科学通报 2011 年 第 56 卷 第 17 期：1378 ~ 1385
论 文 www.scichina.com csb.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

Mo同位素对中低温热液成矿作用的指示：以粤西大降坪黄铁矿矿床为例

宋世明[①], 胡凯[①*], 温汉捷[②], 张羽旭[②], 李贶[③], 樊海峰[②]

① 南京大学地球科学与工程学院, 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210093;
② 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
③ 中国石油无锡分析中心, 无锡 214000
* 联系人, E-mail: kaihu@nju.edu.cn

2011-01-30 收稿, 2011-03-25 接受
国家自然科学基金(40638042, 40572056, 40873014, 40930425)和中国科学院“西部之光”项目资助

摘要 报道了粤西大降坪黄铁矿矿床的Mo同位素组成, 其III号矿体的$\delta^{97/95}$Mo变化范围较小, 为–0.02‰~0.29‰, 平均为 0.18‰ (n=3); IV号矿体的$\delta^{97/95}$Mo 变化范围大, 为–0.70‰~0.62‰ (n=8), 尤其是主矿层处的5个样品均以富集轻同位素为特征. III号矿体与IV号矿体明显不同的Mo 同位素组成可能反映了两个矿体形成于不同的成矿环境, 并可能具有不同程度的后期热液改造和叠加作用. III号矿体可能形成于一种开放的生物作用较强烈的缺氧环境, 而IV号矿体形成于一种封闭或半封闭的弱氧化的局限环境. IV号矿体主成矿层位的$\delta^{97/95}$Mo整体偏负且具有随成矿层位的升高而增大的特点, 反映了在局限环境条件下Mo同位素的分馏不同于海洋开放环境, 可能存在Mo的动力学分馏效应. IV号矿体Mo同位素组成变化范围大于III号矿体, 还可能反映该矿体海底喷流沉积形成后, 受到了较强的后期热液改造和叠加作用. 因此, Mo同位素可以作为一种指示成矿流体以及成矿环境的有效示踪剂.

关键词
Mo 同位素
成矿环境
粤西大降坪
黄铁矿矿床

近几年来, 随着多接收杯电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)的广泛应用, 非传统稳定同位素(如 Mo, Fe, Cu, Zn, Se, Cr 等同位素)的研究获得了飞速发展, 其中 Mo 同位素在示踪现代海洋、湖泊等全球或区域沉积环境的氧化还原条件、古海洋古地理环境化学演化及其古气候变化等方面已显示出了独特的优势[1~10]. Mo 是现代海洋中含量最高的过渡金属元素(~105 nmol/kg)[11]. 在现代大洋中 Mo 具有相对保守的地球化学行为, 滞留时间可达到 800 ka[12,13], 因此, Mo 在海洋中的地球化学行为具有全球性指示意义[8]. 自然界中Mo存在Ⅳ, Ⅴ, Ⅵ等多种价态, 是典型的氧化还原敏感元素, 其同位素分馏也强烈依赖于钼的氧化还原反应, 在充氧环境下 Mo 主要以MoO_4^{2-}等+6 价态形式存在[3], 其分馏主要取决于 Fe-Mn 氧化物的吸附[3,14,15], 而在贫氧-缺氧环境下 Mo 的分馏则取决于水体中的H_2S浓度[16]. 因此, Mo 和 Mo 同位素是示踪海洋系统氧化还原变化的有效示踪剂. 遗憾的是在复杂的成矿环境中, 特别是在热液参与的成矿体系中, Mo 含量及其同位素分馏是否能够指示成矿物质来源或成矿演化过程还鲜有研究. 目前仅见一些与中高温热液矿床有关的辉钼矿的 Mo 同位素数据[1,17,18], 而中低温热液条件下 Mo 同位素的研究还未见报道. 因此, 探讨热液成矿环境中 Mo 同位素的组成及其分馏机制, 有可能为热液矿床的形成机制提供重要的信息.

矿床的形成主要受成矿流体的温度、浓度、氧化还原条件(Eh)、酸碱度(pH)、围岩反应速率等控制. 成矿环境氧化还原条件的变化, 成矿流体与围岩之间

英文版见: Song S M, Hu K, Wen H J, et al. Molybdenum isotopic composition as a tracer for low-medium temperature hydrothermal ore-forming systems: A case study on the Dajiangping pyrite deposit, western Guangdong Province, China. Chinese Sci Bull, 2011, 56, doi: 10.1007/s11434-011-4536-6

的水岩反应等因素引起流体及其组分氧化还原状态的改变, 导致化合物溶解度发生变化, 这是促使流体中金属沉淀的一种重要机制, 所以对矿床成矿环境及成矿流体的氧化还原条件的研究具有重要的应用价值. 粤西云开地区的广东云浮大降坪黄铁矿矿床是我国著名的超大型黄铁矿矿床, 矿床主要由块状的Ⅳ号矿体和条带状的Ⅲ号矿体组成. 以往的研究已表明, 两种矿体的诸多地球化学指标明显不同, 如Ⅳ号矿体硫化物的 Eu 显示正异常, $\delta^{34}S$ 变化范围 12.60‰~21.07‰, 而Ⅲ号矿体硫化物的$\delta^{34}S$ 变化范围−25.55‰~−15.52‰, Eu 显示负异常, Ⅲ矿体较Ⅳ号矿体更富集有机质以及放射性铅等[19~26]. 可见, 大降坪Ⅳ号矿体与Ⅲ号矿体的各项地球化学指标具有明显差异, 说明其成矿流体的性质及沉积环境发生了明显的变化. 基于这一目的, 本文试图将 Mo 同位素作为一种新的地球化学示踪剂引入对该矿床成矿流体、成矿环境等方面的研究, 为矿床成因的讨论提供新的佐证.

