ 时, 能够解释伟晶岩之间较大的 Zn 同位素变化。

此外, 本研究测得的二云母花岗岩 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值明显大于地壳值 ($0.18\text{‰}\sim 0.69\text{‰}$, 黄施棋等, 2023), 指示该类岩石可能为壳源成因, 并结合前人的研究, 表明二云母花岗岩在地壳变沉积岩的熔融过程中形成 (李贤芳等, 2020; 刘涛, 2022)。本文测得的 Zn 同位素数据以及前人的研究已证明伟晶岩是二云母花岗岩高度分异演化的产物, 并且流体出溶产生了重 Zn 同位素的富水贫硅酸盐体系和轻 Zn 同位素的贫水富硅酸盐体系。其中, 富锂、铍等稀有元素优先进入流体, 使富水贫硅酸盐优先富集锂、铍等稀有元素 (Fan et al., 2020), 同时该体系具有低粘度、高流动性以及长距离迁移的特征, 能够充分交代围岩中的矿化元素 (锂、铍等稀有元素), 进一步形成了含矿伟晶岩, 而贫水富硅酸盐缺少锂、铍等稀有元素, 在此之前先形成了无矿伟晶岩。综上所述并结合刘涛 (2022) 的研究, 我们认为四川甲基卡锂矿床的富锂机制可分为三个阶段 (图 1)。

基金项目: 国家重点研发计划课题 (2021YFC2901903); 江西省“双千计划”项目 (2020101003)

第一作者简介: 刘嘉文, 女, 1996 年生, 博士研究生, 地质资源与地质工程专业. E-mail: jiawenl96@126.com

* 通信作者, E-mail: s.h.tian@163.com

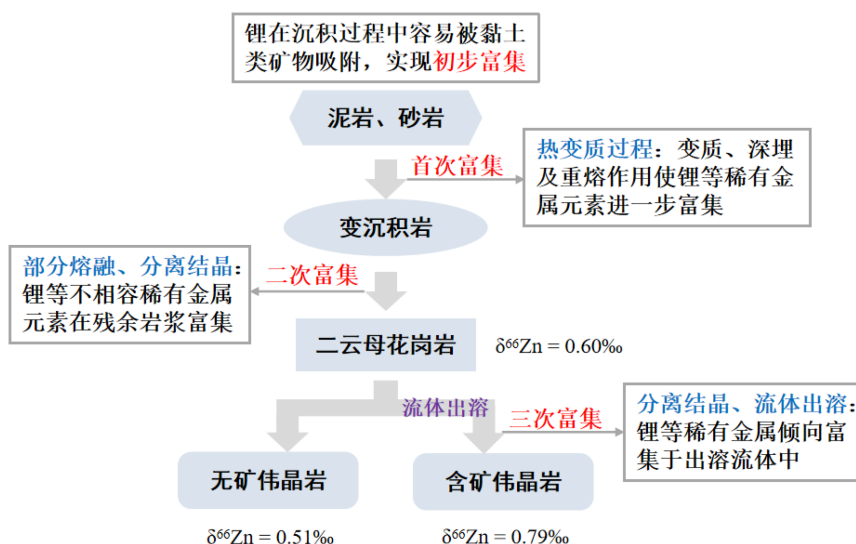


图1 四川甲基卡锂矿床富锂机制关系图

参考文献:

- Chen H, Savage P S, Teng F Z, et al. 2013. Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 369: 34-42.
- Guo H H, Xia Y, Wu F, et al. 2021. Zinc isotopic fractionation between aqueous fluids and silicate magmas: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 311: 226-237.
- Doucet L S, Laurent O, Mattielli N, et al. 2018. Zn isotope heterogeneity in the continental lithosphere: New evidence from Archean granitoids of the northern Kaapvaal craton, South Africa. *Chemical Geology*, 476: 260-271.
- Fan J J, Tang G J, Wei G J, et al. 2020. Lithium isotope fractionation during fluid exsolution: Implications for Li mineralization of the Bailongshan pegmatites in the West Kunlun, NW Tibet. *Lithos: An International Journal of Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, 352: 105236.
- Li P, Li J K, Chou I M, et al. 2019. Mineralization epochs of granitic rare-metal pegmatite deposits in the Songpan-Ganze orogenic belt and their implications for orogeny. *Minerals*, 9(280):1-25.
- Liu S A, Liu P P, Lv Y W, et al. 2019. Cu and Zn isotope fractionation during oceanic alteration: Implications for Oceanic Cu and Zn cycles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257: 191-205.
- Telus M, Dauphas N, Moynier F, et al. 2012. Iron, zinc, magnesium and uranium isotopic fractionation during continental crust differentiation: The tale from migmatites, granitoids, and pegmatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97: 247-265.
- Wang Z Z, Liu S A, Liu J G, et al. 2017. Zinc isotope fractionation during mantle melting and constraints on the Zn isotope composition of Earth's upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198: 151-167.
- Wang Z Z, Liu S A, Liu Z C, et al. 2020. Extreme Mg and Zn isotope fractionation recorded in the Himalayan leucogranites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 305-321.
- Zhang H J, Tian S H, Wang D H, et al. 2021. Lithium isotope behavior during magmatic differentiation and fluid exsolution in the Jiajika granite-pegmatite deposit, Sichuan, China. *Ore Geology Reviews*, 134: 104139.
- 付小方, 侯立玮, 梁斌, 等. 2017. 甲基卡式花岗伟晶岩型锂矿床成矿模式与三维勘查找矿模型. 北京:科学出版社, 1-227.
- 付小方, 梁斌, 邹付戈, 等. 2021. 川西甲基卡锂等稀有多金属矿田成矿地质特征与成因分析. *地质学报*, 95(10): 3054-3068.
- 黄施棋. 2023. 四川甲基卡锂矿床锂同位素富集机制: 锌同位素制约. 南昌市:东华理工大学, 27-28.
- 黄施棋, 龚迎莉, 田世洪等. 2023. 锌同位素在地球科学研究中的新进展. *地质学报*, 97(04): 1002-1029.
- 李健康, 王登红, 张德会, 等. 2006. 川西甲基卡伟晶岩型矿床中含硅酸盐矿物包裹体的发现及其意义. *矿床地质*, 25(S1): 131-134.
- 李贤芳, 田世洪, 王登红, 等. 2020. 川西甲基卡锂矿床花岗岩与伟晶岩成因关系: U-Pb 定年、Hf-O 同位素和地球化学证据. *矿床地质*, 39(2): 273-304.
- 刘涛. 2022. 四川甲基卡与新疆卡鲁安硬岩型锂矿床成矿机制对比研究. 南昌市:东华理工大学, 45-50.

