

文章编号: 0379-1726(2005)06-0557-17

紫阳黄柏树湾和竹山文峪河毒重石矿床 锶同位素及碳氧同位素研究

吕志成^{1,2}, 刘丛强³, 刘家军⁴, 赵志琦³, 吴丰昌³, 李剑^{4,5}

(1. 中国地质调查局发展研究中心, 北京 100037; 2. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037; 3. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002; 4. 中国地质大学地球科学与资源学院, 北京 100083; 5. 中国地质调查局, 北京 100011)

摘要:紫阳黄柏树湾毒重石矿床和竹山文峪河毒重石-重晶石矿床呈层状或似层状产于下寒武统下部或其相当层位的硅质岩中, 矿体受岩性和岩相控制作用明显。对矿床中毒重石、钡解石和方解石的锶同位素及碳氧同位素的研究结果表明, 形成这些矿物的碳主要来自沉积物中的生物有机质在早期成岩阶段经降解、缩合及脱羧基作用所形成的烃类物质或生物气; 而锶主要为沉积物孔隙水中海水锶与沉积物中火山碎屑物质蚀变过程中所释放的锶的混合。毒重石形成于早期成岩阶段沉积物的孔隙水介质中, 形成毒重石的成矿流体主要为早期成岩阶段沉积物中由海水、有机质组分和火山物质组分相互叠加和混合而组成的孔隙水有机成矿流体。毒重石矿石中广泛发育的生物碎屑及粒屑结构说明生物作用通过生物成因重晶石(bio-barite)的形式将海水中的Ba²⁺浓集并沉降于海底, 形成钡矿床的初始富集体。因而, 海水中生物作用和沉积物的早期成岩作用是形成本区毒重石矿床的主要机制。

关键词:毒重石矿床; 锶同位素; 碳同位素; 氧同位素; 早期成岩作用; 生物成因重晶石; 紫阳; 竹山
中图分类号: P597 文献标识码: A

0 引言

矿床中矿石矿物或脉石矿物的 Rb 和 Sr 含量及其同位素组成是成矿过程的有效示踪工具。在毒重石或重晶石矿床中, 毒重石或重晶石中较高的 Sr 含量及其较低的 Rb/Sr 比值使我们可以直接获得形成该类矿床成矿溶液的初始锶比值^[1,2]。同时, Sr 和 Ba 相似的地球化学行为使锶同位素具有间接示踪 Ba 成矿过程的作用和功能。较多的研究成果业已证明^[1-12], 钡矿床中锶同位素的地球化学研究不仅可以为解决该类矿床的成因、成矿流体的起源及演化等方面提供有价值的信息, 而且可以确定该类矿床的成矿年龄和沉积环境(海相或非海相)。然而, 迄今所了解的这些研究仅局限于重晶石矿床。有关毒重石矿床中铷锶同位素的系统地球化学研究在国内外文献中尚未有报道。因而, 开展毒重石矿床的锶同位素研究, 并与碳氧同位素研究联合应用, 可能为解决该类矿床的成因提供有价值的信息。

川陕鄂交界的北大巴山下寒武统黑色岩系中广泛发育毒重石矿床, 并构成我国惟一的大型毒重石成矿带。整个毒重石成矿带沿大巴山弧形断裂北侧出露(图1), 北从陕西西乡富水河, 向南东经陕西紫阳、四川万源、城口和陕西镇坪, 进入湖北省竹溪和竹山一带, 全长达 300 余 km。目前, 在成矿带中发现的毒重石或毒重石-重晶石矿床(点)达 40 余处。矿床呈层状或似层状赋存于下寒武统下部的硅质岩中, 含矿层位稳定, 矿床具同生沉积特征, 矿体受岩性和岩相控制特征明显。虽然毒重石作为重晶石的后期蚀变矿物可出现于含重晶石或重晶石矿床中, 但在世界范围内, 毒重石矿床很少出现^[14], 而类似于川陕鄂交界的具有重要经济意义的北大巴山大型毒重石成矿带在国内外实属罕见。多年来, 虽然对有关北大巴山地区下寒武统黑色岩系中毒重石-重晶石矿床的成矿条件、矿床成因及成矿机制等方面进行了一定的研究工作^[13, 15-21], 提出了毒重石和重晶石矿床的火山、生物及热水等不同的矿床沉积成因模式, 但有关毒重石在沉积环境中更为详细的形

收稿日期: 2005-04-02; 改回日期: 2005-06-15; 接受日期: 2005-07-01

基金项目: 国家自然科学基金(40473010); 中国科学院百人计划项目; 云南省省院省校合作项目(2002ZBBEA058004)

作者简介: 吕志成(1966-), 男, 博士、研究员, 地球化学专业。E-mail: zhichenglv@163.com

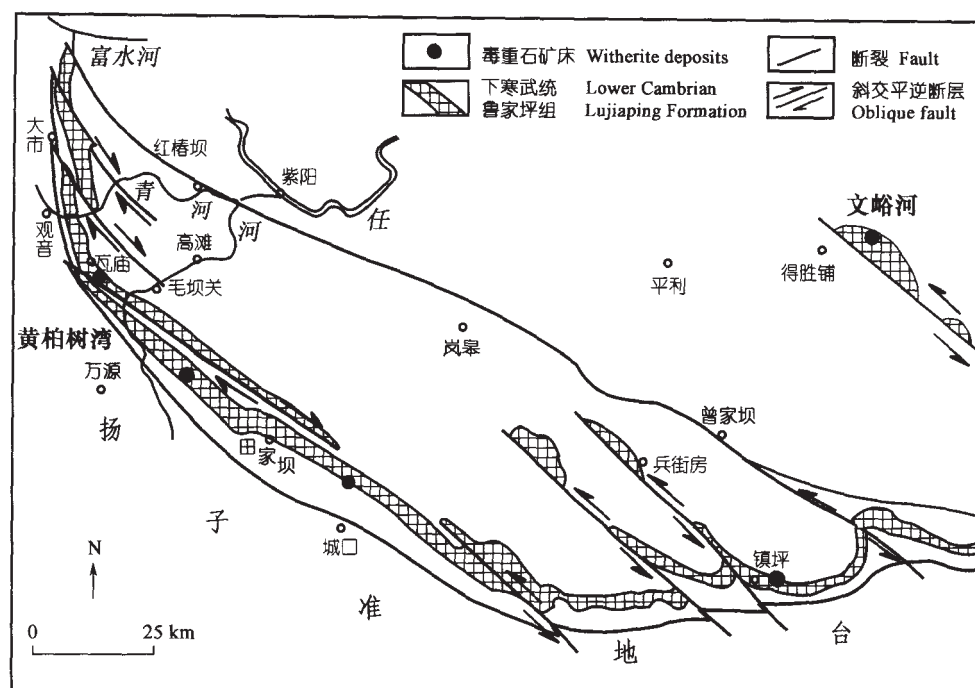


图1 北大巴山下寒武统毒重石成矿带分布图

Fig. 1 Sketch map showing the distribution of the Lower Cambrian witherite ore zone, North Dabashan (modified after Chen^[13])

据陈有年^[13]修编。

成机理尚不清楚。本文拟在详细的野外工作基础上,对成矿带中的陕西紫阳黄柏树湾毒重石矿床和湖北竹山文峪河毒重石-重晶石矿床的毒重石、钡解石和方解石及围岩进行较为系统的碳氧和锶同位素及部分样品的钕同位素研究工作,并结合矿床的地质特征和沉积环境,探讨毒重石矿床的形成机理,从而最终为解决北大巴山毒重石成矿带的形成机理提供依据。

1 矿床地质概况

1.1 紫阳黄柏树湾毒重石矿床

紫阳黄柏树湾毒重石矿床是陕西省地质矿产局1985年—1987年发现和探明的中、小型毒重石矿床(图2)。矿区大地构造位于北大巴山加里东褶皱带西部南缘,南以大巴山断裂为界,与扬子准地台相毗邻(图1)。毒重石矿层赋存于下寒武统鲁家坪组下部的硅质岩中,含矿岩系由下而上分别为厚层状硅质岩、中薄层状硅质岩夹白云岩、薄层状含炭硅质岩夹碳质板岩、碳质粉砂质板岩及干枚状板岩夹薄层灰岩。毒重石矿体呈层状或似层状产于厚层状硅质岩及薄层状硅质岩(夹粉砂岩、白云岩)之间。整个含矿岩系构成明显的海退系列,而毒重石矿层处于

深水相沉积(厚层状硅质岩)与浅水相沉积(板岩、粉砂岩)的过渡位置。矿层与顶、底板硅质岩呈整合接触,并与地层发生同步倒转或褶曲,显示明显的沉积特征。毒重石底板硅质岩常含有由毒重石和重晶石组成的团块,并具有重晶石被毒重石交代后形成的交代结构。他们是在早期成岩阶段,以硫酸盐(重晶石)形式存在的Ba在硫酸盐还原带中发生溶解,Ba又以碳酸盐(毒重石)的形式发生沉淀而形成的产物。底板硅质岩中有机质含量较高,最高可达17%,硅质条带和有机质条带常形成明显的“藻纹层”构造,藻类主要为蓝绿藻^[22]。上盘薄层状硅质岩主要为水平纹层状硅质岩、隐晶状硅板岩、条带状硅质岩及含海绵骨针隐晶状硅质岩。毒重石-重晶石矿床由下部的斜钡钙矿层、中部的毒重石矿层及上部的毒重石-重晶石混合矿层所组成,各矿层以薄层状硅质岩相隔。矿石有用矿物相对简单,主要为毒重石、钡解石和重晶石,杂质主要为石英、碳质、绢云母、白云母、黄铁矿、闪锌矿、方解石、菱镁矿及胶磷矿。矿石组构较为复杂,主要的结构为玫瑰瓣状结构、微晶结构、不等粒结构、交代结构、生物碎屑结构,主要的构造为“藻纹层”构造、叠层石构造、团块状构造、纹层状构造、显微条带状构造、网脉状构造及斑杂状构造。值得注意的是在矿石和围岩中发现了较多的由毒重石和重晶石交代或充填生物碎屑而

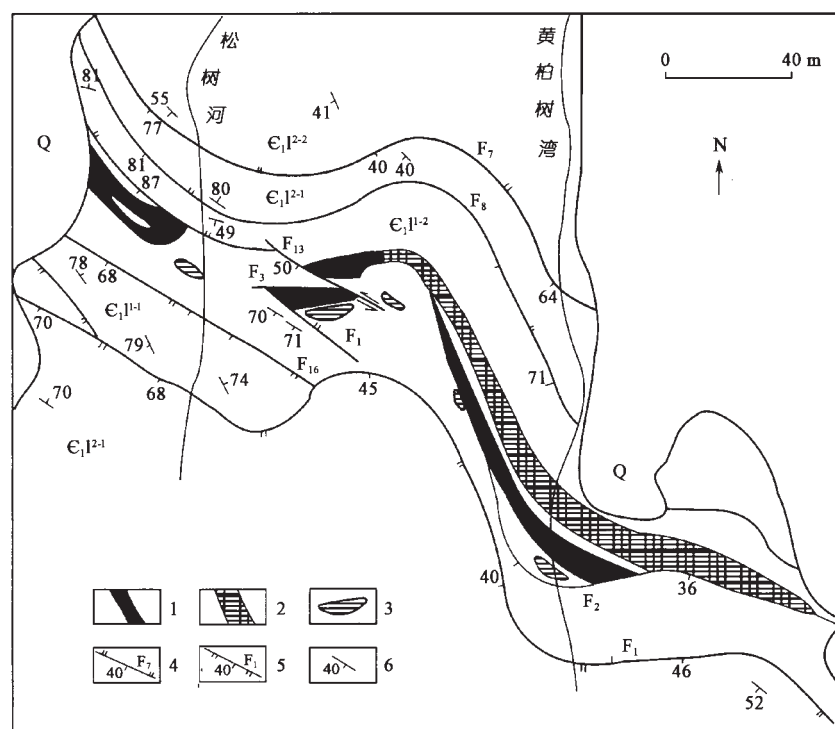


图 2 紫阳黄柏树湾毒重石矿床地质略图

Fig. 2 Geological sketch map of the Huangboshuwan witherite deposit at Ziyang (modified after Chen^[13])

据陈有年^[13]修编。

Q. 第四系; E_{1L2-2} . 鲁家坪组第二岩性段上亚段; E_{1L2-1} . 鲁家坪组第二岩性段下亚段; E_{1L1-2} . 鲁家坪组第一岩性段上亚段; E_{1L1-1} . 鲁家坪组第一岩性段下亚段。

1. 毒重石矿体; 2. 毒重石-重晶石矿体; 3. 灰岩-斜钡钙石透镜体; 4. 逆断层、编号及倾角; 5. 正断层、编号及倾角; 6. 地层倾向及倾角

Q. Quaternary; E_{1L2-2} . the upper sub-member of the second lithological member of Lujiaping Formation; E_{1L2-1} . the lower sub-member of the second lithological member of Lujiaping Formation; E_{1L1-2} . the upper sub-member of the first lithological member of Lujiaping Formation; E_{1L1-1} . the lower sub-member of the first lithological member of Lujiaping Formation.

