

doi:10.3969/j.issn.1007-3701.2017.04.003

闪锌矿分相 Rb-Sr 体系定年机理初探

杨红梅^{1,2}, 刘重芃¹, 蔡红¹, 段瑞春^{1,2}, 蔡应雄¹, 卢山松^{1,2},

谭娟娟^{1,2}, 张利国¹, 李华芹¹

YANG Hong-Mei^{1,2}, LIU Chong-Peng¹, CAI Hong¹, DUAN Rui-Chun^{1,2}, CAI Ying-Xiong¹,

LU Shan-Song^{1,2}, TAN Juan-Juan^{1,2}, ZHANG Li-Guo¹, LI Hua-Qin¹

(1. 中国地质调查局武汉地质调查中心, 武汉 430205; 2. 中国地质调查局花岗岩成岩成矿地质研究中心, 武汉 430205)

(1. Wuhan Center of Geological Survey, China Geological Survey, Wuhan 430205, China;

2. Research Center of Petrogenesis and Mineralization of Granitoid Rock, China Geological Survey, Wuhan 430205, China)

摘要:为了探究 Rb、Sr 在闪锌矿中的赋存状态及其 Rb-Sr 定年机理,对挑纯闪锌矿开展了矿物、稀盐酸提取相和硫化物相(王水溶解相)的 Rb、Sr、Pb、Zn、Fe、Ca、Mg 和 Al 含量分析。结果表明,挑纯闪锌矿中,79.19%~97.61% (平均 90.47%) 的 Rb 与 Pb、Zn、Fe 主要分布在硫化物相中,而 70.30%~98.12% (平均 82.92%) 的 Sr 与 Ca、Mg 主要分布在稀盐酸提取相中,且其中的 Sr 与 Ca+Mg 含量之和大致呈正相关,指示硫化物相较于全矿物的 Rb/Sr 比值变化范围增大和 Rb-Sr 定年成功率得以提高,是因为通过稀盐酸提取过程去除了方解石、白云石等包裹体中的普通 Sr 对硫化物相中少量(2.34%~9.79%)放射成因 Sr 的掩饰作用。上述结果表明,闪锌矿 Rb-Sr 同位素定年可能是基于硫化物相而非所含流体包裹体和碳酸盐包裹体中的 Rb 和 Sr,从原理上初步证实该定年方法是有意义的。通过条件实验,检验了稀盐酸提取过程可将碳酸盐包裹体中的 Sr 完全提取出来,且提取酸浓度和浸泡时间对等时线年龄没有影响,验证了闪锌矿分相 Rb-Sr 体系定年分析流程稳定可靠。

关键词:Rb-Sr 体系;定年机理;分相;闪锌矿。

中图分类号:P597+.3

文献标识码:A

文章编号:1007-3701(2017)04-344-10

Yang H M, Liu C P, Cai H, Duan R C, Cai Y X, Lu S S, Tan J J, Zhang L G, Li H Q. Preliminary Research on the Rb-Sr Dating Mechanism of Sphalerites with Diluted Acid Leaching. *Geology and Mineral Resources of South China*, 2017, 33(4):344-353.

Abstract: Rb-Sr dating of sphalerites has been shown a promising and effective technique for the direct dating of Pb-Zn deposits. However, this technique is still questioned by some scholars due to the divergent opinions about the occurrence of Rb and Sr and the dating mechanism. Therefore, This study analyzed the contents of Rb, Sr, Pb, Zn, Fe, Ca, Mg and Al in the hand-picked sphalerites, diluted HCl acid leachates and sulfide residues (Aqua regia dissolving phases), respectively. The analytical data shows that 79.19%~97.61% (averaged 90.47%) Rb is distributed in the sulfide residues with Pb, Zn and Fe, while 70.30%~98.12% (averaged 82.92%) Sr is concentrated in the diluted HCl leachates with Ca and Mg, and there is an approximately positive correlation between the contents of Sr and those of Ca and Mg, which indicates that the common Sr in carbonate inclusions demonstrated by Electron Microprobe analysis can be eliminated through the diluted HCl leaching, so the radioactive Sr (2.34%

收稿日期:2017-10-15;修回日期:2017-11-29

基金项目:中国地质调查局扬子工程湘西-鄂西成矿带神农架-花垣地区地质矿产调查二级项目(No. DD20160029);地调局科研项目(No. 12120114005701、1212011121102);国土资源部公益性行业科研专项(No. 201411075、201011027-3)。

第一作者:杨红梅(1976—),女,教授级高工,从事同位素地球化学研究工作,E-mail:ycyanghm@163.com。

-9.79%) in minerals can't be masked by the high common Sr in the carbonate inclusions, then the Rb/Sr ratios and their variation range of the sulfide residues become bigger, which is of great significance for the successful Rb-Sr dating of sphalerites. Meanwhile, these results show the Rb-Sr dating of sphalerites is probably based on the Rb and Sr in the sulfide residues not on those in the fluid or carbonate inclusions, which preliminarily confirms this dating method is of geological significance in principle. What's more, through several condition experiments, it's verified that the common Sr in the carbonate inclusions can be removed thoroughly by the diluted HCl leaching, and that all Rb-Sr isotope data points are distributed along the same Rb-Sr isochrones no matter what the leaching acid concentration or soaking time is. That is, the Rb-Sr isochrone age is reliable, showing the analysis process of the Rb-Sr dating of sphalerites is stable and reliable.

Keywords: Rb-Sr isotope; dating mechanism; diluted acid leaching; sphalerite.

