

贵州天柱大河边和玉屏重晶石矿床 热水沉积成因的锶同位素证据

夏菲 马东升* 潘家永 孙占学 曹双林 聂文明 吴凯

(内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室(南京大学), 南京 210093; 东华理工学院, 抚州 344000.

* 联系人, E-mail: dongsma@public1.ptt.js.cn, jypan@nju.edu.cn)

摘要 对分别取自贵州天柱大河边重晶石矿床和玉屏重晶石矿床的19件重晶石样品进行了锶同位素测定, 其中17件层状重晶石样品 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值集中在0.708310~0.708967之间, 低于同期的海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 反映了成矿流体中有幔源物质的混入, 锶同位素组成可能是海水与海底热卤水混合的结果, 该过程类似于造成重晶石在海底沉积物中富集的现代洋底热水活动. 研究发现, 脉状重晶石和含黄铁矿重晶石结核的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值明显增高, 分别为0.709585和0.709537, 因壳源杂质的混入导致锶同位素组成的增高. 本文锶同位素的研究为天柱大河边重晶石矿床和玉屏重晶石矿床的海底热水沉积成因提供了新的证据, 并对区分晚期叠加的重晶石矿化提供了依据.

关键词 锶同位素 热水沉积 天柱大河边重晶石矿床 玉屏重晶石矿床

贵州天柱大河边矿床是目前我国探明钡资源量最大的重晶石矿床^[1], 具有重要的工业价值. 大河边矿床与新晃贡溪重晶石矿床、贵州玉屏重晶石矿床同属湘黔桂陆缘断陷沉积成矿盆地, 而其中大河边矿床是储量最大, 矿石质量最好的重晶石矿床. 国内外许多学者就重晶石矿床的分布、组成特征和沉积类型进行了广泛的讨论^[2~5], 但对天柱大河边一带的重晶石矿床成因尚有许多争论. 褚有龙等人^[6]持陆源化学沉积成因的观点; 高怀忠^[7]则认为海水中的浮游生物和藻类对钡的富集和沉积起着至关重要的作用, 提出了生物化学沉积成矿模式; 彭军等人^[8]通过对重晶石包裹体特征的研究, 方维萱等人^[9], 吴朝东等人^[10]通过对重晶石矿石和围岩的微量元素及稀土元素地球化学特征的研究, 认为矿床的形成是海底热水沉积作用的结果. 进一步研究分布在华南扬子地块黑色岩系中的金属、非金属矿床成因及其地球化学特征, 对认识华南乃至全球晚震旦~早寒武世生物与环境演化有着十分重要的意义^[11~15].

锶与钡有十分相似的地球化学性质, 因此, 锶同位素可以作为钡地球化学活动的良好“示踪剂”, 示踪重晶石矿床成矿物质的来源. 王忠诚等人^[16]对中国南方晚震旦~早寒武世6个层状重晶石和毒重石矿床的18件重晶石样品进行的测试分析和研究表明, 16件样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值位于0.708027~0.708810之间, 低于同期(寒武纪)海水和海相碳酸盐岩的锶同位

素比值. 认为中国南方晚震旦~早寒武世层状重晶石和毒重石矿床在沉积过程中与海底火山或热液活动密切相关^[16]. 然而有关天柱大河边重晶石矿床锶同位素的数据还未见报道.

本研究对贵州天柱大河边重晶石矿床和玉屏重晶石矿床进行了系统的剖面勘查和采样分析, 报道了重晶石的锶同位素组成.

1 矿床地质简介

天柱大河边重晶石矿床构造上位于华南扬子地块东南缘、湘黔桂陆缘断陷盆地中(图1). 矿床产出在下寒武统牛蹄塘组. 含矿岩系为黑色硅质岩、碳质页岩夹磷块岩、重晶石矿层和碳质页岩序列. 主矿层呈层状, 主要赋存于下寒武统牛蹄塘组下段硅质岩和黑色页岩中, 局部为透镜状, 矿体厚度一般为3~5 m, 最大可达10.17 m, 平均厚度约3.49 m. 重晶石矿层下伏灰黑色薄层硅质岩夹含铀磷块岩, 矿层顶部为含圆饼状重晶石黑色碳质板岩. 重晶石岩发育层间同生滑褶褶皱, 同生变形强烈, 具有明显的同生沉积特征. 贵州玉屏重晶石矿床产出层位和矿床特征与大河边矿床一致. 矿层呈层状, 赋存于下寒武统牛蹄塘组下段硅质岩和黑色页岩中, 位于大河边矿床北西方位约400 km的湘黔边界处.