1. witherite orebody; 2. witherite-barite orebody; 3. limestone-barytocalcite lense; 4. overthrust fault and its No. and dipping angle; 5. normal fault and its No. and dipping angle; 6. dipping and dipping angle of the strata.

形成的生物结构或生物碎屑结构,它们为现代海洋中生物成因重晶石的类似物。矿石的这些组构特征既反映了矿床的沉积成因特点,又反映了生物或有机质参与成矿的特征。矿区构造总体上为一背斜构造。由于断裂构造的影响,使背斜残缺不全,该区地质现象极其复杂。

1.2 竹山文峪河毒重石-重晶石矿床

竹山文峪河毒重石-重晶石矿床是湖北省地质矿产局第五地质大队1985年发现的中小型重晶石-毒重石矿床(图3)。矿区大地构造位置处于武当古陆西南缘,南以北大巴山断裂为界,与扬子准地台相毗邻(图1)。毒重石-重晶石矿床赋存于下寒武统鲁家坪组下部的硅质岩中。含矿岩系由下而上为下寒武统第一岩性段厚层状硅质板岩、下寒武统第二岩性段碳质板岩夹薄层状硅质岩及下寒武统第三岩性

段绢云母石英片岩。重晶石-毒重石矿体呈层状或似层状产于第一岩性段厚层状硅质板岩与第二岩性段碳质板岩之间的接触带上,受岩性控制明显。矿区西北部出露有青白口系耀岭河群中基性火山岩,与下寒武统第一岩性段呈断层接触。岩石已发生明显的重结晶,但火山岩的残余变晶结构保留完整,原岩应为安山岩。在变火山岩中可见有毒重石或钡解石矿化,反映了成矿流体与之发生过强烈的交代或蚀变作用。毒重石-重晶石矿床由下部的厚层状重晶石矿层、中部的毒重石矿层及上部的有机质-重晶石混合层组成,各矿层间呈渐变接触关系。整个矿体与上、下盘围岩呈整合接触,沉积特征明显。矿床有用矿物主要为重晶石、毒重石及少量钡解石。杂质主要为石英、碳质、绢云母、黄铁矿、闪锌矿、方解石及绿泥石。矿石结构主要为中粗粒结构、交代结构及重结晶结构。矿石构造主要为层纹状构造、

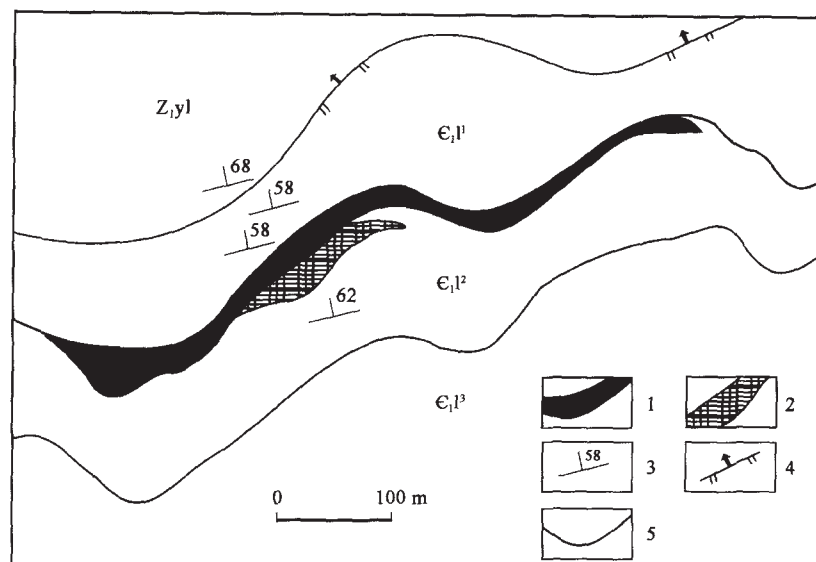


图3 竹山文峪河毒重石-重晶石矿床地质略图

Fig. 3 Geological sketch map of the Wenyuhe witherite-barite deposit

(Provided by Yang Ming-yin of the Hubei Bureau of Geology and Mineral Resources)

由湖北地矿局杨明银提供。

Z_{1y1}. 下震旦统耀岭河群变基性岩; ε_{1l1}. 下寒武统第一岩性段厚层状硅质板岩; ε_{1l2}. 下寒武统第二岩性段碳质板岩夹薄层状硅质岩; ε_{1l3}. 下寒武统第三岩性段绢云母石英片岩。

1. 重晶石矿体; 2. 毒重石矿体; 3. 地层倾向及倾角; 4. 逆断层; 5. 岩性段界线。

Z_{1y1}. Lower Sinian Yaolinghe Group metabasic rocks; ε_{1l1}. Lower Cambrian Lujiaping Formation siliceous slates of the first member; ε_{1l2}. Lower Cambrian Lujiaping Formation carbonaceous slates interbedded with thin-layered siliceous rocks of the second lithological member; ε_{1l3}. Lower Cambrian Lujiaping Formation sericite quartz schists of the third lithological member.

1. barite orebody; 2. witherite orebody; 3. dipping and dipping angle of the strata; 4. overthrust fault; 5. boundary of lithological member.

条带状构造及微层理构造。矿石的这些组构特征基本上反映了重晶石-毒重石矿床的沉积成因特点。矿区构造为一倒转的褶曲构造, 毒重石-重晶石矿层与地层发生同步倒转, 同样也反映了矿床的沉积成因特征。

2 样品及分析方法

本次研究的样品采自紫阳黄柏树湾毒重石矿床和竹山文峪河毒重石-重晶石矿床的矿石、硅质岩及碳硅质板岩围岩。毒重石、钡解石及方解石的单矿物样品在实体双目镜下挑纯后, 用玛瑙研钵磨碎至 200 目以下。单矿物及全岩的铷锶同位素测定和部分样品的钆钕同位素测定由中国地质科学院同位素实验室完成。铷锶同位素测定的详细过程为: 称取一定量磨碎至 200 目以下的粉末样品于 Teflon 烧杯中, 加入 Rb、Sr、Sm 和 Nd 稀释剂, 用 HF + HClO₄ 混合酸溶解。待样品完全溶解后, 蒸干。用 HCl 溶解样品, 溶液载入 DOWEX50W × 8(H⁺) (200 ~ 400 目) 离子交换柱, 分离 Rb、Sr 及其他元素, 收集 Rb、Sr 解析液, 蒸干进行质谱同位素分析。在 Rb、Sr 分

离后, 从 Rb、Sr 交换柱上用较浓的盐酸接收总 REE, 经阳离子交换树脂柱 [长 20 cm, 内径 1 cm, AG50W × 8(H⁺)] (200 ~ 400 目) 进行纯化, 再经 HDEHP 交换柱分离出 Sm、Nd 溶液, 蒸干后进行质谱分析。Rb、Sr、Sm 和 Nd 同位素组成用 MTA 261 固体同位素质谱仪进行测定。铷同位素的质量分馏用 ⁸⁶Sr/⁸⁸Sr = 0.119 4 校正。对标准 NBS 987 的测定结果为 ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = 0.710 290 ± 12(2σ), Rb/Sr 比值测定精度优于 0.1%。整个分析流程中 Rb 和 Sr 空白为 10⁻⁹ ~ 10⁻¹⁰ g。钆同位素的质量分馏用 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.721 9 校正。对标准的测定结果为 J. M. Nd₂O₃ ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512 643 ± 8(2σ), BCR-1 ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.512 643 ± 12(2σ), Sm/Nd 比值测定精度优于 0.1%。毒重石、钡解石及方解石的碳氧同位素测定由核工业地质分析测试研究中心完成。采用的方法是磷酸分解法。该方法的原理是将样品在恒温下与磷酸反应生成 CO₂ 气体。将反应释放出的 CO₂ 在 MAT 252 型质谱仪上进行碳氧同位素测定, 分析精度为 ±0.2‰(2σ)。碳同位素标准为 V-PDB, 氧同位素标准为 V-SMOW。分析结果见表 1 和表 2。

表 1 黄柏树湾和文峪河毒重石矿床毒重石、钡解石、方解石及围岩的碳氧及铷同位素分析结果
Table 1 Carbon, oxygen, rubidium and strontium isotopic compositions of witherite, barytocalcite and calcite and country rocks
from the Huangboshuwan and Wenyuhe witherite deposits

样号	矿物/岩石名称	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	Rb ($\mu\text{g/g}$)	Sr ($\mu\text{g/g}$)	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} \pm 2\sigma$	$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$
黄柏树湾								
HB-1	毒重石(重结晶)	-16.2	19.2	0.096 36	1 138	0.000 024 51	0.708 294 \pm 14	0.708 294
HB-2	毒重石	-14.6	21.4	0.680 9	5 930	0.000 332 5	0.708 637 \pm 17	0.708 634
HB-3	毒重石(重结晶)	-15.5	20.9	0.132	1 299	0.000 294 1	0.708 736 \pm 17	0.708 734
HB-7	毒重石	-11.8	19.6	0.123 4	6 194	0.000 057 67	0.708 712 \pm 16	0.708 712
HB-8	毒重石	-16.6	18.5	0.632 3	6 422	0.000 285 1	0.708 599 \pm 13	0.708 597
W-2	毒重石	-15.7	21.5	2.62	5 390	0.001 408	0.708 272 \pm 15	0.708 261
WM-2	毒重石	-14.5	16.4	0.343 6	3 853	0.000 258 3	0.708 293 \pm 19	0.708 291
WM-4	毒重石	-13.0	17.5	0.059 94	6 375	0.000 027 22	0.708 377 \pm 14	0.708 377
WM-7	毒重石	-13.5	18.8	0.309 7	5 656	0.000 158 6	0.708 341 \pm 14	0.708 340
WM-3	钡解石	-11.6	17.0	0.017 2	2 649	0.000 018 8	0.708 869 \pm 13	0.708 869
WM-10	硅质岩			75.600	269.40	0.812 7	0.712 281 \pm 12	
WM-12	硅质岩			39.450	61.100	1.870	0.713 760 \pm 10	
WM-17	硅质岩			14.300	21.320	1.943	0.720 704 \pm 10	
W-7	硅质岩			3.241	541.60	0.017 33	0.710 053 \pm 12	
文峪河								
H-9	毒重石	-20.0	13.8	0.322 8	3 045	0.000 307 0	0.708 122 \pm 14	0.708 120
H-11	钡解石	-21.0	14.4	0.217 8	859.0	0.000 734 2	0.708 485 \pm 12	0.708 479
H-12	毒重石	-22.2	14.6	0.013 85	3 412	0.000 011 76	0.708 186 \pm 14	0.708 186
H-13	毒重石	-18.7	17.2	0.043 39	796.7	0.000 157 7	0.708 450 \pm 14	0.708 449
H-19-1	钡解石	-15.7	14.9	0.091 68	1 974	0.000 134 5	0.708 265 \pm 10	0.708 264
H-19-2	方解石	-11.0	16.8					
H-20	毒重石	-19.2	18.7					
H-14	方解石	-5.8	22.3	0.417 4	243.90	0.004 954	0.709 951 \pm 14	0.709 914
H-2	伊利石石英片岩			4.754	132.30	0.104 1	0.710 806 \pm 10	
H-3	白云岩			7.054	488.10	0.042 11	0.710 432 \pm 12	0.710 115
H-22	硅质岩			5.202	25.630	0.587 8	0.710 419 \pm 13	
11*	细碧岩			13.989	527.46	0.076 45	0.706 750 \pm 6	0.706 175
12*	细碧岩			19.452	384.61	0.145 8	0.706 850 \pm 6	0.705 753
13*	细碧岩			31.257	364.84	0.246 99	0.707 610 \pm 6	0.705 751

注:样品由唐索寒分析,标“*”者引自文献[23];碳氧同位素数据引自文献[24];

表中初始铷采用以下公式计算: $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{实测}} - (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{实测}} \times (e^{\lambda t} - 1)$, 其中 $t = 5.28 \times 10^8$ a.

