

辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法的改进与应用^{*}

李晶^{1,2} 孙亚莉^{1**} 何克³ 冼伟胜¹ 仇建军⁴ 张旭⁴

LI Jing^{1,2}, SUN YaLi^{1**}, HE Ke³, XIAN WeiSheng¹, QIU JianJun⁴ and ZHANG Xu⁴

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

3. 长安大学成矿作用及其动力学开放研究实验室, 西安 710054

4. 河南省有色金属地质矿产局, 郑州 450052

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. The Laboratory of Mineralization and Dynamics, Chang'an University, Xi'an 710054, China

4. Henan Provincial Bureau for Nonferrous Metal Mineral Resources, Zhengzhou 450052, China

2009-04-29 收稿, 2009-07-17 改回.

Li J, Sun YL, He K, Xian WS, Qiu JJ and Zhang X. 2010. The improved molybdenite Re-Os dating method and its application. *Acta Petrologica Sinica*, 26(2):642–648

Abstract As a robust proxy, molybdenite has been widely applied to determination of Re-Os age. This study simplified the chemical separation of Re and Os using concentrated HNO₃ for digestion of molybdenite. Based on the negligible level of common Os relative to radiogenetic ¹⁸⁷Os in molybdenite, a common Os standard was used as spike, and as a result, Os isotopic mass fractionation during ICP-MS measurements could be on-line corrected, improving the quality of analytical data. This method was validated using national certified molybdenite standards, and the results were well consistent with the certified values. Using this method for determination of molybdenite sampled from Xingping skarn-type Mo deposit, Liangyang granite composite, reasonable Re-Os age data have been obtained. In practice, it is suggested to use enough amounts of molybdenite, which should be homogenized fine-grain in order to obtain representative Re-Os age.

Key words Re-Os isotope system; Molybdenite; Xingping molybdenum deposits; Liangyang granite composite

摘要 公认的 Re-Os 同位素定年代表物辉钼矿, 目前已在金属硫化物矿床年代学研究领域获得了广泛的应用。本研究采用浓 HNO₃ 分解辉钼矿样品, 大大地简化了 Re 和 Os 的化学制备过程, 并根据辉钼矿中正常 Os 含量水平相对放射成因 ¹⁸⁷Os 可以忽略的特点, 以正常 Os 标准为稀释剂, 实现了仪器测量过程中 Os 同位素质量分馏的在线校正, 改善了分析数据的质量。该方法经辉钼矿国家标准物质进行验证, 获得了满意的 Re、Os 含量及 Re-Os 年龄数据, 并且在南岭地区与连阳复式岩体相关的姓坪夕卡岩型钼矿床成矿年龄研究中获得了成功应用。在实际应用中, 为了获得有意义的能反映真实地质事件的年龄数据, 辉钼矿样品不仅要有足够的取样量, 而且还要保证粒度细、混合均匀。

关键词 Re-Os 同位素体系; 辉钼矿; 姓坪钼矿; 连阳岩体

中图法分类号 P578.291; P597.3

铼-钨 (Re-Os) 同位素体系是建立在 ¹⁸⁷Re 经 β-衰变成 ¹⁸⁷Os 的基础之上。因 Re 具有亲硫特性, 所以 Re-Os 同位素

* 本文受国家重点基础研究发展规划项目 (2007CB411303) 及中国科学院“百人计划”和“创新团队国际合作伙伴计划 (KZCX2-YW-T004)”联合资助。

第一作者简介: 李晶, 女, 1981 年生, 博士研究生, 矿床学专业, E-mail: crystalheibao@gmail.com

** 通讯作者: 孙亚莉, 女, 研究员, 主要从事地球化学和分析化学研究, E-mail: yalisun@gig.ac.cn

体系是金属硫化物矿床目前最好的定年手段。辉钼矿是金属矿床中的常见矿物,因 Re 与 Mo 具有相似的离子半径,所以在辉钼矿形成过程中 Re 以类质同相形式替代 Mo 进入辉钼矿晶格中。辉钼矿是迄今被发现的最富 Re 的硫化物,而且其中的普通 Os 相对放射成因的¹⁸⁷Os 可以忽略不计 (Markey *et al.*, 1998),也就是说辉钼矿中的¹⁸⁷Os 完全是¹⁸⁷Re 的衰变产物,所以辉钼矿中¹⁸⁷Os 与¹⁸⁷Re 的含量关系,可以提供矿床的形成时代。作为硫化物矿床直接定年方法,辉钼矿 Re-Os 同位素分析技术的发展与完善,是同位素地质学发展的重要里程碑之一。如今,它已是矿床年代学研究领域的重要工具,并提供了大量的斑岩型、夕卡岩型和脉状铜、钼、金、钨、锡等多金属矿床的成矿年龄。结合成矿岩体不同岩相的 U-Pb 和⁴⁰Ar/³⁹Ar 定年,精确区分成矿各个期次的年代,可以了解整个成矿过程的发展变化 (Selby and Cresser, 2001)。关于 Re-Os 同位素定年方法及其在辉钼矿定年中的应用,已有大量的文章报道。本文旨在前人和作者大量辉钼矿 Re-Os 同位素分析实验的基础上,着重讨论辉钼矿 Re-Os 体系在地质年代学研究中的适应性问题,同时介绍一种更适合辉钼矿 Re-Os 同位素定年的分析方法。

1 辉钼矿 Re-Os 同位素体系

辉钼矿 Re-Os 同位素定年在地质学研究尤其是矿床年代学研究中已得到广泛应用,是广泛认可的矿石矿物直接定年手段,并且提供了大量的成矿年代学数据。但是,伴随大量的样品分析,有时会发现辉钼矿 Re-Os 年龄异常,明显不符合地质事实,甚至同一样品也遇到了重现性较差的情况。针对已出现的问题,相关实验室进行了大量的研究。