1 矿床地质

广东云浮大降坪黄铁矿矿矿床位于粤西云开变质岩地块, 该区主要出露地层为震旦系-寒武系. 矿区沉积了一套海相复理石、类复理石碎屑岩-细碎屑岩建造[20]. 区内基底地层为变质程度较高的绢云母片岩、斜长角闪岩、片麻岩、变粒岩等; 基底地层上部是一套浅变质的石英岩、片岩夹千枚岩以及部分结晶灰岩和角岩. 含矿地层主要由变质的碳质板岩、含碳粉砂岩、硅质岩、泥灰岩夹条带状黄铁矿矿层组成, 硅质层以纹层状硅岩和准同生沉积期的硅化岩为主, 产于黄铁矿矿体中或矿体之上[23]. 矿层顶部由粉砂岩、千枚岩夹灰岩及凝灰岩构成(图 1). 矿体呈层状、似层状和透镜状, 与围岩产状一致, 矿体与围岩呈渐变关系, 矿石中条纹条带状和出现的韵律纹层明显反映同生沉积特征. 全区共有 5 个矿体, 其中以Ⅲ号和Ⅳ号矿体为主, Ⅲ号矿体为条带状矿石, Ⅳ号矿体为块状, 矿体规模大, 最大厚度近 160 m. 该矿床主要矿石矿物为黄铁矿, 含有少量磁黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等.

2 样品和方法

前人认为本矿床的硅质岩与矿体为同生热水沉积产物[19~21,23,26], 考虑到本矿床受后期热液改造影响, 单矿物黄铁矿多呈胶状且杂质较多, 不易分离, 故本次测试样品主要选取与矿体同生沉积的硅质岩和 2 个碳质板岩. 这些样品均受到了成矿流体的蚀变改造, 应大致能代表成矿流体的性质, 其中某些样品(如

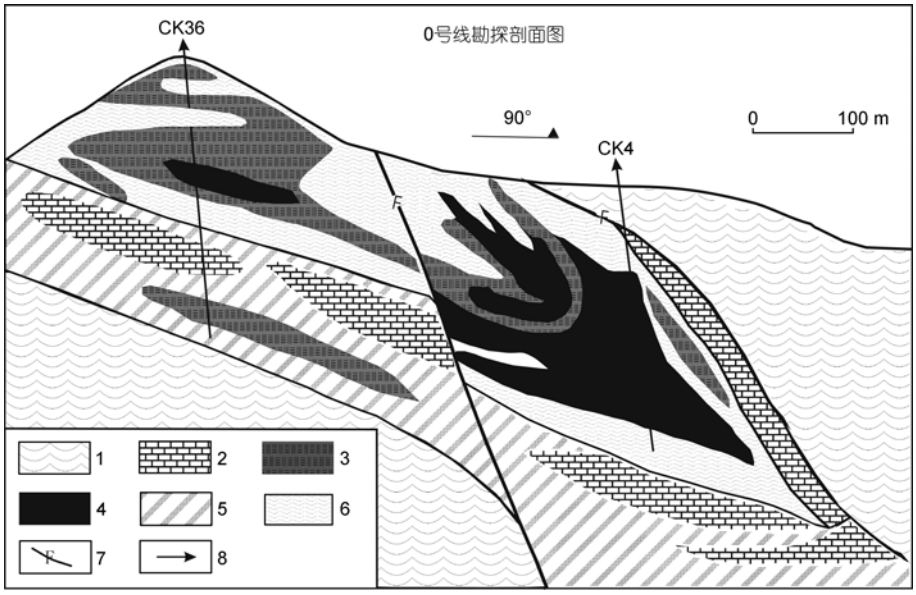

图 1 大降坪 0 号线勘探剖面图

1, 下部细碎屑岩系; 2, 结晶灰岩、片岩、石英岩; 3, Ⅲ号矿体; 4, Ⅳ号矿体; 5, 石英岩、片岩、千枚岩; 6, 碳质板岩、硅质岩、含碳粉砂岩、凝灰岩; 7, 断层; 8, 采样勘探线

Djp3-20, Djp4-10 等)本身为矿石全岩样品. 本次共测试样品 12 件. 样品预处理采用改进后的阴阳离子交换树脂柱法提纯 Mo, 流程详见文献[27], 样品测试在法国岩石学地球化学研究中心(CRPG-CRPG)的 Isoprobe MC-ICP-MS 上进行, 测量过程中质量歧视校正采用 Sample-standard-bracketing(SSB). 数据质量控制采取 2 种方法: (1) 所有分析样品溶样后, 在化学分离前后各取 1 份溶液测试微量元素, 以评估总体回收率和基质的去除效果. 根据目前的评估, Mo 的回收率总体达到 97.49%±0.27%, 而基质(如主要的同重元素或分子离子 Fe, Mn, Zr, Ru 等)的去除率基本接近 100%, 保证了在化学前处理过程可能带来的质量分馏效应以及在质谱测定过程中的基质效应; (2) 在化学前处理过程中加入已标定的 Mo 标准溶液(SG-2 和 S-3)以及若干平行样进行同步化学处理, 从表 1 可以看出, 所测试样品的数据质量应较可靠.

