

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.168



东天山梅岭铜矿床黄铁矿 Re-Os 等时线年龄： Os 同位素不均一的结果

赵冰爽^{1,2}, 李杰^{1*}, 龙晓平^{3*}, 袁超¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广东广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 西北大学地质系, 大陆动力学国家重点实验室, 陕西西安 710069

摘要:金属硫化物 Re-Os 等时线年龄的合理解释是揭示金属矿床成矿时代的关键。通过对新疆东天山梅岭铜矿床开展 Re-Os 同位素定年研究, 结果表明浸染状和脉状矿石中黄铁矿样品在 Os 浓度和 Os 同位素比值方面都有很大的变化, 这两类样品定义了很好的 Re-Os 等时线年龄, 分别为 523 ± 59 Ma 和 707 ± 99 Ma。由于得到的等时线年龄明显老于它们的实际地质成矿年龄, 且 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与普通 Os 的倒数(以 $1/^{192}\text{Os}$ 为例)之间存在着很好的相关性(R^2 分别为 0.997 3 和 0.994 5), 因此这些样品存在着初始 Os 同位素组成不均一的现象, 这些 Re-Os 等时线是混合等时线, 没有地质意义。理论和数学公式推导显示观测到的 Re-Os 等时相关性是在形成时期没有达到完全的同位素平衡的二元混合的结果, 这种同位素扩散不平衡产生的原因主要是在矿床形成时期 Os 同位素在金属硫化物与硅酸盐矿物之间的同位素扩散存在限制性。回归得到的 Os 的初始值更偏向于地壳值, 表明矿床形成时期的地壳混染可能造成金属硫化物体系中的这种初始 Os 同位素不均一。因此, 将 Re-Os 同位素体系应用于金属硫化物样品定年时, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 之间是否存在相关关系可以作为 Re-Os 等时线年龄是否具有地质意义的判断标准。

关键词:金属硫化物; Re-Os 同位素; 初始 Os 同位素; 等时线年龄; 混合等时线; 年代学。

中图分类号: P611

文章编号: 1000-2383(2018)09-2966-14

收稿日期: 2018-01-23

Re-Os Isochron Age of Pyrites from Meiling Cu Deposit in the Eastern Tianshan: A Case Study for the Os Isotopic Heterogeneity

Zhao Bingshuang^{1,2}, Li Jie^{1*}, Long Xiaoping^{3*}, Yuan Chao¹

1. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. State Key Laboratory of Continental Dynamics, Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China

Abstract: Interpretations of the Re-Os isochron age of metallic sulfides are crucial to the reconstruction of ore-formation age of metallic deposits. Re-Os dating of pyrites from Meiling Cu deposit in eastern Tianshan, NW China indicates that the disseminated and massive ores show large variations in both Os concentrations and isotopic ratios. Our isotopic data of the two kinds of ores have defined good Re-Os correlations and the isochron ages are 523 ± 59 Ma and 707 ± 99 Ma, respectively. The two isochron ages are both significantly older than the true formation age of the Meiling Cu deposit. Together with the good correlations between $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ratio and the reciprocal of the common Os (i.e., $1/^{192}\text{Os}$, R^2 are 0.997 3 and 0.994 5 for the disseminated

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(No.2014CB440801); 国家自然科学基金项目(Nos.41522202, 41373034).

作者简介: 赵冰爽(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事地球化学方面的研究。ORCID: 0000-0002-3630-8344. E-mail: 284734588@qq.com

* 通讯作者: 李杰, E-mail: jieli@gig.ac.cn; 龙晓平, E-mail: longxp@nwu.edu.cn

引用格式: 赵冰爽, 李杰, 龙晓平, 等, 2018. 东天山梅岭铜矿床黄铁矿 Re-Os 等时线年龄: Os 同位素不均一的结果. 地球科学, 43(9): 2966-2979.

and massive ores, respectively), we suggest that the initial Os isotopic compositions of these samples are heterogeneous and the two ages are mixed isochron ages. The mathematical deduction demonstrates that the observed Re-Os isochron correlations are the result of binary mixing without complete isotopic equilibrium at the time of formation, primarily due to limited diffusional exchange of Os isotopes between refractory Os-bearing inclusions and silicate minerals. The initial Os isotopic compositions may approach the value of continental crust. Crustal contamination during the formation of the deposit was responsible for the initial Os isotopic heterogeneity in the metallic sulfide system. It is concluded that whether there is a good Re-Os isochron correlation for samples can be used to constrain the geological meaning of Re-Os isochron ages when the Re-Os isotopic system of metallic sulfides is used to date the formation age of metallic deposit.

Key words: metallic sulfide; Re-Os isotope; initial Os isotope; isochron age; mixed isochron; geochronology.

0 引言

梅岭铜矿床位于大南湖—头苏泉古生代岛弧带北部,东天山卡拉塔格铜多金属成矿带.有关该矿床成矿时代的研究,目前还比较少.关于矿床成矿时代的确定,前人多采用锆石 U-Pb 法定年(刘德权等,2003),辉钼矿 Re-Os 定年(芮宗瑶等,2002;杨震等,2017;张志等,2017),K-Ar 年龄(秦克章,2000),Rb-Sr 年龄等.然而 U-Pb 定年多采用花岗岩等围岩,只能确定围岩岩浆的结晶年龄,黄铜矿矿石中并无锆石,因此无法用 U-Pb 方法直接确定矿石的成矿时代;K-Ar 年龄只能给出一个大概的矿化作用时间范围;Rb-Sr 体系后期易发生蚀变,年龄准确度受到影响;辉钼矿 Re-Os 定年给出了辉钼矿矿石矿化时代,但是辉钼矿与黄铜矿是否同期次形成,依然尚待商榷.

由于 Re 和 Os 元素具有强的亲铁、亲铜和亲有机性质,在自然界中可以赋存于硫化物、铂族元素矿物和富含有机质的样品(如黑色页岩、沥青和原油)中,目前 Re-Os 同位素体系(^{187}Re 通过 β^- 衰变生成 ^{187}Os ,半衰期约为 42 Ga, $\lambda = 1.666 \times 10^{-11} \text{ a}^{-1}$; Smoliar *et al.*,1996)已经广泛应用于基性—超基性岩石(Walker *et al.*,1991;Puchtel *et al.*,2001,2007;Gao *et al.*,2002;Gangopadhyay and Walker,2003)、金属硫化物(Suzuki *et al.*,1996;Selby *et al.*,2009;Deng *et al.*,2016a;Jiang *et al.*,2017;Zhang *et al.*,2017)、黑色页岩(Ravizza and Turekian,1989;Cohen *et al.*,1999)、石墨矿(李超等,2017),甚至是石油(Selby and Creaser,2005;Finlay *et al.*,2011)的定年.由于 Re 和 Os 元素具有亲铁、亲铜的地球化学性质,所以 Re 和 Os 元素对于硫化物和金属互化物具有很好的亲和性,倾向于富集在被这些矿物相控制的岩石中.这些硫化物和金属互化物微相的不均匀分布导致 Re 和 Os 元素重现性

较差,这种现象被称为“块金效应”(Meisel *et al.*,2001).尽管前人在过去的二十年里对这种现象已经进行了深入的研究(Reisberg and Meisel,2002),可是“块金效应”对初始 Os 同位素不均一性的影响程度目前还不清楚.

近些年来前人已经对硫化物样品进行 Re-Os 同位素分析(Suzuki *et al.*,1996;Selby *et al.*,2009;Jiang *et al.*,2017;Saintilan *et al.*,2017;Zhang *et al.*,2017).在这些研究中,每个地质样品都被定义了很好的等时线,用表面等时线年龄和初始 Os 同位素组成可以约束地质事件发生的时间及来源(Jiang *et al.*,2017;Zhang *et al.*,2017).由于“块金效应”的存在,在单个岩石样品形成时,其初始 Os 同位素的组成可能并不完全均匀.因此,表面等时线年龄和计算得到的 Os 同位素组成对限定形成时间和示踪源区可能存在偏差.目前,对于金属硫化物样品 Re-Os 同位素定年的可靠性缺少必要的评估.

为了确定梅岭铜矿床的成矿时代,本文开展了系统的黄铁矿 Re-Os 同位素组成分析.结果显示,这些矿石样品存在初始 Os 同位素不均一,其等时线年龄均不能代表梅岭铜矿床的形成年龄.通过梅岭铜矿床研究,笔者提出可以利用 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的比值与 $1/^{192}\text{Os}$ 的比值之间是否存在线性关系判断金属硫化物 Re-Os 等时线的地质意义,并对已经发表的美国贝尔特—普赛尔盆地 Idaho 钴成矿带辉钼矿 Re-Os 等时线以及日本 Sanbagawa 变质带 Iimori Besshi-type 块状硫化物矿床的 Re-Os 等时线开展了实例分析评价.

