

Ar-Ar、U-Pb 同位素定年技术在新疆东天山铁铜多金属成矿带年代学研究中的应用

陈文*, 孙敬博, 张斌, 张文, 张彦, 刘新宇

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

东天山地区在晚古生代地球动力学演化期间发育有一条规模可观的铁铜金多金属成矿带, 包含了四个铁铜金多金属矿床成矿系列, 即火山岩型铁矿成矿系列、斑岩型—火山热液型铜矿成矿系列、铜镍硫化物成矿系列和造山型—浅成低温热液型金矿成矿系列。按成矿类型划分, 可以分为火山热液型铜(铁)矿、斑岩型铜矿、火山热液型铜矿、铜镍硫化物矿床、造山带型金矿、浅成低温热液型金矿和矽卡岩型铜银矿等。已发现金属矿床数十个: 在百灵山—黑尖山—路白山一带, 分布着与钙碱性系列火山岩有关的铁铜矿床, 主要有元宝山、百灵山、黑尖山、赤龙峰、雅满苏、沙泉子、黑峰山、路白山等众多铜铁矿床(点)。在小热泉子—延东—土屋(东)—赤湖一带, 分布着与火山岩有关的火山热液型和与钙碱性火山岩一次火山岩有关的斑岩型铜矿床, 自西向东分布有小热泉子、延东、土屋、土屋东、灵龙、赤湖、三岔口等铜矿床。在土墩—黄山—镜儿泉一带, 分布着与基性—超基性岩有关的铜镍硫化物矿床, 主要有黄山、黄山东、香山、土墩、黄山北、黄山南、二红洼等大、中、小铜镍硫化物矿床。在康古尔塔格一带, 分布着与碰撞期有关的造山带型金矿和碰撞期后弛张阶段形成的浅成低温热液型金矿, 主要有康古尔、康西、马头滩、大东沟、翠岭、西凤山、石英滩等金矿床。在东天山南缘的十里坡、黑龙峰一带发现了自然铜矿存在。

东天山地区在找矿方面虽然取得了世界瞩目的成果, 但在矿床的成因和与矿床有关的基础地质研究方面仍然存在着不少问题, 如对土屋铜矿床成因, 有斑岩型(芮宗瑶等)和火山岩型(宋叔和等)两种认识, 而对赋矿地层企鹅山群时代有石炭系(新疆地质矿产局, 1994)、泥盆系(芮宗瑶, 2001; 秦克章等, 2001)和石炭系—泥盆系(任秉琛等, 2002)等多种观点, 对与成矿有关的斜长花岗斑岩, 有人认为侵位时代为二叠纪(新疆地质矿产局, 1994), 有人认为是石炭纪(芮宗瑶, 2001; 秦克章等, 2001), 有人认为既有二叠纪也有石炭纪(任秉琛等, 2002)。对小热泉子铜矿床成因方面有 VHMS 型(秦克章等, 2001)、火山热液型(毛景文等, 2001)、火山喷发沉积—后期热液改造型(陈文明等, 1999)和斑岩型等多种成因观点。产生上述争议的主要原因之一是相关矿床的成矿时代问题没有得到根本的解决。我们对区域内典型铁铜矿床, 在进行了基础地质、矿床地质和同位素示踪等研究基础上, 主要应用 Ar-Ar 和 U-Pb 定年技术进行了系统的同位素年代学研究, 确定了部分典型矿床成矿过程的相关时代。

1 百灵山铁矿床同位素年代学研究

百灵山铁矿位于新疆鄯善县东南 144km 处, 大地构造位置位于东天山觉罗塔格晚古生代沟弧带中的阿齐山—雅满苏岛弧内。矿床的成因为早期海相火山喷流沉积成矿, 后期受岩浆热液改造作用富集成矿, 矿床类型为火山喷流沉积-叠加后期热液改造型。分别对矿区的赋矿火山岩、辉长岩及热液蚀变期绢云母进行了同位素年代学研究。结果表明: 早期火山喷流沉积成矿时代为早石炭世早期, 年龄为 350.8 ± 3.6 Ma。晚期岩浆热液改造富集成矿作用发生在约 311Ma-321Ma 期间。

2 梧桐沟铁矿床、尖山铁矿床同位素年代学研究

梧桐沟铁矿和尖山铁矿产出于东天山觉罗塔格构造带内, 经历了早期沉积成矿和后期动力变质改造成矿两期成矿作用, 是沉积-动力变质(热液)改造型铁矿。对早期的沉积成矿已无法获得可靠的年龄数据, 但对于主成矿期的变质热液改造阶段, 因为有适宜同位素测年的矿物, 可以确定其成矿时代。在矿石中选

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 42127801; 42002168)

第一作者简介: 陈文, 男, 1962 年生, 研究员, 主要从事同位素地质年代学和热年代学研究。

* 通讯作者, E-mail: chenwenf@vip.sina.com

出成矿期的脉石矿物黑云母进行 Ar-Ar 同位素测年分析, 年龄结果证明后期动力变质(热液)改造成矿作用发生在约 300Ma 和 267Ma。其中, 梧桐沟铁矿经历了一期改造作用, 改造成矿作用发生在约 300Ma 时期, 对应的区域地质事件是逆冲推覆剪切变质变形; 尖山铁矿经历了两期改造成矿作用, 早期发生在约 300Ma 左右, 和梧桐沟铁矿同期, 此后又经历了晚期动力改造成矿作用, 发生在约 267Ma 左右, 对应的区域地质事件是走滑剪切变质变形作用。

3 红云滩铁矿同位素年代学研究

红云滩铁矿矿区位于北天山地向斜褶皱带、阿奇山背斜的东南翼, 构造位置属于觉罗塔格南缘。关于其成因, 早期认为是火山-热液型铁矿, 现在多认为是矽卡岩矿床, 即早期的火山作用提供了铁的矿源层, 但主成矿期是与后期侵入岩有关的热液交代充填阶段。其最显著的特点是包含矿体的中性火山岩“漂浮”于侵入岩之上。

从矿区侵入到赋矿火山岩中的辉绿岩样品中选出锆石做 LA-ICP-MS U-Pb 测年分析, 获得了 $342.1 \pm 3.5 \text{Ma}$ (2σ) 的年龄值。这一年龄值限定了赋矿火山岩地层的时代应该为早石炭世。

矿石中绢云母与磁铁矿密切共生, 其年龄可准确代表铁矿床的成矿时代。绢云母是很好的 Ar-Ar 定年矿物, 从红云滩铁矿石中选出了绢云母用于 Ar-Ar 测年分析, 获得了 315.6Ma-318.8Ma 的坪年龄, 表明红云滩铁矿主成矿期—热液期成矿作用发生在 316-319Ma 期间。

对红云滩矿区的石英角斑岩、晶屑凝灰岩中锆石进行 LAM-ICP-MS 测年, 获得了 319Ma 和 311Ma 的年龄数据。所分析的锆石为岩浆热液型锆石, 其年龄晚于侵入岩中锆石年龄 ($328.5 \pm 9.3 \text{Ma}$, 吴昌志等, 2006), 但在误差范围内和矿石中热液蚀变期绢云母 Ar-Ar 年龄一致, 进一步限定了成矿时代。

4 小热泉子铜矿同位素年代学研究

小热泉子铜矿位于吐鲁番市东南, 距吐鲁番市直线距离约 80 公里。矿区的大地构造位置处于哈萨克斯坦古板块之准噶尔微板块与塔里木古板块对接带北侧的哈尔里克—大南湖岛弧带上。矿石类型分为石英脉型块状铜矿石和绿泥石岩型块状铜矿石两类, 成矿类型为火山喷流沉积—岩浆热液富集叠加改造型矿床。