由于目前没有统一的 Mo 同位素国际标样, 我们采用 Wen 等人[28]推荐的最新标定的 NIST SRM 3134 作为 Mo 同位素参照标准. 同时, 目前国际上各个实验室采用的内部同位素标准, 如 JMC, Merck 和 NIST SRM 3134 等, 其 Mo 同位素组成在误差范围内是一致的[28]. 因此, 本文所测得数据和文献数据之间可直接互相对比. 文中同位素分析结果和文献数据均以 NIST SRM 3134 作为参照标准, 以 $\delta^{97/95}$Mo 的形式表示:

$$\delta^{97/95}\mathrm{Mo}(‰) = [(^{97}\mathrm{Mo}/^{95}\mathrm{Mo})_{样品}/(^{97}\mathrm{Mo}/^{95}\mathrm{Mo})_{\mathrm{NIST}} - 1]\times 1000‰. \quad (1)$$

S 同位素由东华理工大学核资源与环境工程技术中心测定, 流程为: 将待测矿物碎样、研磨至 200 目以下, 称取 20~100 μg 待测样品, 在 1020℃下氧化为 SO_2, 用 Flash-EA 与 MAT-253 质谱仪联机测试. 精度: δ^{34}S≤0.2‰.

微量元素由南京大学内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室 ICP-MS 实验室测定, 所用仪器为 Finnigan MAT Element Ⅱ HR-ICP-MS 测定, 检测限优于 0.5×10^{-9}, 相对标准偏差小于 5%.

表 1 Mo 同位素标准样品和重复样品测定结果 a)

编号	$\delta^{97/95}$Mo 推荐值(%)	$\delta^{97/95}$Mo 测定值(%)
SG-3	−1.11±0.19	−1.11±0.08 (4)
SG-2	0.96±0.26	1.08±0.12 (4)
Djp4-16		−0.36±0.10 (2)
Djp4-16(重复)		−0.41±0.24 (2)

a) SG-2 和 SG-3 的推荐值引自文献[28]; 括号内数值表示测定的次数

3 结果与讨论

大降坪黄铁矿矿床的 Mo 同位素结果见表 2. $\delta^{97/95}$Mo 变化范围在−0.70‰~0.62‰之间, 其中Ⅲ号矿体的 $\delta^{97/95}$Mo 为−0.02‰~0.29‰, 平均为 0.18‰ (n=3), 变化范围较小; Ⅳ号矿体的 $\delta^{97/95}$Mo 明显不同于Ⅲ号矿体, 尤其是主成矿层位的 5 个样品的 $\delta^{97/95}$Mo 均为负值, 最负可达−0.70‰, 矿层上部的 $\delta^{97/95}$Mo 则显示为较大正值, 最大为 0.62‰. 取自两者矿体间的断层上的 1 个围岩样品(bp-3)的 $\delta^{97/95}$Mo 为 0.36‰, 介于Ⅲ号矿体与Ⅳ号矿体的 $\delta^{97/95}$Mo 之间, 这与其他地

表 2 大降坪黄铁矿矿床 Mo 和 S 同位素组成 a)

样品号	采样位置	深度(m)	岩性	$\delta^{97/95}$Mo (‰)	Mo (μg g^{-1})	δ^{34}S (‰)
BP-3	断层(中间过渡带)	145	泥质硅岩	0.36±0.08	2.64	−17.51
CK36-08	Ⅲ号矿体主矿体	105	泥质硅岩	−0.02±0.19	5.49	−10.95
Djp3-12	Ⅲ号矿体主矿体	130	碳质板岩	0.29±0.17	6.28	−12.01
Djp3-20	Ⅲ号矿体主矿体	140	含矿硅质岩	0.27±0.06	6.94	−13.38
CK4-05	Ⅳ号矿体顶板	110	碳质板岩	0.62±0.02	9.01	3.24
Djp4-10	Ⅳ号矿体顶板	130	含矿硅质岩	0.60±0.09	2.01	–
Djp4-16	Ⅳ号矿体主矿体	160	含碳硅质岩	−0.36±0.10	1.77	−11.44
Djp4-7	Ⅳ号矿体主矿体	180	硅质岩	−0.70±0.24	1.64	−8.99
Djp4-9	Ⅳ号矿体主矿体	180	硅质岩	−0.59±0.04	1.95	2.60
CK4-13	Ⅳ号矿体主矿体	210	硅质岩	−0.34±0.05	2.49	−1.42
CK4-17	Ⅳ号矿体主矿体	230	含碳硅质岩	−0.09±0.06	2.05	3.09
CK4-22	Ⅳ号矿体底部	260	碳质板岩夹硅岩	0.04±0.16	3.14	22.69