1 地质样品和实验方法

东天山地区位于中亚造山带南缘,横跨哈萨克斯坦与塔里木两大板块,是新疆最为重要的铜矿产地,成矿作用非常复杂(图1).根据对区内主要典型

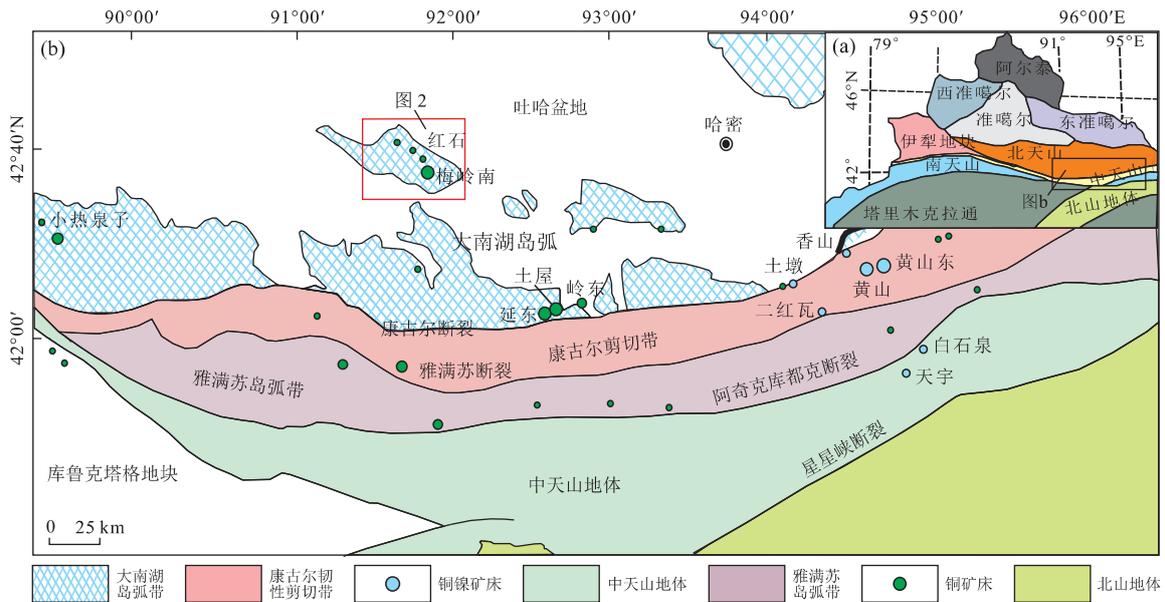


图 1 东天山地质概况

Fig.1 Geological sketch and distribution of the Cu-polymetallic deposits in the eastern Tianshan
据 Deng et al.(2016a)修改

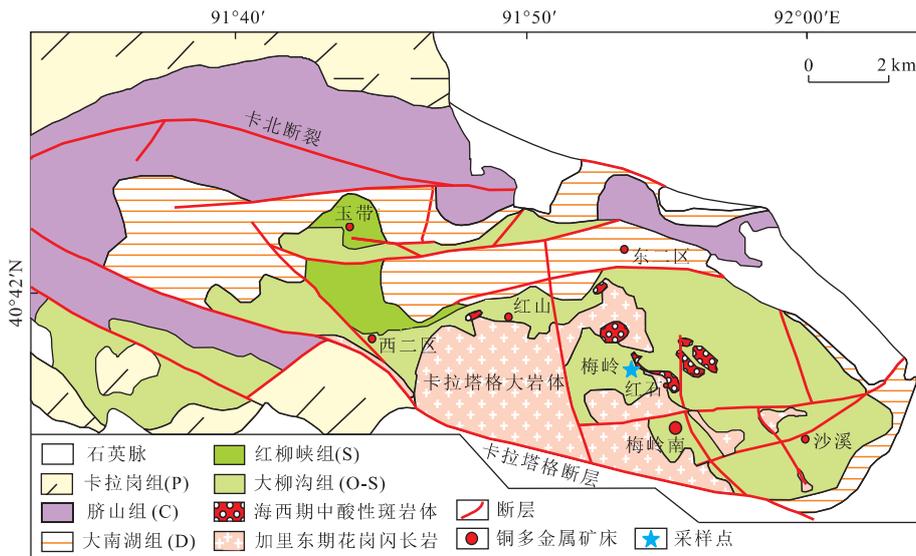


图 2 卡拉塔格地区地质概况

Fig.2 Regional geological sketch of the Kalatag area
据 Deng et al.(2016a)修改

矿床的研究,可将区内铜(镍)矿床划分为斑岩型、铜镍硫化物型、火山岩型、矽卡岩型和岩浆热液型 5 种,主要分布于大南湖晚古生代岛弧带和觉罗塔格晚古生代沟-弧带中。

梅岭铜矿床位于大南湖-头苏泉古生代岛弧带北部,东天山卡拉塔格铜多金属成矿带(图 2)。梅岭铜矿床属于次火山热液脉型矿床,受断裂破碎带和火山机构及次火山岩相控制,矿床矿体受北西向、南北向及其北东向羽状断裂控制,形成基性-中性-

酸性火山岩、火山碎屑岩和次火山岩建造。矿区内侵入岩主要为石英斑岩和花岗斑岩,脉体多呈大脉状、脉状和缓倾斜毯状,赋矿岩石多为闪长玢岩和石英斑岩,矿石多呈半自形-他形粒状、细脉浸染状、网脉状、斑状、角砾状结构。脉石矿物组合为石英、斜长石、角闪石、绿帘石、绢云母,金属矿物组合为黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿。矿化为脉状铜锌矿化,蚀变主要为硅化、绢云母化、绿泥石化、高岭土化。

为了研究黄铁矿 Re-Os 体系中初始 Os 同位素



图 3 梅岭铜矿床两种类型矿石手标本照片

Fig.3 Photographs showing two kinds of ores from the Meiling Cu deposit
样品 16HS0113 和 16HS0115 为浸染状矿石;样品 16HS0205 和 16HS0207 为脉状矿石

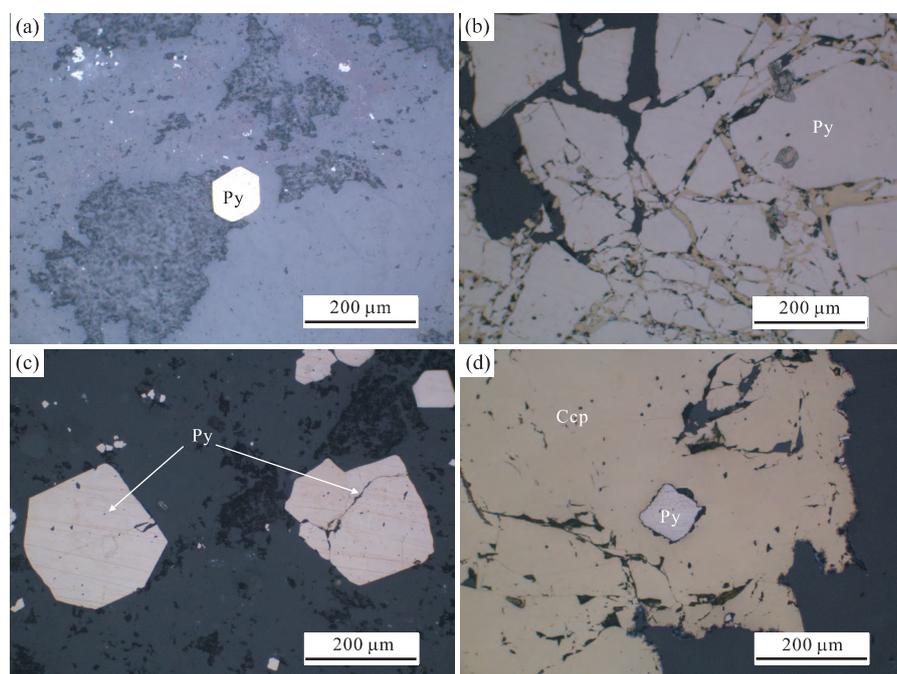


图 4 梅岭铜矿两种类型矿石显微镜下照片

Fig.4 Photomicrographs of copper ores from the Meiling Cu deposit

a.浸染状矿石镜下单偏光照片; b~d.脉状矿石镜下单偏光照片.浸染状矿石中黄铁矿颗粒离散分布于硅酸盐矿物中,脉状矿石中黄铁矿颗粒离散分布于黄铜矿或者硅酸盐矿物中

不均一对定年和示踪的影响,本文选取了东天山卡拉塔格地区梅岭铜矿床(采样点: N42°38'20.4",

E91°54'3.6")的 5 个浸染状矿石和 5 个脉状矿石中的黄铁矿颗粒样品进行研究(图 3,图 4).主要有以

下几个原因:(1)根据杨胜洪等(2007)的研究,笔者发现浸染状矿石样品相对于其他类型矿石样品,Os同位素浓度及组成更加不均一。(2)根据毛启贵(2003)等对梅岭铜矿床石英斑岩和绢英岩化蚀变带分别开展了锆石 U-Pb 定年和绢云母的 Ar-Ar 定年,获得了比较可靠的梅岭铜矿床的围岩年龄(298.7 ± 2.1 Ma和 264.7 ± 15.7 Ma)。