扬子板块东北缘海州群变质磷矿 REE 地球化学特征

刘喜强, 樊海峰*

(中国科学院 地球化学研究所, 矿床地质国家重点实验室, 贵阳, 550081)

海州群变质磷矿(含磷矿段主要为锦屏和新浦矿段)发育于扬子板块东北缘, 锆石 U-Pb 定年表明磷矿层年龄为~635–610 Ma(Zhou et al., 2012), 与扬子板块西南缘陡山沱组瓮安磷矿对应。扬子板块东北缘在三叠纪大陆碰撞活动中经历了华北地块俯冲和高压、低温变质作用, 形成了海州群变沉积碳酸盐岩和磷块岩。目前尚不清楚变质作用是否会导致磷矿中 REE 再活化和迁移。

本研究以扬子板块东北缘锦屏和新浦矿段的变质磷矿床为研究对象, 对比同时期扬子板块西南缘瓮安矿段的未变质磷矿(Yang et al., 2021), 以 O 和 Zn 同位素组成为主要研究方法, 结合岩相学和微量元素地球化学特征, 对变质磷矿中 REE 的迁移以及 Zn 和 O 同位素的重新分配提出了新的见解。

岩相学观察表明新浦、锦屏矿段样品主要为石英片岩、云母片岩、磷块岩($P_2O_5 > 18\text{wt}\%$)、磷质大理岩($10\text{wt}\% > P_2O_5 > 18\text{wt}\%$)、大理岩和片岩。与瓮安胶结石英相比, 变质磷矿中的石英边缘呈镰刀状, 表明其经历了再结晶。磷灰石呈变余胶体、结晶粒状、自形和它形结构, 表面裂纹发育, 大部分胶磷矿已重结晶成磷灰石。

相比海州磷块岩和瓮安磷块岩, 变质磷灰石稀土元素 PAAS 配分模式具有更明显的 LREE 富集和不同程度的 HREE 亏损。磷酸盐 O 同位素和全岩 Zn 同位素组成表明变质过程中不同程度的变质流体-岩石反应显著降低了磷酸盐的 $\delta^{18}O$ 值, 并增加了轻锌同位素物质。这些变质流体可能是由三叠纪板块俯冲过程中上层板块的变质脱水作用产生的。磷矿 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{66}Zn$ 与 REE 含量之间的负相关性(图 1)表明, REE 可能在磷灰石的重结晶过程中重新迁移。与瓮安未变质磷矿相比, LREE 的优先迁移导致海州群变质磷块岩中 LREE 和 MREE 显著富集。

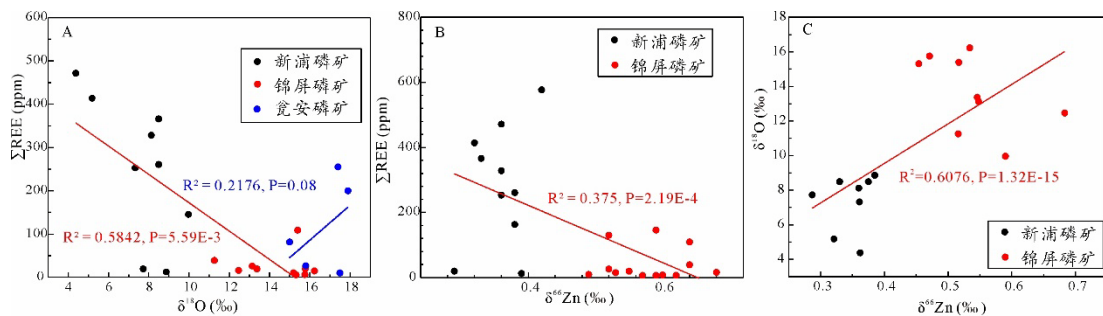


图 1 磷矿 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{66}Zn$ 与 REE 含量相关性图表

参考文献:

- Yang, H.Y., Xiao, J.F., Xia, Y., et al., 2021. Phosphorite generative processes around the Precambrian-Cambrian boundary in South China: An integrated study of Mo and phosphate O isotopic compositions. *Geosci. Front.* 12(5):101187.
- Zhou, J.B., Wilde, S.A., Liu, F.L., Han, J., 2012. Zircon U-Pb and Lu-Hf isotope study of the Neoproterozoic Haizhou Group in the Sulu orogen: Provenance and tectonic implications. *Lithos.* 136:261-281.