3 分析结果

3.1 碳氧同位素

业已证明,海相碳酸盐岩的碳氧同位素组成在后期成岩作用期间或改造作用过程中将发生变化。然而,碳酸盐岩碳氧同位素组成的这种显著改变仅发生在水/岩比值较高的环境中。而对于一般的成岩或后期改造作用期间,由于水/岩比值极低,且水溶液中 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 浓度较低,后期水/岩作用的

结果不会对作为碳酸盐岩主要成分的碳氧同位素组成发生显著的改变。因此,后期成岩作用期间或改造作用过程中不会对毒重石、钡解石和方解石的碳氧同位素组成,特别是碳同位素组成产生显著的影响。

由表 1 紫阳黄柏树湾毒重石矿床毒重石和钡解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 及 $\delta^{18}\text{O}$ 分析结果可知,黄柏树湾毒重石矿床 9 件毒重石及 1 件钡解石单矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-11.6\text{‰} \sim -16.6\text{‰}$, 平均值为 -14.3‰ 。毒重石及钡解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 组成及其变化范围位于沉积有机物的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围内 ($-11\text{‰} \sim -34\text{‰}$), 而与寒武

表 2 黄柏树湾和文峪河毒重石矿床钷解石及围岩的钷同位素的分析结果

Table 2 Samarium and neodymium isotopic compositions of barytocalcite and country rocks from the Huangboshuwan and Wenyuhe witherite deposits

样号	矿物/岩石名称	Sm ($\mu\text{g/g}$)	Nd ($\mu\text{g/g}$)	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} \pm 2\sigma$	$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$	$\epsilon(t)$	$f_{\text{Sm}/\text{Nd}}$
黄柏树湾								
WM-10	硅质岩	7.225	41.763	0.104 6	$0.512\ 003 \pm 9$	0.511 641	-5.63	-0.47
WM-12	硅质岩	7.568	34.145	0.134 1	$0.511\ 890 \pm 10$	0.511 426	-9.83	-0.32
WM-17	硅质岩	5.149	23.076	0.135 0	$0.512\ 183 \pm 7$	0.511 716	-4.16	-0.31
W-7	硅质岩	7.486	30.456	0.148 7	$0.512\ 060 \pm 7$	0.511 546	-7.49	-0.24
文峪河								
H-22	硅质岩	0.442 7	2.792	0.095 91	$0.512\ 065 \pm 8$	0.511 733	-3.83	-0.51
H-11	钷解石	1.069	4.534	0.142 6	$0.512\ 142 \pm 9$	0.511 649	-5.48	-0.28
H-19-1	钷解石	2.119	9.487	0.135 1	$0.512\ 085 \pm 9$	0.511 618	-6.09	-0.31
11*	细碧岩	10.693	52.915	0.122 2	$0.512\ 426 \pm 28$	0.512 003	1.45	-0.38
12*	细碧岩	11.453	43.471	0.159 3	$0.512\ 635 \pm 50$	0.512 084	3.02	-0.19
13*	细碧岩	15.228	49.144	0.187 3	$0.512\ 754 \pm 50$	0.512 106	3.46	-0.05
14*	细碧岩	22.492	103.188	0.131 8	$0.512\ 495 \pm 30$	0.512 039	2.15	-0.33
15*	细碧岩	22.541	113.041	0.159 9	$0.512\ 637 \pm 5$	0.512 084	3.02	-0.19

注:样品由唐索寒分析;标“*”者引自文献[23]。

纪碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ ($\pm 2\%$)^[25] 组成明显不同,说明黄柏树湾毒重石矿床中毒重石与钷解石的碳主要来源于沉积有机质。

湖北竹山文峪河毒重石-重晶石矿床 4 件毒重石及 2 件钷解石单矿物的 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -11.0% ~ -22.0% (表 1), 平均值为 -18.3% 。1 件与钷解石共生的方解石样品 (H-19-2), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -11.0% 。另一件充填于后期构造裂隙中的胶状方解石样品 (H-14), 其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 -5.8% , 与毒重石、钷解石及与钷解石共生的方解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 明显不同, 而与淡水碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 (-4.93%) 接近^[26], 应为表生条件下上覆地层中的碳酸盐岩发生溶解并在构造裂隙中发生再沉淀的产物。竹山文峪河毒重石-重晶石矿床中毒重石、钷解石及与钷解石共生的方解石, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 组成及其变化范围位于沉积有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 变化范围内 (-11% ~ -34%), 而与寒武纪碳酸盐的 $\delta^{13}\text{C}$ ($\pm 2\%$)^[25] 组成亦明显不同。相对于黄柏树湾毒重石或钷解石的 $\delta^{13}\text{C}$ 值, 竹山文峪河毒重石或钷解石具有相对富集 ^{12}C 的特点。

3.2 铷同位素

紫阳黄柏树湾毒重石矿床中毒重石和钷解石的 Rb 含量变化于 $0.017\ 2 \sim 0.680\ 9\ \mu\text{g/g}$ 之间 (W-2 样品除外), 平均值为 $0.266\ 7\ \mu\text{g/g}$, 除 W-2 毒重石样品中可能混有少量粘土矿物而 Rb 含量较高外 ($2.62\ \mu\text{g/g}$), 其余样品中的 Rb 含量极低, 因而这些矿物总体上为不含 Rb 矿物, 这与毒重石和钷解

石晶格中 Rb 与 Ba 或 Sr 不能进行类质同像替换的晶体化学特点是一致的。黄柏树湾毒重石矿床中毒重石和钷解石的 Sr 含量变化较大, 产于层状矿体中的 2 件脉状重结晶毒重石样品 (HB-1 和 HB-3) Sr 含量最低, 分别为 $1\ 138 \sim 1\ 299\ \mu\text{g/g}$; 另一件产于层状矿体中的脉状钷解石样品 (WM-3), 其 Sr 含量为 $2\ 649\ \mu\text{g/g}$; 其他产于层状矿体的毒重石样品 Sr 含量较高, 变化范围为 $3\ 853 \sim 6\ 422\ \mu\text{g/g}$, 平均值为 $5\ 689\ \mu\text{g/g}$ 。由于脉状毒重石和钷解石是从层状矿体中重结晶而形成的, 因而 Sr 在不同产状毒重石和钷解石中的分布特征表明, 在毒重石的重结晶过程中 Sr 曾发生显著的分异, 并在重结晶毒重石中 Sr 含量明显降低。Sr 在重结晶毒重石和钷解石矿物中的这种分异趋势与 Sr 在重结晶重晶石矿物中的分异趋势一致^[21]。

竹山文峪河毒重石-重晶石矿床中毒重石和钷解石的 Rb 含量极低, 变化于 $0.013\ 85 \sim 0.322\ 8\ \mu\text{g/g}$ 之间, 平均值为 $0.137\ 9\ \mu\text{g/g}$, 同样也说明了毒重石或钷解石是不含 Rb 矿物。文峪河毒重石矿床中毒重石和钷解石的 Sr 含量为 $796.7 \sim 3\ 412\ \mu\text{g/g}$, 平均值为 $2\ 017\ \mu\text{g/g}$ 。毒重石和钷解石的 Sr 含量及其变化范围与紫阳黄柏树湾层状矿体中的脉状重结晶毒重石和钷解石的 Sr 含量及其变化范围相当, 而明显低于层状矿中毒重石的 Sr 含量及其变化范围, 表明文峪河矿床中毒重石和钷解石均发生过一定程度的重结晶作用, Sr 已发生分异。这与镜下见到的毒重石和钷解石普遍发生重结晶的事实一致。

另一件产于后期构造裂隙中的表生方解石样品 Rb 含量为 $0.4174 \mu\text{g/g}$, Sr 含量为 $243.9 \mu\text{g/g}$, Rb 含量与毒重石或钡解石相当,而 Sr 含量明显偏低。上述结果表明, Sr 在毒重石或钡解石中的分布特征与其后期所经历的重结晶作用有关,具有成因标型意义。

文峪河毒重石-重晶石矿床和黄柏树湾毒重石矿床中毒重石、钡解石和方解石中较低的 Rb 含量和 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值(表 1)说明样品中的 Sr 不是由 Rb 的放射性积累而形成的,因而所测样品的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值反映了毒重石、钡解石及方解石结晶母液或成矿溶液的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。由表 1 和图 4 可以看出,紫阳黄柏树湾毒重石矿床和竹山文峪河毒重石-重晶石矿床中毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值非常集中地变化于 $0.708122 \sim 0.708869$ 之间,平均值为 0.7084425 ,经校正后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化于 $0.708120 \sim 0.708869$ 之间,平均值为 0.7084404 。但在两个具体矿床中,毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值略有不同。文峪河矿床毒重石和钡解石经校正后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化于 $0.708120 \sim 0.708479$ 之间,平均值为 0.708299 ;而紫阳黄柏树湾毒重石矿床中毒重石和钡解石经校正后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值变化于 $0.708261 \sim 0.708869$ 之间,平均值为 0.708511 。因而,从两个矿床中毒重石或钡解石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的最低值、平均值及变化范围来看,文峪河矿床中毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值相对偏低,表明两个矿床中形成毒重石或钡解石的成矿溶液中贫放射性 Sr 的混入程度有所不同。黄柏树湾矿床中不同产状毒重石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值未表现出明显的差异(表 1),虽然 Sr 在毒重石或钡解石的重结晶过程中

发生分异,然而,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值未表现出实质性的差别,这可能反映了重结晶的毒重石具有较强的继承原生矿物 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的能力。并且在同一矿床中,毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值未表现出明显的差异,反映了形成这两种矿物的 Sr 具有相同的来源。

赋矿硅质岩的 Rb 和 Sr 含量变化较大(表 1),并且硅质岩中的 Rb 含量与 Al_2O_3 含量呈明显的正相关演化趋势,表明 Rb 主要受来自陆源的碎屑物质的输入所控制。在 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 关系图解中(图略),投影点呈线性相关,说明样品中的 Sr 曾被放射成因的 Sr 所叠加。