(1) 为限定火山喷流沉积成矿时代, 对两种矿石分别进行了锆石 U-Pb 测年。石英脉型矿石中锆石样品测试给出的 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值是 $401.0 \pm 4.0 \text{Ma}$ 。根据锆石的形态和 U-Pb 年龄数据特征, 认为石英脉中 401Ma 的锆石为捕获火山岩锆石, 该年龄值反映了火山喷发的年龄。绿泥石型矿石中的锆石测试获得 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄加权平均值是 $400.5 \pm 5.6 \text{Ma}$, 与石英脉型矿石中 $401.0 \pm 4.0 \text{Ma}$ 的锆石 U-Pb 年龄相同, 反映了火山喷发的年龄。小热泉子铜矿早期火山喷流沉积成矿时代为 400Ma 左右。

(2) 为了限定岩浆热液富集叠加改造成矿期的时代, 从石英脉型矿石中选取热液蚀变期绢云母做 Ar-Ar 阶段升温测年分析, 获得 $267.5 \pm 2.5 \text{Ma}$ 的坪年龄, 该年龄表明, 小热泉子铜矿岩浆热液富集叠加改造成矿作用发生在 265-270Ma 左右。

参考文献:

- 陈文明. 1999. 新疆小热泉子铜(锌)矿床同位素研究. 地球学报, 20(04):349-356.
- 毛景文, 杨建民, 韩春明, 等. 2002. 东天山铜金多金属矿床成矿系统和成矿地球动力学模型. 地球科学, 27(04):413-424.
- 秦克章, 方同辉, 王书来, 等. 2001. 吐哈盆地南缘古生代“天窗”卡拉塔格铜金矿化区的发现及其成矿潜力. 中国地质, 28(03):16-23.
- 秦克章, 方同辉, 王书来, 等. 2002. 东天山板块构造分区、演化与成矿地质背景研究. 新疆地质, 20(4):302-308.
- 任秉琛, 杨兴科, 李文明, 等. 2002. 东天山土屋特大型斑岩铜矿成矿地质特征与矿床对比. 西北地质, 35(03):67-75
- 芮宗瑶, 王福同, 李恒海, 等. 2001. 新疆东天山斑岩铜矿带的新进展. 中国地质, 28(02):11-16.
- 芮宗瑶, 王龙生, 王义天, 等. 2002. 东天山土屋和延东斑岩铜矿床时代讨论. 矿床地质, 21(01):17-22.

矽卡岩石榴子石的 LA-ICP-MS 面扫描 U-Pb 定年

葛粲, 汤笑伟, 汪方跃*

(合肥工业大学安徽省矿产资源与矿山环境工程技术研究中心, 安徽, 合肥 230009)

矽卡岩矿床的年代学信息对研究矽卡岩矿床的矿床成因、演变过程、成矿规律和找矿勘查具有重要的指示意义。石榴子石是矽卡岩矿床中的常见矿物, 虽然石榴子石具有高 U 特征, 但是由于其普通铅高以及铀分布不均一的原因, 导致 LA-ICP-MS 点分析获得年龄成功率不高。针对点分析定年遇到的深度分馏和剥蚀点选取、普通铅校正等问题, 本文提出一种利用 LA-ICP-MS 面扫描分析数据的虚拟点构建技术, 在 Tera-Wasserburg (TW) 图中实现普通铅校正来确定含普通铅石榴子石年龄。本文通过理论推导、数值模拟和实验分析研究发现, 利用相关联的 208Pb、232Th、238U 测量数据校正生成 208Pbc/238U 指标, 并据此对 TW 图中的数据进行数据分组抽样构造虚拟测量点, 可以有效地把面扫描测量数据转换为与点分析测量类似但放射母子比例展布更优的数据。利用此方法对长江中下游成矿带鄂东矿区铜绿山大型 Cu-Fe-Au 矽卡岩矿床石榴子石进行面扫描分析。仅使用 15 分钟的样品面扫描数据, 在获得了微量元素含量分布的同时, 获得了同位素比值虚拟点, 交点年龄为 139.2 ± 2.9 Ma, (MSWD=0.7, n=126), 与前人矿床研究结果相一致, 验证了此方法的可行性。利用 LA-ICP-MS 面扫描方法进行定年分析技术不仅有利于对样品期次的筛选, 剔除包裹体等异常数据, 还避免了点分析中深度分馏和繁复的选点流程及二次分析, 提高了分析效率和成功率, 在获得样品元素含量分布的同时获得矿物年龄, 为当前矽卡岩型矿床相关的关键金属研究提供了更为便捷的方法。

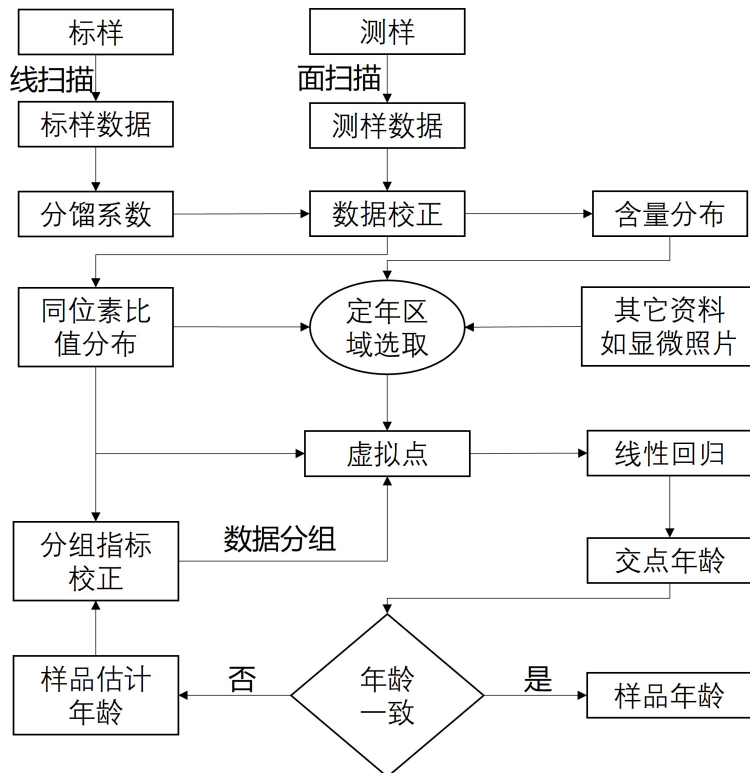
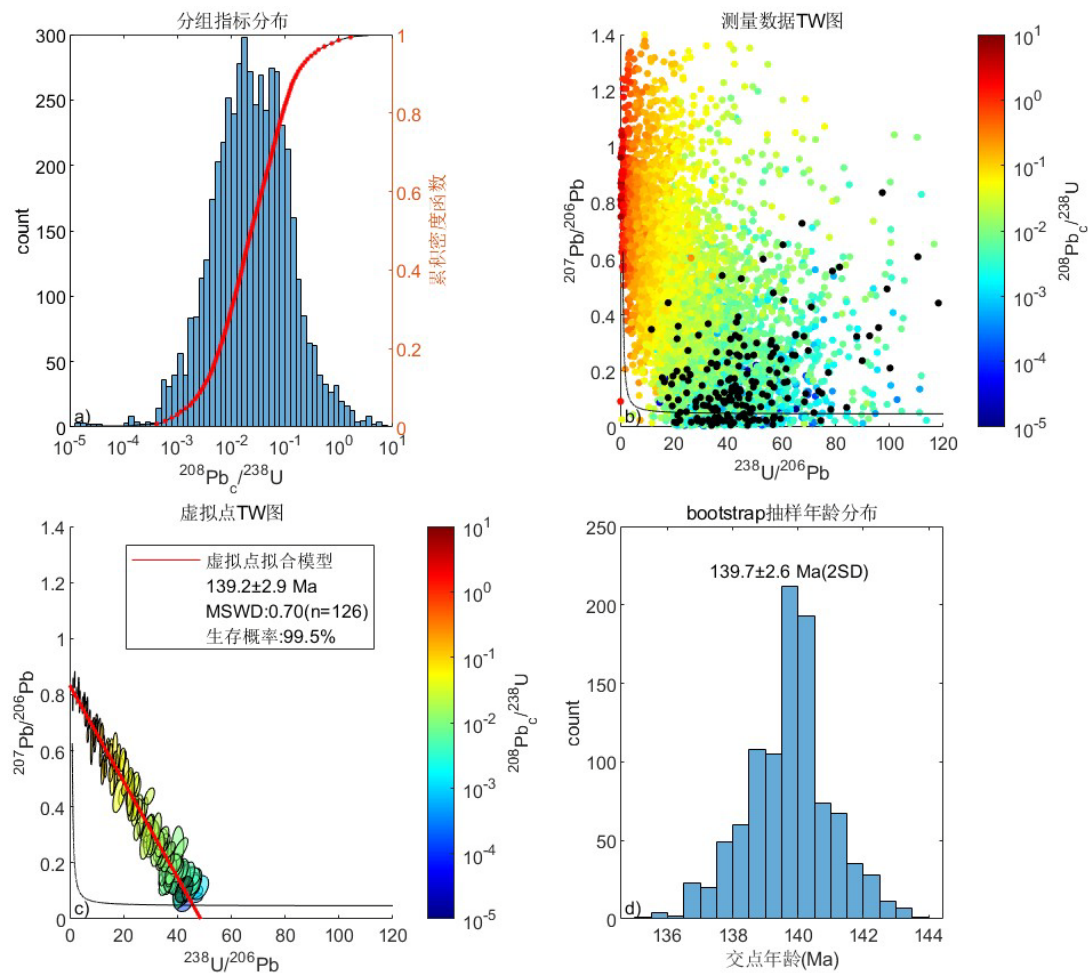