2 采样及分析方法

本次研究的19件重晶石样品取自天柱大河边重

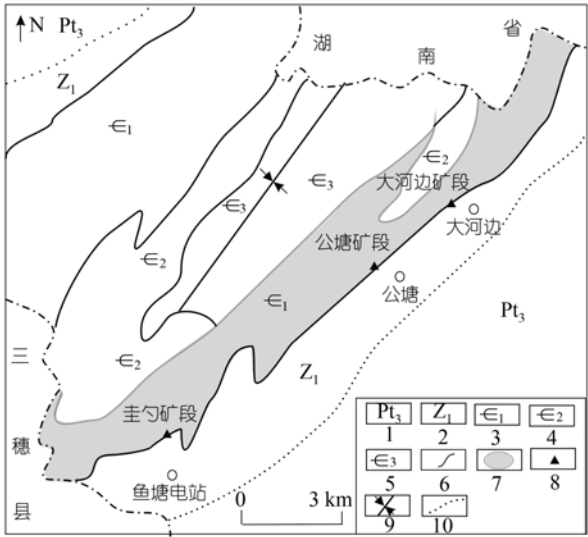


图 1 天柱大河边重晶石矿床地质图(据贵州省天柱县国土资源局资料绘制)

1. 板溪群砂岩、板岩; 2. 震旦系冰碛层、砂岩; 3. 下寒武统黑色岩系; 4. 中寒武统灰岩; 5. 上寒武统灰岩; 6. 地层界线; 7. 重晶石矿体; 8. 剖面采样点; 9. 向斜; 10. 不整合面

晶石矿床和属于同一断陷成矿盆地的玉屏重晶石矿床, 分别取自天柱大河边重晶石矿床圭匀矿段、公

塘矿段、大河边矿段, 和玉屏重晶石矿床新店矿段(表 1)。

测试工作在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成。电感耦合等离子光谱(ICP-AES)分析表明, 上述重晶石样品中锶含量较高, 为 143~340 $\mu\text{g/g}$, 铷含量低, 为 2.238~14.127 $\mu\text{g/g}$ 。从样品中挑纯的重晶石矿物用蒸馏水在超声波中清洗 30 分钟, 烘干后细碎至 200 目以下, 称量 50 mg 放在聚四氟乙烯罐形瓶中。加入纯化 HF(1 mL), HNO₃(0.5 mL)的混合酸, 拧紧盖, 放置在 180℃烘箱加热 48 小时。冷却后, 打开盖, 蒸干样液, 加入 HNO₃(1 mL)后蒸干。再加入 6N HCL (1 mL), 蒸干, 重复一次。加入 1N HCL(1 mL), 抽取离心分离后的清液。让清液通过 5 mL Resin 阳离子树脂(AG50W × 8)交换柱, 经离子交换分离出来的 Sr 供同位素质谱仪分析。整个流程均在同位素化学超净间内完成, 锶的本底 < 10⁻¹⁰ g。锶同位素质谱分析在德国产 TRITON TI 型表面热电离质谱仪(TIMS)上进行, 质量分馏校正 ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.1194, 对锶同位素标准样 NBS987 的多次分析得到 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 比值为 0.710283 ± 0.000004。