2 实验方法

东天山梅岭铜矿床中岩石样品的粉碎以及黄铁矿的挑选工作在广州拓岩检测技术有限公司进行。黄铁矿的 Re-Os 同位素分析是在中科院广州地球化学研究所同位素国家重点实验室完成的。每个黄铁矿样本取 0.5 g 左右,加入适量的¹⁸⁵Re 稀释剂和¹⁹⁰Os 稀释剂进行平衡,向密封的 Carius 管中加入逆王水(3 mL HCl 和 9 mL HNO₃),在 220 °C 下加热 24 h。采用溶剂萃取法将 Os 提取到 CCl₄ 相中,然后反萃取到浓缩的 HBr 中(Cohen and Waters, 1996; Pearson and Woodland, 2000),随后通过 Os 微蒸馏(Roy-Barman, 1993)进行纯化。Re 的分离纯化则是利用阴离子交换树脂法进行。

Li *et al.*(2014) 中给出了 Re-Os 具体的分离及质谱测试过程。本次 Os 的质谱测试在西北大学大陆动力学国家重点实验室进行。将 Os 加载到 Pt 丝上,在 Thermo-Finnigan Triton 仪器上通过负离子热电离质谱(N-TIMS)使用电子倍增器模式测量 OsO₃⁻ 离子(Creaser *et al.*, 1991; Völkening *et al.*, 1991)。测试时 Os 的标准溶液(Merk AA 标准溶液)¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 的值为 0.12042 ± 0.00007 ,与在实验室法拉第杯模式下测得的值 0.12022 ± 0.00002 相吻合(Li *et al.*, 2010)。

采用电感耦合等离子体质谱法分析 Re 的含量,并在中国科学院广州地球化学研究所同位素国

家重点实验室进行了测试。测试过程中不使用蠕动泵,因为喷雾器的自由吸入器提供了更好的信号稳定性。测试的细节在 Li *et al.*(2014)中已有描述。

全流程空白 Os 为 0.091 ± 0.044 pg($2\sigma, n=12$), Re 为 1.11 ± 1.16 pg($2\sigma, n=12$),对梅岭铜矿床黄铁矿样品的 Os 和 Re 浓度的空白校正分别为 0.3%~0.6%和 0.5%~0.8%。这表明,在分离纯化过程中产生的误差对实验结果的影响可以忽略不计。

3 分析结果

梅岭铜矿床浸染状矿石中 5 个浸染状矿石和 5 个脉状矿石黄铁矿样品测试的结果展示在表 1 和表 2 中,全流程中 Re 和 Os 的空白分别为 1.11 ± 1.16 pg 和 0.0910 ± 0.0440 pg。浸染状矿石样品中 Re 的含量为 $2.174 \times 10^{-12} \sim 3.827 \times 10^{-12}$, Os 的含量为 $13.67 \times 10^{-12} \sim 26.53 \times 10^{-12}$ 。Re 的 2σ 误差小于 5%, Os 的 2σ 误差小于 2%。样品的表面等时线年龄为 523 ± 59 Ma, 初始¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值为 -1.0 ± 4.7 , MSWD 为 8.8。脉状矿石样品中 Re 的含量为 $2.720 \times 10^{-12} \sim 5.381 \times 10^{-12}$, Os 的含量为 $17.90 \times 10^{-12} \sim 34.24 \times 10^{-12}$ 。Re 的 2σ 误差小于 0.9%, Os 的 2σ 误差小于 3%。样品的表面等时线年龄为 707 ± 99 Ma, 初始¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 比值为 -26 ± 60 , MSWD=30。

梅岭铜矿床 10 个黄铁矿样品得到了一个较大范围的¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os, 并且¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 与¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os 之间(5 个浸染状矿石样品等时线年龄为 523 ± 59 Ma, 如图 5a 所示; 5 个脉状矿石样品等时线年龄为 707 ± 99 Ma, 如图 5c 所示),¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os 与 ¹/¹⁹²Os 之间(5 个浸染状矿石样品 $R^2=0.8664$, 如图 5b 所示; 5 个脉状矿石样品 $R^2=0.9945$, 如图 5d 所示)存在着很好的相关性。

表 1 新疆梅岭铜矿床浸染状矿石黄铁矿 Re-Os 同位素分析数据

Table 1 Re-Os isotopic data of pyrite samples from the disseminated ores

样品编号	质量(g)	Re(10^{-12})	$\pm 2\sigma(10^{-12})$	Os(10^{-12})	$\pm 2\sigma(10^{-12})$	¹⁸⁷ Os/ ¹⁸⁸ Os	$\pm 2\sigma$	¹⁸⁷ Re/ ¹⁸⁸ Os	$\pm 2\sigma$	¹ / ¹⁹² Os	T _{MA} (Ma)
16HS0104	0.5934	2.424	26	15.28	0.16	50.7711	0.7095	5.815.45	88.96	1.2346	520
16HS0107	0.6052	2.174	116	13.67	0.28	54.9225	1.5402	6.244.42	130.37	1.4782	524
16HS0108	0.6055	2.718	25	26.53	0.10	8.5190	0.0793	1.033.95	10.41	0.1946	485
16HS0113	0.6116	3.827	40	23.32	0.10	43.9972	0.4039	5.314.68	60.51	0.7145	493
16HS0115	0.6060	2.885	29	18.43	0.07	33.5580	0.2988	4.043.74	43.77	0.7205	494

表 2 新疆梅岭铜矿床脉状矿石黄铁矿 Re-Os 同位素分析数据
Table 2 Re-Os isotopic data of pyrite samples from the vein ores

样品编号	质量(g)	Re(10^{-12})	$\pm 2\sigma(10^{-12})$	Os(10^{-12})	$\pm 2\sigma(10^{-12})$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	$\pm 2\sigma$	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$\pm 2\sigma$	$1/^{192}\text{Os}$	$T_{\text{MA}}(\text{Ma})$
16HS0205	0.604 9	3 101	26	19.34	0.10	61.04	0.54	6 911.29	68.82	1.15	526
16HS0205	0.599 3	3 277	26	22.24	0.87	568.31	7.37	53 339.32	2 139.13	8.39	636
16HS0206	0.588 8	2 720	25	20.62	0.68	770.37	5.69	64 493.13	2 214.12	12.23	712
16HS0207	0.578 1	2 867	26	17.90	0.49	151.12	2.58	15 968.23	458.88	2.87	564
16HS0208	0.488 2	5 381	34	34.24	0.09	42.13	0.21	4 905.34	33.30	0.47	511

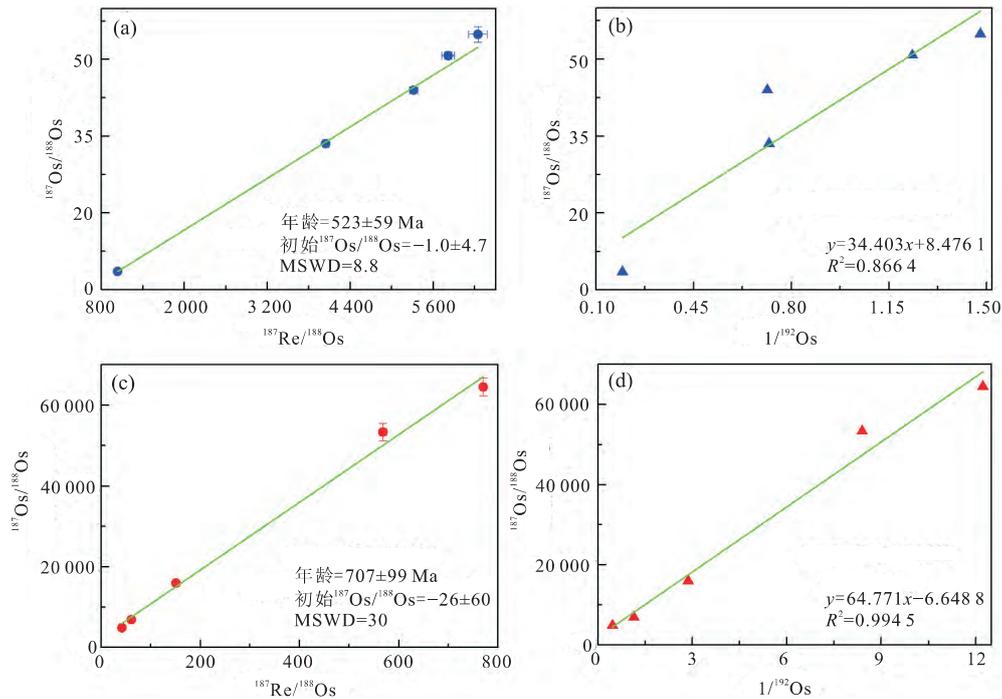


图 5 梅岭铜矿床 5 个浸染状样品等时线图解(a);梅岭铜矿床 5 个浸染状样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - $1/^{192}\text{Os}$ 图解(b);梅岭铜矿床 5 个脉状样品等时线图解(c);梅岭铜矿床 5 个脉状样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - $1/^{192}\text{Os}$ 图解(d)