首先,为满足地质定年的要求,分析样品必须新鲜,而且保证其中的同位素体系未受扰动。McCandless and Ruiz (1993)、McCandless *et al.* (1993) 的研究认为,有些经历了结晶后热液蚀变的辉钼矿样品中 Re-Os 体系被扰动,即发生了 Re 或 Os 的带入或带出。他们发现在深部环境中,150℃左右的热液流体就可以使结晶辉钼矿发生 Re 的丢失,同时造成蚀变后的辉钼矿具有比之前更好的红外透光度;在表生环境下,经历了风化的辉钼矿会形成富集铼的钼钨钙矿,因此将获得年轻的年龄数据,这种变化可以被电子探针的背散射图像识别 (McCandless and Ruiz, 1993)。Suzuki *et al.* (2000) 对这一现象也进行了实验研究,将分别经过 NaCl、NaHCO₃、CaCl₂ 和 AlCl₃ 溶液蚀变的辉钼矿样品与未蚀变的相应样品进行对比,但并未发现矿物红外透光度的变化与其中的 Re、Os 分馏具有相关性,因此认为单纯的红外透光度无法揭示辉钼矿的蚀变经历。Selby and Creaser (2001) 的研究也未证实 McCandless and Ruiz (1993) 的结论,同时他们也发现 Suzuki *et al.* (2000) 采用的蚀变条件亦未对他们研究样品的 Re-Os 年龄产生影响。Stein (2006)、Bingen and Stein (2003) 的研究还发现辉钼矿的 Re-Os 体系在经历热接触变质后仍

然可以保持稳定。由此可见,辉钼矿在晶格没有被破坏的前提下可以保证 Re-Os 体系在单个晶体内部的封闭性,亦说明该矿物适合进行 Re-Os 同位素定年。对那些在表生环境下经历风化而形成钼华等矿物的辉钼矿,可以通过显微镜来进行区别和排除。

其次,在样品化学处理过程中,样品与稀释剂中 Os 同位素没有达到平衡也是产生异常结果的重要原因之一 (Suzuki *et al.*, 1992)。目前,实验室广泛采用的 Carius 管密封溶样技术,可以保证样品与稀释剂中 Os 的同位素完全平衡,这已被大量的重现性年龄结果所证实。

遗憾的是,在保证辉钼矿纯度和分析质量的前提下,实验中仍然发现,同一样品取样量不同时,会获得重现性较差的年龄数据 (Stein *et al.*, 2001; Selby and Creaser, 2004)。随着技术的进步,研究的重点转移到 Re、Os 在辉钼矿中的赋存状态。Selby and Creaser (2004)、Kosler *et al.* (2003) 和杜安道等 (2007) 分别对不同年龄、不同粒度的样品,进行了不同取样量条件实验。Stein *et al.* (2003) 还尝试通过激光剥蚀等离子质谱 (LA-ICP-MS) 研究 Re、W、Os 等元素在辉钼矿中的分布情况。他们的结果说明衰变成因的¹⁸⁷Os 在辉钼矿晶体中很可能发生了微米范围的移动,即出现 Re-Os 同位素体系的失耦现象 (decoupling)。因此,在选取辉钼矿样品时,尤其遇到矿物颗粒较大而且 (或者) 年龄较老的样品时,如果样品粉碎不够细且混合不够均匀,如只取一个矿物颗粒的一部分时,很可能会获得不准确的年龄数据。鉴于 Re、Os 元素的亲铜、亲硫性质,如果 Os 产生移动,一般不可能进入辉钼矿周围的硅酸盐矿物,但是可能寄生于其它硫化物中 (如黄铜矿),这种微小的量变虽然不至于造成辉钼矿年龄的偏差,但是会大大影响其他寄主硫化物中的 Re-Os 体系,明显提高其年龄结果。因此不建议使用辉钼矿周围与其紧密共生的其它硫化物进行 Re-Os 年龄分析。最近, Takahashi *et al.* (2007) 用 X 射线吸收技术 (XAFS 或 EXAFS), 从原子层面上研究了 Re、Os 在辉钼矿中的赋存方式,发现 Re 在辉钼矿晶格中占据 Mo 的位置,呈 +4 价,与周围原子的距离以及周围 S 的数量都与 Mo 原子非常相似; Os 也占据 Mo 的位置,而且没有形成 Os 的独立次生相 (如 Os₂S₂ 或者金属钨), 显示为 +4 或 +3 价,与周围 S 原子的距离小于 Mo-S 距离。辉钼矿中 Os 表现出的这些与 Mo、Re 不同的性质说明,正常 Os 不会像 Re 一样富集在辉钼矿中。同时, Os 原子和 S 原子间较小的键长和键能也说明,放射成因的¹⁸⁷Os 在辉钼矿中很可能比 Re 更容易迁移。

综上,辉钼矿 Re-Os 定年方法在地质学中得到广泛应用的同时也一直经历着理论和实践的考验。所以在样品的选择过程中需要充分考虑以上问题。虽然单个辉钼矿样品的模式年龄在理论上具有地质意义,但是我们认为使用相同类型的一组样品更容易真实反映地质事件的年代和过程。基于以上原则,我们的研究对每一个矿区的每一类样品都选择了多个样本,并且在样品分析时,通过平行样来监测样品年

表1 辉钼矿国家标准物质 Re、Os 含量及 Re-Os 模式年龄

Table 1 Results of Re、Os and Re-Os model age for the certified national standard molybdenite