a) "–"表示待测

化指标如有机碳、铅同位素、He-Ar 同位素等的指示相符合, 即断层处的地球化学指标介于Ⅲ号矿体与Ⅳ号矿体之间[20~22,24]. 从样品的岩性来看, 如样品 DJP3-12 和 DJP3-20, DJP4-10 和 CK4-05 之间, 碳质板岩的$\delta^{97/95}$Mo 比同层位硅质岩的略大, 可能与碳质板岩(原岩为部分硅化灰岩或灰岩)在形成时有更多当时具有较重 Mo 同位素的海水的加入有关, 但整体上二者的变化范围非常窄, 说明两者的 Mo 同位素可能受成矿环境条件的局限, 与自身的岩性关系并不大. 从硫同位素的特征看, Ⅲ号矿体与Ⅳ号矿体的 S 同位素也具有较大差异, 前者的δ^{34}S 明显偏负, 显示生物硫的特征, 同时其变化范围较窄, 反映了单一的硫源特征; 而后者的δ^{34}S 则显示了较宽的变化范围(−11.44‰到 22.69‰), 与 Mo 同位素较宽的组成范围特征一致, 反映了成矿流体演化的复杂性.

对比大降坪黄铁矿矿床与已报道的太古代黑色页岩、现代海底沉积物以及部分热液成因的辉钼矿的 Mo 同位素组成, 如图 2 所示, 大降坪黄铁矿矿床的 Mo 同位素组成与太古代、中元古代的黑色页岩以及现代海底缺氧沉积物等变化范围明显不同, 而与热液成因的辉钼矿的 Mo 同位素的变化范围较为接近. 对现代海底热液的研究表明其热液流体的$\delta^{97/95}$Mo 在 0.5‰左右[32], 然而我们注意到太古代、中元古代形成的黑色页岩的$\delta^{97/95}$Mo 远低于现代海水值($\delta^{97/95}$Mo 约

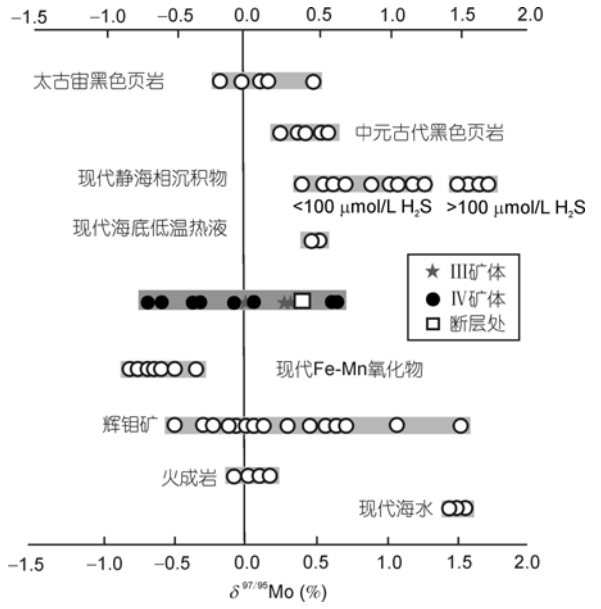

图 2 大降坪黄铁矿矿床 Mo 同位素组成与已发表数据的对比

引自文献[4,6,14,17,18,29~33]

为 1.55‰), Arnold 等人[5]认为新元古代海水的$\delta^{97/95}$Mo 值约为 0.8‰, 根据 Mo 输入模型[6], 推算当时的海底热液的$\delta^{97/95}$Mo 值可能比现代的 0.5‰要小些, 可能接近火成岩的范围(约 0 至 0.5‰之间变化). 因此, Ⅲ号矿体样品的平均$\delta^{97/95}$Mo 值 0.18‰以及较小的变化范围可能反映了较为均一的海底热液来源. 蒋少涌等人[34,35]在对华南早寒武世牛蹄塘组黑色页岩中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的 Mo 同位素组成的讨论中, 也指出硫化物矿层的 Mo 同位素组成很均一, 反映了海底热液来源. 此外, 我们已发表的 He-Ar 同位素[24]也显示了大降坪黄铁矿矿床Ⅲ号矿体的成矿流体主要来自当时海底热液. Ⅳ号矿体的$\delta^{97/95}$Mo 变化范围较大, 其 Mo 同位素与Ⅲ号矿体有明显差别, 暗示Ⅳ号矿体的成矿流体的氧化还原性质发生了改变, 或者说Ⅳ号矿体的成矿环境与Ⅲ号矿体的存在明显的差别.

已有的地球化学证据表明, Ⅳ号矿体的成矿环境明显区别于Ⅲ号矿体, 这些证据包括: (1) 两者 S 同位素组成的明显差异, Ⅲ号矿体以富轻 S 同位素为特征, 组成较为均一, 而Ⅳ号矿体的 S 同位素组成则较为离散; (2) 铅同位素显示, Ⅲ号矿体矿石铅同位素组成与矿区地层一致, 暗示两者来源一致, 而Ⅳ号矿体的铅同位素指示矿石铅来源于地层铅与区内基底混合岩铅的混合, 反映了后期改造热液的特点[20,22]; (3) 最重要的证据来自流体包裹体的数据. 潘家永等人[21]对本矿床中的气液包裹体测温表明, Ⅲ号矿体的气液包裹体均一温度在 90~110℃之间, 与通常的海底热液温度较为一致, 而Ⅳ号矿体气液包裹体的均一温度在 300~350℃之间, 可能代表了后期热液的叠加. 因此, Ⅳ号矿体中变化范围较宽的$\delta^{97/95}$Mo 值, 其明显区别于Ⅲ矿体的$\delta^{97/95}$Mo 值, 暗示Ⅳ号矿体成矿流体的 Mo 同位素可能与后期的叠加热液以及后期成矿热液体系中 Mo 同位素可能具有不同的分馏机制有关. 从另一方面来讲, 这也说明在Ⅳ矿体的主成矿期成矿环境发生了明显的变化.