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 92062221, U1812402)

第一作者简介: 刘喜强, 男, 1988 年生, 博士, 主要从事稀土元素地球化学研究。

*通讯作者, E-mail: fanhaifeng@mail.gyig.ac.cn

层状岩体型钒钛磁铁矿铁同位素特征

余宇伟

(中国地质科学院 地质研究所 同位素地质研究室, 北京 100037)

Fe 是主要造岩元素以及铁矿床的组成元素, 对 Fe 同位素的研究有可能为铁矿床的成矿作用、物质起源和演化过程提供新的认识。Fe 的变价性质是 Fe 同位素发生分馏的重要因素, Fe 同位素分馏大小主要受体系氧逸度以及 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在熔体/矿物间的分配控制。一般富集 Fe^{3+} 的矿物相或熔体相富集重的 Fe 同位素, 而富集 Fe^{2+} 的相富集相对更轻的 Fe 同位素。铁矿是国民经济发展过程中最基础的矿产之一, 而我国富铁矿床却很少。峨眉山大火成岩省的攀西地区出露一系列层状岩体, 包括攀枝花, 白马, 红格, 太和, 新街等。这些层状岩体赋存世界级的钒钛磁铁矿, 其成因与峨眉山幔柱幔源岩浆活动有关, 在经济上具有重要的价值, 同时对研究幔源岩浆成矿作用也极具研究意义。然而, 有关这些层状岩体型钒钛磁铁矿的成因仍存在较大的争议。通过观察矿物的韵律结构和矿物晶体流动构造, 一些学者认为这些钒钛磁铁矿床是从富铁玄武质岩浆中结晶并通过重力分选堆积形成钒钛磁铁矿矿床 (Pang et al., 2008)。但是, 也有很多学者通过研究矿石矿物的结构关系以及包裹在磷灰石和橄榄石中的熔融包裹体, 发现玄武质岩浆演化过程中可能发生富 Si 相和富 Fe 相熔体不混熔, 因此推断钒钛磁铁矿层形成于富 Fe 相熔体结晶 (Zhou et al., 2005)。前期一些学者对这些岩体开展了 Fe 同位素研究, Chen et al. (2014) 认为白马岩体中磁铁矿和钛铁矿 Fe 同位素不平衡分馏是由于亚固相线 Fe-Mg 交换导致。然而, Liu et al. (2014) 暗示白马岩体中矿物间的 Fe 同位素不平衡分馏是不混熔的富 Fe 相和富 Si 相分离过程中氧逸度变化引起。Cao et al. (2019) 和 Tian et al. (2020) 也认为攀枝花岩体中矿物之间发生 Fe 同位素分馏反映了磁铁矿和钛铁矿从晶间不混熔富 Fe 熔体中原位结晶。相对于白马和攀枝花岩体而言, 红格岩体中磁铁矿、钛铁矿和单斜辉石的 Fe 同位素变化更大 ($\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Mt}} = +0.12\% \sim +0.62\%$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Ilm}} = -0.62\% \sim -0.19\%$; $\delta^{56}\text{Fe}_{\text{Cpx}} = -0.03\% \sim +0.18\%$)。此外, 磁铁矿与钛铁矿之间以及磁铁矿和单斜辉石之间的 Fe 同位素分馏没有落在理论计算的平衡线上, 暗示着不平衡分馏。由于红格岩体中不同岩石普遍存在磁铁矿和钛铁矿元素交换反应 ($\text{Fe}_2\text{TiO}_4 (\text{Mt}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{Ilm}) = \text{FeTiO}_3 (\text{Ilm}) + \text{Fe}_3\text{O}_4 (\text{in Mt})$, Pang et al., 2008), 而磁铁矿和钛铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值的变化趋势与元素交换反应一致, 轻 Fe 同位素从钛铁矿进入磁铁矿, 因此磁铁矿的 Fe 同位素变轻, 而钛铁矿的 Fe 同位素变重。虽然磁铁矿和钛铁矿的成分明显受到亚固相线再平衡的影响, 但是这种元素交换与磁铁矿和钛铁矿的比例密切相关。一些含钛铁矿的比例较小的岩石中磁铁矿成分受到的影响较小, 从而保留了原有的 Fe 同位素特征, 因此这些样品可以用来指示岩浆过程和矿床的成因。

参考文献:

- Cao Y H, Wang Y, Huang F, et al. 2019. Iron isotope systematics of the Panzhihua mafic layered intrusion associated with giant Fe-Ti oxide deposit in the Emeishan large igneous province, SW China. *J. Geophys. Res.* 124, 358-375.
- Chen L M, Song X Y, Zhu X K, et al. 2014. Iron isotope fractionation during crystallization and sub-solidus re-equilibration: Constraints from the Baima mafic layered intrusion, SW China. *Chem. Geol.* 380, 97-109.
- Liu P P, Zhou M F, Luais B, et al. 2014. Disequilibrium iron isotopic fractionation during the high-temperature magmatic differentiation of the Baima Fe-Ti oxide-bearing mafic intrusion, SW China. *Earth Planet. Sci. Lett.* 399, 21-29.
- Pang K N, Zhou M F, Lindsley D, 2008. Origin of Fe-Ti oxide ores in mafic intrusions: Evidence from the Panzhihua intrusion, SW China. *J. Petrol.* 49, 295-313.
- Tian H C, Zhang C, Teng F Z, 2020. Diffusion-driven extreme Mg and Fe isotope fractionation in Panzhihua ilmenite: Implications for the origin of mafic intrusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 278, 361-375.
- Zhou M F, Robinson P T, Leshner C M, et al. 2005. Geochemistry, petrogenesis and metallogenesis of the Panzhihua gabbroic layered intrusion and associated Fe-Ti-V oxide deposits, Sichuan Province, SW China. *J. Petrol.* 46, 2253-2280.