1 引言

因铅锌矿床缺乏合适的常规定年对象,对于与海相沉积岩有关的铅锌矿床(SEDEX)和产于碳酸盐地层中的密西西比河谷型(MVT)铅锌矿床的定年一直比较困难。为解决这一问题,国内外地质学家和矿床学家对闪锌矿 Rb-Sr^[1-25]、萤石和方解石 Sm-Nd^[20,26-27] 或共生矿物组合 Rb-Sr、Sm-Nd^[28]与 U-Pb^[29-30]、闪锌矿流体包裹体 Ar-Ar^[31-33]、磷灰石裂变径迹^[34]、辉钼矿 Re-Os^[35-36]法定年开展了相关的研究工作,取得了一定的成果。已有的研究积累表明,闪锌矿 Rb-Sr 体系定年为铅锌矿床较理想的直接定年方法。然而,笔者所在实验室和国内外同行的经验表明,闪锌矿矿物 Rb-Sr 定年成功率并不高,或是数据点比较分散,或是 Rb/Sr 比值变化范围太小,以致不能构成等时线。因此,笔者所在实验室建立了闪锌矿分相 Rb-Sr 同位素定年分析方法,并对某些典型铅锌矿床产出的闪锌矿进行了部分尝试性的同位素定年和应用示范工作。研究表明,通过压碎淋滤法将闪锌矿矿物进行分步溶解之后,得到的硫化物相因具有较高且变化范围较大的 ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr 比值,可拟合成一条等时线,较之闪锌矿全矿物 Rb-Sr 定年成功率更高。然而,该方法仍有三个问题需要研究:(1)为什么对闪锌矿进行分相之后,可大幅提高硫化物相的 Rb/Sr 比及其变化范围而提高 Rb-Sr 同位素定年成功率?(2)该定年流程是否稳定可靠?(3)Rb、Sr 的离子半径分别为 1.48 Å 和 1.13 Å,而 Zn 的离子半径仅为 0.60 Å,基本可以排除 Rb 与 Zn 发生类质同像的可能性。那么对于去除包裹体之后的硫化物相,到底含有多少 Rb 和 Sr? 获得的 Rb-Sr 年龄是否具有地质年代学

意义?

以上这几个问题均涉及到 Rb 和 Sr 在闪锌矿中的赋存状态。经过国内外相关学者^[3,5,37]的探索研究认为,闪锌矿中的 Rb、Sr 可能赋存于流体包裹体、闪锌矿的晶格缺陷或八面体晶体的空隙中^[3,5]或被包裹的原生脉石矿物(如黑云母、钾长石和绢云母)^[37]中。除此之外,硫化物矿物中的 Rb 和 Sr 也可能赋存于被包裹的碎屑或捕获成因的微细硅酸盐矿物中。然而,以上研究均是定性的,无法回答 Rb、Sr 在各相中到底为多少、Rb-Sr 体系定年到底是基于闪锌矿所含的流体包裹体还是闪锌矿本身、定年结果是否可靠这几个问题。为此,本项研究通过对挑纯闪锌矿开展分相元素含量分析,初步探究了 Rb、Sr 在各相中的大致比例及其 Rb-Sr 定年机理,并通过相关条件实验验证了 Rb-Sr 定年分析流程的稳定性,从而使该定年方法得到进一步的认可与应用。

2 分析方法

将挑纯的闪锌矿单矿物放入超纯水中,用超声波清洗 3-5 遍后烘干。称取适量样品置于干净玛瑙研钵中,加适量超纯水研磨去除次生包裹体后转至烧杯中,加稀 HCl 浸泡后转入离心管离心分出流体相和残余固相。对于含量测定:将流体相转入烧杯中直接蒸干,将残余固相转入烧杯后加王水溶解并蒸干,分别加 5% HNO₃ 溶解并转至比色管中定容,然后用原子吸收光谱和电感耦合等离子质谱仪测定 Pb、Zn、Fe、Ca、Mg、Sr、Rb 含量。对于 Rb-Sr 同位素组成测定:将流体相转入烧杯中蒸干,加入 ⁸⁵Rb+⁸⁴Sr 混合稀释剂,用 HCl 溶解后缓慢注入 AG50W × 12 阳离子交换树脂柱中,经 HCl 淋洗后

分别解吸 Rb 和 Sr, 蒸干, 采用热电离质谱仪 TRI-
TON 分析 Rb-Sr 同位素组成^[16,20]; 而对于残余固相,
加入王水溶解后蒸干, 后续操作同流体相。

3 分析结果与讨论

3.1 闪锌矿分相元素含量及其分相后 Rb/Sr 比增大的原因

本次研究对闪锌矿开展 X 射线粉晶衍射和电子探针分析, 发现有些挑选的闪锌矿矿物中含有少量 (~1%-2%) 方解石、白云石和极少量石英等。为了定量研究 Rb、Sr 在闪锌矿中的赋存状态, 对 5 件闪锌矿开展了矿物、稀盐酸提取相和硫化物相(王水溶解相)的 Rb、Sr、Pb、Zn、Fe、Ca、Mg 含量分析, 结果(表 1)表明, 矿物、稀酸提取相和硫化物相的 Rb 含量 (10^{-6}) 分别介于 0.68-1.18、0.04-0.13 和 0.62-0.94 之间, Sr 含量 (10^{-6}) 分别介于 5.83-27.8、3.64-15.0、0.48-0.68 之间, Pb 含量 (10^{-6}) 分别介于 135-345、1.11-3.64、142-296 之间, Zn 含量 (10^{-3}) 分别介于 523-574、5.34-6.26、545-806 之间, Fe 含

量 (10^{-3}) 分别介于 3.56-4.30、0.07-0.23、3.97-6.69 之间, Ca 含量 (10^{-3}) 分别介于 3.14-13.1、6.15-9.61、0.04-0.06 之间, Mg 含量 (10^{-3}) 分别介于 0.34-4.58、0.34-3.88、0.01-0.05 之间, 表明挑纯的闪锌矿矿物中, Rb 与 Pb、Zn、Fe 主要分布在硫化物相(王水溶解相)中, 指示 Rb 可能赋存于闪锌矿硫化物相(王水溶解相)中的比例为 79.19%-97.61% (平均 90.47%), 而 Sr 与 Ca、Mg 主要分布在酸提取相中, 指示 Sr 赋存于稀酸提取相中的比例为 70.30%-98.12% (平均 82.92%), 且稀酸提取相中的 Sr 含量与 Ca+Mg 含量之和大致呈正相关(图 1a)。为了进一步验证这一关系, 对另 16 件闪锌矿矿物(挑纯度 ~98-99%)开展了稀盐酸提取相和硫化物相的 Rb、Sr、Pb、Zn、Fe、Ca、Mg、Al 含量分析, 获得了类似的结果(表 2)及其相关性(图 1b)。因 Sr 的离子半径 (1.13Å) 与 Ca 的 (0.99Å) 相似, Sr 易与 Ca 在方解石、白云石等矿物中形成类质同象, 稀酸提取相中的 Sr 除来自次生流体包裹体之外, 可能主要来自于这些碳酸盐包裹体, 即 ~(1-2)% 的方解石、白云石等包裹体中含有较多的普通 Sr, 而利用弱酸可将赋存于