样品	称样量(g)	Re $\pm 2\sigma$ ($\times 10^{-6}$)	$^{187}\text{Re} \pm 2\sigma$ ($\times 10^{-6}$)	$^{187}\text{Os} \pm 2\sigma$ ($\times 10^{-9}$)	$t \pm 2\sigma$ (Ma)
GBW04436 (JDC)					
1	0.1028	17.29 \pm 0.69	10.86 \pm 0.43	24.86 \pm 0.12	137.1 \pm 6.0
2	0.1040	17.22 \pm 0.35	10.78 \pm 0.22	24.84 \pm 0.12	137.6 \pm 3.2
3	0.1002	17.03 \pm 0.12	10.66 \pm 0.08	24.87 \pm 0.14	139.3 \pm 1.1
4	0.0991	17.14 \pm 0.42	10.73 \pm 0.26	24.76 \pm 0.16	137.8 \pm 3.7
推荐值		17.39 \pm 0.32		25.46 \pm 0.60	139.6 \pm 3.8
GBW04435 (HLP)					
1	0.0264	279.0 \pm 3.3	174.6 \pm 2.1	643.2 \pm 4.4	219.8 \pm 3.4
2	0.0259	277.1 \pm 3.3	173.5 \pm 2.1	641.5 \pm 6.0	220.7 \pm 3.7
3	0.0113	280.2 \pm 4.1	175.4 \pm 2.6	651.4 \pm 4.2	221.6 \pm 3.9
4	0.0156	273.0 \pm 7.1	170.9 \pm 4.4	626.3 \pm 4.0	218.7 \pm 6.4
5	0.0158	275.5 \pm 4.8	172.5 \pm 3.0	638.2 \pm 6.4	220.8 \pm 4.8
推荐值		283.8 \pm 6.2		659.0 \pm 14	221.4 \pm 5.6

注:年龄计算公式: $t = 1/\lambda \ln(1 + ^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re})$, 其中 $\lambda(^{187}\text{Re}) = 1.666 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ (Smoliar *et al.*, 1996)。Re 和 Os 的含量误差包括稀释剂标定误差、质谱测量误差及质量分馏校正误差等;此外,模式年龄的计算误差还包括 ^{187}Re 衰变常数的不确定度(1.02%)

龄的重现性。

2 辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法

众所周知,辉钼矿 Re-Os 同位素定年方法目前已非常成熟,其分析流程可参考 Markey *et al.* (1998), 杜安道等(1994, 2001)的相关研究。建立在普通岩石样品 Carius 管密封溶样基础之上的 Re、Os 分析,化学流程空白低(Shirey and Walker, 1995),应用前景广。本研究同样采用 Carius 管密封溶样技术,只是我们根据辉钼矿的组成,用浓 HNO_3 代替逆王水分解样品,在样品溶解的同时,使 Mo 转换成 MoO_3 不溶物,从而达到了分析物与基体元素的分离,大大简化了 Re 的化学分离过程。样品分解及 Re、Os 分离过程简述如下:依次将 ^{185}Re 稀释剂、正常 Os 标准溶液和辉钼矿样品准确称量于长 220mm、内径 25mm、壁厚 2.5mm 的玻璃管中,并将其移入盛有酒精和液氮糊状物的保温杯中,待充分冷却后,缓慢加入 10mL 浓 HNO_3 。等溶液完全结冰后,用煤气与氧气的混合火焰加热封闭玻璃管的顶端。待管中内容物完全融化并恢复至室温后,将其转移入不锈钢套中。然后,放置于烘箱中,从低温开始缓慢升温,达 225 $^\circ\text{C}$ 后,计时保温 24h。待不锈钢套冷却后,取出玻璃管。按照上述冷冻方法,将密封管中的样品冷冻结冰。用玻璃刀在管子的中间位置刻出条痕,并用烧红的玻璃棒接触刻痕,使产生裂纹。在通风柜中,打开玻璃管。待冰溶化后,取适量清液于 30mL 石英烧杯中,放置于 150 $^\circ\text{C}$ 电热板上蒸干,再加 0.5mL HNO_3 蒸干,并重复三次。最后,用 10 mL 2% HNO_3 提取,该溶液用于 Re 的 ICP-MS 测定。剩余溶液,转移至蒸馏瓶中,110 $^\circ\text{C}$ 加热蒸馏 15min,同时,用 10mL 置于冰水浴中的水吸收蒸出的 OsO_4 ,该吸收液用于 Os 的 ICP-MS 测定。

分析仪器是美国热电公司生产的 X7 型 ICP-MS。仪器

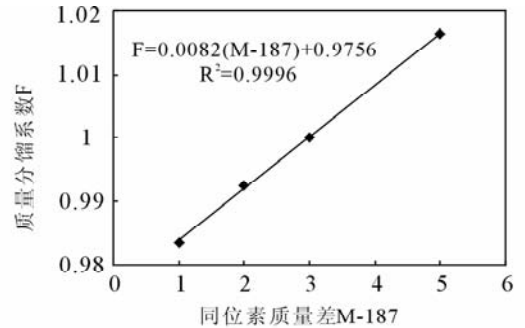


图1 质量分馏系数与质量的线性关系

Fig. 1 Correlation between fractionation coefficient and isotope mass

测试过程中的 Re、Os 同位素质量分馏,分别采用 Ir、Os 的天然丰度进行在线监测和校正。以 Os 为例,图 1 显示了该仪器的同位素分馏效应对质量的依赖关系。其中线性相关系数达 0.9996 (R^2),所以以普通 Os 为稀释剂时可以使 Os 同位素质量歧视在每个样品测试过程中都做到同步校正。