Fig.5 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (a) and inverse of ^{192}Os (b) for pyrite samples from the disseminated ores; $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (c) and inverse of ^{192}Os (d) for pyrite samples from the vein ores

4 讨论

4.1 梅岭铜矿床 Re-Os 等时线年龄的解释

近年来,大量铜矿床年代学研究结果为东天山铜矿床成矿时代提供了很好的制约.毛启贵(2003)对梅岭铜矿床的石英斑岩和绢英岩化蚀变带分别开展了锆石 U-Pb 定年和绢云母 Ar-Ar 定年,结果显示梅岭铜矿床的围岩形成年龄在 $298.7 \pm 2.1 \text{ Ma}$ 和 $264.7 \pm 15.7 \text{ Ma}$.此后,一些学者对东天山卡拉塔格地区的铜矿床开展了一系列的地质研究,也获得了类似的结果(于明杰等,2016).刘德权等(2003)用锆石 U-Pb 定年的方法确定土屋延东铜矿的年龄为 $333 \pm 2 \text{ Ma}$;Han and Zhao(2003)用锆石 U-Pb 定年的方法确定黄山东铜镍硫化物矿床的年龄为 $274 \pm$

3 Ma ;Deng *et al.*(2016a, 2016b)用绢云母 Ar-Ar 定年的方法确定南梅岭铜矿和红石铜矿的年龄分别为 $434 \pm 3.0 \text{ Ma}$ 和 $446 \sim 442 \text{ Ma}$.这些最新的年代学进展均显示,东天山成矿带内铜矿床的成矿年龄小于 446 Ma .

对梅岭铜矿床的研究表明,浸染状矿石黄铁矿样品的 Re-Os 等时线年龄为 $523 \pm 59 \text{ Ma}$,初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 -1.0 ± 4.7 ,MSWD 为 8.8;脉状矿石黄铁矿样品的等时线年龄为 $707 \pm 99 \text{ Ma}$,初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 -26 ± 60 ,MSWD 为 30.这些成矿年龄明显古老于目前已经获得的东天山成矿带内的铜矿床成矿年龄($265 \sim 446 \text{ Ma}$),也明显老于梅岭铜矿床的真实成矿年龄;其次赋矿火山岩大柳沟组形成于中晚奥陶统一早志留统,从地质意义上

来说,成矿时代不可能老于地层时代.由图 5b 和 5d 可以看出,梅岭铜矿床两条等时线的初始 Os 同位素组成相差很远,而且黄铁矿 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 之间存在着很好的正相关关系.这表明梅岭铜矿床黄铁矿样品 Os 同位素组成是不均一的,具有二元混合的特点,可能是由组分 1(高 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值和低 Os 含量)和组分 2(低 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值和高 Os 含量)经过二元混合形成.因此,说明该 Re-Os 等时线年龄为混合年龄,没有明确的地质意义.梅岭铜矿床黄铁矿的 Re-Os 同位素组成随时间推移,形成一个比实际地质年龄更为古老的表面等时线年龄.

4.2 梅岭铜矿床黄铁矿 Os 同位素不均一性的原因

梅岭铜矿床的金属硫化物的 Re-Os 数据(图 5b 和 5d)显示,该黄铁矿样品 Os 同位素的组成是不均一的.金属硫化物中 Os 同位素不均一的原因可能是在矿床形成时期,当过饱和的硫化物从硅酸盐熔体中熔离出来以后,因为硫化物密度比硅酸盐熔体密度大,所以向下沉降.从浅部到深部,硫化物含量逐渐增加,形成不同结构的矿石.梅岭铜矿床的浸染状矿石及脉状矿石中黄铁矿均为浸染状分布.浸染状黄铁矿分散分布于矿石中,其硫化物矿物含量小于 5%,被硅酸盐矿物或黄铜矿隔离.

由于 Re 和 Os 具有强的亲铁、亲铜性质,Os 具有强相容性,在硫化物熔体和硅酸盐熔体之间的分配系数达到 100 000,在此过程中几乎全部进入到硫化物熔体中,而硅酸盐熔体中几乎不存在 Os.因此 Os 只能在硫化物之间相互扩散并进行同位素的交换.另外,达到同位素平衡的过程是一个动力学过程,由于本次实验所选用的浸染状矿石中硫化物处于分散状态,并且硫化物颗粒的体积都很小(意味着同一粒硫化物中黄铁矿之间的联通面积极为有限).在一定时间内,一定的温压条件下,Os 同位素在黄铁矿颗粒之间扩散很难达到平衡,浸染状矿石样品中黄铁矿颗粒的初始 Os 同位素的组成很难达到均一化.相对于其他矿石结构来说,浸染状矿石结构中初始 Os 同位素组成的均一化程度可能会相对较低.最终在矿床形成时期,形成了具有初始 Os 同位素组成不均一特点的浸染状矿石.至于不同结构对初始 Os 同位素组成的均一化的影响程度还需要进行进一步的研究.

脉状矿石中黄铁矿呈离散状态分布于矿石中,被硅酸盐矿物或者黄铜矿隔离.分布于硅酸盐矿物中的黄铁矿,同浸染状矿石中的黄铁矿一样,由于被硅酸盐矿物所隔离使得脉状矿石样品中黄铁矿颗粒

的初始 Os 同位素的组成很难达到均一化;分布于黄铜矿脉中的黄铁矿颗粒,由于相对于黄铜矿来说,Os 更倾向于进入到黄铁矿中,使得不同黄铁矿颗粒中的 Os 被黄铜矿所隔离,因此脉状矿石中黄铁矿中的 Os 更加不均一,得到的等时线年龄比浸染状矿石样品得到的等时线年龄更加老.

因此,梅岭铜矿床浸染状矿石和脉状矿石得到不同的等时线年龄是因为不同类型矿石中黄铁矿周围的介质不同,使得初始 Os 元素不均一程度有差异.

4.3 Re-Os 等时线与同位素混合

Re-Os 等时线方程的建立是基于以下 3 个基本假设:一组矿物或岩石具有相同的年龄;并具有相同的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值;体系为一封闭体系.经典的 Re-Os 等时线方法是根据数据点在 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 图上线性关系的好坏来判断该等时线是否满足这 3 个基本假设.在 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 图上,梅岭铜矿床浸染状和脉状矿石中的黄铁矿样品分别构成了两条 Re-Os 等时线(图 5a 和图 5c),等时线年龄分别为 $523 \pm 59 \text{ Ma}$ 和 $707 \pm 99 \text{ Ma}$.但是,梅岭铜矿床黄铁矿样品并不具有相同的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 值,并且 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 Os 倒数之间具有很好的比例关系,所以是具有两单元混合的特征.对于成矿过程中发生的端元 1 和端元 2 混合而成的二元混合体系,可以用如下混合方程描述(Vollmer, 1976; Langmuir *et al.*, 1978):

$$AX_m + BX_m Y_m + CY_m + D = 0, \quad (1)$$

式中: X_m 和 Y_m 为混合后两种元素的同位素组成, A 、 B 、 C 、 D 为与混合两端元有关的常数: $A = a_2 b_1 y_1 - a_1 b_2 y_2$; $B = a_1 b_2 - a_2 b_1$; $C = a_2 b_1 x_2 - a_1 b_2 x_1$; $D = a_1 b_2 x_1 y_2 - a_2 b_1 x_2 y_1$. a_1 和 a_2 分别表示 X_m 分母项在两端元中的浓度(比如: ^{188}Os); b_1 和 b_2 分别表示 Y_m 分母项在两端元中的浓度(比如: ^{188}Os); x_1 和 x_2 分别表示两端元中 X_m 项的初始值(比如: $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$); y_1 和 y_2 分别表示两端元中 Y_m 项的初始值(比如: $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$).