表1 闪锌矿矿物、稀盐酸提取相和硫化物相元素含量

Table 1 Element contents of sphalerite minerals, diluted HCl elutes and sulfide phases

样号	Rb	Sr	Pb	Zn	Fe	Ca	Mg	
	/ 10^{-6}	/ 10^{-6}	/ 10^{-6}	/ 10^{-3}	/ 10^{-3}	/ 10^{-3}	/ 10^{-3}	
全矿物	KW1	0.73	20.6	253	574	4.30	12.0	4.58
	KW2	0.84	5.83	135	539	3.56	6.37	2.05
	KW3	1.18	11.9	345	562	4.87	13.1	1.34
	KW4	0.88	10.7	151	523	4.05	6.65	2.32
	KW5	0.68	12.8	180	566	4.09	3.14	2.82
0.2N HCl 提取相	KW1	0.09	15.0	3.64	6.26	0.09	9.13	3.88
	KW2	0.12	5.39	2.63	5.64	0.09	6.45	2.02
	KW3	0.04	9.64	1.11	5.76	0.23	9.61	1.34
	KW4	0.13	10.5	3.09	6.17	0.12	6.68	2.11
	KW5	0.13	8.97	1.88	5.34	0.07	6.15	2.41
硫化物相(王水溶解)	KW1	0.62	0.48	253	599	4.50	0.04	0.04
	KW2	0.81	0.57	142	545	3.97	0.04	0.05
	KW3	0.94	0.68	296	612	6.40	0.06	0.02
	KW4	0.86	0.52	154	755	6.69	0.05	0.01
	KW5	0.64	0.50	182	806	6.34	0.06	0.03

表2 闪锌矿稀盐酸提取相和硫化物相元素含量

Table 2 Element contents of the diluted HCl elutes and sulfide phases of sphalerites

样品号	Al /10 ⁻⁶	Ca /10 ⁻⁶	Fe /10 ⁻⁶	Mg /10 ⁻⁶	Pb /10 ⁻⁶	Zn /10 ⁻³	Rb /10 ⁻⁶	Sr /10 ⁻⁶
TSL290-1	558	337	16268	316	1365	46.0	0.88	0.99
TSL290-5	1041	237	26066	563	346	55.9	0.49	0.70
TSL290-9	1369	1276	18055	757	1500	66.9	0.48	1.48
PKC-03	6.62	2917	712	52.7	536	66.2	0.29	2.93
PKC-11	12.2	2864	1173	34.9	163	70.1	0.21	2.21
稀盐酸提取相 PKC-12	6.04	612	1326	9.04	1777	59.2	0.17	1.51
DJH-05-1	5.76	219	676	56.8	855	69.1	0.13	0.84
DJH-05-3	8.34	677	1601	329	725	52.6	0.10	1.44
DJH-12	34.2	1138	1702	393	502	70.9	0.09	5.87
DJH-14	17.2	3150	556	87.2	1219	70.3	0.10	9.00
DJH-20	38.5	13727	1246	6133	2846	60.3	0.13	29.9
TCH-03R	8.71	431	96.4	11.0	68.5	36.8	0.07	1.08
TCH-03Y	7.88	485	83.6	5.43	44.3	43.7	0.07	1.00
TCH-09	14.4	1541	121	10.2	661	35.4	0.06	1.60
TCH-19	10.6	1640	60.7	14.0	10.8	33.8	0.07	2.24
TCH-23	17.9	865	108	7.53	151	46.4	0.06	1.16
TSL290-1	413	49.5	71485	55.3	1799	324	0.15	0.27
TSL290-5	1007	24.6	72120	195	359	361	0.81	0.66
TSL290-9	1356	55.8	66190	406	1527	327	0.88	0.29
PKC-03	15.0	57.7	4062	2.25	109	458	0.33	0.49
硫化物相 (王水溶解) PKC-11	53.1	52.1	6303	4.09	178	408	0.30	0.26
PKC-12	29.8	34.2	11029	1.79	478	439	0.37	0.76
DJH-05-1	19.2	15.8	5254	1.54	287	410	0.16	0.24
DJH-05-3	51.9	18.8	12436	4.36	359	412	0.10	0.17
DJH-12	557	32.3	14976	31.0	95.8	385	0.29	0.32
DJH-14	171	63.3	4080	10.0	431	431	0.15	0.28
DJH-20	936	207	10419	150	1335	363	0.54	0.29
TCH-03R	73.4	18.9	760	4.72	25.4	394	0.13	0.21
TCH-03Y	91.9	61.7	851	3.60	21.7	408	0.10	0.24
TCH-09	68.6	43.6	1345	4.06	61.2	471	0.09	0.30
TCH-19	38.4	35.6	618	2.96	17.3	367	0.07	0.16
TCH-23	85.2	21.4	776	5.21	22.5	416	0.08	0.17

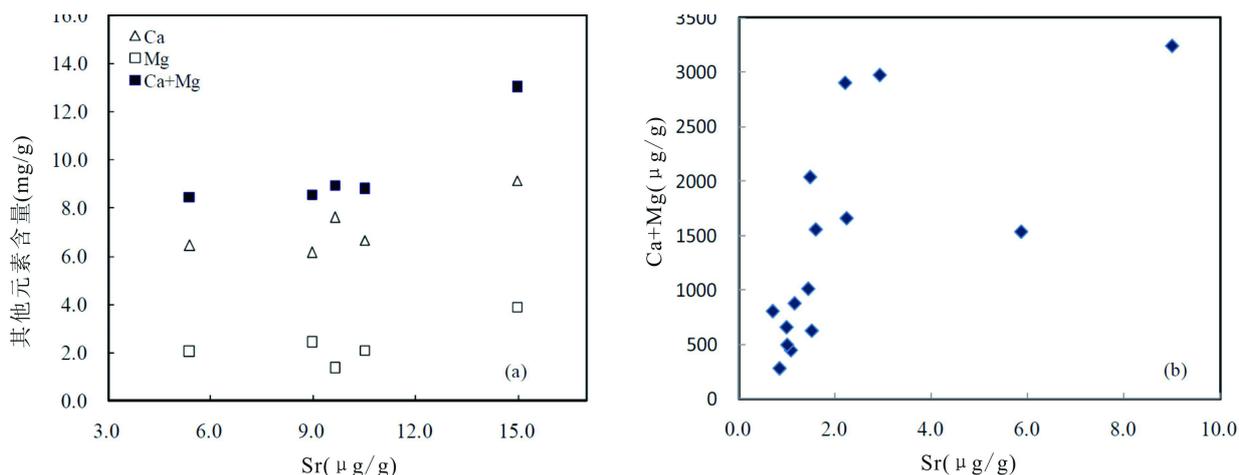


图1 闪锌矿稀盐酸提取相中(Ca+Mg)-Sr相关关系图

Fig. 1 The correlation diagram of (Ca+Mg) vs. Sr of the diluted HCl acid elutes of sphalerites