以上方法,用辉钼矿国家标准物 GBW04436 (JDC)、GBW04435 (HLP) 进行验证,其分析结果与推荐值完全一致(表 1)。

3 辉钼矿 Re-Os 定年样品的准备

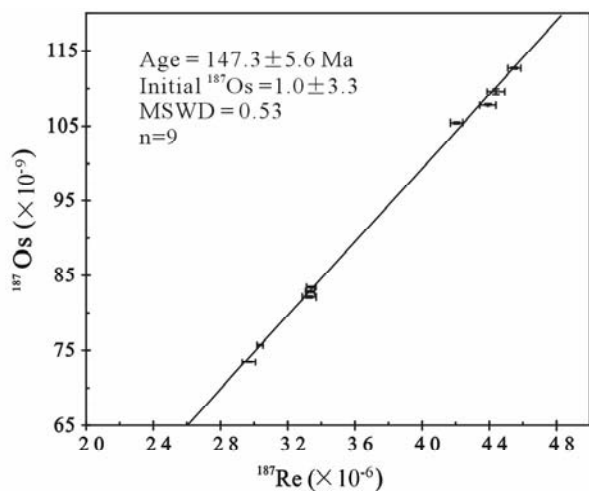
对于判断辉钼矿样品是否经历 Re、Os 体系的分馏,至今仍然没有直接、简便且行之有效的方法。基于我们对来自国内不同地区,约 300 个辉钼矿样品的分析结果的经验总结,对于颗粒较粗的辉钼矿样品,需要尽可能将其制备成小颗粒,且要充分混合均匀,以保证获得准确且重现性好的年龄数据。也有人采用慢速的微型金刚石钻,从粗粒的辉钼矿样品

表 2 不同纯度辉钼矿样品 Re、Os 及 Re-Os 同位素年龄数据

Table 2 Re-Os ages for molybdenite with different amounts of impurity

样品号	辉钼矿纯度	Re $\pm 2\sigma$ ($\times 10^{-6}$)	$^{187}\text{Re} \pm 2\sigma$ ($\times 10^{-6}$)	$^{187}\text{Os} \pm 2\sigma$ ($\times 10^{-9}$)	$t \pm 2\sigma$ (Ma)
BC-1-1	~80%	53.14 \pm 0.94	33.40 \pm 0.59	83.42 \pm 0.32	149.7 \pm 3.1
BC-3-1	~80%	53.03 \pm 0.88	33.33 \pm 0.55	82.79 \pm 0.43	148.9 \pm 3.1
BC-5-1	~80%	48.29 \pm 0.60	30.35 \pm 0.38	75.73 \pm 0.29	149.6 \pm 2.5
BC-1-2	~60%	52.95 \pm 1.35	33.28 \pm 0.84	82.12 \pm 0.39	147.9 \pm 4.1
BC-3-2	~60%	66.92 \pm 1.20	42.06 \pm 0.75	105.4 \pm 0.5	150.3 \pm 3.2
BC-5-2	~60%	47.23 \pm 1.30	29.69 \pm 0.81	73.40 \pm 0.35	148.2 \pm 4.4
BC-2-1	~80%	72.37 \pm 1.72	45.49 \pm 1.07	112.7 \pm 0.5	148.5 \pm 4.4
BC-2-2	~80%	70.63 \pm 1.59	44.39 \pm 0.99	109.6 \pm 1.5	148.0 \pm 3.8
BC-2-3	~80%	69.87 \pm 1.29	43.91 \pm 0.80	107.7 \pm 0.7	147.0 \pm 3.1

注: 样品为钼矿与硅酸盐的混合粉末。年龄计算公式: $t = 1 / (\ln(1 + ^{187}\text{Os} / ^{187}\text{Re}))$, 其中 $\lambda(^{187}\text{Re}) = 1.666 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ (Smoliar *et al.*, 1996)。Re 和 Os 的含量误差包括稀释剂标定误差、质谱测量误差及质量分馏校正误差等; 此外, 模式年龄的计算误差还包括 ^{187}Re 衰变常数的不确定度(1.02%)

图 2 不同纯度辉钼矿样品的 ^{187}Re - ^{187}Os 等时线年龄Fig. 2 ^{187}Re - ^{187}Os isochrones for different impurity molybdenite

上, 随机选择多个点钻取粉末样品 (Stein *et al.*, 2001)。对于细粒的辉钼矿, 尤其辉钼矿与石英、云母等硅酸盐矿物共生形成束状集合体的样品和呈薄膜状产出的辉钼矿样品, 取样时很容易混进硅酸盐粉末, 由于 Re 和 Os 的亲硫、亲铜性 (Faure and Mensing, 2005), 大多数硅酸盐矿物对 Re 和 ^{187}Os 的贡献微不足道, 因此不会对年龄数据产生影响。针对这一问题我们以东秦岭板厂银铜铅锌(钼)多金属矿床, 花岗岩中浸染状和细脉浸染状的辉钼矿样品为例进行了实验。对取自同一矿区不同位置的一组辉钼矿含量不同的粉末样品, 按我们的辉钼矿 Re-Os 定年方法进行制样分析, 其数据(表 2)显示了一致的年龄结果(147.9 \pm 4.1 Ma ~ 150.3 \pm 3.2 Ma)。这些样品的 Re、Os 分析数据通过 Isoplot 软件计算的等时线年龄为 147.3 \pm 5.6 Ma (图 2)。与其他实验室报道的该矿床 144.3 \pm 2.1 Ma ~ 146.8 \pm 2.1 Ma 的年龄数据 (Mao *et al.*, 2008), 在误差范围内完全一致。板厂银多金属矿床蚀变花