图 1 基于 LA-ICP-MS 面扫描数据的 U-Th-Pb 定年分析的数据处理流程

基金项目: 国家自然科学基金项目(42273061、91962218、42273065)和国家重点研发计划项目(2022YFC2903503)

第一作者简介: 葛粲, 男(1986-), 副教授, 固体地球物理专业。E-mail: gecan@hfut.edu.cn; 汪方跃, 男(1982-), 副研究员, 地球化学专业。E-mail: fywang@hfut.edu.cn

基于 LA-ICP-MS 面扫描技术 U-Th-Pb 定年方法, 不仅适用于矽卡岩中石榴子石定年, 也同样适用于符山石、绿帘石等含 U 矿物的定年, 从而约束矿床热液过程的精确年龄。我们即将在自主研发的面扫描软件基础上, 开发显微图片匹配和定年软件, 争取实现对样品的不同区域数据的分别提取, 对矿物核心、环带以及穿插岩脉分别分析处理, 为矽卡岩型相关关键金属矿床的研究提供更为便捷的手段。



a. 分别为校正后分组指标直方分布图; b. 分馏系数校正后的测量数据在 TW 图中的分布;c. 虚拟点数据在 TW 图中的分布及拟合结果; d. 1000 次 bootstrap 模拟获得的交点年龄直方图

图 2 石榴子石样品 ZK803-97 的年龄分析数据分布及结果.

参考文献:

- Drost K, Chew D, Petrus JA, Scholze F, Woodhead JD, Schneider JW and Harper DA. 2018. An image mapping approach to U - Pb LA-ICP-MS carbonate dating and applications to direct dating of carbonate sedimentation. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19(12): 4631-4648
- Chew D, Drost K, Marsh JH and Petrus JA. 2021. LA-ICP-MS imaging in the geosciences and its applications to geochronology. *Chemical Geology*, 559: 119917
- Wang FY, Ge C, Ning SY, Nie LQ and Zhong GX. 2017. A new approach to LA-ICP-MS mapping and application in geology. *Acta Petrologica Sinica*, 33(11): 3422-3436 (in Chinese with English abstract)

新一代 SHRIMP 测定锆石中的氧同位素

耿科¹, 郑春波², 尉鹏飞¹, 蔡娜¹, 谢伟¹, 李大鹏^{1*},
张岩¹, 刘强¹, 张超¹

(1. 山东省地质科学研究院 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室 国土资源部金矿成矿地质过程与资源利用重点实验室, 山东 济南 250013; 2. 平度市自然资源局, 山东 青岛 266700)

SHRIMP (Sensitive High Resolution Ion MicroProbe) 自上世纪 70 年代末问世以来, 在同位素地质年代学、矿床成因、宇宙化学、古环境研究等方面获得了广泛应用(宋彪等, 2002)。其最新一代的产品 SHRIMP V 目前已在山东省地质科学研究院安装完毕, 正在进行内部调试。

原位微区氧同位素测试采用铯离子源能量 5kV, 加速电压 10kV, Kohler 聚焦模式, 离子源狭缝宽度 120 μm , 锆石表面一次离子流强度约为 3nA, 束斑直径约为 25 μm , 中和用电子枪能量 1.9kV, 电子投射范围直径约 200 μm 。轰击样品后产生的二次离子采用 10kV 电压提取, 先后通过静电分析器和扇形磁场进行能量和质量分离, 最后在接收器中使用法拉第杯分别同时接收 ^{16}O 和 ^{18}O 。接收器狭缝宽度均为 300 μm , 最终获得的 ^{16}O 信号强度约为 2.4×10^{10} cps。1%峰高质量分辨率 >1800 , $\delta^{18}\text{O}$ 理论分析精度优于 0.3‰ (2SD)。

本次研究测试的样品为锆石标样 91500、TEM2 和 R33, 粘在同一个直径 2.5cm 的环氧树脂靶上。锆石靶由澳大利亚科学仪器公司提供, 抛光、清洗、干燥后经过 Cressington 108CA 离子溅射仪镀金, 使表面电阻 $<25\Omega$, 装入样品舱。三个样品的测试依次交替进行, 每个样品点采集 6 组数据, 每组数据采集时间 20s, 加上前置预剥蚀时间 90s 和偏转板扫峰时间, 单个样品点总耗时约 7.5min。数据采用 SHRIMP 自带的 POXI 程序 (ver 2020-03-18) 预处理, 投图采用 Isoplot (ver 3.76)。使用 91500 ($\delta^{18}\text{O}=10.1\text{‰}$, Valley, 2003) 作为已知标样, 测定 TEM2 和 R33 的 $\delta^{18}\text{O}$ 值。结果使用 V-SMOW 标准值 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}=0.0020052$ 进行校正。