目前研究认为在含氧和缺氧水中 Mo 的迁移机制主要是 Mn 氧化物的迁移及与硫醇($MoO_{4-x}S_x^{2-}$)间的颗粒反应[3,5,6]. Anbar 等人[1]和 Barling 等人[14]认为在缺氧沉积环境中, Mo 含量与沉积环境的 Mo 同位素具有明显正相关性, 但在氧化还原条件变化情况下, 其 Mo 同位素与 Mo 含量并不具有相关性. 如图 3 所示, 位于矿床上部的Ⅲ号矿体的 3 个样品和Ⅳ号矿

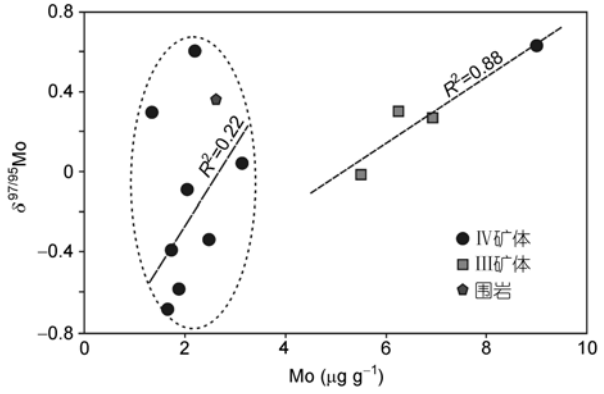

图 3 大降坪黄铁矿矿床 Mo 同位素组成与 Mo 含量关系

体最上部的 1 个碳质板岩样品的 Mo 含量与$\delta^{97/95}$Mo 具有相对良好的相关性(R^2=0.88), 而Ⅳ矿体的中下部(不含断层围岩)其 Mo 含量与其 Mo 同位素则没有相关性(R^2=0.22), 再次说明了二者形成的沉积环境有差别. 初步推测, Ⅲ号矿体的成矿环境相对缺氧, 而Ⅳ号矿体的成矿环境则相对氧化些, 可能处于一种弱氧化的成矿环境. 此外, 蒋少涌等人[34]在对华南早寒武世牛蹄塘组黑色页岩的 Mo 同位素研究中, 也发现黑色页岩样品的 Mo 含量与 Mo 同位素具有相对良好的相关性(R^2=0.71), 可能反映了海水来源 Mo(以富重 Mo 同位素为特征)与页岩中碎屑组分来源 Mo(以富轻 Mo 同位素为特征)两者的混合, 这种可能性在大降坪矿床中也不能排除, 还值得进一步的工作.

大降坪Ⅳ号矿体主成矿层的$\delta^{97/95}$Mo 大多数偏负, 样品 DJP4-7 和 DJP4-9 的$\delta^{97/95}$Mo 是目前已报道的在热液体系中发现的最负的 Mo 同位素值, 与现代海底铁锰结核的$\delta^{97/95}$Mo(–0.75‰~–0.26‰)相当. 目前对 Mo 同位素在弱氧环境中的分馏机制和迁移形式还不清楚, 倾向于认为配位体交换(MoO_4^{2-}, $MoO_{4-x}S_x^{2-}$)或还原过程(Mo^{6+}至Mo^{4+})引起了 Mo 同位素的分馏[6,36,37], 另外有机质对 Mo 的沉淀和分馏也具有一定的影响作用[38~40]. 结合对Ⅳ矿体的扫描电子显微镜观察和电子探针的分析, 推测Ⅳ矿体中轻 Mo 同位素的富集可能与以下 2 个因素有关:

(ⅰ) 微生物与有机质作用. 生物作用过程中可以使 Mo 同位素产生分馏. Nägler 等人[41]使用固氮菌 *Trichodesmium* sp. IMS101 研究 Mo 吸收过程中的 Mo 同位素分馏效应, 发现固氮菌 *Trichodesmium* 倾向吸收 Mo 的轻同位素, 其$\delta^{97/95}$Mo 约是–0.3‰, 并认为微生物作用过程中金属元素的同位素分馏效应与微生物的种类、Mo 进入微生物的类型和 Mo 的功能有关. Andrea 等人[42]通过对比现代与石炭纪海相碳酸盐岩的 Mo 同位素, 也认为生物细菌对 Mo 同位素的分馏有较大影响. Fortin 等人[43]在现代东北太平洋的 Philosopher 热液喷口附近采集的样品中发现了大量的丝状细菌和有机碳, 这些丝状体可能是矿化了的丝状细菌, 几乎所有的矿化细菌和细菌外聚合体都被富硅的铁氧化物、锰氧化物、铁硅酸盐包裹. 根据 Mo 同位素的分馏原理, 这些包裹的铁锰氧化物应对较轻的 Mo 同位素具有较强的吸附能力. 我们在对Ⅳ号矿体的扫描电子显微镜观察中发现了许多细晶磷灰石和充填的有机质(图 4(a)), 说明Ⅳ号矿体形成期间热水活动和生物活动能力非常强. 陈诸麒等人[44]和 Wang 等人[45]在Ⅳ号块状致密矿石中发现了大量的藻类化石, 与黄铁矿层共生, 主要为丝状体藻类, 化石保存完好, 表明在黄铁矿化产生前, 沉积了大量的藻类. 推测这些藻类在进行光合作用过程中缓慢释放氧气, 形成局部的微氧化环境, 从而把自身吸附携带或周边的 Fe-Mn 化合物氧化, Fe-Mn 氧化的同时吸附较轻的 Mo 同位素, 也就是说这些藻类可能携带了大量的较轻的 Mo 同位素, 另外后期藻类吸附继承原生藻类分馏过的较轻 Mo 同位素也可能导致更轻的 Mo 同位素产生, 在后期的矿化过程中被带入了成矿流体, 从而导致Ⅳ矿体的 Mo 同位素整体偏负. 另外, 这些生物体死亡后形成的有机质与 Mo 发生反应, 部分较轻同位素被吸附到有机质里得以保存, 在后来的中高温热液里, 有机体大量分解, 较轻的 Mo 同位素不足以胜载而释放出来, 进入了成矿流体, 也可能导致Ⅳ号矿体的 Mo 同位素偏负.

(ⅱ) Fe-Mn 氧化物交代吸附. 环境中氧化-还原条件的变化可以引起元素化学价、配位数的变化, 从而导致晶格中原子之间的键能的改变, 这一过程可以引起过渡族金属元素的同位素分馏[46]. Balistrieri 等人[47]认为金属阴离子团如 MoO_4^{2-}, $H_4GeO_4^-$ 或 $H_3GeO_4^-$在吸附过程中, 其矿物表面优先吸附轻同位素. Mathur 等人[18]发现斑岩型铜矿里的辉钼矿的 Mo 同位素相对于矽卡岩型矿床里的辉钼矿具有较轻的$\delta^{97/95}$Mo, 认为在成矿期不同的矿物相会导致不同的 Mo 同位素吸附和分馏. 如图 4(b), 在Ⅳ号矿体中, 后期流体中的铁锰氧化物沿氧化钛的边缘交代生长, 在氧化性热液条件下, 氧化锰(铁)进入氧化钛可按照

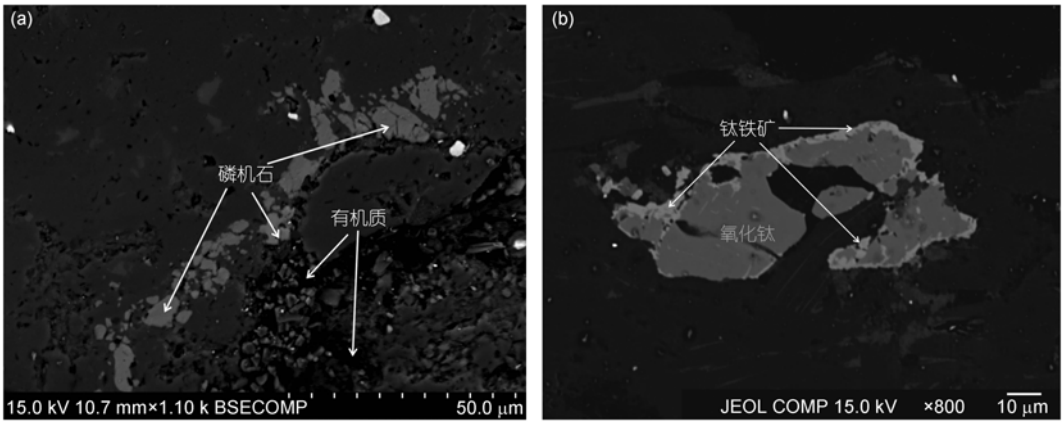

图 4 IV 矿体背散射电子图像特征

(a) 磷灰石细脉和充填的有机质; (b) 锰铁相钛铁矿交代氧化钛

如下反应式进行:

$$MnO_2+TiO_2 \rightarrow MnTiO_3+1/2O_2. \quad (2)$$

$MnTiO_3$ 中含有 MnO_6 阴离子的八面体[48], 这种八面体具有较大的离子通道和空间, 较轻 Mo 同位素更容易被吸附和保存, 另外交代过程中释放出的少量氧离子可进一步氧化铁锰化合物, 从而吸附更多的较轻的 Mo 同位素, 这可能也是导致Ⅳ矿体成矿流体的 Mo 同位素偏负的一个因素.