碳酸盐等包裹体中的普通 Sr 提取出来。与稀酸提取相相比,硫化物相的 Rb/Sr 比值变化范围大大提高,是因为通过酸提取过程去除了方解石、白云石等包裹体中的普通 Sr 对硫化物相中少量(2.34%–9.79%)放射成因 Sr 的掩饰作用。据此认为,对闪锌矿开展弱酸提取以消除碳酸盐等包裹体中普通 Sr 的影响,有利于提高闪锌矿 Rb–Sr 定年成功率。

3.2 闪锌矿分相 Rb–Sr 体系定年流程的稳定性验证

为了检验碳酸盐包裹体中的 Sr 是否完全被提取出来以及提取酸浓度和浸泡时间对等时线年龄是否有影响,本研究开展了以下两个条件实验:一是先后采用不同浓度(0.2、0.5、1、2、3、6 mol/L)的

HCl 和王水对闪锌矿进行浸泡,然后分析各提取相中 Rb、Sr、Pb、Zn、Fe、Ca 和 Mg 的含量,结果(表 3)表明,0.2 mol/L HCl 可将绝大多数 Ca、Mg 和普通 Sr 去掉,不需使用更高浓度的酸;二是用 6 mol/L HCl 对闪锌矿浸泡 1 h、0.2 mol/L HCl 分别浸泡 1 h、16 h 和 24 h,测定酸提取相和硫化物相的 Rb–Sr 同位素组成,结果(表 4)表明,用不同浓度(0.2、6 mol/L)的 HCl 浸泡闪锌矿 1h 以及同一浓度(0.2 mol/L)HCl 对闪锌矿浸泡不同时间(1 h、16 h、24 h),获得的 Rb–Sr 同位素组成数据点均沿着同一条拟合线分布,即得到的年龄是一致的(图 2a、2b)。表明提取酸浓度和浸泡时间对等时线年龄没有影响,即闪锌矿分相 Rb–Sr 体系定年分析流程稳定可靠。

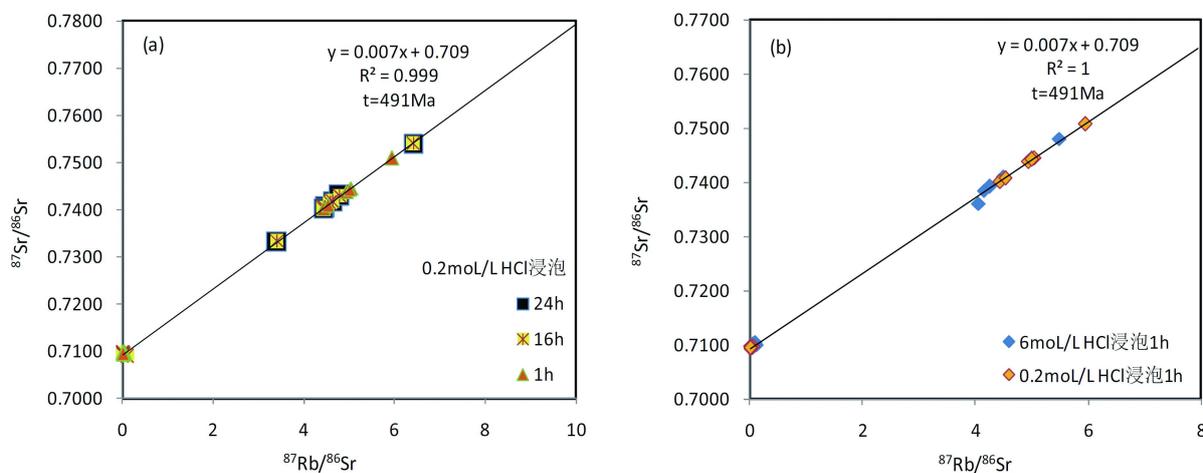


图2 0.2 mol/L HCl浸泡闪锌矿 1 h、16 h和24 h(a)、0.2 mol/L 和6 mol/L HCl浸泡 1h(b)酸提取相和硫化物相Rb–Sr等时线

Fig. 2 Rb–Sr isochrones of the diluted acid elutes and sulfide phases of sphalerites soaked for 1 h,16 h and 24 h with 0.2 mol/L HCl(a) and for 1 h with 6 mol/L HCl and 0.2 mol/L HCl (b)

表3 不同浓度盐酸浸泡闪锌矿后酸提取相中的各元素含量

Table 3 Element contents of the acid elutes of sphalerites soaked with the different concentration HCl

样号	Rb	Sr	Pb	Zn	Fe	Ca	Mg	
	/10 ⁻⁶	/10 ⁻⁶	/10 ⁻⁶	/10 ⁻³	/10 ⁻³	/10 ⁻³	/10 ⁻³	
不同浓度 HCl 提取相	KW6-0.2	0.13	21.2	4.06	4.53	0.08	10.9	0.32
	KW6-0.5	0.04	0.24	1.65	1.73	0.02	0.07	0.01
	KW6-1	0.03	0.11	1.89	1.65	0.02	0.02	0.00
	KW6-2	0.04	0.11	4.47	5.27	0.04	0.02	0.00
	KW6-3	0.04	0.11	4.95	8.50	0.08	0.02	0.00
	KW6-6	0.06	0.12	14.7	38.2	0.43	0.03	0.00
	KW6-王水	0.60	0.42	197	1512	15.36	0.02	0.02
不同浓度 HCl 提取相	KW7-0.2	0.11	25.8	3.66	5.07	0.09	14.7	0.66
	KW7-0.5	0.04	0.26	2.21	2.66	0.03	0.08	0.04
	KW7-1	0.03	0.11	2.68	2.46	0.02	0.02	0.01
	KW7-2	0.04	0.13	5.05	6.61	0.06	0.02	0.01
	KW7-3	0.04	0.12	5.44	8.98	0.09	0.02	0.00
	KW7-6	0.06	0.11	15.2	30.7	0.45	0.03	0.00
	KW7-王水	0.51	0.34	180	1347	15.57	0.03	0.02