TEM2 锆石 74 个测点 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围 6.64~9.04‰ (图 1), 单点误差平均值 0.21‰ (2SD)。其中 1 个点单点误差过大, 可能由于仪器腔体内放电引起数据异常; 另外有 3 点数据明显偏低, 且在落 95%置信区间外, 予以排除。其余 70 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $8.20 \pm 0.64\text{‰}$ (2SD), 与激光氟化法 $8.2 \pm 0.01\text{‰}$ (Valley, 2003) 的测试结果在 2SD 范围内一致。

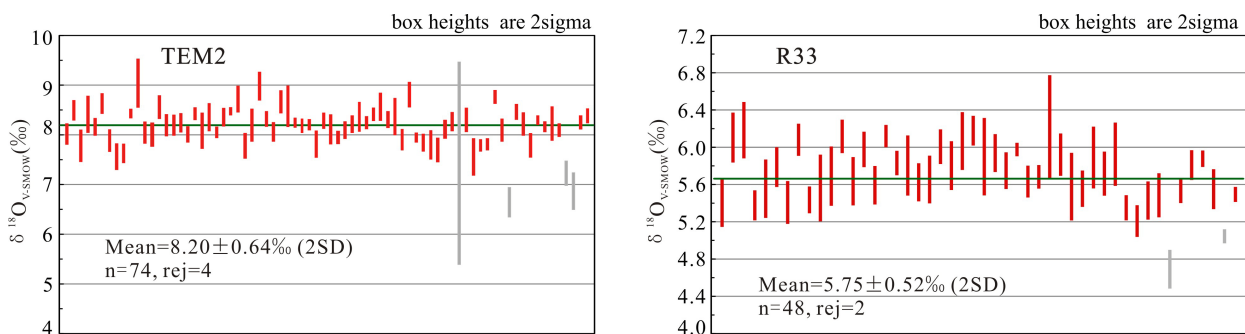


图 1 标准锆石氧同位素测试结果

R33 锆石 48 个测点 $\delta^{18}\text{O}$ 值变化范围 4.69~6.22‰, 单点误差平均值 0.22‰ (2SD)。其中 2 点数据明显偏低, 且在落 95%置信区间外, 予以排除。其余 46 个测点的 $\delta^{18}\text{O}$ 平均值为 $5.75 \pm 0.52\text{‰}$ (2SD), 与激光氟化法 $5.55 \pm 0.04\text{‰}$ (Valley, 2003) 的测试结果在 2SD 范围内一致。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 42172094; 42272104); 山东省重点研发计划 (2022CXPT047)

第一作者简介: 耿科, 男, 1982 年生, 博士, 主要从事胶东金矿相关的矿物学、岩石学、矿床学研究。E-mail: gengke@126.com

* 通讯作者, E-mail: dpengli@126.com

本次研究在山东省地质科学研究所利用二次离子质谱仪 (SHRIMP V) 初步建立了锆石氧同位素的微区原位分析方法。锆石标样 TEM2、R33 的 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果与参考值在误差范围内一致, 证明方法较为可靠。

参考文献:

- 宋彪, 张玉海, 刘敦一. 2002. 微量原位分析仪器 SHRIMP 的产生与锆石同位素地质年代学. 质谱学报, 23(1): 58-62.
- Valley J W. 2003. Oxygen isotopes in zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 53(1): 343-385.

黄铁矿 Zn 和 Cd 同位素示踪果洛龙洼造山型金矿成矿金属来源

李海涛, 胡圣虹*, 张新铭, 郭伟, 靳兰兰

(中国地质大学(武汉) 生物地质与环境地质国家重点实验室 地球科学学院 资源学院, 湖北 武汉 430074)

素有“金腰带”之称的东昆仑成矿带是我国重要的成矿带, 经历过多期岩浆成矿活动。位于东昆仑东段的果洛龙洼金矿, 是该地区最典型且最具规模的金矿床之一。该矿床主要赋存于奥陶-志留系纳赤台群变质岩中, 其地质和地球化学特征研究表明该矿床成矿与地幔岩浆热液密切相关, 属于典型的造山型金矿床。然而, 果洛龙洼矿床成矿作用与变质围岩的关系存在争议(丁清峰等, 2013; 刘心开等, 2013)。成矿金属来源的不确定阻碍了该矿床成因研究, 并制约了东昆仑地区金矿的找矿工作。

随着高精度同位素测试技术(MC-ICP-MS 和 TIMS)的发展, Zn 和 Cd 同位素已成为成矿过程研究强有力的地球化学指标。由于 Zn 和 Cd 同位素在沉积源、变质源和岩浆源中具有组成差异, 且其在成矿过程中的分馏行为研究较为成熟, 其常被用于示踪成矿金属来源。Zn 和 Cd 同位素有着示踪果洛龙洼造山型金矿的成矿金属来源于岩浆流体还是变质围岩的潜力, 但当前 Zn 和 Cd 同位素研究的宿主矿物—闪锌矿在金矿床中分布的成矿阶段有限, 且与金矿化的联系较弱。

在造山型金矿中, 黄铁矿是最主要的载金矿物, 常富集 Cu、Zn 和 Cd 等次要金属元素, 并且, 研究表明, 黄铁矿中的 Zn 和 Cd 也可能来源于在沉积早期变质流体沉淀形成的成岩黄铁矿和地幔岩浆流体(Kerr et al., 2018; Large et al., 2009)。因此, 黄铁矿的 Zn 和 Cd 同位素组成特征可能记录了造山型金矿成矿物质来源的重要信息。因而本文对此开展了相关研究。

根据矿石的矿物组合、结构构造和穿插关系等, 果洛龙洼金矿成矿作用可划分为成矿前阶段(第 0 阶段)、黄铁矿-石英阶段、石英-黄铁矿阶段和方解石-石英-多金属硫化物阶段(第 I、II、III 阶段)。黄铁矿普遍存在于所有矿化阶段(0、I、II、III 阶段), 而闪锌矿仅在第 III 阶段手标本上可见。赋存于变质围岩的 Py0 是成岩黄铁矿, 其镜下特征明显不同于热液黄铁矿(Py1, Py2 和 Py3), 可代表变质围岩端元。值得注意的是, 在各个成矿阶段黄铁矿中均可见闪锌矿包裹物。本研究从 VI 矿体及其周围收集了 20 个硫化物矿石和 4 个围岩样品, 碎样并人工挑选单矿物, 处理后用于元素浓度、Zn 和 Cd 同位素测量。

黄铁矿镜下观察和元素特征表明 Zn 和 Cd 主要以闪锌矿包体的形式赋存于黄铁矿。闪锌矿包体与宿主黄铁矿的接触面光滑, 说明它们不是后期热液填充的, 而是与黄铁矿一起从成矿流体沉淀形成, 与成矿作用关系密切。果洛龙洼矿床黄铁矿的 Zn 和 Cd 同位素组成特征($\delta^{66}\text{Zn} = 0.17\sim 0.44\%$; $\delta^{114/110}\text{Cd} = 0.02\sim 0.56\%$, 图 1A 和 B)明显重于地幔($\delta^{66}\text{Zn} = 0.14\sim 0.22\%$; $\delta^{114/110}\text{Cd} = -0.16\sim -0.04\%$)(Schmitt et al., 2009; Wang et al., 2017)和成因与岩浆活动密切相关的矿床($\delta^{66}\text{Zn} = -0.43\sim 0.23\%$; $\delta^{114/110}\text{Cd} = -0.25\sim 0.05\%$)(Mason et al., 2005; Wen et al., 2016), 表明该矿床不是单一的地幔岩浆源形成。此外, 黄铁矿 Zn 和 Cd 同位素组成受热液剧烈沸腾和黄铁矿重结晶等闪锌矿包体形成过程的影响有限, 因此, 其继承了成矿流体的同位素组成, 可用于示踪果洛龙洼矿床的金属来源。黄铁矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和 $\delta^{114/110}\text{Cd}$ 值落入变质围岩($\delta^{66}\text{Zn} = 0.47\sim 0.51\%$; $\delta^{114/110}\text{Cd} = 0.52\sim 0.57\%$)和地幔岩浆流体的同位素组成范围内(图 1C), 并呈现出良好的正相关关系($R^2 = 0.71$), 表明该矿床成矿金属来源于变质围岩和地幔岩浆流体的混合。黄铁矿 Zn 和 Cd 同位素组成随着成矿作用的进行呈现出递减的趋势, 说明果洛龙洼矿床第 I 阶段后, 变质围岩的金属贡献比例下降, 岩浆流体是第 II 和第 III 阶段的主要金属来源。