由于毒重石矿床产于寒武系沉积地层中,因而沉积盆地中海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的厘定是正确认识毒重石或钡解石沉积环境和形成机制的基础。对世界不同地区的海相碳酸盐岩所测得的寒武纪海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 主要集中在 0.709 左右(如 $0.70899^{[27]}$; $0.7091^{[28]}$)。张自超^[29]报道了峡东扬子区与鲁家坪组同时代水井沱组碳酸盐岩沉积时海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(最小值为 0.70878 ,平均值为 0.70899)。通过对含矿岩系系统的薄片观察和 XRD 分析,并结合岩石地球化学方法,筛选出符合古海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值研究的文峪河毒重石-重晶石矿体顶板的 H-3 白云岩样品,用于确定其沉淀时古海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。该样品的 Rb 含量为 $7.054 \mu\text{g/g}$, Sr 含量为 $488.1 \mu\text{g/g}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.04211 ,经时间($t = 544 \text{ Ma}$)校正后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.710115 。该样品的 Mn/Sr 比值为 1.6 , $\delta^{18}\text{O}$ 为 9.9‰ , Sr 含量远大于 $50 \mu\text{g/g}$ 。按照 Kaufman *et al.*^[30]和杨杰东等^[31]的意见,碳酸盐岩的 $\text{Mn}/\text{Sr} < 10$, $\delta^{18}\text{O} > -10\text{‰}$ 和 Sr 含量 $> 50 \mu\text{g/g}$ (白云岩)的样品一般没有受到很强的后期变质或蚀变作用的影响,经时间校正后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值基本上可以代表同期海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。因此,含矿岩系沉积时古海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 应为 0.7101 左右。根据 H-3 白云岩所确定的古海水初始 Sr 比值,并参照张自超^[29]报道的峡东扬子区与鲁家坪组同时代古海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(最小值为 0.70878 ,平均值为 0.70899),同期海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值应为 $0.70899 \sim 0.71012$ 。

耀岭河群细碧岩 Rb 变化于 $13.989 \sim 31.257$ 之间, Sr 变化于 $364.84 \sim 527.46$ 之间(表 1),经时间校正后的初始 Sr 比值变化于 $0.7058 \sim 0.7062$ 之间。该套岩石在紫阳黄柏树湾毒重石矿区内未见有出露,在文峪河矿区范围内,细碧岩与含矿岩系呈

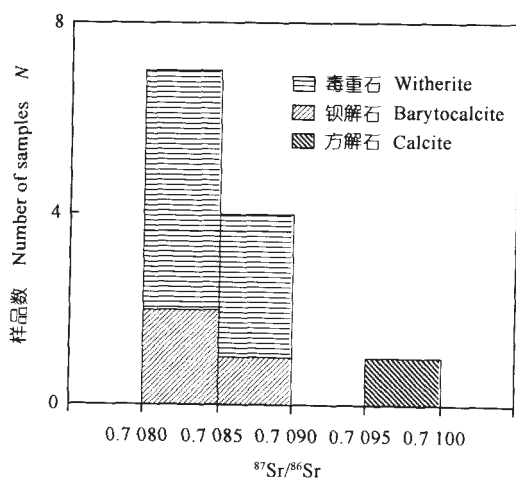


图 4 毒重石和钡解石 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值频率直方图

Fig. 4 Frequency diagram of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of witherite and barytocalcite

断层接触。在区域上,耀岭河群火山岩是沉积盆地基底的重要组成部分。在文峪河矿区细碧岩薄片可见到该套岩石普遍发育毒重石矿化,说明成矿流体与之经过了充分的交代和蚀变作用。这种现象在巴山大型毒重石矿床中也广泛发育,据焦淑沛^[15]报道,在巴山矿区内含矿岩系酸性凝灰岩中发育有较多的重晶石和毒重石包体,也说明了成矿流体与火山物质曾发生过广泛的水-岩相互作用。成矿流体与火山物质的交代和蚀变的结果,不仅使 Ba 在成矿热液中富集,同时,也使火山岩中的 Sr 被淋滤而进入成矿流体中。从火山岩较低的初始 Sr 比值(0.705 8~0.706 2)和普遍发生的毒重石矿化说明火山物质为毒重石的结晶母液提供了 Sr 和 Ba,同时也进一步说明毒重石和钡解石中 $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ 比值明显低于同期海水的 $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ 比值可能就是因为毒重石的结晶母液中有贫放射性的火山成因 Sr 的混入。

两个矿床中所测毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(经时间校正)均明显地低于世界同期寒武纪海水和本区同期寒武纪海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(分别为 0.709^[27]和 0.708 99^[29]),并低于文峪河毒重石矿体上盘白云岩经校正后的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(0.710 1)。与后期表生成因方解石(H-14)的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值(0.709 914)亦明显不同。毒重石或钡解石的这种贫放射性 Sr 的同位素组成表明, Sr 的来源可能有以下两种:(1)局限盆地中海水 Sr 与贫放射性的热水 Sr 混合;(2)早期成岩阶段沉积物或下伏地层中的火山物质在孔隙水的介质中发生溶解和再沉淀,从而使贫放射性的火山成因 Sr 与孔隙水中的 Sr 发生混合。有关毒重石和钡解石中 Sr 的各种可能来源将在后面的内容中进一步讨论。

3.3 钕同位素

由表 2 硅质岩、钡解石及耀岭河群细碧岩的 Sm-Nd 同位素分析结果可知,硅质岩和钡解石的 Sm 和 Nd 含量较低,而且硅质岩的 Nd 含量与 Al_2O_3 含量呈正相关关系($R=0.81$),说明硅质岩中的粘土矿物是 Nd 的主要载体。硅质岩中的初始 Sm、Nd 是其沉积时混入的碎屑物质(如大陆碎屑或火山碎屑)所含的 Sm、Nd 和硅质岩沉淀时从海水(或热水,或二者的混合溶液)中所吸附的 Sm、Nd 的混合。由于硅质沉淀时从海水或热水中所吸附的 Sm、Nd 含量远低于碎屑物质,因而对那些含粘土矿物较高(即 Al_2O_3 含量较高)的硅质岩,其 Sm、Nd 同位素特点更

多地反映了碎屑物质的源区特征。现代海洋沉积物的钕同位素研究已证实陆源碎屑物质与海水之间钕同位素远没有达到交换平衡,沉积物的 Sm、Nd 特点反映物源区特征;而对于那些不含或含粘土矿物较低的硅质岩,其钕同位素特点应反映其结晶母液的(如海水或热水)钕同位素特征,经时间校正的 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ 比值应为结晶母液的 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ 比值。本次研究的 WM-12 样品,其 Al_2O_3 含量较高,为泥质硅质岩,经时间校正后的 $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ 应反映其碎屑物质的来源,经计算的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 -9.83,具有壳源物质同位素的特点,反映了硅质岩中的泥质碎屑物质来源于风化大陆的源区特点。H-22 硅质岩样品经镜下鉴定和 XRD 分析未发现粘土矿物,其矿物组成主要为石英,主成分化学分析 Al_2O_3 含量极低(0.14%),经时间校正后所计算的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值应反映其沉积介质的同位素特点,经计算后该样品的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 为 -3.83,相对于我国前寒武纪-寒武纪过渡期海水的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值(-6.6 ± 0.5 ^[32]),硅质岩的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值明显偏高,暗示硅质岩沉淀时海水中有亏损物质的加入。

2 件钡解石样品经时间校正后的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 分别为 -5.48 和 -6.09。由于钡解石单矿物中没有碎屑颗粒物质的混入,因而钡解石样品中的 Sm、Nd 为钡解石沉淀时从其结晶母液中吸附的 Sm、Nd,故钡解石样品经时间校正后的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 代表了其结晶母液的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值。这一值与我国前寒武纪-寒武纪过渡期海水的 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值(-6.6 ± 0.5 ^[24])相比较略偏高,同样也反映了钡解石的结晶母液中有亏损物质的加入。

5 件耀岭河群火山岩的 Sm、Nd 含量较高,与硅质岩和钡解石的 Sm、Nd 含量明显不同。其 $\epsilon(0.528 \text{ Ga})$ 值变化于 1.45~3.46 之间,反映了亏损地幔的源区特点。在 $\epsilon_{\text{Nd}}(t)$ 与 $\epsilon_{\text{Sr}}(t)$ 关系图解(图 5)中,赋矿硅质岩和钡解石投影于第 IV 象限内,并且钡解石和赋矿硅质岩构成一条线性演化线(图 5),而钡解石位于热水沉积硅质岩(H-22)和泥质硅质岩的投影点之间,显示陆源碎屑、海水和热水不同端元物质的混合特点。细碧岩的投影点位于第 I 象限,显示亏损地幔的物源特点。值得注意的是,细碧岩、赋矿硅质岩和钡解石的投影点都接近地幔钕同位素的演化线,这可能暗示三者之间的继承性演化特点,即火山岩可能为热水沉积硅质岩或钡解石的形成提供部分物源。这一结论与在细碧岩薄片广泛发现的毒重石或钡解石的矿化事实是一致的。

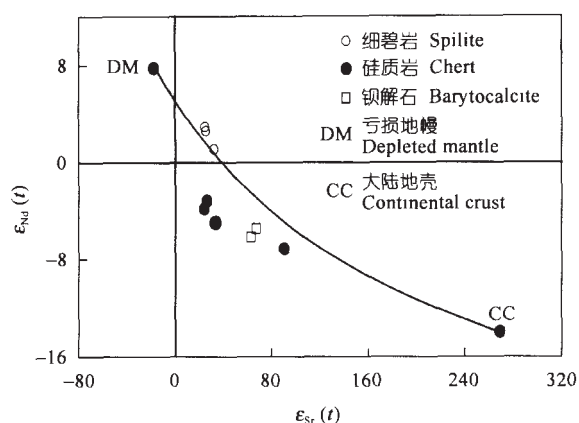


图 5 钡解石、硅质岩和细碧岩的 $\epsilon_{Na}(t) - \epsilon_{Sr}(t)$ 关系
Fig. 5 $\epsilon_{Na}(t) - \epsilon_{Sr}(t)$ diagram of barytocalcite, chert and spilites

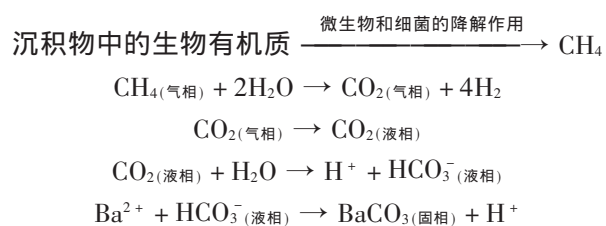
4 讨论

4.1 毒重石或钡解石的碳源^[24]

紫阳黄柏树湾毒重石矿床中毒重石和钡解石的碳同位素组成反映了有机成因碳的同位素特点。在 $\delta^{13}C$ 与 $\delta^{18}O$ 关系图解(图 6)中,黄柏树湾毒重石矿床中毒重石和钡解石的碳氧同位素投影点位于沉积有机物质经脱羧基作用而形成的烃类物质(有机质)范围内,这一结果进一步说明了形成毒重石或钡解石的 CO_3^{2-} 不是由海水中的生物有机质通过直接氧化而提供的,而是源自海洋沉积物中生物有机质聚合体向地质有机质聚合体(腐泥质)转变过程中形成的中间含碳物质。已有的研究表明^[34],有机质的脱羧基及脱羟基作用主要发生在水-岩界面以下的沉积物介质中,它是指沉积物中生物有机质碎屑经细

菌和微生物的降解作用所形成的小分子在进一步缩合(芳构化)形成腐泥质的过程中发生的有机小分子的去官能团作用。伴随着这一过程,沉积物中的生物有机质通过微生物和细菌的降解作用及无氧呼吸作用形成大量富 ^{12}C 的甲烷气和 CO_2 气体,即生物气。这些富 ^{12}C 的甲烷气和 CO_2 气体通过与沉积物中孔隙水作用或在向海水扩散过程中通过氧化作用而最终形成水溶性的 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} ,从而提供了形成毒重石或钡解石所必需的 CO_3^{2-} 离子。这从另一个侧面同时也说明了黄柏树湾毒重石矿床中的毒重石不是在海水中条件下由海水中的 Ba^{2+} 和 CO_3^{2-} 直接经化学沉淀作用而形成的,而主要形成于早期成岩阶段的沉积物介质中。这一结论与毒重石矿床的玫瑰花状结构反映的它们形成于早期成岩阶段的沉积环境是一致的。