对于 Re-Os 同位素体系,若取 $R = ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$, $O = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$,则 $R_m = X_m$, $O_m = Y_m$.由于混合后体系中的分母 ^{188}Os 浓度相同,因而 $a_1 = b_1$, $a_2 = b_2$,从而得到: $A = a_1 a_2 (O_1 - O_2)$, $B = 0$, $C = a_1 a_2 \times (R_1 - R_2)$, $D = a_1 a_2 (R_1 O_2 - R_2 O_1)$;代入(1)式并整理可得:

$$O_m = \frac{O_2 - O_1}{R_2 - R_1} R_m + \frac{O_1 R_2 - O_2 R_1}{R_2 - R_1}, \quad (2)$$

即当取的两混合单元分母项相同时,所得的二元混

合曲线为一直线。

同理如果 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{188}\text{Os}$ 成比例,则得到的直线是一条二元混合曲线;由于在自然界, ^{188}Os 与 ^{184}Os 、 ^{186}Os 、 ^{189}Os 、 ^{190}Os 、 ^{192}Os 的丰度成固定比例,所以如果 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与其他的非放射性成因的 Os 的倒数成比例,则所得到的直线为混合曲线。由于 ^{184}Os 、 ^{186}Os 在自然界丰度小于 2%,实际测试中所得到的信号较不稳定,所以可以选取 ^{188}Os 、 ^{189}Os 、 ^{190}Os 、 ^{192}Os (丰度分别为 13.24%、16.15%、26.26%、40.78%) 来进行检测。

方程(2)中 O_1 和 O_2 (如: $O = ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$) 及 R_1 和 R_2 (如: $R = ^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$) 分别为端元 1 和 2 在混合时刻的 O 及 R 的值。

在方程(2)中令:

$$k = \frac{O_2 - O_1}{R_2 - R_1}, \quad (3)$$

$$d = \frac{O_1 R_2 - O_2 R_1}{R_2 - R_1}, \quad (4)$$

可以得到:

$$O_m = kR_m + d, \quad (5)$$

即两端元混合曲线是一条斜率为 k 的直线。

对于 Re-Os 同位素体系来说,两端元混合方程可以记做:

$$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i = k \times (^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_i + d, \quad (6)$$

可见,从两端元混合岩浆结晶的岩石不同部位的初始 Os 同位素比值并不相同,初始的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值成斜率不为零的线性关系。

根据传统的 Re-Os 等时线方程,现在测定的 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_p$ 值是由初始的 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i$ 加上现

在 $(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_p$ 经过时间 t 衰变生成的,即:

$$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_p = (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_i + (^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_p \times (e^{\lambda t} - 1), \quad (7)$$

又因为:

$$(^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_p = (^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_i \times (e^{-\lambda t}), \quad (8)$$

将式(7)和式(8)代入式(6)得:

$$(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_p = [(k + 1)e^{\lambda t} - 1] \times (^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os})_p + d, \quad (9)$$

可见,方程式(9)在等时坐标系上同样也是等时线,称为混合等时线(类似的称谓见 Bell and Powell, 1969; 覃振蔚, 1987; Zheng, 1989)。初始值均一的等时线只不过是它的一个特例 ($k = 0$),也就是传统等时线。

图 6 给出混合等时线在 k 取各种不同值时的图形。因此,可将获取等时线的条件改写为:体系在初始时刻满足线性条件式(6),随后一直封闭,就能获得等时线。

令混合等时线的斜率记为:

$$M = (k + 1)e^{\lambda t} - 1, \quad (10)$$

由于 k 可以小于零,故斜率 M 不一定总为正值,即等时线的斜率可以取负值,这和传统观念是大相径庭的。

当 $k \neq 0$ 时,将混合等时线当成传统等时线处理而求出的年龄是没有意义的,记这样求出的表面等时线年龄为 t_p ,则:

$$t_p = \frac{1}{\lambda} \ln(M + 1), \quad (11)$$

记真实年龄为 t ,那么 t_p 与 t 的关系为:

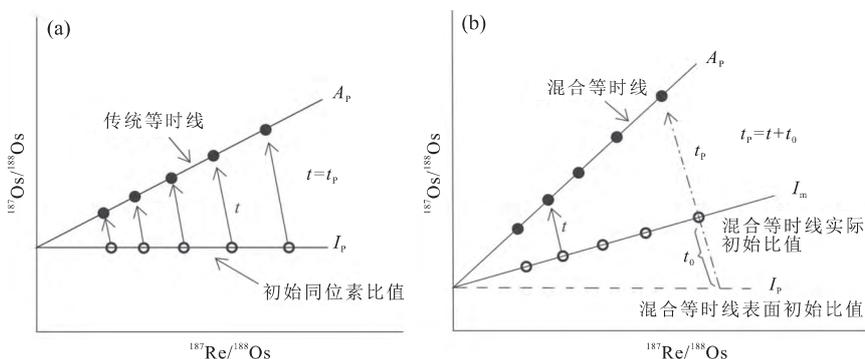


图 6 Re-Os 混合等时线

Fig.6 Illustration of binary mixing on the Re-Os isochron diagram

据 Li et al. (2014). a. $k = 0$, 具有不相同 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的两端元混合过程中 Os 同位素交换达到了平衡或来自一个 Os 同位素均一的端元;在这种情况下,获得的等时线为传统意义上的等时线 (A_p), 初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 线为 I_p , 等时线年龄 (t_p) 等于岩石形成的真实年龄 (t). b. $k \neq 0$, 具有不相同 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的两端元混合过程中 Os 同位素交换没有达到平衡;在这种情况下获得的混合等时线 (A_p) 和初始混合线 (I_m) 以及真实形成年龄 (t). 获得的混合等时线的年龄 (t_p) 已经没有地质意义

$$e^{\lambda t_p} - 1 = M = (k + 1)e^{\lambda t} - 1, \quad (12)$$

其差值:

$$t_p - t = \frac{1}{\lambda} \ln(k + 1), \quad (13)$$

即在混合等时线的初始值中等效包含了一个年龄为 t_0 的初始等时线, 即:

$$t_0 = t_p - t = \frac{1}{\lambda} \ln(k + 1). \quad (14)$$

比如前面提到的地质年龄 ≤ 450 Ma 的梅岭铜矿床黄铁矿样品形成的等时线(图 5a 和 5c), 其实这个等时线是初始混合线, 获得的初始等时线年龄, 应该是 $t_0 = 523 \pm 59$ Ma 和 $t_0' = 707 \pm 99$ Ma. 可见, 当 $k > 0$ 时, $t_p > t$, 那么获得的表面等时线年龄要老于真实年龄; 当 $-1 < k < 0$ 时, $t_p < t$, 那么获得的表面等时线年龄要年轻于真实年龄. 只要 $k \neq -1$ 或 $M \neq -1$ (等价的), 则实际地质年龄:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{M + 1}{k + 1}, \quad (15)$$

要由(15)式求出 t , 则需要知道初始等时线的斜率 k . 若 t 和 t_p 已知, 可以由方程(13)求出 k .

从上述讨论中可以知道, 对于具有相同时代的一套(或者一块)岩石样品, 尽管它们的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 同位素比值并不相同, 但依然在 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 等时坐标系图上呈线性关系(图 6). 当 $k = 0$ 时, 也就是初始的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值是均一的, 在这种情况下, 可能表明具有不相同 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的两端元混合过程中 Os 同位素交换达到了平衡或来自一个 Os 同位素均一的端元. 当 $k \neq 0$ 时, 也就是初始的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值是不均一的, 在这种情况下, 可能表明具有不相同 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的两端元混合过程中 Os 同位素交换没有达到平衡.

从(6)式可以知道截距:

$$d = O_1 - kR_1 = O_2 - kR_2, \quad (16)$$

那么当 $k = 0$ 时, $d = O_1 = O_2$, 也就是获得的等时线的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值代表了岩石形成时的 Os 同位素组成; 当 $k < 0$ 时, $d > O_1$ 和 O_2 , 这种情况下获得的等时线的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值不能代表岩石形成时的 Os 同位素组成, 该值大于混合时两端元的 Os 同位素组成; 当 $k > 0$ 时, $d < O_1$ 和 O_2 , 获得的等时线的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值也不能代表岩石形成时的 Os 同位素组成, 该值小于混合时两端元的 Os 同位素组成.

在本研究中, 梅岭铜矿床黄铁矿 Re-Os 等时线

数据显示 $k > 0$, $d < O_1$ 和 O_2 , 因此所得到的 Os 同位素组成小于混合时两端元的 Os 同位素组成. 并且浸染状矿石等时线年龄 t_p 为 523 ± 59 Ma, 梅岭铜矿床的地质年龄 $t = 298.7$ Ma, $t_p > t$, 斜率 $k = 0.0105$, $t_0 = t_p - t = 225$ Ma; 脉状矿石等时线年龄 t_p' 为 707 ± 99 Ma, $t_0' = t_p' - t = 409$ Ma. 所以由此表明梅岭铜矿床的黄铁矿在形成时至少存在两个混合单元(图 5b 和 5d), 使得等时线模拟得到的 Os 同位素组成小于混合时两端元的 Os 同位素组成, 因此梅岭铜矿床符合两端元混合的特征, 是混合的产物. 可能是在矿床形成过程中地幔中混入了地壳物质, 使得 Os 同位素组成出现不均一的情况.