表 1 天柱大河边与玉屏重晶石矿床重晶石的锶同位素组成^{a)}

样品号	样品描述	采样点	⁸⁷ Sr / ⁸⁶ Sr	误差
GT-4	层状重晶石矿石	公塘矿段	0.708703	0.000004
GT-6	层状重晶石矿石	公塘矿段	0.708729	0.000006
GT-8	层状重晶石矿石	公塘矿段	0.708967	0.000056
GT-10	层状重晶石矿石	公塘矿段	0.708577	0.000018
GT-12	层状重晶石矿石	公塘矿段	0.708702	0.000006
DHB-4	层状重晶石矿石	大河边矿段	0.708417	0.000005
DHB-5	层状重晶石矿石	大河边矿段	0.708693	0.000010
DHB-6	层状重晶石矿石	大河边矿段	0.708651	0.000055
DHB-7	层状重晶石矿石	大河边矿段	0.708706	0.000008
TZ-12	白色重晶石矿脉	圭匀矿段	0.709585	0.000015
TZ-27	层状重晶石矿石	圭匀矿段	0.708463	0.000002
TZ-30	层状重晶石矿石	圭匀矿段	0.708312	0.000006
TZ-32	层状重晶石矿石	圭匀矿段	0.708374	0.000004
TZ-34	层状重晶石矿石	圭匀矿段	0.708310	0.000009
XD-11	硅质岩夹重晶石层	玉屏新店矿段	0.708628	0.000006
XD-12	含重晶石硅质岩	玉屏新店矿段	0.708747	0.000004
XD-13	含黄铁矿重晶石结核	玉屏新店矿段	0.709537	0.000003
XD-16	层状重晶石矿石	玉屏新店矿段	0.708458	0.000006
XD-25	重晶石结核	玉屏新店矿段	0.708786	0.000004
GX10	重晶石	湖南新晃	0.708280 ^{b)}	
GX24	重晶石	湖南新晃	0.708580 ^{b)}	
海水(早寒武世)			0.709000 ^{c)}	
地壳			0.711900 ^{d)}	
地幔			0.703500 ^{e)}	

a) 样品测定在南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室完成, 分析者: 濮巍。b) 据文献[16]。c) 据文献[17]。d) 据文献[18]。e) 据文献[19]

3 分析结果及讨论

分析结果列于表1. 19件重晶石样品中有17件样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值低于同期(寒武纪)海水和海相碳酸盐岩的锶同位素比值(约为0.7090^[17]), 这17件样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值都很接近, 与王忠诚等人^[16]研究的中国南方晚震旦~早寒武世6个层状重晶石和毒重石矿床重晶石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值也非常接近, 表明新晃贡溪、天柱大河边和玉屏等中国南方晚震旦~早寒武世层状重晶石和毒重石矿床具有相似的锶的来源. 另有2件样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值大于0.7090, 其中样品TZ-12为穿插地层的晚期重晶石矿脉, 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.709585, 壳源杂质的混入使 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值升高; 样品XD-13为含半自形中-细粒状黄铁矿重晶石结核, 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为0.709537, 也应属晚期矿化的产物.

海水的锶同位素组成主要受壳源和幔源两个来源的锶的控制. 壳源锶主要由大陆古老岩石风化提供, 壳源物质富含Rb, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高, 全球 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为0.7119^[18]; 幔源锶主要由洋中脊热液系统提供, 幔源物质含Rb极低, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值低, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 全球平均值为0.7035^[19], 所以 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的大小是反映不同源区物质的标记特征, 现代全球海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为0.709073^[20]. 各种全球事件, 如洋中脊热液系统变化、全球海平面变化以及全球灾变事件等都是海水锶同位素组成与演化的重要控制因素^[21~26]. 因此, 地质历史时期未经成岩蚀变的, 代表当时海水组成的海相碳酸盐、硫酸盐的锶同位素组成及其演化是研究全球事件, 进行全球对比的重要指标^[27~36]. 由于锶在海水中的残留时间(约 10^6 a)大大长于海水的循环时间, 因而全球范围内海水的锶同位素组成是均一的. 从早寒武世到中寒武世早期, 海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值呈明显上升, 早寒武世中晚期 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值已达到0.7089以上^[17]. Pierret等人^[37]对现代红海热卤水活动沉积物的锶同位素研究表明, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值介于0.70658~0.70880^[37]之间, 低于现代红海 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值0.7091~0.7092, 也低于现代全球海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值0.709073^[20]. Pierret等人认为主要是热卤水受含低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的幔源物质(玄武岩)影响的结果. David等人^[38]对取自大洋深钻(ODP) Juan de Fuca 隆起带(JFR)的热水活动沉积物的锶同位素研究也得到了同样的结果.