紫阳黄柏树湾毒重石矿床中形成毒重石的碳无疑属有机成因碳。但这种碳在形成毒重石的过程中必然经过了从有机态还原碳(CH_4)向氧化态碳(CO_3^{2-})的转变过程,从而才能提供形成毒重石所必需的 CO_3^{2-} 离子。碳的状态转变过程应主要是通过以下化学反应而实现的。



要保证 $BaCO_3$ 的持续大量沉淀以至形成大规模的矿化富集体,要求上述每一个过程必须是单向进行的化学反应。如果碳的通量和不同种类碳的相对比例在上述单向反应体系中保持恒定,并在反应过程中碳达到同位素平衡。那么根据上述反应的同位素平衡分馏系数^[35, 36],从沉积物中生物有机质降解生成 CH_4 开始到最终形成 $BaCO_3$ 沉淀的这一系列化学反应过程将累积产生 67% 左右的碳同位素分馏效应。已有的研究表明^[37, 38],生物气成因的 CH_4 , 其 $\delta^{13}C$ 的上限值为 -70‰ (即 CH_4 的 $\delta^{13}C < -70\text{‰}$), 如果这种生物气 CH_4 是海洋环境中细菌成因的,其 CH_4 的 $\delta^{13}C$ 值为 $-110\text{‰} \sim -60\text{‰}$ ^[31]。根据上述单向反应碳同位素的分馏效应(67%)所计算的由生物气 CH_4 及海洋环境中细菌成因 CH_4 开始到形成毒重石,其毒重石的 $\delta^{13}C$ 应分别为 $< -3\text{‰}$ 和 $7\text{‰} \sim -43\text{‰}$ 。这一估计值与毒重石的实测 $\delta^{13}C$ 值 ($-11.6\text{‰} \sim -16.6\text{‰}$, 平均值为 -14.3‰) 一致。

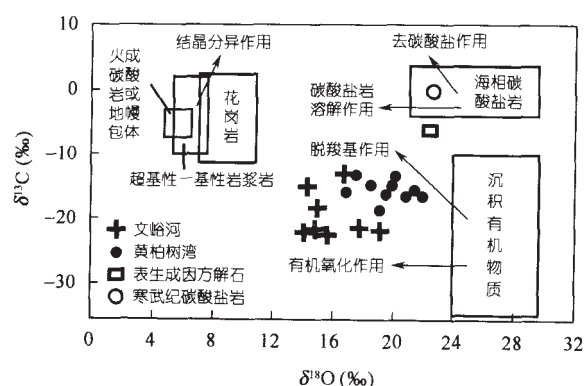
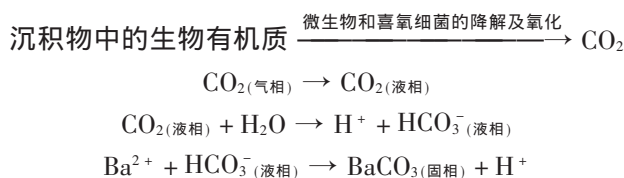


图 6 毒重石、钡解石及方解石的 $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ 图解
Fig. 6 $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ diagram of witherite, barytocalcite and calcite
(modified from Liu Jian-ming *et al.*,^[33])
底图据刘建明等^[33]

这一结果再次说明了形成本区毒重石的最初始碳源 CH_4 是早期成岩阶段海相沉积物中的生物有机质经微生物和细菌降解的产物,即沉积物中的生物有机聚合体向地质有机聚合体转变过程中所形成的生物气。

竹山文峪河毒重石-重晶石矿床中毒重石、钡解石的碳氧同位素组成在 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图解(图 6)中,投影点位于沉积有机物经氧化作用而形成的烃类物质(有机质)范围内,说明形成毒重石或钡解石的 CO_3^{2-} 可能源于氧化-还原界面上部沉积物中的生物有机质经喜氧细菌降解而形成的 CO_2 。在这一过程中,沉积物中的生物有机质通过微生物和喜氧细菌的降解作用及有机质的氧化作用而形成大量富 ^{12}C 的 CO_2 气体,这些富 ^{12}C 的 CO_2 气体通过与沉积物中孔隙水作用而最终形成水溶性 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} ,从而提供了形成文峪河毒重石或钡解石所必需的 CO_3^{2-} 。与形成黄柏树湾毒重石或钡解石碳的演化历程不同,形成文峪河毒重石或钡解石的碳没有经过甲烷阶段,而更可能是沉积物中的有机质直接氧化作用(或喜氧细菌的降解)而形成的 CO_2 ,反映了毒重石形成于氧化-还原界面上部至水-岩界面下部或其附近的沉积物环境中。

由于形成文峪河毒重石或钡解石的碳可能没有经过甲烷阶段,因而,碳从有机态还原碳向氧化态的 CO_3^{2-} 的转变主要是通过以下化学反应实现的。



同样假定在上述单向反应体系中碳的通量和不同种类碳的相对比例保持恒定,并在反应过程中碳达到同位素平衡。那么根据上述反应的同位素平衡分馏系数^[27, 28],从沉积物中生物有机质降解或氧化生成 CO_2 开始到最终形成 BaCO_3 沉淀的这一系列化学反应过程将累积产生 10% 左右的同位素分馏效应,根据这一值所估算的形成毒重石的最初始 CO_2 ,其 $\delta^{13}\text{C}$ 为 $-21.0\text{‰} \sim -32.0\text{‰}$,平均值为 -28.3‰ 。 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 平均值及其变化范围位于我国有机成因 CO_2 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围内 ($\delta^{13}\text{C} = -10\text{‰} \sim -30\text{‰}$)^[39]。这一结果同样也说明了形成文峪河毒重石或钡解石的最初始碳源 CO_2 是早期成岩阶段海相沉积物中的生物有机质经微生物和喜氧细菌降解或氧化的产物。

两个矿床中毒重石和钡解石的碳同位素组成及其变化范围表明形成这些矿物碳的生物或有机来源。尽管方解石在高温和高水/岩比值流体 ($\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 型流体)作用下,其碳同位素可以发生较大的改变,甚至出现较大负值^[40, 41],然而,具体于本次研究的毒重石矿床,其属于沉积成因的特点是无疑的。虽然矿床在形成后曾受到后期作用的微弱改造,但野外观察和室内大量薄片鉴定都表明,在毒重石或钡解石形成后,后期流体没有对其发生足以显著改变其碳氧同位素组成的交代或蚀变作用,再者,也没有证据表明后期曾出现成分为 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 的热液。

4.2 毒重石和钡解石的 Sr 源

毒重石或钡解石的这种贫放射性 Sr 的同位素组成表明, Sr 的来源可能有以下两种:(1)局限盆地中海水 Sr 与热水 Sr 的混合;(2)早期成岩阶段沉积物或下伏地层中的火山物质在孔隙水的介质中发生溶解和蚀变,从而使贫放射性的火山成因 Sr 与孔隙水中的 Sr 发生混合。毒重石或钡解石中 Sr 的以上两种可能来源与毒重石或钡解石的成因是密切相关的,并反映了毒重石或钡解石的两种不同成矿作用或过程。如果贫放射性 Sr 来源于局限沉积盆地中海水 Sr 与热水 Sr 的混合,那么它意味着毒重石或钡解石直接从混合溶液中结晶而形成,因为只有在这种情况下,毒重石或钡解石中的 Sr 才可能记录混合溶液的初始 Sr 比值。如果毒重石或钡解石中的 Sr 来源于早期成岩阶段沉积物或下伏地层中火山成因 Sr 与沉积物中孔隙水 Sr 的混合,那么它意味着毒重石或钡解石可能形成于早期成岩阶段沉积物的孔隙水介质中。下面分别讨论毒重石或钡解石中 Sr 的这两种可能来源及与毒重石或钡解石的成因有关的两种作用或过程。

4.2.1 毒重石或钡解石直接从海水与热水的混合溶液中结晶而形成,毒重石或钡解石中的 Sr 是海水 Sr 与热水 Sr 的混合

发育于大洋中脊的现代热水,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值为 $0.703 \sim 0.706$ 。因而,具有这种贫放射性同位素比值的热液与海水的混合所形成的热卤水,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值应明显低于海水。如果毒重石是从这种混合热卤水溶液中结晶而形成的,其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值的降低是显而易见的。毒重石的这种形成机制似乎可以解释毒重石或钡解石的这种贫放射性 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的特点。然而,对毒重石矿体顶、底板碳酸盐岩的研究表明,含矿岩系沉积时海

水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.708 99 ~ 0.710 12, 明显高于毒重石或钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值。毒重石或钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与含矿岩系沉积时海水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值不一致的事实说明毒重石或钡解石不是直接从海水的介质中结晶而形成的, 同时也说明当时的沉积盆地中没有发育类似大洋中脊的热水系统。虽然赋矿硅质岩的地球化学特点表明在硅质岩的形成过程中有部分热水物质的参与, 但由于它是发育在大陆边缘基础上受同生断裂控制的规模较小的热水系统(相对于洋中脊), 下渗海水主要与大陆地壳物质发生作用后沿同生断裂而喷出海底, 缺乏与下渗海水相互作用的基性玄武岩洋壳。因而, 这种热水系统所喷出的热水, 其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值应具有大陆地壳 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的特点。在这种情况下, 热水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值高于同期海水是可以理解的。在秘鲁汇聚边缘发现的正在活动的热水喷流系统就属于此类。

再者, 毒重石矿石的结构特点、毒重石和钡解石的碳氧同位素组成等均表明它不是从海水或热水中直接沉淀而形成的。

4.2.2 毒重石或钡解石从早期成岩阶段沉积物的孔隙水中结晶而形成, 毒重石或钡解石中的 Sr 是早期成岩阶段沉积物或下伏地层中火山成因 Sr 与沉积物中孔隙水 Sr 的混合

现代海水及碳酸盐沉积物中孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值研究表明^[42-44], 孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值明显低于海水, 且随沉积物深度的增加而逐渐减小, 当达到某一深度时, 孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值趋近于一稳定值。孔隙水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的这种变化趋势主要是由于碳酸盐中混入的基性火山碎屑物质在成岩期孔隙水的作用下发生交代蚀变, 火山碎屑物质所含的贫放射性 Sr 被释放并与孔隙水中的 Sr 发生混合, 从而引起孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值明显低于海水。而对于火山碎屑物质含量较高的沉积物, 在早期成岩阶段其孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值的降低应该更是明显的。并且, 在这种情况下, 孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值应是海水 Sr 和火山成因 Sr 不同比例的混合。紫阳黄柏树湾毒重石矿床和竹山文峪河毒重石-重晶石矿床含矿岩系中已鉴定出火山碎屑沉积岩系, 并且在耀岭河群变火山岩中普遍发育毒重石或钡解石矿化。这一事实不仅说明了含矿岩系中含有大量火山碎屑物质, 同时也说明了在沉积物的成岩作用期间, 孔隙水与火山岩曾发生过强烈的交代蚀变作用。因而, 在这种情况下, 含矿岩系在早期成岩阶段其孔隙水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值的降低应是较为明显的。

而毒重石形成于早期成岩阶段沉积物孔隙水的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值降低的沉积物环境中。此外, 盆地内流体的平流或环流运动, 尤其是与基底耀岭河群火山岩相作用的流体相在上升过程中也可能为沉积物孔隙水流体提供贫放射性的 Sr 和部分 Ba。但目前的研究资料尚不能区分这两种 Sr 源贡献的大小。毒重石或钡解石矿物的这种成因机制不仅合理地解释了毒重石或钡解石中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值明显低于含矿岩系沉积时海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的地球化学特点, 同时也与毒重石的矿石结构及毒重石的其他同位素研究结果是一致的。