备注:KW 6-0.2表示用0.2 m o/L HCl 对KW 6样品开展酸提取,其他依次类推。

3.3 闪锌矿 Rb-Sr 体系定年机理初探

如 3.1 节所述,闪锌矿分相元素含量分析结果表明,挑纯的闪锌矿矿物中,Rb 与 Pb、Zn、Fe 主要分布在硫化物相中,且 Rb 可能赋存于硫化物相中的比例为 79.19%~97.61%(平均 90.47%),表明闪锌矿 Rb-Sr 同位素定年可能是基于其矿物而非所含流体包裹体和碳酸盐包裹体中的 Rb 和 Sr,从原理上初步证实该定年方法是有意义的。

值得指出的是,硫化物相中 Rb 和 Fe (图 3)、Rb 和 Al(图 4)含量近似成正相关关系,尤其是 Rb 和 Al 含量的正相关性相对更强,推测 Rb⁺ 离子进入闪锌矿硫化物相可能主要是通过 Pettke 和 Diamond^[6]提出的电荷配对置换作用 $2Zn^{2+}=M^{3+}+Rb^{+}$ 进行的,其中 M³⁺ 可能为 Fe³⁺、Al³⁺。然而,因铅锌矿床的成矿环境属还原环境,其主要矿石矿物是硫化物。理论上,硫化物相中的 Fe 为 Fe²⁺,不会存在 Fe³⁺。Al³⁺ 因不会与 S²⁻ 形成硫化物,硫化物相中也不会存在 Al³⁺。那么,是否真存在上述电荷配对置换作用呢?若发生了这种置换作用,到底是哪种三价金属离子参与置换的呢?硫化物相中到底有没有可能存在 Fe³⁺? Al³⁺ 到底哪来的呢?这些问题还有待

于下一步更深入地研究。尽管如此,基于硫化物相中 Rb 和 Fe、Al 含量近似成正相关关系,选择 Fe、Al 含量高的闪锌矿作为 Rb-Sr 体系定年分析对象,可能其 Rb 含量亦相对较高,从而降低分析难度提高分析精度,即相对于 Fe、Al 含量低且 Rb 含量仅 10⁻⁸ 的样品而言,更易获得可靠的 Rb-Sr 同位素组成,有利于提高其定年成功率。但实际情况是否真是如此,还需要更多的分析和应用工作来加以探究验证。

此外,有研究指出,闪锌矿中的 Rb、Sr 可能赋存于被包裹的原生脉石矿物(如黑云母、钾长石和绢云母)^[37]或其他硅酸盐矿物包裹体中。遗憾的是,对闪锌矿矿物开展了电子探针、X 射线粉晶衍射和透射电镜分析,均未能检测出含钾脉石矿物包裹体。此外,在元素含量和 Rb-Sr 同位素组成分析时,仔细观察了王水溶解后的溶液,均未观察到残渣(从理论上讲,用王水只能溶解硫化物相,不能溶解各类硅酸盐矿物),离心分离后也未能收集到任何残渣。因此,本项研究仅分析了 3 件闪锌矿矿物、稀盐酸提取相和硫化物相中 K 的含量,因数据较少,目前还无法判断其与闪锌矿 Rb 含量及定年成功

表4 6 mol/L HCl对闪锌矿浸泡1 h、0.2 mol/L HCl分别浸泡1 h、16 h和24 h之后酸提取相和硫化物相的Rb-Sr同位素组成
 Table 4 Rb-Sr isotopic compositions of the diluted acid elutes and sulfide phases of sphalerites soaked for 1 h, 16 h and 24 h with 0.2 mol/L HCl and for 1 h with 6 mol/L HCl

条件实验	原送样号	样品性质	Rb 含量/(10 ⁻⁶)	Sr 含量/(10 ⁻⁶)	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	
6 mol/L HCl 浸泡 1 小时	PK-1	酸提取相	0.1666	7.826	0.06139	0.70956 ± 6	
	PK-2	酸提取相	0.1250	3.026	0.1192	0.71004 ± 3	
	PK-3	酸提取相	0.1841	11.45	0.04636	0.70994 ± 4	
	PK-4	酸提取相	0.1755	12.06	0.04196	0.71000 ± 1	
	PK-5	酸提取相	0.1557	4.789	0.09377	0.71031 ± 1	
	PK-8	酸提取相	0.1178	5.759	0.05899	0.71011 ± 1	
	PK-1	硫化物相	0.1596	0.1140	4.046	0.73659 ± 2	
	PK-2	硫化物相	0.2070	0.1201	4.987	0.74452 ± 2	
	PK-3	硫化物相	0.2965	0.2015	4.255	0.73933 ± 16	
	PK-4	硫化物相	0.2835	0.1822	4.499	0.74110 ± 7	
	PK-5	硫化物相	0.2057	0.1085	5.485	0.74807 ± 8	
	PK-8	硫化物相	0.1222	0.08537	4.139	0.73850 ± 6	
	0.2 mol/L HCl 浸泡 24 小时	PK-1	硫化物相			6.410	0.75406 ± 2
		PK-2	硫化物相			4.624	0.74180 ± 2
PK-3		硫化物相			4.448	0.74050 ± 10	
PK-4		硫化物相			4.796	0.74299 ± 9	
PK-5		硫化物相			4.429	0.74032 ± 7	
PK-8		硫化物相			3.406	0.73331 ± 5	
0.2 mol/L HCl 浸泡 16 小时	PK-1	硫化物相	0.2267	0.1924	3.406	0.73331 ± 28	
	PK-2	硫化物相	0.2303	0.1441	4.624	0.74180 ± 3	
	PK-2	硫化物相	0.2808	0.1775	4.577	0.74148 ± 9	
	PK-3	硫化物相	0.3890	0.2347	4.796	0.74299 ± 8	
	PK-4	硫化物相	0.3969	0.2581	4.448	0.74050 ± 7	
	PK-5	硫化物相	0.3251	0.1469	6.410	0.75406 ± 5	
	PK-8	硫化物相	0.1816	0.1186	4.429	0.74032 ± 12	
	PK-1	酸提取相	0.02050	6.601	0.008957	0.70955 ± 2	
	PK-2	酸提取相	0.09556	2.470	0.1116	0.70902 ± 2	
	PK-3	酸提取相	0.02085	10.24	0.005871	0.70968 ± 2	
	PK-4	酸提取相	0.01735	11.15	0.004488	0.70951 ± 3	
	PK-5	酸提取相	0.02567	3.348	0.02211	0.70932 ± 8	
	PK-8	酸提取相	0.01070	4.934	0.006254	0.70978 ± 7	
	PK-2	酸提取相	0.02807	2.913	0.02779	0.70956 ± 1	
0.2 mol/L HCl 浸泡 1 小时	PK-1	硫化物相	0.2353	0.1536	4.433	0.74019 ± 1	
	PK-2	硫化物相	0.3260	0.1873	5.037	0.74453 ± 8	
	PK-3	硫化物相	0.4494	0.2631	4.942	0.74383 ± 2	
	PK-4	硫化物相	0.4537	0.2623	5.005	0.74426 ± 4	
	PK-5	硫化物相	0.3639	0.1773	5.942	0.75085 ± 10	
	PK-8	硫化物相	0.2413	0.1542	4.525	0.74085 ± 9	
	PK-1	酸提取相	0.1037	7.718	0.03876	0.70950 ± 2	
	PK-2	酸提取相	0.04880	2.701	0.05210	0.70967 ± 6	
	PK-3	酸提取相	0.03616	9.663	0.01079	0.70937 ± 5	
	PK-4	酸提取相	0.03214	12.52	0.007404	0.70940 ± 6	
	PK-5	酸提取相	0.02726	3.908	0.02011	0.70968 ± 9	
	PK-8	酸提取相	0.02063	5.782	0.01029	0.70947 ± 2	