5 已发表硫化物 Re-Os 等时线剖析

5.1 美国 Idaho 中东部地区 Idaho 钴成矿带辉钴矿 Re-Os 等时线

Idaho 钴成矿带(ICB)位于美国 Idaho 中东部地区的联蒙河山脉(Salmon River Mountains)中, 呈西北走向, 包含 45 个有名的钴-铜-金的矿床. 其中有 3 个矿区, 分别是 Blackbird 矿区(位于 ICB 中部, 至少有 8 个层状半整合的矿区)、Haynes-Stellite 矿区和 Black Pine 矿区. Saintilan *et al.* (2017) 利用全岩 Re-Os 等时线的方法对 Idaho 钴成矿带辉钴矿的矿化时代进行了系统的研究. 选取了 4 个地方的辉钴矿样品进行研究, 分别是(1) Haynes-Stellite 矿床的样品(HS), 由石英、黑云母、钾长石、磷钼矿和辉钴矿组成;(2) Blackbird 矿区中 Chicago 地区的样品(CH), 矿物组合为辉钴矿和磷钼矿;(3) Blackbird 矿区中 Idaho 地区的样品(ID), 矿物组合为黑云母、石英、钾长石和辉钴矿;(4) Black Pine 矿区中的样品(BP), 矿物组合为石英、绿泥石和辉钴矿. 其中只有 Haynes-Stellite 矿床的样品(HS)和 Blackbird 矿区中 Idaho 地区的样品(ID)得到了较好的等时线.

Haynes-Stellite 矿床 4 个样品中 Re 的含量为 $2.106 \times 10^{-12} \sim 3.398 \times 10^{-12}$, Os 的含量为 $48.4 \times 10^{-12} \sim 63.5 \times 10^{-12}$. Re 的 2σ 误差小于 0.51%, Os 的 2σ 误差小于 4.2%, 表面等时线年龄为 1.349 ± 76 Ma, 初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 4.7 ± 2.2 , MSWD 为 2.1. 与 Slack(2012) 描述的与硫化物矿化作用发生在 1.377 ± 4 Ma 相符合. 但是从图 7b 中可以看出 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 存在着很好的正相关关系 ($R^2 = 0.9693$). 由此可得, Haynes-Stellite 矿床辉钴

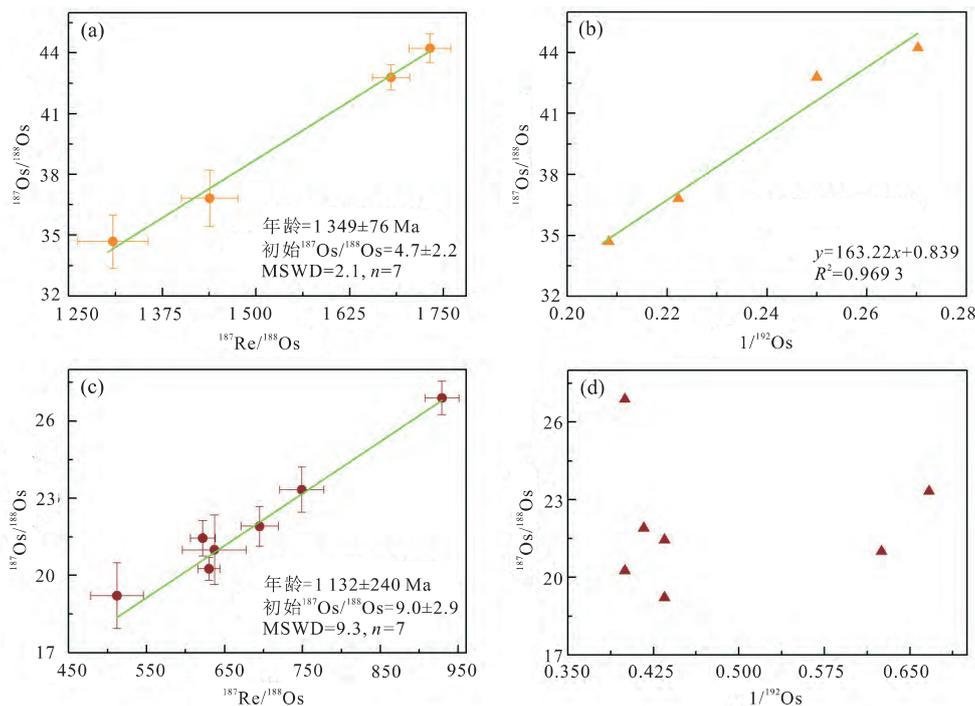


图 7 (a) Haynes-Stellite 矿床辉钴矿样品等时线图; (b) Haynes-Stellite 矿床辉钴矿样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 图解; (c) Idaho 地区 4 个辉钴矿样品等时线图; (d) Idaho 地区 4 个辉钴矿样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 图解

Fig.7 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (a) and inverse of ^{192}Os (b) for samples from the Haynes-Stellite deposit; $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (c) and inverse of ^{192}Os (d) for samples from the Idaho zone

矿在形成时具有初始 Os 同位素不均一的特点.虽然 Saintilan *et al.*(2017) 得到的年龄与前人研究得到的地质年龄相符合,但是辉钴矿中依然存在着初始 Os 同位素不均一的特点.由于在两端元混合过程中初始混合线的斜率 k 非常小,这种不均一对 Re-Os 等时线年龄的准确性影响较小,因此可以忽略不计,所以得到的 Re-Os 等时线年龄与实际地质年龄相符.

Idaho 地区辉钴矿 7 个样品中 Re 的含量为 $511 \times 10^{-12} \sim 1154 \times 10^{-12}$, Os 的含量为 $14.4 \times 10^{-12} \sim 26.9 \times 10^{-12}$. Re 的 2σ 误差小于 0.68%, Os 的 2σ 误差小于 7.0%, 表面等时线年龄为 1132 ± 240 Ma, 初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 9.0 ± 2.9 , MSWD 为 9.3. Bookstrom *et al.*(2016) 提出 Idaho 地区年龄比 Haynes-Stellite 矿床要小一些; Slack(2006) 测定的 Sullivan Pb-Zn-Ag 矿床(Belt-Purcell 盆地内的一个矿床)的年龄为 1150~1050 Ma. 在 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ - $1/^{192}\text{Os}$ 关系图中, 可以看到 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 之间明显不存在比例关系(图 7d). 根据本文和 Li *et al.*(2015) 文中的判断方法, 笔者认为 Saintilan *et al.*(2017) 选取的 Idaho 地区辉钴矿样品初始 Os 同位素均一, Re-Os 等时线年龄可以反映成矿时代.

5.2 日本 Sanbagawa 变质带 Iimori Besshi-type 块状硫化物矿床的 Re-Os 等时线

Iimori Besshi-type 硫化物矿床位于日本 Kii 半岛的 Sanbagawa 变质带, 该矿床在 1919—1968 年期间出产了大约 27×10^4 t 平均 Cu 含量为 1.30% 的矿石. Nozaki *et al.*(2010) 利用硫化物 Re-Os 等时线方法对 Iimori 硫化物矿床的硫化物成矿时代进行了研究, 共选取了 11 个样品. 这些样品主要以黄铁矿、黄铜矿和闪锌矿为主, 有的含有少量的磁黄铁矿和斑铜矿.

Iimori 矿床 11 个样品中 Re 的含量为 $24.48 \times 10^{-9} \sim 300.4 \times 10^{-9}$, Os 的含量为 $224.9 \times 10^{-12} \sim 660.5 \times 10^{-12}$, Re 的 2σ 误差小于 0.76%, Os 的 2σ 误差小于 0.35%. $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 比值的范围为 660.9~11940.0, $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值的范围为 2.123~31.380. Re-Os 等时线年龄为 156.8 ± 3.6 Ma, 初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值为 0.38 ± 0.33 , MSWD 为 144(图 8a). 所得等时线年龄(156.8 ± 3.6 Ma) 老于 Okamoto *et al.*(2004) 采用锆石 SHRIMP U-Pb 测年法得到的年龄(110~120 Ma), Yamaguchi and Yanagi(1970) 采用全岩 Rb-Sr 测年法得到的年龄(110 ± 20 Ma) 和 Endo *et al.*(2009) 采用石榴子石 Lu-Hf

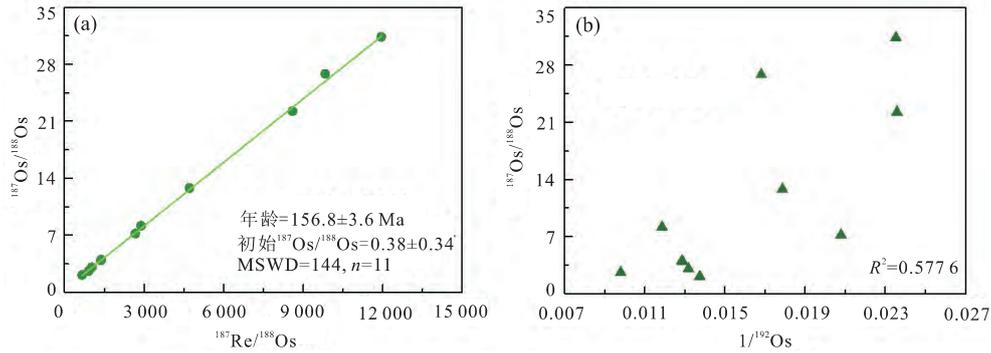


图 8 Iimori 矿床 11 个矿石样品等时线图解(a); Iimori 矿床 11 个矿石样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 图解(b)