毒重石矿石中普遍发育的交代结构和玫瑰花瓣状结构等说明毒重石或钡解石应形成于沉积物的早期成岩演化阶段。毒重石和钡解石的碳硼同位素研究结果表明毒重石或钡解石的碳和硼主要是由沉积物中的生物有机质经降解作用而形成的。众所周知, 沉积物中生物有机质的大规模裂解作用主要发生在沉积物的早期成岩作用期间, 这从另一个侧面反映了毒重石主要形成于成岩早期阶段沉积物的孔隙水介质中。

既然毒重石或钡解石形成于早期成岩阶段沉积物的孔隙水介质中, 那么毒重石或钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值应代表沉积物孔隙水中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值, 而且这种 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素组成应反映海水 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 和火山成因 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的混合关系。并且由于火山物质与海水氧同位素比值的显著差异, 他们在氧同位素比值上应有所不同。图 7 为文峪河毒重石-重晶石矿床中毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $1/\text{Sr}$ 关系图

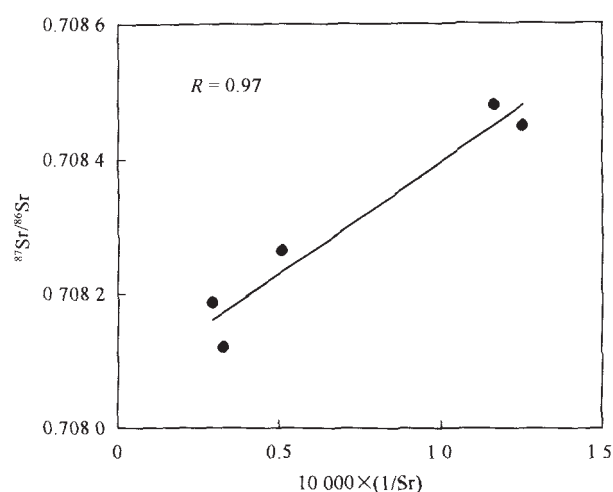


图 7 文峪河毒重石矿床中毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $1/\text{Sr}$ 关系图解

Fig. 7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $1/\text{Sr}$ diagram of witherite and barytocalcite from the Wenyuhe witherite deposit

解,由图中可明显看出毒重石或钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值构成一条明显的混合趋势线,反映两种端员物质的混合关系。黄柏树湾毒重石矿床中毒重石或钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $1/\text{Sr}$ 关系图解中未表现出明显的混合趋势线,可能反映毒重石或钡解石形成过程中,体系中还有其他来源的 Sr。同时,在两矿床中毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与 $\delta^{13}\text{C}$ 关系图解中(图 8),两者呈明显的线性相关演化趋势,说明随着沉积物埋藏深度的加大,有机质的热裂解或热降解作用增强,同时沉积物中的火山碎屑物质发生的蚀变作用增强,孔隙水中火山成因锶的份额增加。由毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图解(图 9)中可以看出,由于沉积物中火山物质的交代和蚀变而引起孔隙水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的降低与 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的降低也是具有一致的变化规律。毒重石或钡解石的

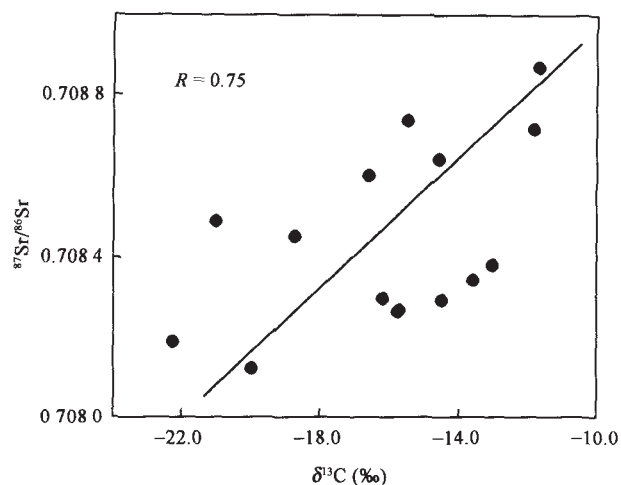


图 8 毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\delta^{13}\text{C}$ 关系图解
Fig. 8 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\delta^{13}\text{C}$ diagram of witherite and barytocalcite

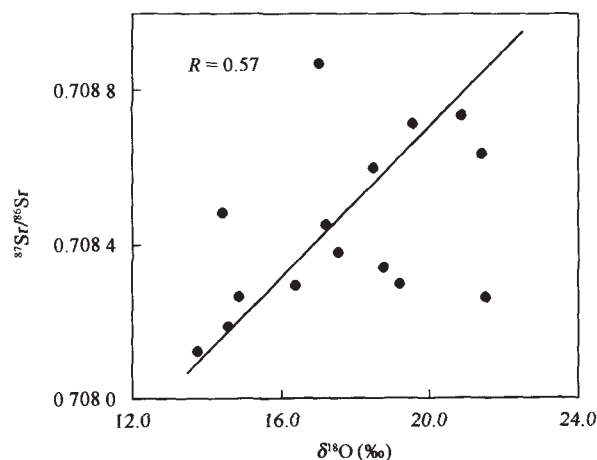


图 9 毒重石和钡解石的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 与 $\delta^{18}\text{O}$ 关系图解
Fig. 9 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram of witherite and barytocalcite

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 同位素比值及与碳氧同位素的这种相关关系进一步说明了他们形成于沉积物孔隙水的沉积环境中。

4.3 毒重石矿床的成因

在海洋系统中, Ba 是一种具有生物地球化学性质的元素,这是近一个世纪的海洋化学研究所得出的一个重要结论。Ba 的生物地球化学行为不仅表现为 Ba 与海水中的营养元素 Ca、Na、K 和 Si 等呈明显的线性正相关关系,而且与有机碳的正相关关系尤为密切。较多的研究成果显示, Ba 已成为古海洋物质循环、化学成分演化及生物古生产力等方面的有效示踪工具^[45]。

Ba 在海水中的平均含量仅为 $20 \mu\text{g/g}$ 。在正常的海水条件下,相对于重晶石和毒重石而言, Ba 在任何深度的海水中都是不饱和的^[46]。但在生物发育的上部浅层海水中, Ba 可形成生物成因重晶石 (bio-barite)^[47-49]。而正是这种生物成因重晶石控制了 Ba 在海水中输入和输出平衡。目前,对海水(相对于重晶石是不饱和的)中生物成因重晶石的详细成因机制尚不清楚,曾提出了以下不同认识^[50],它们分别为:(1)组成生物的蜂窝状硫酸盐化多糖物质为重晶石的形成提供硫源,从而使重晶石在腐解生物碎屑内部达到过饱和而沉淀;(2)透明的外生有机聚合颗粒(海洋“雪”)提供了硫源,从而使重晶石在颗粒内部所构成的微环境中达到过饱和而沉淀;(3)浮游植物吸收海水中的 Ba,浮游植物死亡后,机体在腐解过程中释放出 Ba,而使重晶石在其所形成的生物碎屑内达到过饱和而沉淀;(4)组成生物骨骼的天青石在海水中发生溶解,释放出 Ba,在腐解骨骼的微环境中, Ba 与海水中的 SO_4^{2-} 结合形成重晶石;(5)生物的细胞壁提供了重晶石成核的表面;(6)有机质外壳阻止生物成因重晶石在海水中发生溶解。然而,从这些众多的观点中可以看出,海水中的重晶石主要形成于腐解生物碎屑所构成的微环境。

生物成因重晶石在其沉降到海底的过程中,虽然由于有机质的氧化、腐解作用而在相对于重晶石不饱和的海水中发生部分溶解,并造成深部海水中 Ba 浓度明显高于浅层海水,但其主体部分在有机质的保护作用下而降落于海底。这样在上覆水体生物生产力异常高的环境中(如赤道附近和大陆边缘环境),在其下部对应的大洋沉积物中,可形成生物成因重晶石的大规模沉积,并造成 Ba 在海洋沉积物中的初始富集^[24]。

扬子地台北缘北大巴山下寒武统鲁家坪组毒重石-重晶石含矿岩系及矿石有机碳含量较高,最高可达 17%,并且含矿岩系中以出现大规模腐泥型石煤为特征。矿层下部硅质岩中含磷结核,部分矿体底板硅质岩中 P_2O_5 含量为 2%~3%,为含磷硅质岩,并在毒重石矿石中发现胶磷矿广泛出现。这些事实都说明了当时的沉积盆地上覆水体中生物异常发育。此外,在毒重石-重晶石矿石中常出现生物碎屑结构,生物碎屑为单轴单射海绵骨针、三轴四射海绵骨针、尾海鞘和其他微体古生物化石。这些生物碎屑主要由重晶石或重晶石经毒重石交代后形成的微晶毒重石集合体组成。另一种在毒重石-重晶石矿石中普遍出现的结构为粒屑结构,粒屑呈圆状、椭圆状,核心主要由重晶石和有机质组成。部分粒屑可见环带结构,外壳为有机质,内部多为重晶石。矿石的这些生物碎屑和粒屑结构应为古海洋中生物成因重晶石的现代类似物,不同的是它们曾经历了成岩作用的改造,原有的结构遭受了一定程度的破坏。矿石的组构特征表明 Ba 的原始富集是通过生物成因重晶石的形式实现的^[24]。

随着沉积物中生物成因重晶石的沉积和进一步埋藏,松散的沉积物脱离沉积环境后进入早期成岩作用演化阶段。此时,在海水中较为稳定的生物成因重晶石由于环境的变化而发生成分和结构上的重新调整,以便适应新环境。生物成因重晶石在早期成岩阶段的变化首先表现为其中的有机质在微生物和细菌的作用下发生大规模的降解和缩合作用,其次是在成岩作用后期由于温度的升高有机质发生脱羧基和裂解作用。伴随这些过程或作用将产生大规模的富 ^{12}C 的生物气和 CO_2 气体。这些富 ^{12}C 的生物气和 CO_2 气体由于浓度梯度或内压力的增加在向上运移过程中,通过氧化作用或与孔隙水反应而最终形成水溶性的 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} ,他们提供了形成毒重石或钡解石的碳源。生物成因重晶石在早期成岩阶段发生的另一变化是处于硫酸盐还原带下部的重晶石在硫酸盐还原菌的作用下发生溶解,同时,沉积物中的火山物质在富含有机质的孔隙水流体作用下,它们共同向孔隙水中释放出大量的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} ,造成孔隙水中 Ba^{2+} 离子的浓度明显增高,并在硫酸盐还原带孔隙水和硫酸盐还原带上部孔隙水之间产生明显的 Ba^{2+} 离子浓度梯度,导致硫酸盐还原带孔隙水中的 Ba^{2+} 以扩散的形式向上迁移。在硫酸盐还原带与水岩界面下部的沉积物介质中, Ba^{2+} 与 HCO_3^- 或 SO_4^{2-} 结合形成毒重石或重晶石沉淀,至于

这两种不同种类的钡盐比例多少将最终决定于孔隙水中 HCO_3^- 或 SO_4^{2-} 的量比,而且这两种钡盐的沉淀将最终形成毒重石-重晶石混合矿体。在硫酸盐还原带下部的沉积物中,孔隙水中的 Ba^{2+} 与 HCO_3^- 作用而形成毒重石沉淀,并最终形成毒重石矿体。在这种环境中,由于 SO_4^{2-} 的还原作用,S 主要以 H_2S 、 $[HS]^-$ 及 S^{2-} 的形式存在,从而使沉积环境的 $pH > 9$ 这种条件有利于毒重石的大规模沉淀。毒重石沉淀时所需的 C 主要来源于含有机质的硫酸盐在还原过程中产生的 HCO_3^- 及深部沉积物中有机质在降解、裂解及脱羧基过程中所产生的生物气和 CO_2 气体。而盆地内流体的平流或环流运动,尤其是与耀岭河群火山岩相作用的流体相在上升过程中可能为沉积物中的孔隙水提供了部分 Ba。