尽管上述的两个机制能够较好地解释Ⅳ号矿体中轻同位素富集的特征, 然而为何部分位于Ⅳ号矿体上部的样品显示重同位素富集的特征是需要考虑的问题. 如果假定是在开放体系中, 其成矿的氧化还原环境基本保持不变, 那么矿石中保留的 Mo 同位素信号应基本保持一致, 不可能导致在一个矿体中 Mo 同位素如此大的分馏. 同时, 注意到Ⅳ号矿体上部较重的$\delta^{97/95}$Mo 与其成矿层位较高相对应, 这也排除了由后期具有相对稳定 Mo 同位素组成的叠加成矿热液所带来 Mo 同位素变化的可能性. 因此推测, 导致如此大的 Mo 同位素分馏的一个主要因素是成矿的环境可能处于封闭或半封闭体系, 这跟Ⅳ号矿体多数硫化物的δ^{34}S(平均为 16.06‰)指示当时的成矿环境所取得的认识是一致的[20]. 在如此的环境中, 先期沉淀的样品由于 Fe-Mn 氧化物的吸附作用或生物有机质的作用, 轻同位素优先捕获, 而残余流体中则富集重同位素, 随着成矿作用过程的进行, 残余流体中重同位素愈加富集, 随之沉淀的样品较之前的样品也表现出重同位素逐渐富集的特征, 显示了动力学分馏的效应. 因此, 这也说明了在局限环境条件下的成矿环境下, Mo 同位素的分馏明显不同于海洋开放环境, 可能存在一定的动力学分馏效应. 这对我们研究局限盆地流体中 Mo 同位素的变化具有良好的借鉴意义.

4 主要结论

(1) 大降坪黄铁矿矿床的Ⅲ号矿体与Ⅳ号矿体具有明显不同的 Mo 同位素特征. 前者的 Mo 同位素指示其成矿流体来自于海底热液, 属海底喷流热水沉积成因; 后者则反映还有后期热液改造作用. 这与其他地球化学证据吻合.

(2) Ⅲ号矿体可能形成于一种开放的生物作用较强烈的缺氧环境; Ⅳ号矿体形成于一种封闭或半封闭的弱氧化-氧化的局限环境. Mo 同位素在这种局限环境条件下可能存在一定的分馏效应.

(3) Mo 同位素有可能作为一种示踪成矿流体以及成矿环境演化的有效手段.

致谢 野外工作中得到了大降坪黄铁矿地质工程师彭乃雄的大力帮助; 内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室姚畅博士以及国家紫金山天文台王英博士分别在电子探针和扫描电子显微镜实验方面给予了指导和帮助, 在此深表谢意.

参考文献

1 Anbar A D, Knab K A, Barling J. Precise determination of mass-dependent variations in the isotopic composition of molybdenum using MC-ICP-MS. Anal Chem, 2001, 73: 1425–1431
2 Barling J, Arnold G L, Anbar A D. Natural mass dependent variations in the isotopic composition of molybdenum. Earth Planet Sci Lett, 2001, 193: 447–457
3 Siebert C, Nagler T F, Von Blanckenburg F, et al. Molybdenum isotope records as a new potential new proxy for paleoceanography. Earth Planet Sci Lett, 2003, 211: 159–171
4 Arnold G L, Anbar A D, Barling J, et al. Molybdeum isotope evidence for widespread anoxia in Mid-Proterozoic oceans. Science, 2004, 304: 87–90
5 Anbar A D. Molybdenum stable isotopes: Observations, interpretations and directions. Rev Mineral Geochem, 2004, 55: 429–454
6 Anbar A D, Rouxel O. Metal stable isotopes in Paleo-oceanogarphy. Ann Rev Earth Planet Sci, 2007, 35: 717–746
7 周炼, 高山, Chris H K, 等. 扬子克拉通北缘显生宙碎屑沉积岩 Mo 同位素初步研究及其地质意义. 科学通报, 2008, 53: 2630–2637
8 Nadja N, Thomas F, Michael E. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. Geology, 2008, 36: 775–778
9 温汉捷, 张羽旭, 樊海峰, 等. 华南下寒武统地层的 Mo 同位素组成特征及其古海洋环境意义. 科学通报, 2010, 55: 176–181
10 Ryb U, Erel Y, Matthews A, et al. Large molybdenum isotope variations trace subsurface fluid migration along the Dead Sea transform. Geology, 2009, 37: 463–466
11 Collier R W. Molybdenum in the northeast Pacific-ocean. Limnol Oceanogr, 1985, 30: 1351–1354
12 Morris A W. Dissolved molybdenum and vanadium in the northeast Atlantic Ocean. Deep-Sea Res, 1975, 22: 49–54
13 Emerson S R, Huested S S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. Mar Chem, 1991, 34: 177–196
14 Barling J, Anbar A D. Molybdenum isotope fractionation during adsorption by manganese oxides. Earth Planet Sci Lett, 2004, 217: 315–329
15 Wasylenki L E, Rolfe B A, Weeks C L, et al. Experimental investigation of the effects of temperature and ionic strength on Mo isotope fractionation during adsorption to manganese oxides. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 5997–6005
16 Neubert N, Naegler T F, Boettcher M E. Sulfidity controls molybdenum isotope fractionation into euxinic sediments: Evidence from the modern Black Sea. Geology, 2008, 36: 775–778
17 Hannah J L, Stein H J, Wieser M E, et al. Molybdenum isotope variation in molybdenite: Vapor transport and Rayleigh fractionation of Mo. Geology, 2007, 35: 703–706
18 Mathur R, Brantley S, Anbar A D, et al. Variation of Mo isotopes from molybdenite in high-temperature hydrothermal ore deposit. Miner Deposit, 2009, 45, doi: 10.1007/s00126-009-0257-z
19 张乾, 张宝贵, 潘家永, 等. 粤西大降坪黄铁矿矿床热水沉积硅质岩特征及稀土模式. 科学通报, 1992, 37: 1588–1592
20 张乾, 张宝贵, 曹一波, 等. 粤西大降坪黄铁矿矿床硫、铅同位素组成初步研究. 地质学报, 1993, 67: 232–242
21 潘家永, 张乾, 张宝贵. 粤西大降坪黄铁矿矿床地球化学特征及成因探讨. 地质与勘探, 1994, 13: 231–241
22 陈多福, 马绍刚, 董维权, 等. 广东大降坪黄铁矿矿床的铅、钕同位素及金属成矿物质来源探讨. 矿床地质, 1998, 17: 215–223
23 陈多福, 陈光谦, 潘晶铭, 等. 广东云浮大降坪超大型黄铁矿矿床的热水沉积特征. 地球化学, 1998, 27: 12–19
24 李兆, 胡凯, 蒋少涌, 等. 粤西大降坪黄铁矿矿床 He-Ar 同位素和稀土元素组成及成矿物质来源探讨. 南京大学学报, 2006, 42: 611–620
25 杨荣勇, 曹建劲, 康显桂, 等. 广东云浮硫铁矿地质特征及成因. 中山大学学报, 1997, 36: 79–84
26 王鹤年, 李红艳, 王银喜, 等. 广东大降坪块状硫化物矿床形成时代——硅质岩 Rb-Sr 同位素研究. 科学通报, 1996, 41: 1960–1962
27 张羽旭, 温汉捷, 樊海峰. 地质样品中 Mo 同位素测试前处理化学方法研究, 分析化学, 2009, 37: 356–363
28 Wen H J, Carignan J, Cloquet C, et al. Isotopic delta values of molybdenum standard reference and prepared solutions measured by MC-ICP-MS: Proposition for delta zero and secondary references. J Anal Atom Spect, 2010, 25: 716–721
29 Poulson R L, Siebert C, McManus J, et al. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. Geology, 2006, 34: 617–620
30 Pietruszka A J, Walker R J, Candela P A. Determination of mass-dependent molybdenum isotopic variations by MC-ICP-MS: An evaluation of matrix effects. Chem Geol, 2006, 225: 121–36
31 Malinovsky D, Hammarlund D, Ilyashuk B, et al. Variations in the isotopic composition of molybdenum in freshwater lake systems. Chem Geol, 2007, 236: 181–198
32 McManus J, Nagler T F, Siebert C, et al. Oceanic molybdenum isotope fractionation: Digenesis and hydrothermal ridge-flank alteration. Geochem Geophys Geosyst, 2002, 3: 1078, doi: 10.1029/2002GC000356