岗岩中钾长石氩氦年龄研究结果显示, 900 ~ 1150°C 包含 43.4% ^{39}Ar 的坪年龄为 148 \pm 1.6 Ma; 1200 ~ 1450°C 包含 48.8% ^{39}Ar 的坪年龄为 161.0 \pm 1.6 Ma (李厚民等, 2008), 根据地质特征可知钼矿化与花岗岩的侵入紧密相关, 以上结果说明我们获得的辉钼矿年龄合理且具有重现性, 能够反映矿区钼矿化的时代。

尽管大量的辉钼矿样品分析发现辉钼矿中正常 Os 含量水平相对放射成因 ^{187}Os 可以忽略不计, 但是辉钼矿成因复杂, 而且样品的纯度很难保证 100%。相对放射成因 ^{187}Os 的含量水平, 正常 Os 含量的高低直接决定了正常 Os 标准是否适合辉钼矿的 Re-Os 年龄测定。所以, 辉钼矿进行 Re-Os 定年分析前, 对来自同一矿区的样品至少要对两个以上样品进行正常 Os 的监测, 并根据正常 Os 的含量水平, 决定正常 Os 标准可否作为稀释剂。

总之, 准确且具有地质意义的辉钼矿 Re-Os 年龄首先要建立在对辉钼矿样品地质特征正确理解的基础之上。分析样品的粒度和取样量力求克服 Re-Os 体系的失耦现象, 并通过同一样品的重复分析来验证年龄结果的可靠性, 或者对同一地质事件中的一组辉钼矿样品, 建立 ^{187}Re - ^{187}Os 等时线以获得准确的地质年龄结果。

4 南岭连阳姓坪钼多金属矿辉钼矿 Re-Os 年龄及地质意义

粤西连阳复式岩体是南岭地区 3 个巨型中生代东西向花岗岩带之一(花山-连阳-佛冈-新丰江岩带)的重要组成部分, 岩体出露面积约 1600 km², 由大宁岩体、连阳岩体和白浆岩体组成(图 3)。大宁岩体由二长花岗岩、花岗闪长岩及石英二长闪长岩组成, 侵入时代为 407 ~ 445 Ma, (K-Ar 法, 王建辉, 2006)。连阳岩体主要由中粒似斑状黑云母花岗岩组成, 局部出露中粗粒似斑状黑云母花岗岩, 岩体边缘有少量花岗岩斑岩脉和石英斑岩脉分布, 侵入时代为 131.6 ~ 155.9 Ma; 白

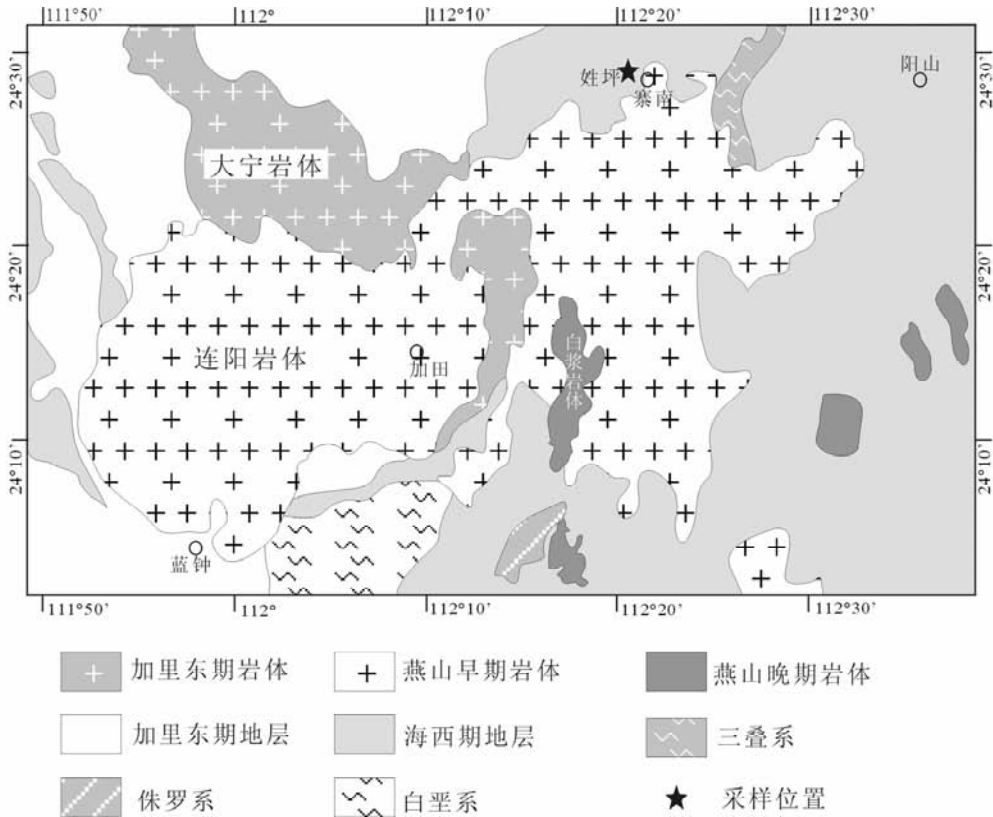


图3 粤西连阳复式岩体地质图(据高剑锋等,2005 改绘)

Fig. 3 Geologic map of Lianyang granite composite, western Guangdong Province (modified after Gao *et al.*, 2005)

浆岩体主要为细粒黑云母花岗岩,侵入时代为 106.1 ~ 120.5Ma(单颗粒锆石 U-Pb 稀释法,高剑锋等,2005)。高剑锋等(2005)通过对连阳和白浆岩体微量元素和同位素研究认为两者具有大致相同的微量元素及同位素特征,由相同的源区物质部分熔融形成,同属高钾钙碱性岩体,根据 Liegeois *et al.* (1998)的理论推断其形成环境为碰撞岩石圈加厚之后伸展垮塌向非造山板内活动的过渡过程。