Fig.8 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ vs. $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (a) and inverse of ^{192}Os (b) for 11 samples from the Iimori deposit

测年法得到的年龄 (115.9 ± 0.5 Ma), 而 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与 $1/^{192}\text{Os}$ 之间存在着正相关关系 ($R^2 = 0.5776$, 图 8b). 因此, 根据本文和 Li *et al.* (2015) 文中的判断方法, 笔者认为 Nozaki *et al.* (2010) 用硫化物 Re-Os 等时线方法确定 Iimori 硫化物矿床的成矿时代时, 其样品初始 Os 同位素是不均一的, 得到的等时线是混合等时线。

因此, 针对硫化物样品可以利用 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 与非放射性 Os 的倒数之间是否存在比例关系来判别所得到的 Re-Os 等时线年龄的可靠性。

6 结论

(1) 本文中梅岭铜矿床浸染状矿石和脉状矿石中的黄铁矿样品均得到了较好的 Re-Os 等时线, 但这两条等时线均为假等时线, 是由两端元同位素混合造成的。

(2) 梅岭铜矿两种矿石中黄铁矿样品 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 的比值与 $1/^{192}\text{Os}$ 的比值之间虽然存在良好的正相关关系, 但其初始 Os 同位素组成并不均一。

(3) 可以利用 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值与非放射性成因 Os 之间是否存在线性关系判断金属硫化物 Re-Os 等时线年龄的可靠性。如果存在线性关系, 则得到的曲线是一条混合曲线, 等时线年龄没有地质意义。

致谢: 感谢评审专家和编辑部老师提出的宝贵修改意见, 感谢在样品测试工作中中国科学院广州地球化学研究所张晶博士的帮助。

References

Bell, K., Powell, J.L., 1969. Strontium Isotopic Studies of Alkaline Rocks: The Potassium-Rich Lavas of the Birunga and Toro-Ankole Regions, East and Central Equatorial Africa.

Journal of Petrology, 10(3): 536–572. <https://doi.org/10.1093/petrology/10.3.536>

Bookstrom, A.A., Box, S.E., Cossette, P.M., et al., 2016. Geological History of the Blackbird Co-Cu District in the Lemhi Subbasin of the Belt-Purcell Basin. In: MacLean, J.S., Sears, J.W., eds., Belt Basin: Window to Mesoproterozoic Earth. *Geological Society of America*, 86: 509–525. [https://doi.org/10.1130/2016.2522\(08\)](https://doi.org/10.1130/2016.2522(08))

Cohen, A.S., Coe, A.L., Bartlett, J.M., et al., 1999. Precise Re-Os Ages of Organic-Rich Mudrocks and the Os Isotope Composition of Jurassic Seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 167 (3–4): 159–173. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00026-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00026-6)

Cohen, A.S., Waters, F.G., 1996. Separation of Osmium from Geological Materials by Solvent Extraction for Analysis by Thermal Ionisation Mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 332(2–3): 269–275. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00226-7](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00226-7)

Creaser, R.A., Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1991. Negative Thermal Ion Mass Spectrometry of Osmium, Rhenium and Iridium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55 (1): 397–401. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90427-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90427-7)

Deng, X.H., Wang, J.B., Pirajno, F., et al., 2016a. Re-Os Dating of Chalcopyrite from Selected Mineral Deposits in the Kalatag District in the Eastern Tianshan Orogen, China. *Ore Geology Reviews*, 77: 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.01.014>

Deng, X.H., Wang, J.B., Santosh, M., et al., 2016b. New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Ages from the Kalatag District in the Eastern Tianshan, NW China: Constraints on the Timing of Cu Mineralization and Stratigraphy. *Ore Geology Reviews*, in Press. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.08.006>

Endo, S., Wallis, S., Hirata, T., et al., 2009. Age and Early

- Metamorphic History of the Sanbagawa Belt: Lu-Hf and *P-T* Constraints from the Western Iratsu Eclogite. *Journal of Metamorphic Geology*, 27(5): 371–384. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2009.00821.x>
- Finlay, A.J., Selby, D., Osborne, M.J., 2011. Re-Os Geochronology and Fingerprinting of United Kingdom Atlantic Margin Oil: Temporal Implications for Regional Petroleum Systems. *Geology*, 39(5): 475–478. <https://doi.org/10.1130/g31781.1>
- Gangopadhyay, A., Walker, R.J., 2003. Re-Os Systematics of the Ca.2.7 Ga Komatiites from Alexo, Ontario, Canada. *Chemical Geology*, 196(1–4): 147–162. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(02\)00411-4](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(02)00411-4)
- Gao, S., Rudnick, R.L., Carlson, R.W., et al., 2002. Re-Os Evidence for Replacement of Ancient Mantle Lithosphere beneath the North China Craton. *Earth and Planetary Science Letters*, 198(3–4): 307–322. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(02\)00489-2](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(02)00489-2)
- Han, C.M., Zhao, G.C., 2003. Major Types and Characteristics of Late Paleozoic Ore Deposits, East Tianshan, Northwest China. *International Geology Review*, 45(9): 798–813. <https://doi.org/10.2747/0020-6814.45.9.798>
- Jiang, S.H., Bagas, L., Liang, Q.L., 2017. Pyrite Re-Os Isotope Systematics at the Zijinshan Deposit of SW Fujian, China: Constraints on the Timing and Source of Cu-Au Mineralization. *Ore Geology Reviews*, 80: 612–622. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.07.024>
- Langmuir, C.H., Vocke, R.D. Jr., Hanson, G.N., et al., 1978. A General Mixing Equation with Applications to Icelandic Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 37(3): 380–392. [https://doi.org/10.1016/0012-821x\(78\)90053-5](https://doi.org/10.1016/0012-821x(78)90053-5)
- Li, C., Wang, D.H., Zhou, L.M., et al., 2017. Study on the Re-Os Isotope Composition of Graphite from the Lutang Graphite Deposit in Hunan Province. *Rock and Mineral Analysis*, 36(3): 297–304 (in Chinese with English abstract).
- Li, J., Liang, X.R., Xu, J.F., et al., 2010. Simplified Technique for the Measurements of Re-Os Isotope by Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (MC-ICP-MS). *Geochemical Journal*, 44(1): 73–80. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0044>
- Li, J., Jiang, X. Y., Xu, J. F., et al., 2014. Determination of Platinum-Group Elements and Re-Os Isotopes Using ID-ICP-MS and N-TIMS from a Single Digestion after Two-Stage Column Separation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 38(1): 37–50. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2013.00242.x>
- Li, J., Wang, X.C., Xu, J.F., et al., 2015. Disequilibrium-Induced Initial Os Isotopic Heterogeneity in Gram Aliquots of Single Basaltic Rock Powders: Implications for Dating and Source Tracing. *Chemical Geology*, 406: 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.04.010>
- Liu, D.Q., Chen, Y.C., Wang, D.H., et al., 2003. A Discussion on Problems Related to Mineralization of Tuwu-Yandong Cu-Mo Orefield in Hami, Xinjiang. *Mineral Deposits*, 22(4): 334–344 (in Chinese with English abstract).
- Mao, Q.G., 2003. The Geological, Metallogenesis and Metallogenic Prognosis Studies of the Kalatage Copper Polymetallic Ore District in Eastern Tianshan, NW China (Unpublished Post-Doc. Report). Beijing Institute of Geology for Mineral Resources, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Meisel, T., Moser, J., Wegscheider, W., 2001. Recognizing Heterogeneous Distribution of Platinum Group Elements (PGE) in Geological Materials by Means of the Re-Os Isotope System. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(5): 566–572. <https://doi.org/10.1007/s002160100791>
- Nozaki, T., Kato, Y., Suzuki, K., 2010. Re-Os Geochronology of the Imori Besshi-Type Massive Sulfide Deposit in the Sanbagawa Metamorphic Belt, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4322–4331. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.055>
- Okamoto, K., Shinjoe, H., Katayama, I., et al., 2004. SHRIMP U-Pb Zircon Dating of Quartz-Bearing Eclogite from the Sanbagawa Belt, South-West Japan: Implications for Metamorphic Evolution of Subducted Protolith. *Terra Nova*, 16(2): 81–89. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2004.00531.x>
- Pearson, D.G., Woodland, S.J., 2000. Solvent Extraction/anion Exchange Separation and Determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os Isotopes in Geological Samples by Isotope Dilution ICP-MS. *Chemical Geology*, 165(1/2): 87–107. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(99\)00161-8](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(99)00161-8)
- Puchtel, I.S., Brüggemann, G.E., Hofmann, A.W., 2001. ¹⁸⁷Os-Enriched Domain in an Archean Mantle Plume: Evidence from 2.8 Ga Komatiites of the Kostomuksha Greenstone Belt, NW Baltic Shield. *Earth and Planetary Science Letters*, 186(3–4): 513–526. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(01\)00264-3](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(01)00264-3)
- Puchtel, I.S., Humayun, M., Walker, R.J., 2007. Os-Pb-Nd Isotope and Highly Siderophile and Lithophile Trace Element Systematics of Komatiitic Rocks from the Volotsk Suite, SE Baltic Shield. *Precambrian Research*, 158(1–2): 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2007.04.004>