基金项目: 国家自然科学基金项目(2021YFC2903003)

第一作者简介: 李海涛, 男, 1994 年生, 博士, 主要从事 Cd 同位素测试技术及其在矿床中的应用研究。

* 通讯作者, E-mail: shhu@cug.edu.cn

本研究表明果洛龙洼矿床成矿物质来源于变质围岩和岩浆流体的混合，并提出黄铁矿中的 Zn 和 Cd 同位素组合可用于示踪造山型金矿床的金属来源，由于黄铁矿的广泛发育，该指标有望在未来得到更多应用。

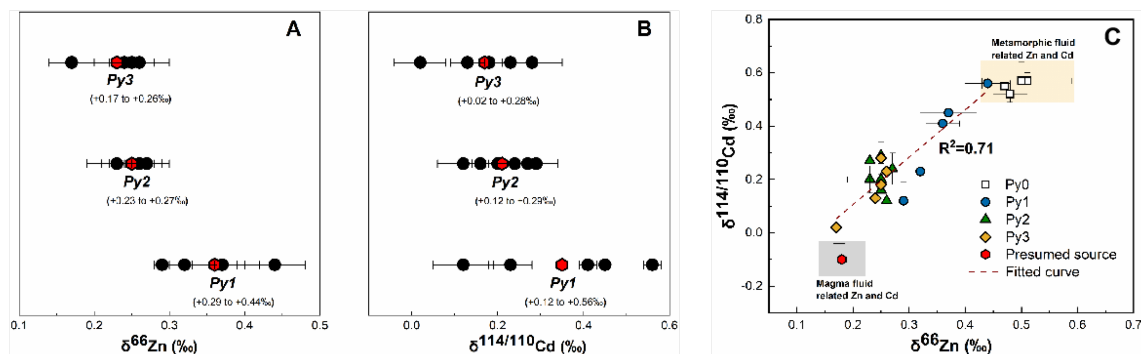


图1 果洛龙洼造山型金矿床不同阶段黄铁矿和闪锌矿样品的 Zn 同位素 (A) 和 Cd 同位素 (B) 组成变化及黄铁矿样品和可能源区的 $\delta^{66}\text{Zn}$ vs $\delta^{114/110}\text{Cd}$ (C): Zn 和 Cd 同位素标准物质分别为 JMC-Lyon 3-0749L Zn 溶液和 NIST SRM 3108 Cd 溶液; Py0 代表在宿主千枚岩中的成矿前阶段黄铁矿; 灰色阴影为文献报道的岩浆源的同位素组成, 数据来源于文献(Schmitt et al., 2009; Zhang et al., 2020)

参考文献:

- Kerr, M. J., Hanley, J. J., Kontak, D. J., et al. 2018. Evidence of upgrading of gold tenor in an orogenic quartz-carbonate vein system by late magmatic-hydrothermal fluids at the Madrid Deposit, Hope Bay Greenstone Belt, Nunavut, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 241: 180-218.
- Large, R. R., Danyushevsky, L., Hollit, C., et al. 2009. Gold and Trace Element Zonation in Pyrite Using a Laser Imaging Technique: Implications for the Timing of Gold in Orogenic and Carlin-Style Sediment-Hosted Deposits. *Economic Geology*, 104(5): 635-668.
- Mason, T. F. D., Weiss, D. J., Chapman, J. B., et al. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chemical Geology*, 221(3-4): 170-187.
- Schmitt, A.-D., Galer, S. J. G., and Abouchami, W. 2009. Mass-dependent cadmium isotopic variations in nature with emphasis on the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 277(1-2): 262-272.
- Wang, Z.-Z., Liu, S.-A., Liu, J., 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.
- 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(1): 25273-25273.
- Zhang, G., Liu, Y., Moynier, F., Zhu, Y., et al. 2020. Zinc isotopic composition of the lower continental crust estimated from lower crustal xenoliths and granulite terrains. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 276: 92-108.
- 丁清峰, 金圣凯, 王冠, 等. 2013. 青海省都兰县果洛龙洼金矿成矿流体. *吉林大学学报 (地球科学版)*, 43(2): 415-426.
- 刘心开, 高建国, 周家喜. 2013. 青海东昆仑果洛龙洼金矿床东区 I 矿体群稀土元素地球化学. *地球化学*, 42(2): 131-142.

电感耦合等离子体串联质谱 (ICP-MS/MS) 准确测定地质样品中的微量 Ag

李嘉威, 宗克清*, 汪在聪

(中国地质大学(武汉) 地球科学学院 地质过程与矿产资源国家重点实验室, 湖北 武汉 430074)

地质样品中的 Ag 含量作为地球化学的一个重要指标, 在研究元素富集变化规律、建立地质-地球化学找矿标志和矿产资源预测等方面具有重要意义。此外, Ag 含量对于研究岩石圈演化也至关重要, 如 Cu/Ag 可以很好的示踪壳幔分异和演化(Wang et al., 2018; Chen et al., 2020)。但是, 准确测定地质样品中的微量 Ag 含量却面临诸多挑战。首先, 除 Ag 矿床外常规地质样品中的 Ag 含量非常低, 如大陆地壳和原始地幔中 Ag 的丰度仅为 56 ng g^{-1} 和 6 ng g^{-1} ; 其次, Ag 在 ICP-MS 测试中受到来自 Zr、Nb、Mo 和 Y 等元素强烈的质谱干扰影响。 ^{107}Ag 和 ^{109}Ag 分别主要受到 $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$ 和 $^{93}\text{Nb}^{16}\text{O}$ 的干扰, 并且地质样品中 Zr 和 Nb 的含量远远高于 Ag, 比如大陆地壳中 Zr/Ag 和 Nb/Ag 比值分别高达 2360 和 142 (Rudnick and Gao, 2014)。前人曾采用膜去溶装置、气溶胶稀释技术、化学分离、数学校正以及动态反应池等技术来解决 Ag 测试中面临的质谱干扰问题。但是这些方法有的需要昂贵的额外装置, 有的需要复杂繁琐的实验流程, 消耗大量试剂资源且费时费力, 数学校正方法难以应用于基体复杂的地质样品, 虽然动态反应池技术可以一定程度上降低干扰, 但只能对 ^{109}Ag 进行测试。

电感耦合等离子体串联质谱 (ICP-MS/MS) 在传统单四级杆 ICP-MS 的基础上, 在碰撞反应池前增加了一个额外的四级杆质量分析器, 该四级杆同样可以用于质量过滤, 仅允许特定质荷比的离子通过。因此我们能够精准控制碰撞反应池中发生的反应, 并且可以深入了解不同离子的反应机理(Balcaen et al., 2015)。ICP-MS/MS 被认为是目前解决传统 ICP-MS 测试中质谱干扰问题最有效的技术之一, 也为地质样品中微量 Ag 的测试提供了新策略。