基金项目: 中国地质科学院基本科研业务费专项经费资助 (项目编号: JKYZD202311)

第一作者简介: 余宇伟, 男, 1983 年生, 博士, 主要从事岩浆成矿作用相关的同位素地球化学、矿床学研究。

* 通讯作者, E-mail: sheyuwei@cags.ac.cn

赣东北金山金矿田黄铁矿微量元素对成矿机制的指示

孙建东, 徐敏成*, 张雪辉, 周嘉明, 李海立, 黄泓林

(中国地质调查局 南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

金山金矿田是钦杭成矿带东段最大最典型的造山型金矿, 已探明资源量金 200 吨。区内金矿体分有糜棱岩型和石英脉型, 糜棱岩型矿体矿石品位低, 储量大, 约占总储量的 70%。石英脉型矿体矿石品位高, 为 5-20 g/t (Li *et al.*, 2010), 糜棱岩型金矿体中或附近普遍发育变(安山)玄武岩系, 变(安山)玄武岩的带来大量的 CO₂ 流体可以作为缓冲剂, 溶解更多的 Au 络合物, 促进了富金流体的形成 (Dubinina *et al.*, 2014; 卢焕章, 2008)。

本次通过 EPMA 面扫描技术和 LA-ICP-MS 原位微量分析技术联用 (图 1), 分析了与成矿相关的变(安山)玄武岩、糜棱岩型和石英脉型金矿体中的黄铁矿, 通过不同元素的化学成分分带性进而刻画金的成矿过程。其中变(安山)玄武岩内黄铁矿具有高 Co、Ni 低 As、Au 的特点, 显示出岩浆成因黄铁矿的特征; 超糜棱岩内黄铁矿具有高 As、Au 和低 As、Au 交替的环带结构, 是多期次岩浆活动的结果, 总体具有低 Co、Ni 高 As、Au 的特点, 显示出变质热液成因黄铁矿的特征; 石英脉内黄铁矿内核具有低 As、Au 的特点, 外核具有高 As、Au 的特点, 最外侧环带具有低 As 高 Au 的特点, Au 主要以微米级金颗粒出现在最外侧环带中。

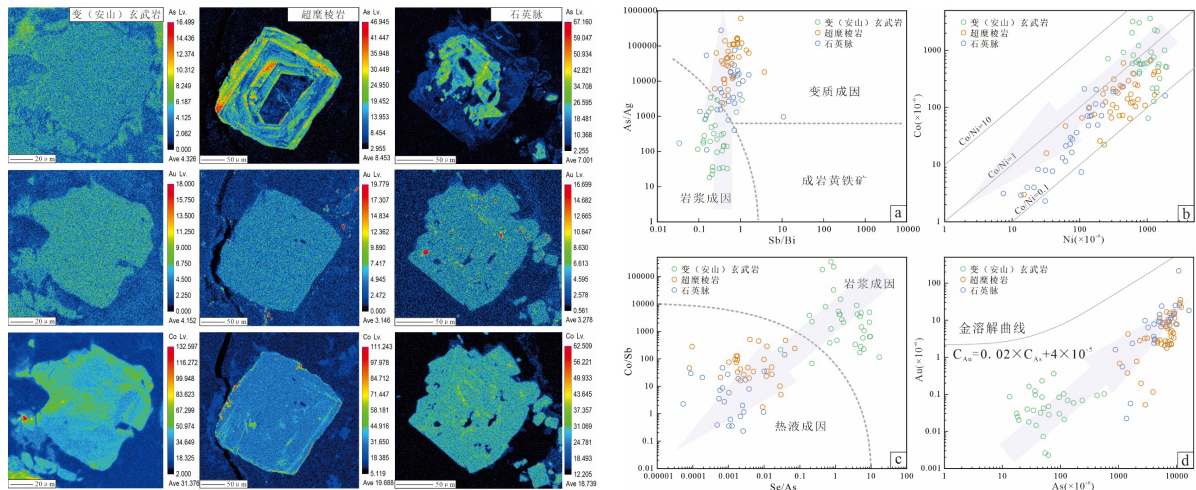


图 1 金山金矿田载金黄铁矿 EPMA mapping 图像及载金黄铁矿部分元素图解

黄铁矿记录了矿田内金的两期热液流体事件。第一期韧性剪切作用使金从变质岩中析出、迁移, 交代前期黄铁矿, 在糜棱岩型外核形成高 Au、As、内核低 Au、As, 持续泵吸作用使黄铁矿内大量 Au 沉淀富集成矿, 第二期富金大量的富 Si 低 As 流体侵入到超糜棱岩内形成多条石英脉, 并形成了低 As 高 Au 的变质热液黄铁矿。

基金项目: 国家重点研发计划 (2021YFC2901804)、地质调查项目 (DD20221688; DD20240066)

第一作者简介: 孙建东, 男, 1987 年生, 硕士研究生, 主要从事区域成矿规律、矿床学研究

* 通讯作者, E-mail: xuminc@126.com

加拿大 Prairie Lake 碳酸岩 Ca 同位素组成

孙剑¹, 朱祥坤¹, Roger Mitchell², 吴福元³, Helen Williams⁴

(1. 中国地质科学院 地质研究所 自然资源部深地科学与探测技术实验室, 北京 100094; 2. Department of Geology, Lakehead University, Ontario, P7B 5E1, Canada; 3. 中国科学院 地质与地球物理研究所 岩石圈演化国家重点实验室, 北京 100029; 4. Department of Earth Sciences, University of Cambridge, UK)