毒重石或钡解石的这种成因机制与毒重石在标准条件下的稳定范围(图 10)一致。在正常的海水条件下,Ba 主要以生物成因重晶石的形式而沉淀的。由图 10 可知,重晶石稳定的 pH 范围很宽,而毒重石稳定的 pH 和 Eh 范围很窄。只有在 Eh 值较低和 $pH > 11$ 时才可能形成毒重石沉淀。毒重石的这种稳定条件在海水中是难以满足的,但在沉积物的早

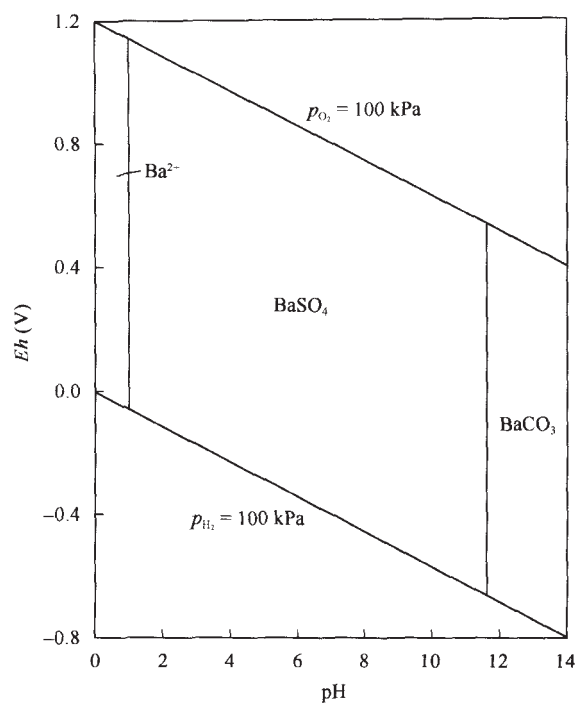


图 10 Ba-S-O-H-C 体系的 Eh-pH 图解

Fig. 10 Eh-pH diagram for the part of system Ba-S-O-H-C
溶解类型: BaCl ($\mu g/g$)、C ($\mu g/mg$) 和 S ($\mu g/mg$)。
条件: 25 $^{\circ}C$ 、100 kPa
Types of solution: BaCl ($\mu g/g$), C ($\mu g/mg$) and S ($\mu g/mg$)
condition: 25 $^{\circ}C$, 100 kPa.

期成岩阶段, 沉积物孔隙水由于生物有机质的降解作用和硫酸盐的还原作用所形成的碱性还原环境往往可以满足毒重石的这一形成条件。毒重石矿石中普遍发育的交代结构和玫瑰花状结构证明他们应是这一时期的产物。

扬子地台北缘的北大巴山地区, 早寒武世的沉积盆地中洋流、火山及热水作用异常发育, 总体构造环境处于造海期。这种地质背景不但为海水提供了大量的生物赖以生存的营养物质, 促使生物异常发育, 同时也向海水中提供了大量的 Ba^{2+} 。生物作用通过生物成因重晶石的形式将海水中的 Ba^{2+} 浓集并沉降于海底, 形成钡矿床的初始富集体。他们为本区毒重石或重晶石在早期成岩阶段的进一步富集成矿奠定了物质基础。

4.4 成矿流体起源及演化

毒重石和钡解石的碳氧同位素和锶同位素研究表明, 形成毒重石或钡解石的成矿流体主要为成岩阶段早期沉积物演化过程中所形成的一种富含有机质的有机成矿流体, 这一结论同时与毒重石和重晶石矿物中普遍见到的有机包裹体(另文发表)事实是一致的。

形成毒重石的有机成矿流体是由沉积物沉积时所捕获的海水(即孔隙水)演化而来的。从沉积物中的孔隙水演化到有机成矿流体主要经历了以下过程: 在早期成岩阶段, 随着沉积物的沉积和埋藏, 沉积物中的生物有机质由于埋藏深度的加大和地层温度的增高而普遍发生降解和裂解作用, 有机质分解所形成的烃类物质或生物气大量溶解于孔隙水溶液中, 从而使孔隙水流体的成分发生明显的变化, 并演化成为一种富含有机质的孔隙水流体。伴随这一过程, 沉积物中的火山碎屑物质在孔隙水的作用下发生溶解和蚀变, 火山岩或火山碎屑物质在蚀变过程释放出的 Sr 和 Ba 等元素进入溶液从而使孔隙水的成分更加复杂化。而最终形成本区毒重石矿床的孔隙水流体或有机成矿流体是由海水、有机质组分和火山物质组分相互叠加和混合而形成的一种多组分复杂体系。毒重石或钡解石就是在这种复杂的流体介质中结晶而形成的。

5 结 论

紫阳黄柏树湾毒重石矿床和竹山文峪河毒重石-重晶石矿床中毒重石、钡解石及与钡解石共生

的方解石的碳氧同位素和锶同位素研究结果表明形成这些矿物的碳来自沉积物中的生物有机质在早期成岩阶段经微生物和细菌降解所形成的生物气; 而锶主要为沉积物孔隙中海水 Sr 与沉积物中火山碎屑物质蚀变过程中所释放的 Sr 的混合。形成毒重石的成矿流体主要为早期成岩阶段沉积物中由海水、有机质组分和火山物质组分相互叠加和混合而组成的孔隙水有机成矿流体。

早寒武世本区沉积盆地中广泛发育的洋流、火山及热水作用不但为海水提供了大量的生物赖以生存的营养物质, 促使生物异常发育, 同时也向海水中提供了大量的 Ba^{2+} 。生物作用通过生物成因重晶石(bio-barite)的形式将海水中的 Ba^{2+} 浓集并沉降于海底, 形成本区钡矿床的初始富集体, 为本区毒重石或重晶石在早期成岩阶段的进一步富集成矿奠定了物质基础。早期成岩阶段, 生物成因重晶石中的有机质及沉积物中的有机质在降解、缩合及脱羧基作用所形成的烃类物质或生物气提供了形成毒重石或钡解石的碳源, 同时, 位于硫酸盐还原带下部的生物成因重晶石和火山碎屑物质在硫酸盐还原菌和孔隙水的作用下发生溶解和再沉淀, 向孔隙水中释放出大量的 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} , 为毒重石的形成提供了 Ba 源, 并使毒重石在局部孔隙水流体环境中达到过饱和而沉淀。而毒重石最终沉淀于这种富含 C 和 Ba 的孔隙水介质中。盆地内流体的平流或环流运动, 尤其是与耀岭河群火山岩相作用的流体相在上升过程中可能为毒重石或重晶石矿床的形成提供了部分 Ba。

参考文献(References):

- [1] Barbieri M, Masi U, Tolomeo L. Strontium geochemical evidence for the origin of the barite deposits from Sardinia, Italy [J]. *Econ Geol*, 1984, 79(6): 1 360 ~ 1 365.
- [2] Barbieri M, Masi U, Tolomeo L. Strontium geochemistry in the epithermal barite deposits from the Apuan Alps (northern Tuscany, Italy) [J]. *Chem Geol*, 1982, 35(3-4): 351 ~ 356.
- [3] Frimmel H E, Papesch W. Sr, O, and C isotope study of the Brixlegg barite deposit, Tyrol (Austria) [J]. *Econ Geol*, 1990, 85(6): 1 162 ~ 1 171.
- [4] Kessen K M, Woodruff M S, Grant N K. Gangue mineral $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios and origin of Mississippi Valley-type mineralization [J]. *Econ Geol*, 1981, 76(4): 913 ~ 920.
- [5] Hofmann R, Baumann A. Preliminary report on the Sr-isotopic composition of hydrothermal vein barites in the Federal Republic of Germany [J]. *Mineral Deposita*, 1984, 19(2): 166 ~ 169.
- [6] Kesler S E, Jones L M, Ruiz J. Strontium and sulfur isotope geochemistry of the galeana barite district, Nuevo Leon, Mexico [J]. *Econ Geol*, 1988, 83(8): 1 907 ~ 1 917.