连阳复式岩体的同位多期反复侵入,使其围岩发生了不同程度的接触变质作用、热液交代作用,同时为其周缘大规模成矿提供了重要的成矿物质和必需的热量。近年来随着地质工作的深入,在其周缘陆续发现了一些与连阳岩体有关的夕卡岩型多金属矿床,但其成因研究相对薄弱。本文首次对连阳岩体东北部典型的夕卡岩型姓坪钼(铍、钨)多金属矿床(图3)进行了成矿年代学研究,以探索矿床和连阳岩体之间的成因联系。

姓坪钼(铍、钨)多金属矿位于广东省连南县寨南镇东 1.5km 处,在区域上处于东西向大东山-贵东构造岩浆岩带与北东向郴县-怀集断裂带的交汇地带,地层褶皱及断裂构造发育,成矿区划上位于四级(连县)有色金属成矿区内。

姓坪矿区主要出露晚古生代地层,岩性以碳酸盐岩为主,夹少量的砾岩、粉砂岩和页岩。矿区位于一系列北东-南西向褶皱的轴部东南侧,两边分别被北东-南西向侏罗-白垩

纪的新华夏系逆冲断层(逆冲方向西北)所控制。连阳岩体东北部的姓坪岩枝(细粒黑云母花岗岩)从东侧侵入矿区内的早石炭纪孟公坳组灰黑色石灰岩和石碇子组灰黑色、浅灰色石灰岩地层之中,沿黑云母花岗岩和地层之间的接触部位以及地层中发育的断裂或构造薄弱部位,形成了夕卡岩型钼(铍、钨)多金属矿床。

姓坪钼多金属矿化具有明显的垂直分带现象,地表为铜铅锌矿体,表现为以黄铜矿、方铅矿、闪锌矿为主的中温热液组合,中上部金属矿物为以白钨矿、辉钼矿、辉钨矿为主的高温热液矿物组合,中下部则绝大部分为辉钼矿,偶见白钨矿和辉钼矿出现,属高温热液矿物组合。脉石矿物以阳起石为主。

取自姓坪钼多金属矿的夕卡岩型矿石样品,主要矿石矿物为辉钼矿,呈浸染状或团块状分布于矿石中,脉石矿物是阳起石、石榴石、透辉石等夕卡岩矿物。经辉钼矿单矿物分选后,按上述辉钼矿 Re-Os 定年方法进行年龄分析。其 Re、Os 数据(表3)显示姓坪钼矿床辉钼矿模式年龄范围为 $92.1 \pm 5.2\text{Ma} \sim 99.7 \pm 1.7\text{Ma}$, 等时线年龄为 $97.9 \pm 1.9\text{Ma}$ (图4),年龄数据说明成矿时代对应连阳复式岩体最晚一期岩浆活动—白浆岩体。矿床的形成与我国南岭地区燕山期伸展构造应力体制中的岩浆活动(孙涛等,2002;周新民,2003;凌洪飞等,2006)有关。连阳岩体和白浆岩体具有相近的 Nd 模

表 3 连阳岩体接触带姓坪钼矿床辉钼矿 Re、Os 含量及 Re-Os 模式年龄

Table 3 Results of Re、Os and Re-Os model ages for Xingping molybdenite in the contacts of Lianyang granite composite

样品号	称样量 (g)	Re $\pm 2\sigma$ ($\times 10^{-6}$)	$^{187}\text{Re} \pm 2\sigma$ ($\times 10^{-6}$)	$^{187}\text{Os} \pm 2\sigma$ ($\times 10^{-9}$)	$t \pm 2\sigma$ (Ma)
XP-1	0.1003	14.02 \pm 0.77	8.81 \pm 0.48	13.53 \pm 0.15	92.1 \pm 5.2
XP-1	0.1009	12.44 \pm 1.11	7.82 \pm 0.69	12.18 \pm 0.10	93.4 \pm 8.4
XP-3	0.0215	77.07 \pm 4.05	48.44 \pm 2.53	79.41 \pm 0.50	98.3 \pm 5.3
XP-3	0.0194	59.53 \pm 0.54	37.42 \pm 0.34	61.62 \pm 0.17	98.8 \pm 1.4
XP-4	0.0188	70.61 \pm 1.52	42.59 \pm 0.95	70.64 \pm 0.34	95.5 \pm 2.3
XP-1 +	0.0993	15.97 \pm 0.18	10.04 \pm 0.11	16.69 \pm 0.14	99.7 \pm 1.7
XP-1 +	0.0940	14.30 \pm 0.15	8.99 \pm 0.10	14.29 \pm 0.13	95.3 \pm 1.7
XP-1 +	0.0917	17.81 \pm 0.21	11.20 \pm 0.13	17.62 \pm 0.18	94.4 \pm 1.8
XP-2	0.0133	93.02 \pm 3.60	58.46 \pm 2.26	94.91 \pm 0.78	97.4 \pm 4.0

注: 年龄计算公式: $t = 1 / (\ln(1 + ^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re}))$, 其中 $\lambda(^{187}\text{Re}) = 1.666 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$ (Smoliar *et al.*, 1996)。Re 和 Os 的含量误差包括稀释剂标定误差、质谱测量误差及质量分馏校正误差等; 此外, 模式年龄的计算误差还包括 ^{187}Re 衰变常数的不确定度 (1.02%)

