



贵州省天柱大河边重晶石矿床成矿物质来源

侯东壮¹, 吴湘滨¹, 李 贞¹, 刘玉红²

(1. 中南大学 地球科学与信息物理学院 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 长沙 410083;

2. 江苏省有色金属华东地质勘查局, 南京 210007)

摘 要: 为探明大河边重晶石矿床的物质来源, 在分析矿床地质的基础上, 系统研究矿石矿物的同位素组成、稀土元素及有机地球化学特征。结果表明: 样品中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 与 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 呈正比关系, 推测氧和硫元素以 SO_4^{2-} 的形式参与成矿; $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 值较高表明硫可能来源于热液与海水, 高 ^{34}S 值是由热液体系中硫同位素分馏和海洋中还原细菌分馏造成的。矿石和围岩具有相似的高轻重稀土元素比、负铈异常及正铈异常等特征, 表明它们都为热水沉积产物。生物标志物指标表明: 有机质主要源自于海相低等菌藻类浮游生物。综合成矿背景和锶同位素特征研究, 推测钡主要来源于热水沉积作用。综合同位素、稀土元素和有机地球化学研究认为, 大河边重晶石矿床的成矿物质主要来源于海水和热水沉积作用, 地壳和地幔均提供物质来源, 且海洋生物参与成矿。

关键词: 物质来源; 大河边重晶石矿床; 同位素; 稀土元素

中图分类号: P597.2; P595

文献标志码: A

Ore-forming material sources of Dahebian barite deposit in Tianzhu county, Guizhou Province, China

HOU Dong-zhuang¹, WU Xiang-bin¹, LI Zhen¹, LIU Yu-hong²

(1. Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Geosciences and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China;

2. East China Mineral Exploration and Development Bureau for Non-Ferrous Metals, Nanjing 210007, China)

Abstract: Based on the research of geological characteristics of the Dahebian deposit, the compositions of S, O, Sr isotopes, rare earth elements and organic geochemistry were systematically studied to discuss the material sources of the Dahebian barite deposit. The positive correlation between $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ in the ores proves that S and O elements were involved as SO_4^{2-} . High $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ was caused by sulfur isotope fractional distillation in the hydrothermal fluid and sulfate reducing bacteria fractional in seawater, which suggests that sulfur may be derived from hydrothermal fluid and seawater. Meanwhile, the ore and wall rock have almost the same high ratio of light rare earth elements (LREE) to heavy rare earth elements (HREE), Eu and Ce anomalous, which indicates that they are the product of hydrothermal sedimentation. Additionally, biomarkers show that the organic matter is mainly sourced from the lower organisms, such as marine bacteria and algae. According to comprehensive research on metallogenic setting and Sr isotope, the material of barium mainly comes from submarine hydrothermal sediments. Comprehensively, it is believed that the ore-forming material may mainly comes from the seawater and hydrothermal sedimentation, both crustal and mantle components play important roles in providing material. Besides, lower marine organisms are involved.

Key words: material source; Dahebian barite deposit; isotope; rare earth element

华南扬子地块周边广泛发育早寒武纪黑色岩系, 赋存着 Ni-Mo 多金属矿、重晶石矿、锰矿、磷矿和钒矿^[1]。在扬子地块东南边缘以重晶石矿为主, 构成世界上罕见的重晶石成矿带; 在扬子地块的西北边缘则重晶石和毒重石均较发育^[2]。贵州天柱大河边重晶石矿床在扬子地块东南边缘, 是区内最大的重晶石矿床, 也是世界上迄今探明资源最大的重晶石矿床, 矿层呈层状、似层状分布, 厚度大, 分布稳定; 且重晶石矿层赋存在下寒武统黑色页岩中, 碳含量较高, 在岑巩县、松桃县牛蹄塘组黑色页岩中发现大量页岩气^[3], 而区内与岑巩县具有近似的地质背景, 研究区具找页岩气的潜力。因此, 对大河边重晶石矿床的物质来源进行研究, 具有重要的理论意义和实际意义。

目前, 许多学者已经对其矿物岩石学^[4-5]、沉积特征^[6-7]、成矿背景^[8]、微量元素及同位素地球化学^[9-10]、成矿温度^[11]等方面进行了较为广泛的研究, 并建立了成矿模式^[12-13], 但是对矿床成因还存在不同的观点, 有学者认为该矿床为热水喷流沉积矿床^[4, 8, 11]; 有学者认为该矿床为陆源化学沉积成因^[14]; 有学者认为该矿床为生物化学沉积^[13]; 也有学者该矿床为热水喷流沉积矿床, 但生物分馏具有十分重要的作用^[9]; 其争议的核心问题在于矿床的物质来源。多数矿床具有成矿物质多来源的特征, 通过对成矿物质来源研究能更好地了解矿床成因。目前, 主要通过地质分析法、矿物学分析法和地球化学分析法来对成矿物质来源进行研究, 地球化学分析法主要是通过对稀土元素、同位素和有机地球化学等特征进行研究, 具有较高的可靠性。本文作者在前人的研究基础上, 以湘黔重晶石成矿带的典型代表大河边重晶石矿床为研究对象, 通过对其同位素、稀土元素和有机地球化学进行研究, 探讨重晶石矿体的物质来源。