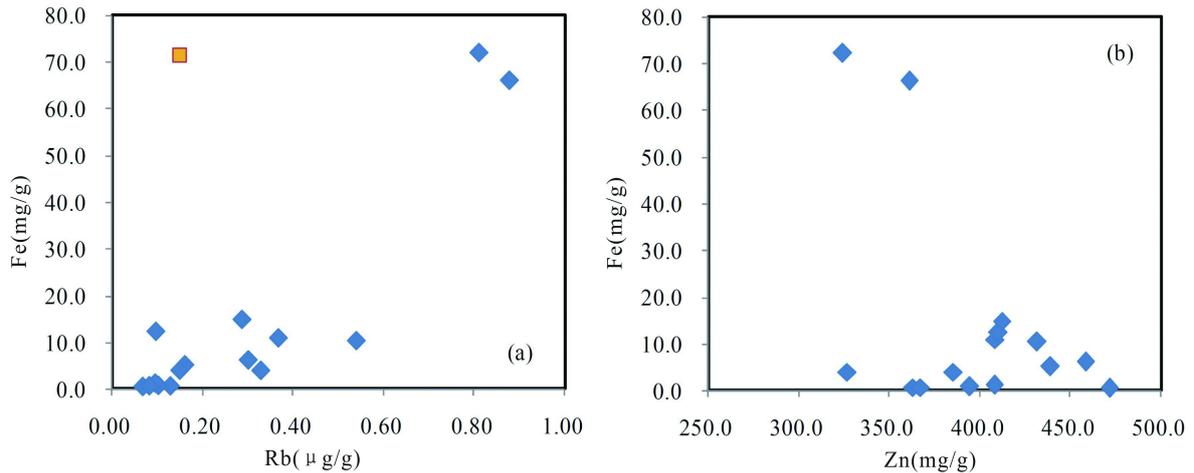


图3 闪锌矿硫化物相中Rb-Fe(a)和Zn-Fe(b)相关关系图(图a黄色点为异常点)

Fig. 3 The correlation diagram of Rb vs. Fe(a) and Zn vs. Fe(b) of the sulfide phases of sphalerites (the yellow square point represents outlier)

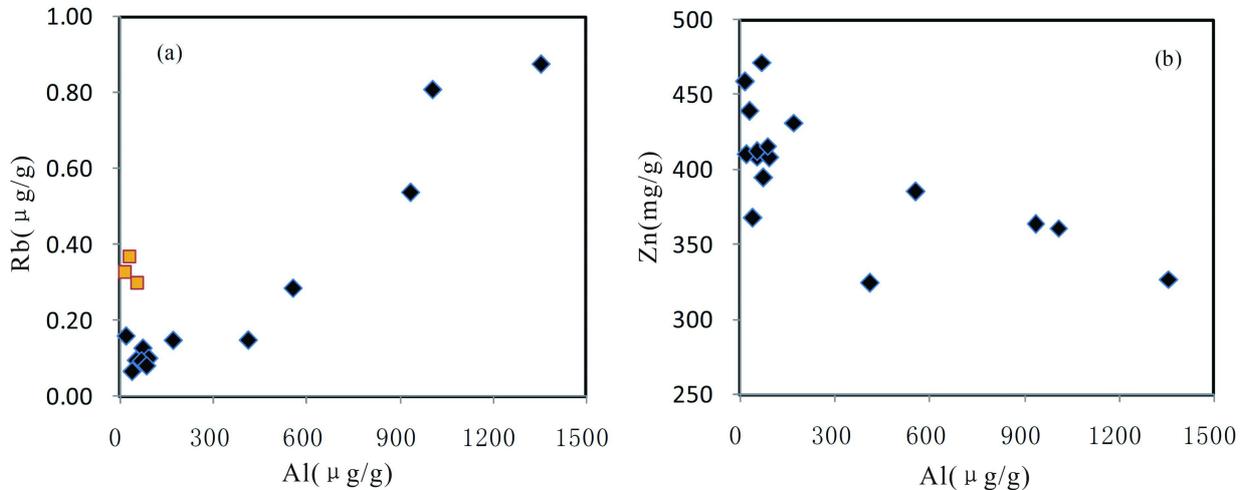


图4 闪锌矿硫化物相中Al-Rb(a)和Al-Zn(b)相关关系图(图a黄色点为略有异常点)