本研究建立了使用 ICP-MS/MS 准确测定地质样品中微量 Ag 含量的分析方法(图 1)。第一个四级杆质量分析器(Q1)的质荷比被设置为 107 或 109, 仅允许 Ag^+ 及其干扰离子 (主要为 ZrO^+ 和 NbO^+) 通过并进入碰撞反应池, 而其他基体离子都被过滤掉。在反应池中通入 NH_3 , 利用 Ag^+ 和干扰离子与 NH_3 的不同反应活性以区分二者: Ag^+ 与 NH_3 部分发生反应, 主要产物为 Ag^+ 和 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$; 而干扰离子与 NH_3 反应生成氨的多聚物(主要为 $\text{ZrO}(\text{NH}_3)_4^+$ 、 $\text{ZrO}(\text{NH}_3)_5^+$ 和 $\text{NbO}(\text{NH}(\text{NH}_3)_3)^+$), 且任何干扰离子的产物都不会与 Ag 的主要产

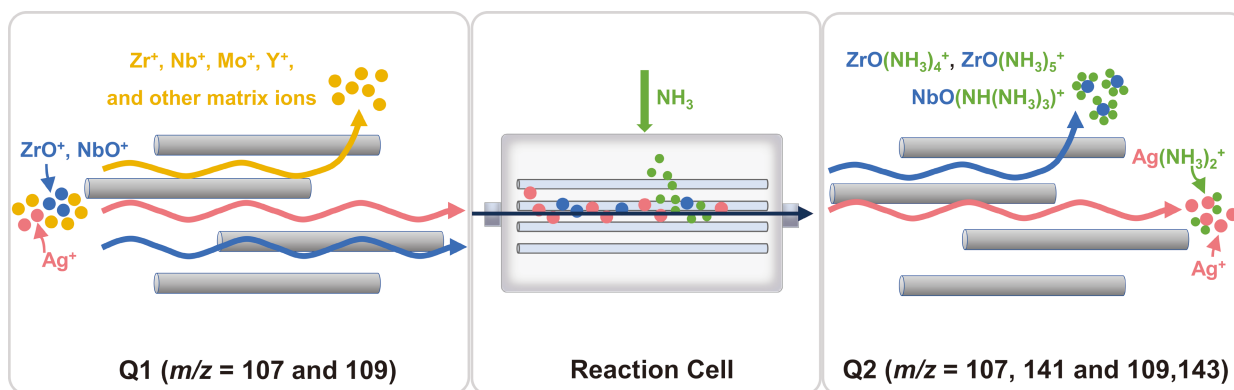


图 1 利用 ICP-MS/MS 无干扰测定 Ag 的原理示意图: Ag 与其干扰物通过与 NH_3 的反应实现了在线分离

基金项目: 国家自然科学基金项目(42373023); GPMR-CUG 项目(MSFGPMR01-03; MSFGPMR10); CUG 杰出青年团队项目(G1323523042)

第一作者简介: 李嘉威, 男, 1997 年生, 博士研究生, 主要研究方向为地质样品微量元素分析技术和方法开发. E-mail: ljw@cug.edu.cn

* 通讯作者, E-mail: zongkeqing@cug.edu.cn

物产生新的质谱重叠。所以 Ag 可以经 Ag^+ 或 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 两种方式被无干扰地测定, 其 Q1-Q2 质荷比分别为 107-107、109-109 以及 107-141、109-143。

将以上 Ag 的测试方法应用于国际地质标样, 所得结果与高精度的同位素稀释法(ID-ICP-MS)数据进行对比。结果如图 2 所示, 四组 Q1-Q2 质量对得到的数据与同位素稀释法的结果在 $\pm 20\%$ 的相对误差范围内保持一致, 证明所建立的方法能够实现干扰离子的有效消除, 可以准确测试地质样品中的微量 Ag 含量。该方法测试地质样品的检出限小于 0.53 ng g^{-1} 。结合常规微量元素测试的样品前处理流程可以实现地质样品中 Ag 含量的大批量、快速、准确分析, 将为研究 Ag 的地球化学异常, 建立找矿标志等创造条件。

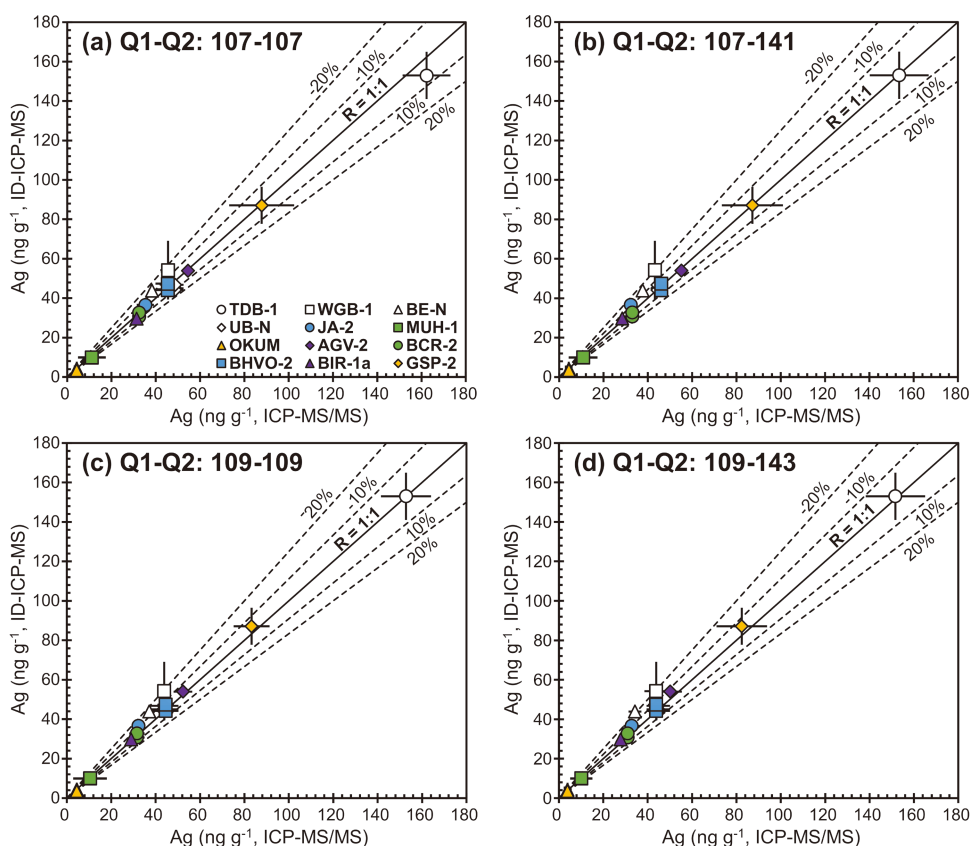


图 2 本研究地质标样中微量 Ag 的 ICP-MS/MS 测试结果与 ID-ICP-MS 报道值的对比图: 图中虚线代表 $\pm 10\%$ 和 $\pm 20\%$ 的相对误差; 四组 Q1-Q2 质量对都可以实现地质样品中微量 Ag 的准确测定。ID-ICP-MS 数据引自 Wang et al. (2015), Braukmüller et al. (2020) 和 Zou et al. (2020)

参考文献:

- Balcaen, L., Bolea-Fernandez, E., Resano, M., et al., 2015. Inductively coupled plasma - Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements - A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 894: 7-19
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Bragagni, A., et al., 2020. Determination of Cu, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sn and Tl in Geological Reference Materials and Chondrites by Isotope Dilution ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44(4): 733-752
- Chen, K., Rudnick, R. L., Wang, Z., et al., 2020. How mafic was the Archean upper continental crust? Insights from Cu and Ag in ancient glacial diamictites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 278: 16-29
- Rudnick, R. L., Gao, S., 2014. Composition of the Continental Crust. In: Holland, H. D., Turekian, K. K., eds. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, Elsevier: Oxford. 1-51
- Wang, Z., Becker, H., Wombacher, F., 2015. Mass Fractions of S, Cu, Se, Mo, Ag, Cd, In, Te, Ba, Sm, W, Tl and Bi in Geological Reference Materials and Selected Carbonaceous Chondrites Determined by Isotope Dilution ICP-MS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 39(2): 185-208
- Wang, Z., Becker, H., Liu, Y., et al., 2018. Constant Cu/Ag in upper mantle and oceanic crust: Implications for the role of cumulates during the formation of continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 493: 25-35
- Zou, Z., Wang, Z., Cheng, H., et al., 2020. Comparative Determination of Mass Fractions of Elements with Variable Chalcophile Affinities in Geological Reference Materials with and without HF-desilicification. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 44: 501-521

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱铌铁矿 U-Pb 定年方法开发及标准物质研制

卿丽媛, 胡兆初*, 罗涛

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

铌和钽是目前经济发展重要的关键性稀有金属。铌铁矿是主要的含铌钽矿物, 广泛存在于稀有金属伟晶岩、碱性岩-碳酸岩中。铌铁矿中 U 含量在数百到上千 ppm 之间, 其 U-Pb 年龄可以精确确定稀有金属伟晶岩等矿床的成矿年龄, 对于了解稀有金属成岩成矿作用、区域地质演化以及确定找矿目标具有重要意义。LA-ICP-MS 是开展铌铁矿 U-Pb 定年分析的重要手段, 由于基体匹配标准物质严重缺乏, 限制了该方法的广泛应用。本文开发了 LA-ICP-MS 铌铁矿 U-Pb 定年方法、研制了铌铁矿 U-Pb 定年标准物质。

以铌铁矿 Coltan 139 为外标分析铌铁矿 NP-2 和 Coltan 1, 通过优化激光剥蚀参数探索铌铁矿基体匹配 U-Pb 定年的最佳激光剥蚀条件。研究表明, 小束斑(24 μm)、高频率(8 Hz)和较高的能量密度(8、10、12 J/cm^2)均会导致铌铁矿样品间的基体效应, 由于 U/Pb 分馏差异造成较大的年龄偏差(3%-20%)。在大束斑(32 μm 、44 μm)、较低频率(2、4、6 Hz)和较低能量密度(4、6 J/cm^2)条件下获得的铌铁矿 U-Pb 年龄与推荐值在误差范围内保持一致。

对比研究了锆石和铌铁矿 U-Pb 年龄分析时的基体效应。以锆石 TANZ 为外标进行非基体匹配分析铌铁矿 Coltan 139, 获得的年龄结果呈现 10-50% 的偏差。通过向剥蚀池内引入水蒸气, 有效地降低了锆石和铌铁矿间基体效应。在大束斑(32 μm 、44 μm)低频率(2、4 Hz)条件下获得的铌铁矿 U-Pb 年龄与推荐值在误差范围内保持一致, 实现了以锆石为外标非基体匹配分析铌铁矿的 U-Pb 年龄。

研发了 2 个具有成为铌铁矿标准物质潜力的样品: Coltan 1 和 Coltan 2。其中 Coltan 1 总重量达 336.6g, U、Pb 含量分别为 434 ppm、18 ppm。ID-TIMS 加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $262.85 \pm 0.64 \text{ Ma}$ (MSWD=1.8, n=8, 2SD)。LA-ICP-MS U-Pb 测试表明 Coltan 1 有均一谐和的 U-Pb 年龄, LA-ICP-MS 加权平均 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年龄为 $262.71 \pm 0.33 \text{ Ma}$ (MSWD=2.4, n=168, 2SD), 与 ID-TIMS 年龄一致。Coltan 1 几乎不含普通 Pb, U、Pb 含量适中且储量丰富, 有作为国际铌铁矿标准物质的潜质。Coltan 2 的总重量为 93.96g, U、Pb 含量分别为 1379 ppm、163 ppm, 含有普通 Pb, LA-ICP-MS U-Pb 年龄测试表明 Coltan 2 具有均一的 U-Pb 年龄, 得到的 Tera-Wasserburg 谐和图下交点年龄为 $542.18 \pm 1.02 \text{ Ma}$ (MSWD=7, n=52, 2SD), 储量丰富, 有潜力作为监控样使用。

基金项目: 国家重点研发计划项目(批准号: 2021YFC2903003)

第一作者简介: 卿丽媛, 女, 1997 年生, 博士研究生, 主要从事 LA-ICP-MS 元素同位素分析方法研究. E-mail: 2399047830@qq.com

* 通讯作者, E-mail: zchu@vip.sina.com

激光剥蚀电感耦合等离子体质谱准确、快速测定偏硼酸锂熔融硅酸盐岩石中的主量和微量元素

邱晓云, 胡兆初*

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

地质样品的化学组成是理解其岩相学特征、揭示成矿流体来源和成矿过程、提供岩石成因和壳幔交换的重要信息以及制约其他地球化学过程的基础 (Fan et al., 2017; Ayalew et al., 2018; Varas-Reus et al., 2018; Guo et al., 2020; Liu et al., 2023)。激光剥蚀电感耦合等离子体质谱具有样品制备简单快速、低空白和高空间分辨率 (通常 > 5 μm) 的优点, 已经成为测定地质样品中多元素的强大而有吸引力的分析技术 (Chen et al., 2011; Liu et al., 2013)。然而, LA-ICP-MS 进行全岩元素分析的准确度和精密度依赖于样品的均一性。地质样品的异质性是普遍存在的问题, 在激光采样的尺度上制备具有代表性的均质的、稳定的固体靶是必不可少的步骤。常见的固体样品制备的方法主要包括粉末压片法和熔融玻璃法 (包括助熔剂熔融法和无助熔剂熔融法), 与前者相比, 熔融玻璃法减少了矿物粒度和结构效应带来的问题, 但常存在挥发性元素 (如 Pb) 的损失问题。

本研究采用自制的熔融加热炉和石墨坩埚, 建立了一种简单、快速的偏硼酸锂熔融联用 LA-ICP-MS 测定硅酸盐岩石中主微量元素的方法。系统优化了样品和助熔剂比例、熔融温度和时间、密闭熔融等参数。结果表明, 当在密闭熔融中使用较低的熔融温度和较短的熔融时间 (900°C 或 950°C、5min) 时, 可以获得均匀的玻璃, 并且有效地抑制了 Pb 的损失。与传统助熔剂熔融法中使用的 Pt 或 Pt-Au 坩埚相比, 自制的石墨坩埚更加经济, 并且由于底部设计成弧形, 熔体自动收缩成珠, 易取出, 因此避免了任何脱模剂的加入。准确的 LA-ICP-MS 分析结果可通过 100% 氧化物归一化的定量校准方法直接获得, 这为未知样品分析提供了一种解决方案, 无需事先测定内标元素浓度。使用开发的 LiBO_2 熔融技术对 5 种 USGS 硅酸盐岩石标准物质 (涵盖镁铁质到长英质岩石类型) 中的 42 种主量和微量元素进行分析, 大多数元素的测定值与参考值在 10% 偏差范围内一致。大多数元素的分析精度 (RSD) 优于 10%。该方法简单快速, 在 LA-ICP-MS 快速准确测定硅酸盐岩石中主微量元素方面显示了巨大潜力。