33 Nägler T F, Siebert C, Luschen H, et al. Sedimentary Mo isotope record across the Holocene fresh-brackish water transition of the Black Sea. Chem Geol, 2005, 219: 283–295
34 蒋少涌, 凌洪飞, 赵葵东, 等. 华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的 Mo 同位素组成讨论. 岩石矿物学杂志, 2008, 27: 341–345
35 Jiang S Y, Pi D H, Heubeck C, et al. Early Cambrian ocean anoxia in South China. Nature, 2009, 459: E5–E6
36 Siebert C, Mcmaunus J, Bice A, et al. Molybdenum isotope signatures in continental margin marine sediments. Earth Planet Sci Lett, 2006, 241: 723–733
37 Poulson R L, Siebert C, McManus J, et al. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments. Geology, 2006, 34: 617–620
38 Wilde P, Lyons T W, Quinby-Hunt M S. Organic carbon proxies in black shales: Molybdenum. Chem Geol, 2004, 206: 167–176
39 Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D C, et al. Molybdenum isotope ratio measurements on geological samples by MC-ICP-MS. Int J Mass Spect, 2005, 245: 94–107
40 周炼, 周红兵, 李茉, 等. 扬子克拉通古大陆边缘 Mo 同位素特征及对有机埋藏量的指示意义. 地球科学, 2007, 32: 759–766
41 Nägler T F, Mills M M, Siebert C. Biological fractionation of Mo isotopes during N-2 fixation by *Trichodesmium* sp. IMS 101. Geochim Cosmochim Acta, 2004, 68(Suppl): A364
42 Andrea R V, Thomas F N, Elias S, et al. Molybdenum isotopic composition of modern and carboniferous carbonates. Chem Geol, 2009, 265: 488–498
43 Fortin D, Ferris F G, Scott S D. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the northeast pacific Ocean. Amer Mineral, 1998, 83: 1399–1408
44 陈诸麒, 王鹤年, 李红艳. 粤西大降坪硫铁矿层中藻类化石的发现及其地质意义. 南京大学学报, 1992, 4: 82–85
45 Wang H N, Li H Y. Late Proterozoic microfossils from exhalite-sediment massive pyrite deposits, South China. Beijing: IGC, 1996. 568
46 蒋少涌. 过渡族金属元素同位素分析方法及其地质应用. 地学前缘, 2003, 10: 269–278
47 Balistrieri L S, Borrok D M, Wanty R B, et al. Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxy-hydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. Geochim Cosmochim Acta, 2008, 72: 311–328
48 Zhou G W, Kang Y S. Synthesis and structural properties of manganese titanate $MnTiO_3$ nanoparticle. Mater Sci Eng C, 2004, 24: 71–74