Fig. 4 The correlation diagram of Al vs. Rb(a) and Al vs. Zn(b) of the sulfide phases of sphalerites (the yellow square points are slightly abnormal)

率之间是否存在关联性。今后笔者将对此问题继续深入研究。

4 结论

(1)通过稀盐酸提取过程去除了方解石、白云石等包裹体中的普通 Sr 对硫化物相中少量(2.34%~9.79%)放射成因 Sr 的掩饰作用,使得硫化物相较之矿物的 Rb/Sr 比值变化范围增大,从而提高 Rb-Sr 定年成功率。

(2)闪锌矿 Rb-Sr 同位素定年可能是基于硫化

物相而非所含流体包裹体和碳酸盐包裹体中的 Rb 和 Sr,从原理上初步证实该定年方法是有意义的。

(3)稀盐酸提取过程可将碳酸盐包裹体中的 Sr 完全提取出来,且酸浓度和浸泡时间对等时线年龄没有影响,验证了闪锌矿分相 Rb-Sr 体系定年分析流程稳定可靠。

审稿专家提出了宝贵的意见和建议;元素分析和电子探针分析测试工作分别得到了武汉地质调查中心邵鑫和谭靖工程师的帮助,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Shepherd T J, Garbysgire D P F. Fluid Inclusion Rb-Sr Isochrons for Dating Mineral Deposits [J]. Nature, 1981, 290: 578-579.
- [2] Medford G A, Maxwell R J, Richard L A. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratio Measurements on Sulfides, Carbonates and Fluid Inclusions from Pine Point, Northwest Territories, Canada: An $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Ratio Increase Accompanying the Mineralizing Process [J]. Economic Geology, 1983, 78(7): 1375-1378.
- [3] Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, Jones H D. Rb-Sr Dating of Sphalerites from Tennessee and the Genesis of Mississippi Valley Type Ore Deposits [J]. Nature, 1990, 346: 354-357.
- [4] Nakai S, Halliday A N, Kesler S E, Jones H D. Rb-Sr Dating of Sphalerites from Mississippi Valley-type (MVT) Ore Deposits [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 417-427.
- [5] Christensen J N, Halliday A N, Leigh K E, Randell R N, Kesler S E. Direct Dating of Sulfides by Rb-Sr: A Critical Test Using the Polaris Mississippi Valley-type Zn-Pb Deposit [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(24): 5191-5197.
- [6] Pettke T and Diamond L W. Rb-Sr Dating of Sphalerite Based on Fluid Inclusion-host Mineral Isochrones: A Clarification of Why It Works [J]. Economic Geology, 1996, 91: 951-956.
- [7] 李文博, 黄智龙, 许德如, 陈进, 许成, 管涛. 铅锌矿床 Rb-Sr 定年研究综述 [J]. 大地构造与成矿学, 2002, 26(4): 436-441.
- [8] 李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 章明, 司荣军. 铅锌矿床定年方法评述 [J]. 世界地质, 2003a, 22(1): 57-63.
- [9] 李发源, 顾雪祥, 付绍洪, 章明. MVT 铅锌矿床定年方法评述 [J]. 地质找矿论丛, 2003b, 18(3): 163-166.
- [10] 喻钢. 辽东青城子矿田的年代学和同位素地球化学 [D]. 合肥: 中国科学技术大学硕士学位论文. 2005.
- [11] 李厚民, 陈毓川, 王登红, 李华芹. 陕西南郑地区马元锌矿的地球化学特征及成矿时代 [J]. 地质通报, 2007, 26(5): 546-552.
- [12] 张长青, 李向辉, 余金杰, 毛景文, 陈福坤, 李厚民. 四川大梁子铅锌矿床单颗粒闪锌矿铷-锶测年及地质意义 [J]. 地质论评, 2008, 54(4): 145-151.
- [13] Yin M D, Li W B, Sun X W. Rb-Sr Isotopic Dating of Sphalerite from the Giant Huize Zn-Pb Ore Field, Yunnan Province, Southwestern China [J]. Chinese Journal of Geochemistry, 2009, 28: 70-75.
- [14] 汤达愉. 铅锌矿床定年方法评述—兼论川滇黔地区铅锌矿成矿年代学进展 [J]. 矿床地质, 2010, 29 (增刊): 841-842.
- [15] 姚军明, 赵太平, 李向辉. 河南王坪西沟铅锌矿床单颗粒闪锌矿 Rb-Sr 定年 [J]. 矿床地质, 2010, 29 (增刊): 535-536.
- [16] 杜国民, 蔡红, 梅玉萍. 硫化物矿床中闪锌矿等时线定年方法研究—以湘西新晃打狗洞铅锌矿床为例 [J]. 华南地质与矿产, 2012, 28(2): 175-180.
- [17] 罗俊华, 张燕挥, 翟丽娜, 刘炜, 江河. 广西佛子冲铅锌矿床闪锌矿铷-锶同位素年代学研究 [J]. 化工矿产地质, 2012, 34(1): 26-31.
- [18] 胡乔青, 王义天, 王瑞廷, 李建华, 代军治, 王双彦. 陕西省凤太矿集区二里河铅锌矿床的成矿时代: 来自闪锌矿 Rb-Sr 同位素年龄的证据 [J]. 岩石学报, 2012, 28 (1): 258-266.
- [19] 段其发, 曹亮, 曾健康, 周云, 汤朝阳, 李堃. 湘西花垣矿集区狮子山铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及地质意义 [J]. 地球科学, 2014, 39(8): 977-986.
- [20] 杨红梅, 刘重芄, 段瑞春, 顾晓敏, 卢山松, 谭娟娟, 蔡应雄, 张利国, 邱啸飞. 贵州铜仁卜口场铅锌矿床 Rb-Sr 与 Sm-Nd 同位素年龄及其地质意义 [J]. 大地构造与成矿学, 2015, 39(5): 855-865.
- [21] 曹亮, 段其发, 周云. 湖北凹子岗铅锌矿床 Rb-Sr 同位素测年及其地质意义 [J]. 中国地质, 2015, 42(1): 235-247.
- [22] 杨郦城, 郭万军, 王亚君, 余安全, 李进文, 张斌. 内蒙古东珺铅锌银矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及其地质意义 [J]. 地学前缘, 2015, 22(3): 348-356.
- [23] 廖震文, 王生伟, 孙晓明, 蒋小芳, 周清, 许新英, 郭阳. 黔东北地区 MVT 型铅锌矿床闪锌矿 Rb-Sr 定年及其地质意义 [J]. 矿床地质, 2015, 34(4): 769-785.
- [24] 沈战武, 金灿海, 代堰镔, 张琦, 张海. 滇东北毛坪铅锌矿床的成矿时代: 闪锌矿 Rb-Sr 定年 [J]. 高校地质学报, 2016, 22(2): 213-218.
- [25] 陆三明, 阮林森, 赵丽丽, 王波华, 张怀东, 王国光, 陈芳. 安徽金寨县沙坪沟铅锌矿田两期成岩成矿作用 [J]. 地质学报, 2016, 90(6): 1167-1181.
- [26] Halliday A N, Shepherd T J, Dickin A P, Chesley. Sm-Nd Evidence for the Age and Origin of A Mississippi Valley Type Ore Deposit [J]. Nature, 1990, 344(3): 54-56.
- [27] 李文博, 黄智龙, 王银喜, 陈进, 韩润生, 许成, 管涛, 尹牡丹. 会泽超大型铅锌矿田方解石 Sm-Nd 等时线年龄及其地质意义 [J]. 地质论评, 2004, 50(2): 189-195.
- [28] 田世洪, 杨竹森, 候增谦, 刘英超, 高延光, 王召林, 宋玉财, 薛万文, 鲁海峰, 王富春, 苏媛娜, 李真真, 王银喜, 张玉宝, 朱田, 俞长捷, 于玉帅. 玉树地区东莫扎抓和莫海拉亨铅锌矿床 Rb-Sr 和 Sm-Nd 等时线年龄及其地质