钙稳定同位素是示踪岩浆源区和岩浆演化过程的有力工具。已有的初步研究表明, 全球火成碳酸岩的钙同位素组成变化较大, 但原因仍然不清楚。为此, 我们集中对单个火成碳酸岩体开展精细研究。岩体来自加拿大 Prairie Lake, 形成时代为中元古代。该岩体是一个典型的“Nephelinite-clan carbonatite”(全球最普遍的一类碳酸岩类型), 岩石类型主要为硅酸质霓霞岩 (ijolites) 和碳酸岩。主要含 Ca 矿物为方解石, 单斜辉石, 磷灰石和石榴石。已有的研究表明, 岩体的霓霞岩和碳酸岩 Sr-Nd-Hf 同位素组成非常均一, 表明它们同源演化、来源于弱亏损地幔源区, 并且侵位过程地壳物质混染可忽略。对 38 件火成碳酸岩和霓霞岩的 Ca 同位素测试结果表明, 碳酸岩的全岩和碳酸盐相的 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 为 0.31‰~0.35‰。霓霞岩的全岩 $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 为 0.31‰~0.42‰, $\delta^{44/42}\text{Ca}$ 的变化和 Ti、Zr 含量有很好的相关性。报告将对火成碳酸岩 Ca 同位素变化原因进行讨论。

参考文献:

- Sun, J., Zhu, X.-K., Belshaw, N.S., et al., 2021. Ca isotope systematics of carbonatites: Insights into carbonatite source and evolution. *Geochemical Perspectives Letters* 11–15.
- Wu, F.-Y., Mitchell, R.H., Li, Q.-L., et al., 2017. Emplacement age and isotopic composition of the Prairie Lake carbonatite complex, Northwestern Ontario, Canada. *Geol. Mag.* 154, 217–236.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 42273051); 国家重点研发计划项目 (批准号: 2019YFA0708604-01); 中国地质科学院基本科研业务费 (批准号: JKYQN202322)

第一作者简介: 孙剑, 男, 1986 年生, 博士, 主要从事非传统稳定同位素地球化学研究。

* 通讯作者, E-mail: sunjiantc@163.com

华北克拉通南缘中元古代云梦山组铁建造 铁质来源研究

谢鸿哲, 朱祥坤*, 高兆富, 沈卫兵, 李芳兵, 王勋

(中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

铁建造作为前寒武纪特有的化学沉积建造, 是全球重要的矿产资源, 也是记录前寒武纪古环境演化信息的载体。前寒武纪 18-7 亿年期间铁建造出现长达 11 亿年的缺失 (Bekker et al., 2014), 该时期铁建造成因机制研究明显不足, 尤其是铁质来源一直存在争议。位于华北克拉通南缘的云梦山组铁矿作为中元古界少数富铁建造之一, 是相关研究的理想对象 (Qiu et al., 2022)。本文对云梦山组铁矿样品进行了系统的沉积学及稀土元素、铁同位素等地球化学研究, 结果表明: 1) 铁矿及其围岩发育大量的交错层理、波痕、泥裂等, 反映了沉积过程中河流、波浪等的共同作用, 形成于潮间带-潮下带上部浅水沉积环境; 2) 铁矿下部围岩分布大量的铁质脉体, 且个别铁矿样品 REE+Y 曲线存在明显的 δEu 的正异常信号, $\delta^{56}\text{Fe}$ 具有明显的负异常, 均显示铁矿中铁质具有热液成因来源的加入; 3) 铁矿样品稀土元素 Ce/Ce*、氧化还原敏感元素、Fe 同位素特征指示其沉积时期出现一次脉冲式增氧事件, 但在铁矿形成后期, 随着热液来源铁质的输入量增大, 还原性流体消耗了大量的氧气, 使得水体氧逸度降低, 整体呈现出相对高氧背景下的氧化还原状态动态演化过程; 4) 铁矿整体形成于中元古代低氧背景下的脉冲氧化阶段, 铁质来源具有明显的热液成因特征, 富铁红层受控于物质来源-氧化还原环境的联合控制, 表现为物质来源-氧化沉淀的综合富集模式。研究结果有助于深入理解中元古代早期铁建造成矿机制, 也可为中元古代早期环境演化研究提供支撑。

参考文献:

- Bekker A, Planavsky N, Krapež B, Rasmussen B, Hofmann A, Slack J F, Rouxel O J and Konhauser K O. 2014. Iron formations: Their origins and implications for ancient seawater chemistry. In: Holland H D and Turekian K K, eds. Treatise of geochemistry. Second Edition. v. 9. Elsevier. 561-628.
- Qiu, Y, Qin, L., Huang F, Zhao T, Li Y, 2022. Early prosperity of iron bacteria at the end of the paleoproterozoic era. Geophys. Res. Lett. 49, e2022GL097877.

基金项目: 国家自然科学基金地质联合基金重点项目 (批准号: U2244210)

第一作者简介: 谢鸿哲, 男, 1994 年生, 博士研究生, 主要从事沉积地质学和同位素地球化学研究。

* 通讯作者, E-mail: xiangkun@cags.ac.cn

青海锡铁山铅锌矿床成矿物质来源 Zn-Cd 同位素制约

赵志新^{1*}, 李国猛^{1, 2}, 魏俊浩¹, 梁胜男¹, 高天¹, 黄鑫³, 谭俊¹

(1. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074; 2. 江西省地质局 第一地质大队, 江西 南昌 330052;
3. 山东省煤田地质规划勘察研究院, 山东 济南 250104)

在过去的二十年中, 锌镉(Zn-Cd)同位素在闪锌矿中的应用已经成为研究矿床形成过程和确定矿床金属来源重要手段(Yang et al., 2022; Zhu et al., 2021)。本研究探讨了位于中国西北青海省青藏高原北缘的锡铁山铅锌矿床闪锌矿的锌镉同位素组成, 以期能够为锡铁山铅锌矿床成矿过程、成矿物质来源、成矿后变质变形改造作用提供约束。锡铁山矿床位于青藏高原东北边缘的柴北缘成矿带中段, 赋矿围岩为滩间山群变质火山-沉积岩系。矿体类型主要包括赋存在大理岩中的块状矿体和赋存在片岩中的条带状矿体。总体而言, 赋存在大理岩中的硫化物几乎未见变质变形特征, 而赋存在片岩中的硫化物则呈现出显著的变质变形结构特点(Zhao et al., 2021a, 2021b)。