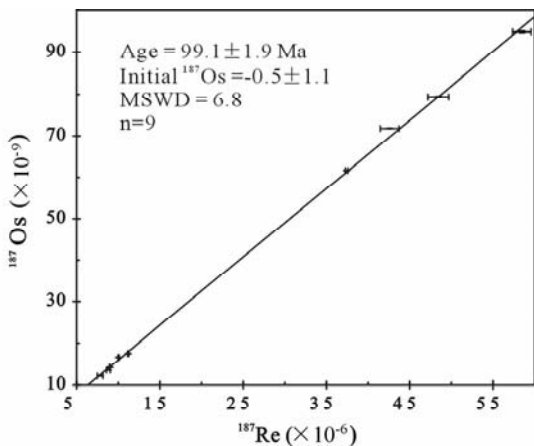


图 4 姓坪辉钼矿等时线年龄

Fig. 4 ^{187}Re - ^{187}Os isochron for Xingping molybdenite

式年龄 (分别为: 1.5 ~ 1.68Ga 和 1.54 ~ 1.71Ga), 其岩体是中元古代基底地壳部分熔融的产物, 且在加里东期以后没有新的地幔物质加入到该区地壳中 (高剑锋等, 2005)。鉴于白浆岩体与姓坪夕卡岩型多金属矿床具有紧密的时空关系, 而姓坪矿床又表现出钼-钨为主的具有壳源特征的金属矿化组合, 说明白浆岩体很可能具有为成矿提供物质来源的能力, 亦显示连阳岩体周缘具有发现更多类似矿床的潜力。

5 结论

本文总结了辉钼矿铼-钨同位素定年方法及其意义, 并在大量实验的基础上, 对这一方法进行了简化和改进, 主要结论如下:

(1) 辉钼矿铼-钨同位素定年方法是一种稳定高效的直接确定成矿时代的方法。

(2) 用于铼-钨同位素定年的辉钼矿样品要保证足够的取样量, 样品粒度细且混合均匀。对于辉钼矿单矿物分选困难的样品, 若混入少量长英质矿物, 如取多个点进行测试, 亦

可以获得合理的成矿年龄。

(3) 在辉钼矿铼-钨同位素定年分析过程中, 采用浓硝酸代替传统的逆王水分解样品, 实现了 Re 与基体 Mo 的分离, 大大简化了 Re 的化学分离过程。根据辉钼矿中正常 Os 含量水平相对放射成因 ^{187}Os 可以忽略的特点, 以正常 Os 标准为稀释剂, 实现了仪器测量过程中 Os 同位素质量分馏的在线校正, 改善了分析数据的质量。该方法经辉钼矿国家标准物质进行验证, 获得了满意的 Re、Os 含量及 Re-Os 年龄数据

(4) 应用改进方法, 测定了南岭连阳姓坪钼矿的成矿时代, 发现其与连阳复式岩体最晚一期活动—白浆岩体的形成时代相对应, 是我国南岭地区燕山期伸展构造应力体制中岩浆活动的产物。

致谢 广州地球化学研究所成矿动力学重点实验室陈衍景研究员提供了大量的样品以进行方法研究, 李卫高级工程师完成了不同纯度样品的分选工作, 涂湘林高级工程师在仪器测试工作中给予了重要的帮助, 特此致谢; 同时感谢广东省有色金属地质勘察研究院的汪礼明院长和张富铁高级工程师对姓坪钼矿地质情况的介绍。

References

- Bingen B and Stein H. 2003. Molybdenite Re-Os dating of biotite dehydration melting in the Rogaland high-temperature granulites, S Norway. *Earth and Planetary Science Letters*, 208: 181–195
- Du AD, He HL, Yin NW, Zou XQ, Sun YL, Sun DZ, Chen SZ and Qu WJ. 1994. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites. *Acta Geologica Sinica*, 68: 339–347 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Zhao DM, Wang SX, Sun DZ and Liu DY. 2001. Precise Re-Os dating for molybdenite by ID-NTIMS with Carius tube sample preparation. *Rock and Mineral Analysis*, 20: 247–252 (in Chinese with English abstract)
- Du AD, Qu WJ, Wang DH, Li HM, Feng CY, Liu H, Ren J and Zeng FG. 2007. Subgrain-size decoupling of Re and ^{187}Os within molybdenite. *Mineral Deposits*, 26(5): 572–580 (in Chinese with English abstract)
- Faure G and Mensing TM. 2005. *Isotopes-principles and applications*,