- Qin, K. Z., 2000. Metallogenesis in Relation to Central-Asia Style Orogeny of Northern Xinjiang (Dissertation). Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing (in Chinese with English abstract).
- Qin, Z. W., 1987. Mix-Isochron and Its Significance in Isotopic Chronology. *Science in China (Series B)*, 17(1): 95—103 (in Chinese with English abstract).
- Ravizza, G., Turekian, K. K., 1989. Application of the ^{187}Re - ^{187}Os System to Black Shale Geochronometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(12): 3257—3262. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90105-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90105-1)
- Reisberg, L., Meisel, T., 2002. The Re-Os Isotopic System: A Review of Analytical Techniques. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 26(3): 249—267. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908x.2002.tb00633.x>
- Rui, Z. Y., Wang, L. S., Wang, Y. T., et al., 2002. Discussion on Metallogenic Epoch of Tuwu and Yandong Porphyry Copper Deposits in Eastern Tianshan Mountains, Xinjiang. *Mineral Deposits*, 21(1): 16—22 (in Chinese with English abstract).
- Roy-Barman, M., 1993. Mesure du Rapport $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ Dans les Basaltes et les Péridotites; Contribution à la Systematique $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ Dans le Manteau. Univ. de Paris VII, Paris (in Franch).
- Saintilan, N. J., Creaser, R. A., Bookstrom, A. A., 2017. Re-Os Systematics and Geochemistry of Cobaltite (CoAsS) in the Idaho Cobalt Belt, Belt-Purcell Basin, USA: Evidence for Middle Mesoproterozoic Sediment-Hosted Co-Cu Sulfide Mineralization with Grenvillian and Cretaceous Remobilization. *Ore Geology Reviews*, 86: 509—525. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.02.032>
- Selby, D., Creaser, R. A., 2005. Direct Radiometric Dating of Hydrocarbon Deposits Using Rhenium-Osmium Isotopes. *Science*, 308(5726): 1293—1295. <https://doi.org/10.1126/science.1111081>
- Selby, D., Kelley, K. D., Hitzman, M. W., et al., 2009. Re-Os Sulfide (Bornite, Chalcopyrite, and Pyrite) Systematics of the Carbonate-Hosted Copper Deposits at Ruby Creek, Southern Brooks Range, Alaska. *Economic Geology*, 104(3): 437—444. <https://doi.org/10.2113/gseecongeo.104.3.437>
- Slack, J. F., 2006. High REE and Y Concentrations in Co-Cu-Au Ores of the Blackbird District, Idaho. *Economic Geology*, 101(2): 275—280. <https://doi.org/10.2113/gseecongeo.101.2.275>
- Slack, J. F., 2012. Strata-Bound Fe-Co-Cu-Au-Bi-Y-REE Deposits of the Idaho Cobalt Belt; Multistage Hydrothermal Mineralization in a Magmatic-Related Iron Oxide Copper-Gold System. *Economic Geology*, 107(6): 1089—1113. <https://doi.org/10.2113/econgeo.107.6.1089>
- Smoliar, M. I., Walker, R. J., Morgan, J. W., 1996. Re-Os Ages of Group IIA, IIIA, IVA, and IVB Iron Meteorites. *Science*, 271(5252): 1099—1102. <https://doi.org/10.1126/science.271.5252.1099>
- Suzuki, K., Shimizu, H., Masuda, A., 1996. Re-Os Dating of Molybdenites from Ore Deposits in Japan; Implication for the Closure Temperature of the ReOs System for Molybdenite and the Cooling History of Molybdenum Ore Deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 3151—3159. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00164-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00164-0)
- Nozaki, T., Kato, Y., Suzuki, K., 2010. Re-Os Geochronology of the Iimori Besshi-Type Massive Sulfide Deposit in the Sanbagawa Metamorphic Belt, Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(15): 4322—4331. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.055>
- Völkening, J., Walczyk, T., Heumann, K. G., 1991. Osmium Isotope Ratio Determinations by Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 105(2): 147—159. [https://doi.org/10.1016/0168-1176\(91\)80077-z](https://doi.org/10.1016/0168-1176(91)80077-z)
- Vollmer, R., 1976. Rb-Sr and U-Th-Pb Systematics of Alkaline Rocks; The Alkaline Rocks from Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(3): 283—295. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(76\)90205-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(76)90205-2)
- Walker, R. J., Echeverria, L. M., Shirey, S. B., et al., 1991. Re-Os Isotopic Constraints on the Origin of Volcanic Rocks, Gorgona Island, Colombia; Os Isotopic Evidence for Ancient Heterogeneities in the Mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 107(2): 150—162. <https://doi.org/10.1007/bf00310704>
- Yamaguchi, M., Yanagi, T., 1970. Geochronology of Some Metamorphic Rocks in Japan. *Eclogae Geologicae Helveticae*, 63: 371—388.
- Yang, S. H., Chen, J. F., Qu, W. J., et al., 2007. Re-Os “Ages” of Jinchuan Copper-Nickel Sulfide Deposit and Their Significance. *Geochimica*, 36(1): 27—36 (in Chinese with English abstract).
- Yang, Z., Jiang, H., Yang, M. G., et al., 2017. Zircon U-Pb and Molybdenite Re-Os Dating of the Gangjiang Porphyry Cu-Mo Deposit in Central Gangdese and Its Geological Significance. *Earth Science*, 42(3): 339—356 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.026>
- Yu, M. J., Wang, J. B., Mao, Q. G., et al., 2016. Characteristics of Ore-Forming Fluids of Meiling Copper-Zinc (Gold) Deposit in Kalatage Ore Concentration Area of East Tianshan Mountains, Xinjiang, and Their Geological

- Significance. *Mineral Deposit*, 35(4): 829—845 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, G.Z., Xue, C.J., Chi, G.X., et al., 2017. Multiple-Stage Mineralization in the Sawayaerdun Orogenic Gold Deposit, Western Tianshan, Xinjiang: Constraints from Paragenesis, EMPA Analyses, Re-Os Dating of Pyrite (Arsenopyrite) and U-Pb Dating of Zircon from the Host Rocks. *Ore Geology Reviews*, 81: 326—341. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.038>
- Zhang, Z., Song, J.L., Tang, J.X., et al., 2017. Petrogenesis, Diagenesis and Mineralization Ages of Galale Cu-Au Deposit, Tibet: Zircon U-Pb Age, Hf Isotopic Composition and Molybdenite Re-Os Dating. *Earth Science*, 42(6): 862—880 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.523>
- Zheng, Y.F., 1989. Influences of the Nature of the Initial Rb-Sr System on Isochron Validity. *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 80(1): 1—16. [https://doi.org/10.1016/0168-9622\(89\)90043-2](https://doi.org/10.1016/0168-9622(89)90043-2)
- 刘德权, 陈毓川, 王登红, 等, 2003. 土屋—延东铜钼矿田与成矿有关问题的讨论. *矿床地质*, 22(4): 334—344.
- 毛启贵, 2003. 北天山卡拉塔格地区铜金多金属矿床的地质、成矿和成矿预测研究(博士后研究报告). 北京: 北京矿产地质研究所, 1—150.
- 秦克章, 2000. 新疆北部中亚型造山与成矿作用(博士学位论文). 北京: 中国科学院研究生院(地质与地球物理研究所), 1—207.
- 覃振蔚, 1987. 混合等时线及其在同位素年代学中的意义. *中国科学(B辑)*, (1): 95—103.
- 芮宗瑶, 王龙生, 王义天, 等, 2002. 东天山土屋和延东斑岩铜矿床时代讨论. *矿床地质*, 21(1): 16—22.
- 杨胜洪, 陈江峰, 屈文俊, 等, 2007. 金川铜镍硫化物矿床的 Re-Os“年龄”及其意义. *地球化学*, 36(1): 27—36.
- 杨震, 姜华, 杨明国, 等, 2017. 冈底斯中段岗讲斑岩铜钼矿床锆石 U-Pb 和辉钼矿 Re-Os 年代学及其地质意义. *地球科学*, 42(3): 339—356.
- 于明杰, 王京彬, 毛启贵, 等, 2016. 新疆东天山卡拉塔格矿集区梅岭铜锌(金)床成矿流体特征及地质意义. *矿床地质*, 35(4): 829—845.
- 张志, 宋俊龙, 唐菊兴, 等, 2017. 西藏嘎拉勒铜金矿床的成岩成矿时代与岩石成因: 锆石 U-Pb 年龄、Hf 同位素组成及辉钼矿 Re-Os 定年. *地球化学*, 42(6): 862—880.

附中文参考文献

- 李超, 王登红, 周利敏, 等, 2017. 湖南鲁塘石墨矿 Re-Os 同位素研究. *岩矿测试*, 36(3): 297—304.