- [7] Lange S, Chaudhuri S, Clauer N. Strontium isotopic evidence for the origin of barites and sulfides from the Mississippi Valley-type ore deposits in Southeast Missouri [J]. *Econ Geol*, 1983, 78(6): 1 255 ~ 1 261.
- [8] Castorina F, Di Biasio E, Masi U, Tolomeo L. Strontium isotope evidence for the origin of barite from four mineralizations of the Moroccan Meseta [J]. *J Afr Earth Sci*, 1999, 29(3): 619 ~ 625.
- [9] Canals A, Cardellach E. Strontium and sulphur isotope geochemistry of low-temperature barite-fluorite veins of the Catalonian Coastal Ranges (NE Spain): A fluid mixing model and age constraints [J]. *Chem Geol*, 1993, 104(1-4): 269 ~ 280.
- [10] Galindo C, Tornos F, Darbyshire D P F, Casquet C. The age and origin of the barite-fluorite (Pb-Zn) veins of the Sierra del Guadarrama (Spanish Central System, Spain): A radiogenic (Nd, Sr) and stable isotope study [J]. *Chem Geol*, 1994, 112(3-4): 351 ~ 364.
- [11] Martin E E, Macdougall J D, Herbert T D, Paytan A, Kastner M. Strontium and neodymium isotope analyses of marine separates [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59(7): 1 353 ~ 1 361.
- [12] Ruiz J, Jones L M, Kelly W C. Rubidium-strontium dating of ore deposits hosted by Rb-rich rocks, using calcite and other common Sr-bearing minerals [J]. *Geology*, 1984, 12(5): 259 ~ 262.
- [13] 陈有年. 陕南寒武系下统鲁家坪组毒重石矿产出的基本特性 [J]. *陕西地质科技情报*, 1989, 14(3): 28 ~ 38.
Chen You-nian. The geological characteristics of the witherite deposits in Early Cambrian Lujiapin Group of southern Shaanxi [J]. *Shaanxi Geol Sci Technol Inf*, 1989, 14(3): 28 ~ 38 (in Chinese).
- [14] Chamberlain S C, Dossert W P, Siegel D I. A new paragenesis and new localities for witherite [J]. *Can Mineral*, 1986, 24: 79 ~ 90.
- [15] 焦淑沛. 四川城口县超大型钒矿床的成矿条件及其成因探讨 [J]. *大地构造与成矿学*, 1995, 18(3): 240 ~ 241.
Jiao Shu-pei. Formation conditions and genesis of the Bashan super-large barium deposit, Chengkou County, Sichuan [J]. *Geotecton Metallogen*, 1995, 18(3): 240 ~ 241 (in Chinese).
- [16] 王忠诚, 范德廉, 陈锦石. 大巴山下寒武统黑色岩系中毒重石矿床的成因探讨 [J]. *地质科学*, 1992, 27(3): 237 ~ 248.
Wang Zhong-cheng, Fan De-lian, Chen Jin-shi. Origin of witherite ore deposits in early Cambrian Dabashan black shale series [J]. *Sci Geol Sinica*, 1992, 27(3): 237 ~ 248 (in Chinese with English abstract).
- [17] Wang Zhongcheng, Li Guizhi. Barite and witherite deposits in Lower Cambrian shales of South China: Stratigraphic distribution and geochemical characterization [J]. *Econ Geol*, 1991, 86(2): 354 ~ 363.
- [18] 王忠诚, 储雪蕾. 早寒武世重晶石与毒重石的锶同位素比值 [J]. *科学通报*, 1993, 33(16): 1 490 ~ 1 492.
Wang Zhongcheng, Chu Xuelei. Strontium isotopic composition of the Early Cambrian barite and witherite deposits [J]. *Chinese Sci Bull*, 1994, 39(1): 52 ~ 55.
- [19] 孙兴文, 李瑞贞. 陕西紫阳黄柏树湾毒重石矿床地质特征 [J]. *陕西地质*, 1990, 8(1): 77 ~ 88.
Sun Xing-wen, Li Rui-zhen. The geological characteristics of the Huangboshuwan witherite deposit in Ziyang County of Shaanxi [J]. *Shaanxi Geol*, 1990, 8(1): 77 ~ 88 (in Chinese with English abstract).
- [20] 端木合顺. 镇巴—城口震旦系毒重石成矿带地质特征 [J]. *西安矿业学院学报*, 1999, 19(4): 329 ~ 332.
Duanmu He-sun. The geologic feature of Sinian witherite mineralized belt in Zhenba-Chengkou [J]. *J Xi'an Mining Inst*, 1999, 19(4): 329 ~ 332 (in Chinese with English abstract).
- [21] 唐菊兴, 林文弟, 高德荣, 慕纪录. 四川庙子毒重石-钡解石-钡白云石型钡矿床的成因 [J]. *矿床地质*, 1998, 17(3): 264 ~ 276.
Tang Ju-xing, Lin Wen-di, Gao De-rong, Mu Ji-lu. The genesis of the Miaozi witherite-barytocalcite-barytodolomite deposit in Wanyuan City, Sichuan Province [J]. *Mineral Deposits*, 1998, 17(3): 264 ~ 276 (in Chinese with English abstract).
- [22] 张爱云, 伍大茂, 郭丽娜, 王云龙. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义 [M]. 北京: 科学出版社, 1987. 1 ~ 30.
Zhang Ai-yun, Wu Da-mao, Guo Li-na, Wang Yun-long. Geochemistry of Marine Black Shale Formation and Its Mineralization Significance [M]. Beijing: Science Press, 1987. 1 ~ 30 (in Chinese).
- [23] 王寿琼. 鄂西北地区耀岭河群同位素年龄讨论 [J]. *湖北地质*, 1996, 10(1): 48 ~ 55.
Wang Shou-qiong. A discussion on the isotopic dating for Yaolinghe Group in northwestern Hubei [J]. *Hubei Geol*, 1996, 10(1): 48 ~ 55 (in Chinese).
- [24] 吕志成, 刘丛强, 刘家军, 赵志琦. 紫阳黄柏树湾和竹山文峪河毒重石矿床碳、氧及硼同位素研究 [J]. *中国科学(D 辑)*, 2003, 33(3): 223 ~ 235.
Lü Zhicheng, Liu Congqiang, Liu Jiajun, Zhao Zhiqi. Carbon, oxygen and boron isotopic studies of Huangbaishuwan witherite deposit at Zhiyang and Wenyuhe witherite deposit at Zhushan [J]. *Sci China (D)*, 2003, 46(12): 1 274 ~ 1 291.
- [25] Jacobsen S B, Kaufman A J. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater [J]. *Chem Geol*, 1999, 161(1-3): 37 ~ 57.
- [26] 郑永飞, 陈江峰. 稳定同位素地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2000. 193 ~ 280.
Zheng Yong-fei, Chen Jiang-feng. Stable Isotope Geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000. 193 ~ 280 (in Chinese).
- [27] Veizer J, Compston W. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ composition of seawater during the Phanerozoic [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1974, 38(9): 1 461 ~ 1 484.
- [28] Faure G. Principle of Isotope Geology (2nd ed) [M]. London: John Wiley, 1986. 105 ~ 255.
- [29] 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 [J]. *地质论评*, 1995, 41(4): 349 ~ 354.
Zhang Zi-chao. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ data for some Middle-Late Proterozoic to Early Cambrian carbonate rocks in China [J]. *Geol Rev*, 1995, 41(4): 349 ~ 354 (in Chinese with English abstract).
- [30] Kaufman A J, Knoll A H. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: Stratigraphic and biogeochemical

- implications [J]. *Precamb Res*, 1995, 73(1-4): 27~49.
- [31] 杨杰东, 张俊明, 陶仙聪, 王宗哲. 末元古系—寒武纪底 Sr、C 同位素对比[J]. *高校地质学报*, 2000, 6(4): 532~545.
Yang Jie-dong, Zhang Jun-ming, Tao Xian-cong, Wang Zong-zhe. Strontium and carbon isotopic calibration of the terminal Proterozoic [J]. *Geol J China Univ*, 2000, 6(4): 532~545 (in Chinese with English abstract).
- [32] 杨杰东, 孙卫国, 王银喜, 王宗哲. 中国前寒武纪—寒武纪过渡期海水 Sm-Nd 同位素特征及其意义 [J]. *中国科学 (B 辑)*, 1994, 24(2): 202~208.
Yang Jiedong, Sun Weigu, Wang Yinxi, Wang Zongzhe. Sm-Nd isotopic characteristics and significance of seawater in China during Precambrian to Cambrian period [J]. *Sci China (B)*, 1994, 24(2): 202~208 (in Chinese).
- [33] 刘建明, 刘家军. 滇黔桂金三角区微细浸染型金矿床的盆地流体成因模式[J]. *矿物学报*, 1997, 17(4): 448~456.
Liu Jian-ming, Liu Jia-jun. Basin fluid genetic model of sediment-hosted micro-disseminated gold deposits in the gold-triangle area between Guizhou, Guangxi and Yunnan [J]. *Acta Mineral Sinica*, 1997, 17(4): 448~456 (in Chinese with English abstract).
- [34] 王启军. 油气地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1987. 83~96.
Wang Qi-jun. *Oil and Gas Geochemistry* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1987. 83~96 (in Chinese).
- [35] Criag H. Geochemical implications of the isotopic composition of carbon in the ancient rocks [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1954, 6(4): 186~196.
- [36] Emrich K, Ehhalt D H, Vogel J C. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1970, 8(5): 363~371.
- [37] 戴金星, 陈英. 各类烷烃气的鉴别[J]. *中国科学(B 辑)*, 1992, 22(2): 185~193.
Dai Jin-xing, Chen Ying. Identification and distinction of various alkane gases [J]. *Sci China (B)*, 1992, 35(10): 1 246~1 257.
- [38] 陈英, 戴金星, 戚厚发. 关于生物气研究中几个理论及方法问题的研究[J]. *石油实验地质*, 1994, 16(3): 209~219.
Chen Ying, Dai Jin-xing, Qi Hou-fa. On some theoretical and methodological topics of biogenic gas studies [J]. *Exp Pet Geol*, 1994, 16(3): 209~219 (in Chinese with English abstract).
- [39] 戴金星. 中国东部和大陆架二氧化碳气田(藏)及气的类型[J]. *大自然探索*, 1996, 15(4): 18~20.
Dai Jin-xing. CO₂ field (pools) and types in East China and its continental shelf [J]. *Explor Nat*, 1996, 15(4): 18~20 (in Chinese).
- [40] 郑永飞, Satir M, Metz P, Sharp Z D. 方解石-橄榄石-流体三相体系氧同位素交换的实验研究[J]. *地球化学*, 1999, 28(5): 411~420.
Zheng Yong-fei, Satir M, Metz P, Sharp Z D. Experimental studies of oxygen isotope exchange in the system calcite-forsterite-fluid [J]. *Geochimica*, 1999, 28(5): 411~420 (in Chinese with English abstract).
- [41] 舒勇, 郑永飞, 魏春生, 周建波, 杨学明, 杨晓勇. 白云鄂博碳酸岩墙碳氧同位素地球化学[J]. *地球化学*, 2001, 30(2): 169~176.
Shu Yong, Zheng Yong-fei, Wei Chun-sheng, Zhou Jian-bo, Yang Xue-ming, Yang Xiao-yong. Carbon and oxygen isotope geochemistry of carbonatite dykes from Baiyun Obo, Nei Mongol [J]. *Geochimica*, 2001, 30(2): 169~176 (in Chinese with English abstract).
- [42] Gieskes J M, Elderfield H, Palmer M R. Strontium and its isotopic composition in interstitial waters of marine carbonate sediments [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1986, 77(2): 229~235.
- [43] Stueber A M, Pushkar P, Hetherington E A. A strontium isotopic study of Smackover brines and associated solids, southern Arkansas [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48(8): 1 637~1 649.
- [44] Gieskes J M, Schrage D, Chan Lui-Henung, Zhang Libo, Murray R W. Geochemistry of interstitial waters [A]. Saunderson A D, Larsen H C, Wise S W. *Proceedings of the Ocean Drilling Programs Scientific Results* [C]. 1998. 152: 293~305.
- [45] McManus J, Berelson W M, Hammond D E, Klinkhammer G P. Barium cycling in the North Pacific: Implications for the utility of Ba as paleoproductivity and paleoalkalinity proxy [J]. *Paleoceanography*, 1999, 14(1): 53~61.
- [46] Church T M, Wolgemuth. Marine barite saturation [J]. *Earth Planet Sci Lett*, 1972, 15(1): 35~44.
- [47] Bishop J K. The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter [J]. *Nature*, 1988, 332(6162): 341~343.
- [48] Dehairs F, Stroobants N, Goeyens L. Suspended barite as a tracer of biological activity in the Southern Ocean [J]. *Mar Chem*, 1991, 35(1-4): 399~410.
- [49] Gingele F, Dahmke A. Discrete barite particles and barium as tracer of paleoproductivity in South Atlantic sediments [J]. *Paleoceanography*, 1994, 9(1): 151~168.
- [50] Stecher III H A, Kogut M B. Rapid barium removal in the Delaware estuary [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63(7-8): 1 003~1 012.

Carbon, oxygen and strontium isotopic studies of Huangboshuwan witherite deposit at Ziyang and Wenyuhe witherite deposit at Zhushan, China

LÜ Zhi-cheng^{1,2}, LIU Cong-qiang³, LIU Jia-jun⁴, ZHAO Zhi-qi³, WU Feng-chang³, LI Jian^{4,5}

1. *Development and Research Center, China Geological Survey, Beijing 100037, China;*
2. *Institute of Mineral and Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;*
3. *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;*
4. *Institute of Geosciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;*
5. *China Geological Survey, Beijing 100011, China*

Abstract: Being stratiform or stratoid, the Huangboshuwan witherite deposit at Ziyang and the Wenyuhe witherite-barite deposit at Zhushan occur in the lower Lower Cambrian siliceous rocks and the orebodies are remarkably controlled by lithological characteristics and petrography. Strontium, carbon and oxygen isotopic studies of witherite, barytocalcite and calcite have shown that the carbon, involved in the formation of these minerals, was derived largely from hydrocarbons and biogenetic gases resultant from degradation, condensation and dehydroxylation of bio-organic matter in sediments at the early stage of diagenesis; the strontium was a mixture of strontium in pore water and that released from alteration of volcanic mater in the sediment. Strontium, carbon and oxygen isotopic studies unanimously demonstrate that witherite was precipitated in organic carbon-rich pore water medium during the early stage of diagenesis. Extensive occurrence of biodetritus and clastic texture in witherite ores strongly evidences that Ba^{2+} was concentrated and settled down in the form of bio-barite on the seafloor as a result of biological processes, thereafter forming the initially enriched orebodies of barium deposits. Biological processes in seawater and early diagenesis in sediments are the major ore-forming mechanisms of witherite deposits in the region studied.

Key words: witherite deposit; strontium isotope; carbon isotope; oxygen isotope; early diagenesis; bio-barite; Ziyang; Zhushan

Received April 2, 2005; **revised** June 15, 2005; **accepted** July 1, 2005; **published** November, 2005

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (40473010); One Hundred Talents Program of the Chinese Academy of Sciences; Cooperation Program of Yunnan Province and Institute (2002ZBBEA05B004)

About the first author: LÜ Zhi-cheng (1966 -), male, PhD, Research Fellow, engaged in the research on geochemistry, E-mail: zhichenglv@163.com, Tel: +86-10-62303046