本文分析了未经变质和具有明显变形特征的闪锌矿中的 Zn-Cd 同位素组成。未经变质的闪锌矿(Sp1)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(相对于 JMC Lyon)范围从 0.15‰到 0.39‰, 而变质的闪锌矿(Sp2)的范围为 0.03‰到 0.19‰。两种闪锌矿 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值(相对于 NIST 3108)的变化范围均较小, 分别为-0.10‰至+0.02‰和-0.06‰至-0.01‰。Sp1 闪锌矿显示出 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与海拔高度之间的显著正相关性, 表明瑞利分馏可能是主要控制因素。相反, Sp2 闪锌矿 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与海拔高度之间表现出明显的负相关性, 可能与变质变形的再活化过程中硫化物熔体的参与有关。有研究认为变质变形过程中发生深熔的硫化物熔体显著富集轻 Zn 同位素, 该熔体与活化迁移硫化物相互作用不但能够增加硫化物活化迁移距离, 而且能够改变硫化物 Zn 同位素组成(Matt et al., 2020)。锡铁山矿床闪锌矿 Cd 同位素分馏不显著, 其他中高温岩浆热液矿床也表现出类似特点。此外, Sp2 闪锌矿 Cd 同位素也未观察到与海拔高度之间的相关性, 推测 Cd 同位素在硫化物熔体与硫化物之间并未发生显著的分馏, 因此生成的熔体与原生硫化物 Cd 同位素特征类似。由此可见, 对于经历了变质和变形的矿床来说, Cd 同位素在变质和变形过程中可能经历较小或可以忽略不计的分馏, 从而可能保留了更多有关 Cd 来源特征的宝贵信息。相比之下, 锌同位素更容易在变质和变形过程中发生分馏, 因此在追溯金属来源时应分析变质变形作用可能的影响, 并谨慎使用 Zn 同位素来示踪经历过变质变形改造矿床的成矿物质来源。

对比分析可知, 矿床未变质闪锌矿 Zn-Cd 同位素组成特征与典型岩浆热液系统类似, 明显区别于 SEDEX 型、VMS 型以及 MVT 型矿床, 成矿物质来源显示了岩浆热液来源特征。此外, 我们观察到锡铁山铅锌矿床闪锌矿 Cd 同位素与 Zn 同位素存在解耦现象, 表明它们的来源可能存在略微的差异(Wen et al., 2016)。

参考文献:

- Matt P, Powell W, Mathur R, et al. 2020. Zn-isotopic evidence for fluid-assisted ore remobilization at the Balmat Zinc Mine, NY. *Ore Geology Reviews.*, 116: 103227.
- Wen H, Zhu C, Zhang Y, et al. 2016. Zn/Cd ratios and cadmium isotope evidence for the classification of lead-zinc deposits. *Scientific Reports.*, 6.
- Yang Z, Song W, Wen H, et al. 2022. Zinc, cadmium and sulphur isotopic compositions reveal biological activity during formation of a volcanic-hosted massive sulphide deposit. *Gondwana Research.*, 101: 103-113.
- Zhao Z, Leach D L, Wei J, et al. 2021b. Origin of the Xitieshan Pb-Zn deposit, Qinghai, China: Evidence from petrography and S-C-O-Sr isotope geochemistry. *Ore Geology Reviews.*, 139: 104429.
- Zhao Z, Wei J, Liang S, et al. 2021a. Sulfide remobilization and trace element redistribution during metamorphism and deformation at the Xitieshan Pb-Zn deposit, NW China. *Ore Geology Reviews.*, 136: 104170.
- Zhu C, Wen H, Zhang Y, et al. 2021. Cadmium isotopic constraints on metal sources in the Huize Zn - Pb deposit, SW China. *Geoscience Frontiers.*, 12: 101241.

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41902090)

第一作者简介: 赵志新, 男, 1990 年生, 博士, 主要从事 Pb-Zn 矿床成矿相关的岩石学、矿床学研究。

*通讯作者, E-mail: zhixinzhao@cug.edu.cn

北祁连中元古代塔里干沟菱铁矿铁建造成因

周子龙, 朱祥坤*

(中国地质科学院 地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

铁建造(iron formations, IF)为一种化学沉积岩, 主要由硅质和铁质矿物组成。IF 在前寒武纪的规模、数量和成因机制与当时大地构造、火山活动以及表层环境的氧化还原状态密切相关。最早铁建造形成于 38 亿年, 25 亿年左右达到峰值, 18 亿年左右大规模的 IF 消失, 直到 8~6 亿年在全球范围内才再次出现, 最终消失在显生宙的氧化海洋中。有关前寒武纪铁建造的成因长期存在争议, 以往研究主要关注海水中的 Fe^{2+} 如何氧化形成 Fe^{3+} , 包括通过蓝藻细菌光合作用释放的氧气、铁氧化细菌新陈代谢和缺氧的光合作用、紫外光光化学等氧化方式。磁铁矿和菱铁矿是铁建造中最主要的含 Fe^{2+} 矿物, 其形成途径研究相对薄弱, 菱铁矿可能是从海水中直接沉淀成因, 也可能是成岩过程中生物异化铁还原作用形成, 而磁铁矿的成因比较复杂, 在成岩、变质和交代过程中均可形成。