参考文献:

- Ayalew D, Jung S, Romer R L, et al. 2018. Trace element systematics and Nd, Sr and Pb isotopes of Pliocene flood basalt magmas (Ethiopian rift): A case for Afar plume-lithosphere interaction. *Chemical Geology*, 493: 172-188.
- Chen L, Liu Y S, Hu Z C, et al. 2011. Accurate determinations of fifty-four major and trace elements in carbonate by LA-ICP-MS using normalization strategy of bulk components as 100%. *Chemical Geology*, 284(3-4): 283-295.
- Fan J J, Li C, Xie C M, et al. 2017. Remnants of late Permian-Middle Triassic ocean islands in northern Tibet: Implications for the late-stage evolution of the Paleo-Tethys Ocean. *Gondwana Research*, 44: 7-21.
- Guo P, Ionov D A, Xu W L, et al. 2020. Mantle and Recycled Oceanic Crustal Components in Mantle Xenoliths From Northeastern China and their Mantle Sources. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 125(4).
- Liu S Y, Ye L, Yang R D, et al. 2023. Ore-forming processes of the Baisong carbonate-hosted Pb-Zn deposit, SW China: Constraints from in-situ sphalerite trace element and sulfide S-isotopic compositions. *Ore Geology Reviews*, 159.
- Liu Y S, Hu Z C, Li M, et al. 2013. Applications of LA-ICP-MS in the elemental analyses of geological samples. *Chinese Science Bulletin*, 58(32): 3863-3878.
- Varas-Reus M I, Garrido C J, Marchesi C, et al. 2018. Genesis of ultra-high pressure garnet pyroxenites in orogenic peridotites and its bearing on the compositional heterogeneity of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 232: 303-328.

基金项目: 国家重点研发计划项目 (批准号: 2021YFC2903003)

第一作者简介: 邱晓云, 女, 1996 年生, 博士研究生, 主要从事 LA-ICP-MS 元素分析方法研究. E-mail: 1127078087@qq.com

* 通讯作者, E-mail: zchu@vip.sina.com

准中 4 区块侏罗系储层碳酸盐胶结物碳、氧同位素特征及地质意义

王子昂, 李娜*, 刘刚, 付于真

(成都理工大学 地球科学学院, 四川 成都 610059)

准中 4 区块位于阜康凹陷中部,是准噶尔盆地次级构造单元, 区域分布宽度为 20~40km, 面积约为 800km², 构造简单, 发育少量断裂 (于景维等,2014)。阜康凹陷是准中地区最有利的油气富集地之一。(付欢等, 2011), 具有较好的勘探前景。胶结作用可以发生在成岩阶段任何时期, 其中碳酸盐胶结可以直接影响砂岩储层的物性特征。因此碳酸盐胶结物的形成机制和类型一直是国内外学者研究的热点 (巍巍等, 2015; 王代富等, 2017; Chuan Letal., 2018)。

本文综合岩石学、矿物学、矿相学、石油地质学以及同位素地球化学等相关研究方法, 对取自研究区侏罗系三工河组、头屯河组及八道湾组 5 口钻井近 30 个样品进行岩相学分析, 试对研究区储层碳酸盐胶结物的赋存特征、形成机制及地质意义展开研究。

结果表明, 研究区以长石岩屑砂岩为主, 碳酸盐胶结物 (主要是方解石、铁质方解石和少量白云石) 常呈不规则状充填于粒间孔中, 或形成嵌晶连片结构; 碳酸盐胶结物的 $\delta^{13}\text{C}(\text{V-PDB})$ 值在 -19.49‰至 -3.08‰ 之间, $\delta^{18}\text{O}(\text{V-PDB})$ 值在 -19.2‰至 -12.5‰ 之间, 反映了准中 4 区碳酸盐胶结物形成过程中相对复杂的物质来源和水岩作用。碳酸盐胶结物主要有 2 种类型, 分别为成岩碳酸盐和与有机质有关的碳酸盐。 $\delta^{13}\text{C}(\text{V-PDB})$ 的负偏移是由沉积碳酸盐溶解和有机酸热液脱羧共同导致, $\delta^{18}\text{O}(\text{V-PDB})$ 的负偏移可能是受流体混合和成岩环境温度升高所控制。准中 4 区块碳酸盐胶结物的物质来源与含有机质的酸性流体在热催化作用下发生脱羧基形成的 CO_2 、成岩中后期长石的溶蚀以及沉积环境酸碱度变化导致的粘土矿物之间相互转化产生大量 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} 等离子有关; 结合微观分析发现, 在研究区, 碳酸盐胶结物存在于密集排列的碎屑颗粒间, 并伴生沥青质, 为成岩晚期产物, 可作为划分成岩阶段的标志, 说明准中 4 区块碳酸盐胶结物主要形成于成岩中-后期。此外, 本次研究还对碳酸盐胶结物含量与孔隙度之间的关系进行比对, 得出准中 4 区块碳酸盐胶结物的含量与地层孔隙度呈负相关 (陈波等, 2020), 特别是在 5200~5600m 段最为显著, 说明碳酸盐胶结物对储层物性起消极作用, 降低了储层的储渗性。通过研究储层的碳酸盐胶结物特征、成因及对储层的影响, 为准中 4 区块后续的理论研究以及勘探开发工作提供参考。

参考文献:

- Chuan L, Jinglan L, Xiong P, et al. 2018. Impact of Temperature and Geothermal Gradient on Sandstone Reservoir Quality: the Baiyun Sag in the Pearl River Mouth Basin Study Case (Northern South China Sea)[J]. Minerals, 8(10).
- 陈波, 张顺存, 孙国强, 等. 2020. 准噶尔盆地车拐斜坡区储层碳酸盐胶结物碳氧同位素特征及其成因[J]. 油气藏评价与开发, 10(4): 101-106.
- 付欢, 王振奇, 王泽胜, 等. 2011. 阜康凹陷中下侏罗统煤系烃源岩地球化学特征[J]. 石油地质与工程, 25(06): 32-35+59+6.
- 王代富, 罗静兰, 陈淑慧, 等. 2017. 珠江口盆地白云凹陷深层砂岩储层中碳酸盐胶结作用及成因探讨[J]. 地质学报, 91(9): 2079-2090.
- 巍巍, 朱筱敏, 国殿斌, 等. 2015. 查干凹陷下白垩统砂岩储层碳酸盐胶结物成岩期次及形成机理[J]. 地球化学, 44(6): 590-599.
- 于景维, 郑荣才, 殷新花, 等. 2014. 准噶尔盆地阜东斜坡区头屯河组储集层非均质性综合研究[J]. 成都理工大学学报(自然科学版), 41(05): 567-576.

基金项目: 中 4 区块侏罗系沉积微相及成储演化 (30200018-22-ZC0613-0024)

第一作者简介: 王子昂, 男, 1999 年生, 硕士研究生, 地质学 (三矿) 专业. E-mail: 15198032163@163.com

*通讯作者, E-mail: 29121299@qq.com