天柱大河边和玉屏重晶石矿床形成于寒武纪沉积成矿盆地中, 与同期的海相碳酸盐 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(约

为0.7090^[17])相比较, 矿床的重晶石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值要低, 集中在0.708310~0.708967之间, 表明在矿床的形成过程中有来源于海底火山或海底热液活动提供的具有低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的锶加入; 全球海水的锶同位素组成很均一, 而天柱大河边和玉屏重晶石矿床及邻区重晶石矿不同矿段锶同位素组成有一定的变化范围(图2), 这进一步说明重晶石中锶的来源不可

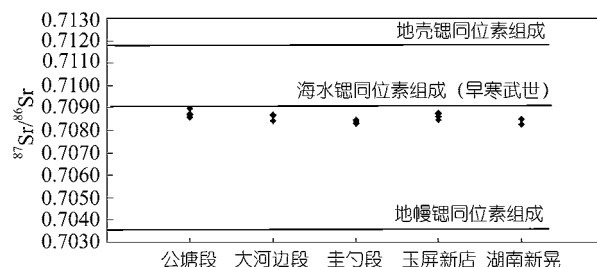


图2 天柱大河边和玉屏重晶石矿床及邻区重晶石矿不同矿段锶同位素组成

能全部由海水提供, 很可能有幔源锶的加入, 从而为下寒武统重晶石矿床形成于热水沉积作用提供了新的证据. 而后期形成的脉状重晶石和含黄铁矿重晶石结核的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值明显增高, 分别为0.709585和0.709537, 可能是因壳源杂质的混入导致锶同位素组成的增高. 本文锶同位素的研究不仅为天柱大河边重晶石矿床和玉屏重晶石矿床的海底热水沉积成因提供了新的证据, 而且为区分晚期叠加的重晶石矿化提供了依据.

致谢 感谢中国科学院地质与地球物理研究所陈福坤博士在成文过程中给予的悉心指导, 感谢南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室凌洪飞教授、蒋少涌教授在同位素质谱分析上给予的大力支持. 本工作受国家自然科学基金(批准号: 40232020, 40272080, 40376043)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号: G1999043210)资助.

参 考 文 献

- 1 朱训, 尹惠宇, 项仁杰, 等. 中国矿情(第三卷 非金属矿产). 北京: 科学出版社, 1999. 168~189
- 2 Aquilina L, Dia A N, Boulegue J, et al. Barite deposits in Convergent margin off peru: Implications for fluid circulation within subduction zones. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61(6): 1233~1245[DOI]
- 3 Bishop J K B. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*. 1988, 332(24): 341~343[DOI]
- 4 Torres M E, Brumsack H J, Bohrmann G, et al. Barite fronts in continental margin sediments: A New look at barium remobilization in the zone of sulfate of sulfate reduction and formation of