近年来, 在北祁连西段中元古代地层中相继发现了卡瓦、塔里干沟、沙梁、小龙孔、双龙等大-中型铁矿, 这些铁建造主要形成于中元古代。其中塔里干沟铁矿以菱铁矿为主, 明显不同于区域上大多数以铁氧化物为主的铁矿, 且未见条带状构造, 类型十分特殊。前人总结了矿床成矿条件、矿体特征, 但是其成因研究薄弱, 例如成矿物质来源、海水中溶解的 Fe^{2+} 如何沉淀形成富菱铁矿铁建造以及沉积时海洋氧化还原状态和化学组成等。本研究以塔里干沟铁建造为研究对象, 开展了详细的矿物学、地球化学、碳-氧和铁同位素研究, 系统地探讨了其成因, 并且为揭示该时期海洋氧化还原状态和化学组成提供信息。

塔里干沟菱铁矿矿床位于甘肃省酒泉市肃南县, 预测资源量约 50Mt。铁矿呈层状、似层状产于中元古代桦树沟组陆源碎屑沉积建造之中, 矿体呈层状、似层状和透镜状与围岩整合产出, 顶底板围岩均为板岩。塔里干沟地区主要为菱铁矿石, 呈块状构造和浸染状构造, 半自形-它形结构。矿石比较纯净, 以菱铁矿为主, 其次可见燧石/石英、黄铁矿(自形)、黄铜矿(它形)、重晶石(半自形-它形)、碳酸盐矿物和绢云母等。菱铁矿一般呈灰白或黄白色, 氧化后呈红褐色, 颗粒大小为 50~200 μm , 硫化物(黄铁矿和黄铜矿)呈稀疏浸染状分布于菱铁矿石中, 暗示这些硫化物、重晶石和菱铁矿为沉积成岩阶段的产物。

铁建造中铁质来源一直是众多学者关心的问题, 有大陆物质风化、海底热液或两者兼有等不同认识。由于 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 在海水中很难溶解, 且在热液交代过程中比较稳定, 因此热液流体通常具有较高的 Fe/Ti、Fe/Al 比值和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值, 塔里干沟铁建造 Fe/Ti、Fe/Al 和 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值均较高, 为典型的含海底热液组分沉积物特征。以往的研究表明, 高温热液流体(>250 $^{\circ}\text{C}$)具有显著的 Eu 正异常特征, 而低温热液流体没有或显示较弱的 Eu 异常。塔里干沟铁矿可见 Eu 正异常特征, 也表明铁质来源于热液流体。

前寒武纪 IF 中菱铁矿可以从富铁海洋中通过无机沉淀方式直接形成, 也可以是成岩过程形成。成岩过程形成的菱铁矿显著富集轻碳同位素, 例如 Kuruman IF 铁碳酸盐可达-12‰, 下马岭组菱铁矿达-24.44‰。塔里干沟铁建造菱铁矿单矿物 $\delta^{13}\text{C}$ 值为-3.5‰~-2.5‰(平均为-0.95‰), 与现代海水碳同位素值接近(-0.2‰~2‰), 暗示海水中溶解的无机碳来源。塔里干沟菱铁矿 $\delta^{13}\text{C}$ 值与古元古代 Cauê IF ($\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围-2.5‰~-0.8‰) 中碳酸盐矿物碳同位素组成也基本一致, 前人研究认为这些碳酸盐矿物为海水中原始沉淀形成, 与塔里干沟类似。

近年来, Fe 同位素在示踪铁矿床的物质来源、成矿机理、海洋氧化还原过程等方面发挥了重要作用。塔里干沟地区菱铁矿 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围不大 (-0.74‰~-0.14‰, 平均值=-0.51‰)。通过计算, 菱铁矿沉淀时 Fe^{2+} 溶液的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值在海底热液 (-0.69‰~-0.21‰, 平均值为-0.39 \pm 0.13‰, Sharma et al., 2001; Beard et al., 2003) 和海水(负值或接近零值, Johnson et al., 2008) 之间, 这也表明镜铁山菱铁矿与海底热液和同期海水

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: U2244210)

第一作者简介: 周子龙, 男, 1995 年生, 博士研究生, 主要从事沉积型铁矿成因研究。

* 通讯作者, E-mail: xiangkunzhu@163.com

铁同位素保持分馏平衡,菱铁矿大多为原始沉积成因。菱铁矿铁同位素特征表明成矿物质来自海底热液和海水,与稀土元素、碳同位素获得的结论一致。有学者也认为铁建造中菱铁矿形成于成岩过程中,由三价铁还原和有机质的氧化形成的,然而大多数太古宙-古元古代 BIF 中菱铁矿的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值显著低于或高于海水值,大多学者将其解释为 DIR 成因,这与塔里干沟铁矿的特征不同。

塔里干沟铁建造围岩主要为陆源碎屑岩和灰岩,同时未见到条带状构造,波痕和交错层理发育,暗示其可能形成于浪基面之上滨海-浅海环境。此外,研究区 IF 中碎屑物质很少,暗示了 IF 形成于海进时期。前人研究认为菱铁矿一般形成于局限还原环境,稀土元素 Ce 有两种价态 (Ce^{3+} 和 Ce^{4+}),由于对氧化还原环境敏感,因此常用于沉积盆地海水氧化还原指示剂,塔里干沟铁矿样品均没有显示明显的是 Ce 异常,表明菱铁矿沉积于缺氧富铁、贫硫的环境。

参考文献:

- James H L. Sedimentary facies of iron-formation. *Econ Geol*, 1954, 49: 235-293.
- Bekker A, Slack J F, Planavsky N, et al. Iron formation: The sedimentary product of a complex interplay among mantle, tectonic, oceanic, and biospheric processes. *Econ Geol*, 2010, 105: 467-508.
- Heimann A, Johnson C M, Beard B L, et al. Fe, C, and O isotope compositions of banded iron formation carbonates demonstrate a major role for dissimilatory iron reduction in ~2.5 Ga marine environments. *Earth Planet Sci Lett*, 2010, 294: 8-18.
- 张衍, 朱祥坤. 蓟县下马岭组菱铁矿地层的基本地质特征. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32: 529-537.
- 齐瑞荣, 陈世强, 胡小春, 等. 甘肃北祁连西段镜铁山铁矿外围勘查实践——以卡瓦铁矿富集区找矿突破为例. *甘肃地质*, 2015, 24: 11-18.