- 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA; 897
- Gao JF, Ling HF, Shen WZ, Lu JJ, Zhang M, Huang GL and Yan ZZ. 2005. Geochemistry and petrogenesis of Lianyang granite composite, west Guangdong Province. *Acta Petrologica Sinica*, 21: 1645 – 1656 (in Chinese with English abstract)
- Kosler J, Simonetti A, Sylvester P, Cox R, Tubrett MN and Wilton D. 2003. Laser ablation ICP-MS measurements of Re/Os in molybdenites and implications for Re-Os geochronology. *The Canadian Mineralogist*, 41: 307 – 320
- Li HM, Wang DH, Guo BJ, Chen YC, Bai FJ and Qiu JJ. 2008. ^{39}Ar - ^{40}Ar age of potash feldspar from the Banchang Ag-Cu-Pb-Zn-(Mo) deposit in Henan and its geological significance. *Acta Geoscientia Sinica*, 29(2): 154 – 160 (in Chinese with English abstract)
- Liegeois JP, Navez J and Hertogen J. 1998. Constrasting origin of post-collisional high K calc-alkaline and shoshonitic versus alkaline and peralkaline granitoids; The use of sliding normalization. *Lithos*, 45: 1 – 28
- Ling HF, Shen WZ, Sun T, Jiang SY, Jiang YH, Ni P, Gao JF, Huang GL, Ye HM and Tan ZZ. 2006. Genesis and source characteristics of 22 Yanshanian granites in Guangdong Province; Study of element an Nd-Sr isotopes. *Acta Petrologica Sinica*, 22(11): 2687 – 2703 (in Chinese with English abstract)
- Mao JW, Xie GQ, Bierlein F, Qu WJ, Du AD, Ye HS, Pirajno F, Li HM, Guo BJ, Li YF and Yang ZQ. 2008. Tectonic implications from Re-Os dating of Mesozoic molybdenum deposits in the East Qinling-Dabie orogenic belt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, doi:10.1016/j.gca.2008.06.027
- Markey R., Stein H and Morgan J. 1998. Highly precise Re-Os dating for molybdenite using alkaline fusion and NTIMS. *Talanta*, 45: 935 – 946
- McCandless TE and Ruiz J. 1993. Rhenium-osmium evidence for regional mineralization in southeastern North America. *Science*, 261: 1262 – 1266
- McCandless TE, Ruiz J and Campbell AR. 1993. Rhenium behavior in molybdenite in hypogene and near-surface environments; Implication for Re-Os geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57: 889 – 905
- Selby D and Creaser RA. 2001. Re-Os geochronology and systematics in molybdenite from the Endako porphyry molybdenum deposit, British Columbia, Canada. *Economic Geology*, 96: 197 – 204
- Selby D and Creaser RA. 2004. Macroscale NTIMS and microscale LA-MC-ICP-MS isotopic analysis of molybdenite: Testing spatial restrictions for reliable Re-Os age determinations, and implications for the decoupling of Re and Os within molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 3897 – 3908
- Shirey SB and Walker RJ. 1995. Carius tube degection for low-blank rhenium-osmium analysis. *Analytical Chemistry*, 67: 2136 – 2141
- Simoliar MI, Walker RJ and Morgan JW. 1996. Re-Os ages of Group IIA, IIIA, IVA and VIB iron meteorites. *Sciences*, 271: 1099 – 1102
- Stein HJ, Markey RJ, Morgan JW, Hannah JL and Schersten A. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works. *Terra Nova*, 13: 479 – 486
- Stein HJ, Schersten A, Hannah J and Markey R. 2003. Subgrain-scale decoupling of Re and ^{187}Os and assessment of laser ablation ICP-MS spot dating in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67: 3673 – 3686
- Stein HJ. 2006. Low-rhenium molybdenite by metamorphism in northern Sweden; Recognition, genesis, and global implications. *Lithos*, 87: 300 – 327
- Sun T, Zhou XM and Chen PR. 2002. Late Mesozoic extension in southeast China; Petrologic symbols. *Journal of Nanjing University*, 38(6): 737 – 746 (in Chinese with English abstract)
- Suzuki K, Lu Q, Shimizu H and Masuda A. 1992. Determination of osmium abundance in molybdenite mineral by isotope dilution mass spectrometry with microwave digestion using potassium dichromate as oxidizing agent. *Analyst*, 117: 1151 – 1156
- Suzuki K, Kagi H, Nara M, Takano B and Nozaki Y. 2000. Experimental alteration of molybdenite; Evaluation of the Re-Os system, infrared spectroscopic profile and polytype. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 223 – 232
- Takahashi Y, Uruga T, Suzuki K, Tanida H, Terada Y and Hattori KH. 2007. An atomic level study of rhenium and radiogenic osmium in molybdenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 5180 – 5190
- Wang JH. 2006. Relationship between basic characteristics of Daning pluton and its mineralization. *Mineral Resources and Geology*, 20(6): 618 – 622 (in Chinese with English abstract)
- Zhou XM. 2003. My thinking about granite genesis of South China. *Geological Journal of China Universities*, 9(4): 556 – 565 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 杜安道, 何红蓼, 殷宇万, 邹晓秋, 孙亚莉, 孙德忠, 陈少珍, 屈文俊. 1994. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究. *地质学报*, 68(4): 339 – 347
- 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 孙德忠, 刘敦一. 2001. Carius 管溶样-负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄. *岩矿测试*, 20(4): 247 – 252
- 杜安道, 屈文俊, 王登红, 李厚民, 丰成友, 刘华, 任静, 曾法刚. 2007. 辉钼矿亚晶粒范围内 Re 和 ^{187}Os 的失耦现象. *矿床地质*, 26(5): 572 – 580
- 高剑锋, 凌洪飞, 沈渭洲, 陆建军, 张敏, 黄国龙, 谭正中. 2005. 粤西连阳复式岩体的地球化学特征及其成因研究. *岩石学报*, 21: 1645 – 1656
- 李厚民, 王登红, 郭保健, 陈毓川, 仇建军. 2008. 河南板厂银多金属矿床钾长石氩-氩年龄及其地质意义. *地球学报*, 29(2): 154 – 160
- 凌洪飞, 沈渭洲, 孙涛, 蒋少涌, 姜耀辉, 倪培, 高剑锋, 黄国龙, 叶海敏, 谭正中. 2006. 广东省 22 个燕山期花岗岩的源区特征及成因: 元素及 Nd-Sr 同位素研究. *岩石学报*, 22(11): 2687 – 2703
- 孙涛, 陈培荣, 周新民. 2002. 中国东南部晚中生代伸展应力体制的岩石学标志. *南京大学学报(自然科学版)*, 38(6): 737 – 746
- 王建辉. 2006. 大宁岩体的基本特征及其与成矿作用的关系. *矿产与地质*, 20(6): 618 – 622
- 周新民. 2003. 对华南花岗岩研究的若干思考. *高效地质学报*, 9(4): 556 – 565