- heavy barites in diagenetic fronts. *Chemical Geology*, 1996, 127(1996): 125~139[DOI]
- 5 Koski R A, Shanks W C, Bohrsen W A, et al. The composition of massive sulfide deposits from the sediment covered floor of escanaba trough corda ridge: Implication for depositional processes. *Can Mineral*, 1988, 26: 655~673
- 6 褚有龙. 中国重晶石矿床的成因类型. *矿床地质*, 1989, 8(4): 91~95
- 7 高怀忠. 中国早寒武世重晶石及毒重石矿床的生物化学沉积成矿模式. *矿物岩石*, 1998, 18(2): 70~77
- 8 彭军, 夏文杰, 伊海生. 湖南新晃贡溪重晶石矿床地质地球化学特征及成因分析. *成都理工学院学报*, 1999, 26(1): 92~96
- 9 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 等. 大河边-新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景. *岩石学报*, 2002, 18(2): 247~256
- 10 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪-天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨. *北京大学学报(自然科学版)*, 1999, 36(6): 774~785
- 11 Chen J Y. Cambrian explosion and Original of multi-cellular beasts. *Science*, 2000, 52(6): 23~28
- 12 Chen J Y, Huang D Y, Li C W. A Early Cambrian craniate-like Chordates. *Nature*, 1999, 402: 518~522[DOI]
- 13 Mao J W, Lehmann B, Du A D, et al. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au Mineralization in Lower Cambrian Black Shales of South China and Its Geologic Significance. *Economic Geology*, 2002, 97: 1051~1061
- 14 Pan J Y, Ma D S, Cao S L. Trace element geochemistry of the Lower Cambrian black rock series from northwestern Hunan, South China. *Progress in Natural Science*, 2004, 14(1): 51~58
- 15 Cao S L, Ma D S, Pan J Y. The Stable Isotopic Geochemistry of Organic Carbon and Pyrite Sulfur in Black shales of Niutitang Formation from Northwestern Hunan, China. *Progress in Natural Science*, 2004, 14 (2): 181~188
- 16 王忠诚, 储雪蕾. 早寒武世重晶石与毒重石的锶同位素比值. *科学通报*, 1993, 38(16): 1490~1492
- 17 Denison R E, Koepnick R B, Burke W H, et al. Construction of the Cambrian and Ordovician seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Chem Geol*, 1998, 152: 325~340[DOI]
- 18 Palmer M R, Edmond J M. The strontium isotope budget of the modern ocean. *Earth Planet Sci Lett*, 1989, 92: 11~26[DOI]
- 19 Palmer M R, Elderfield H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr. *Nature*, 1985, 314: 526~528[DOI]
- 20 Denison R E, Koepnick R B, Burke W H, et al. Construction of the Mississippian, Pennsylvanian and Permian seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve. *Chem Geol*, 1994, 112: 145~167[DOI]
- 21 Derry L A, Kaufman A J, Jacobsen S B. Sediment cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and Radiogenic isotopes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 1317~1329[DOI]
- 22 McArthur J M, Donovan D T, Thirlwall M F, et al. Strontium isotope profile of the early Toarcian (Jurassic) Oceanic Anoxic Event, the duration of ammonite biozones, and belemnite paleotemperatures. *Earth Planet Sci Lett*, 2000, 179: 269~285[DOI]
- 23 Montanez I P, Osleger D A, Banner J L, et al. Evolution of the Sr and C isotope composition of Cambrian oceans. *GSA Today*, 2000, 10: 1~7
- 24 Qing H, Barnes C R, Buhl D, et al. The strontium isotope composition of Ordovician and Silurian Brachiopods and Conodonts: Relationships to geological events and implications for coeval seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1998, 62: 1721~1723[DOI]
- 25 黄思静, 石和, 刘洁, 等. 锶同位素地层学研究进展. *地球科学进展*, 2001, 16(2): 194~200
- 26 黄思静, 石和, 沈立成, 等. 西藏晚白垩世锶同位素曲线的全球对比及海相地层的定年. *中国科学, D辑*, 2004, 34(4): 335~344[摘要][PDF]
- 27 Diener A, Ebner S, Veizer J, et al. Strontium isotope stratigraphy of the Middle Devonian: Brachiopods and conodonts. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 639~652[DOI]
- 28 Ebner S, Diener A, Buhl D, et al. Strontium isotope systematics of conodonts: Middle Devonian, Eifel Mountain, Germany. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1997, 132: 79~96[DOI]
- 29 Ingram B L, Rodolfo C, Montanari A, et al. Strontium isotopic composition of Mid-Cretaceous seawater. *Science*, 1994, 264: 546~550
- 30 McArthur J M, Crame J A, Thirlwall M F. Definition of Late Cretaceous stage boundaries in Antarctica using strontium isotope stratigraphy. *J Geol*, 2000, 108: 623~640[DOI]
- 31 Veizer J, Buhl D, Diener A, et al. Strontium isotope stratigraphy: Potential resolution and event correlation. *Palaeogeogr Palaeoclimatol Palaeoecol*, 1997, 132: 65~77[DOI]
- 32 江茂生, 朱井泉, 陈代钊, 等. 塔里木盆地奥陶纪碳酸盐岩的碳、锶同位素特征及其海平面变化的响应. *中国科学, D辑*, 2002, 32(1): 36~42[摘要][PDF]
- 33 黄思静, 石和, 张萌, 等. 龙门市泥盆纪锶同位素演化曲线的全球对比及海相地层的定年. *自然科学进展*, 2002, 12(9): 945~951
- 34 黄思静, 石和, 毛晓冬, 等. 重庆秀山寒武系锶同位素演化曲线及全球对比. *地质论评*, 2002, 48(5): 509~516
- 35 杨杰东, 郑文武, 王宗哲, 等. Sr, C 同位素对苏皖北部上寒武系时代的界定. *地层学杂志*, 2001, 25(1): 44~47
- 36 张自超. 我国某些元古宙及早寒武世碳酸盐岩石的锶同位素组成. *地质论评*, 1995, 41(4): 349~354
- 37 Pierret M C, Clauer N, Bosch D, et al. Chemical and isotopic ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD) constraints to the formation processes of Red-Sea brines. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65(8): 1259~1275[DOI]
- 38 David A B, Bruce K N, Geoffrey C W, et al. Evidence for basaltic Sr in midocean ridge-flank hydrothermal systems and implications for the global oceanic Sr isotope balance. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65, (22): 4141~4153[DOI]

(2004-05-28 收稿, 2004-08-23 收修改稿)