铁同位素对马坑铁矿成矿过程的制约

朱志勇^{*}, 朱祥坤

(中国地质科学院地质研究所, 自然资源部同位素地质重点实验室, 北京, 100037)

马坑铁矿是闽西南凹陷带乃至整个华东地区已知最大的铁矿床, 自上世纪五十年代发现以来, 大量学者对其进行了研究, 尽管在成矿模式上仍存在一定的争议, 如: 海相沉积型矿床, 海相火山沉积-热液改造矿床, 以及矽卡岩型层控矿床。但是大家的共识是: 马坑铁矿发生了强烈的矽卡岩矿化作用。马坑铁矿深层岩体为莒舟-大洋花岗岩(年龄介于 130~140Ma), 矽卡岩矿体硫化物阶段辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为 $130.5 \pm 0.9\text{Ma}$ 和 $133.0 \pm 0.8\text{Ma}$, 层状的辉绿岩年龄数据目前仍存在争议。从详细的地质调查和年代学研究来看, 它发育有大量典型的矽卡岩矿化特征, 马坑铁矿现在是矽卡岩矿床没有问题, 但是在此之前发生过什么, 有没有其他矿化作用, 它们对这个铁矿的物质贡献分别有多少? 对相关地质体进行铁同位素分析或可有助于解决上述问题。

长期以来深层岩体(大洋岩体)对马坑铁矿的贡献可能被高估, 经研究大洋岩体铁同位确实高于全球火成岩演化线(图 1), 但是根据马坑铁矿储量估算, 仅仅大洋岩体丢失的轻铁无法实现质量平衡, 且大洋岩体为高分异的 A 型花岗岩, 含水矿物较少, 岩石新鲜程度很高, 本身以流体出溶或者热液析出等形式迁出轻铁可能性也不大。大洋岩体对马坑铁矿的贡献, 在物质上并不显著, 至多也只是提供了热源使得流体发生对流, 从而促进铁的成矿。其铁同位素异常应为其它原因所致, 需进一步研究。

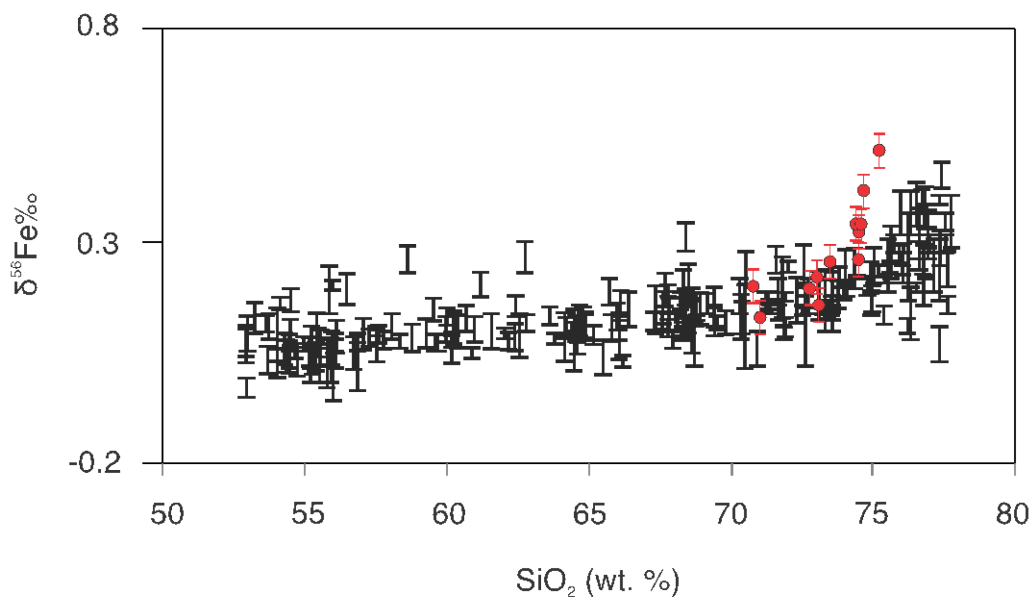


图 1 全球火成岩 SiO_2 与 $\delta^{56}\text{Fe}$ 同位素演化趋势图(黑色), 大洋岩体铁同位素组成(红色)

层状辉绿岩与矽卡岩常呈现互层形式产出, 全球火成岩铁同位素以及采集到的新鲜辉绿岩实测结果均表明初始的辉绿岩铁同位素接近地球平均值。关于矽卡岩铁矿中磁铁矿是以矿浆形式形成还是流体迁移形式形成, 一直存在多种观点。本研究对互层的辉绿岩和矽卡岩矿石分别进行了铁同位素分析, 发现蚀变后辉绿岩铁同位素明显变重, 与之对应的矽卡岩及矿石铁同位素整体低于地球平均值(图 2), 显示成矿过程主要受控于流体的蚀变、迁移和沉淀, 而非矿浆形式直接沉淀磁铁矿。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 42073015; 41803021), 中国地质科学院基本科研业务费(JKYZD202311)

第一作者简介: 朱志勇, 男, 1988 年生, 副研究员, 主要从事矿床地球化学及分析地球化学研究。

^{*}通讯作者, E-mail: zhiyong_zhu@cags.ac.cn