- 意义[J]. 矿床地质, 2009, 28(6): 747-758.
- [29] Brannon J C, Podosek F A, Cole S C. Radiometric Dating of Mississippi Valley-type Ore Deposits [J]. SEG Special Publication, 1996, 4: 536-545.
- [30] Grandia F, Asmerom Y, Getty S, Cardellach E, Canals A. U-Pb Dating of MVT Ore-stage Calcite: Implications for Fluid Flow in A Mesozoic Extensional Basin from Iberian Peninsula [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2000, 69-70: 377-380.
- [31] 蒋映德, 邱华宁, 肖慧娟. 闪锌矿流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar法定年探讨—以广州凡口铅锌矿床为例. 岩石学报, 2006, 22(10): 2425-2430.
- [32] 蒋映德, 邱华宁, 云建兵, 王强. 闪锌矿⁴⁰Ar/³⁹Ar真空击碎与阶段加热定年技术 [J]. 地球化学, 2007, 36(5): 457-466.
- [33] Qiu H N and Jiang Y D. Sphalerite ⁴⁰Ar/³⁹Ar Progressive Crushing and Stepwise Heating Techniques [J]. Earth and Planetary Science Letters, 2007, 256(1-2): 224-232.
- [34] 李小明, 谭凯旋, 龚文君, 龚革联. 利用磷灰石裂变径迹法研究金顶铅锌矿成矿时代 [J]. 大地构造与成矿学, 2000, 24(3): 282-286.
- [35] 毛德宝, 陈志宏, 钟长汀, 李子仪, 邹晓秋. 冀北北岔沟门铅锌矿床中辉钼矿的铼—钨同位素年龄 [J]. 地球化学, 2000, 29(2): 132-135.
- [36] 蒋 喆, 聂凤军, 刘翼飞, 曹毅, 王丰翔, 张伟波. 内蒙古中东部油房西 Pb-Zn-Ag多金属矿床辉钼矿 Re-Os 同位素年龄及地质意义[J]. 矿床地质, 2016, 35(2): 414-426.
- [37] 韩以贵, 李向辉, 张世红, 张元厚, 陈福坤. 豫西祁雨沟金矿单颗粒和碎裂状黄铁矿 Rb-Sr 等时线定年[J]. 科学通报, 2007, 52(11): 1 307-1 311.

《华南地质与矿产》参考文献著录格式

本刊按引用文献在正文中出现的先后顺序连续编码,以阿拉伯数字排序,并用方括号标注。引用格式举例:“花岗岩成矿问题研究近年来取得了不少进展[1, 23-27]。”“高山和金振民[1]最早将“拆沉作用”的概念引入国内。”“原始地幔数据引自文献[26]。”

文后参考文献著录格式如下:

1 普通图书

[序号] (顶格,下同) 作者 (全部列出). 书名 [M]. 版次 (第 1 版不写). 出版地: 出版者, 出版年: 起止页码. 例如:

- [1] 史明魁, 傅必勤, 靳西祥, 周雪昌. 湘中铋矿 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1993: 56-67.

2 普通图书、会议论文集等中析出的文献

[序号] 作者 (全部列出). 题名 [文献类型标识] // 原文献编者 (全部列出). 原文献题名. 版次 (第 1 版不写). 出版地: 出版者, 出版年: 起止页码. 例如:

- [1] 陈丕基, 万晓樵, 曹流, 等. 中国陆相白垩系富饶阶研究进展 [M] // 王泽九, 黄枝高. 中国主要断代地层建阶研究报告 (2001-2005). 北京: 地质出版社, 2008: 65-73.

3 连续出版物中析出的文献

[序号] 论文作者 (全部列出). 题名 [J]. 连续出版

物名, 出版年, 卷号 (期号): 起止页码. 例如:

- [1] 李献华. 扬子地块南苑四堡群 Sm-Nd 同位素体系及其地壳演化意义 [J]. 地质科学, 1996, 31(3): 218-228.

4 学位论文

[序号] 作者. 题名 [D]. 保存地点: 保存单位, 年份. 例如:

- [1] 刘锐. 华夏地块前海西期地壳深熔作用 [D]. 武汉: 中国地质大学 (武汉), 2009: 65-69.

5 参考文献类型及其标识

文献类型	类型标识
普通图书	M
会议论文集	C
报纸文章	N
期刊文章	J
学位论文	D
报 告	R
汇 编	G
档 案	B
标 准	S
专 利	P
参考工具	K
其 他	Z