1 区域地质概况

沿着扬子地台西南边缘的独山、新晃、常德、南通一线发育一条深大断裂, 该条深大断裂在早古生代较为活动, 在局部地区形成了裂陷槽, 为成矿提供储存空间^[2]; 并伴随有许多热点活动, 沿该深断裂平行展布着多个重晶石矿床(见图 1)。

大河边重晶石矿床内出露地层有元古界板溪群、震旦系、寒武系, 以板溪群出露最广。板溪群为灰绿色浅变质砂岩, 震旦统为冰碛砾岩夹少量含砾砂质板岩, 下寒武统为灰粘土质页岩和硅质页岩, 中寒武统为灰色泥灰岩及泥质条带灰岩, 上寒武统为薄层状灰

色灰岩; 重晶石呈层状或似层状赋存在下寒武统下部黑色页岩中, 含矿层位稳定, 具有同生沉积特征, 矿体受岩相和构造控制明显。由于区内受到雪峰运动、加里东运动、燕山运动和喜马拉雅运动等构造运动的影响, 褶皱和断裂较为发育, 形成的构造线方向以北东向、北北东向为主, 矿床位于坪地向斜的南东翼。岩浆岩出露较少, 仅在施秉-镇远一带产出少量的加里东期钾镁煌斑岩、斑状金云母橄榄岩和金伯利岩^[15]。

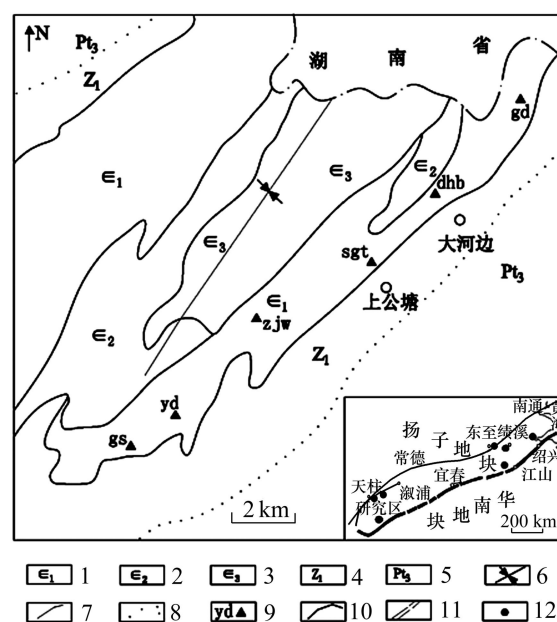


图 1 天柱大河边重晶石矿床地质图(据文献[9]修改)

1—上寒武统灰岩; 2—中寒武统灰岩; 3—下寒武统页岩; 4—震旦系砂岩; 5—板溪群砂岩; 6—坪地向斜; 7—地层界线; 8—不整合面; 9—采样点及编号; 10—深断裂; 11—超岩石圈断裂; 12—重晶石矿床

Fig. 1 Geological map of Dahebian barite deposit, Tianzhu (modified from Ref.[9])

1—Limestone of upper Cambrian; 2—Limestone of middle Cambrian; 3—Shale of lower Cambrian; 4—Sandstone of Sinian system; 5—Sandstone of Banxi group; 6—Pingdi syncline; 7—Stratigraphic boundary; 8—Unconformity surface; 9—Sample points and number; 10—Deep fault; 11—Translithospheric fracture; 12—Barite deposit

2 矿床地质特征

重晶石矿体主要赋存在下寒武统牛蹄塘组, 矿层下伏地层岩性为灰黑色薄层硅质岩夹含铀磷块岩, 上覆地层岩性为含钒黑色硅质页岩, 矿层与顶、底板呈

整合接触,含矿层位稳定,并与地层发生同步褶曲和滑塌揉皱构造,具有明显的沉积特征;矿床内构造线多呈北东-南西向,构造以褶曲为主,次级断裂构造较发育。区内未见有岩浆岩和侵入岩出露。

含矿岩系从下至上为含柱状重晶石碳质体层、饼状体重晶石层、深灰色厚层块状重晶石层、深灰色斑状重晶石矿层、深灰色条纹状重晶石矿层、透镜状重晶石层、含黄铁矿重晶石层,重晶石主矿层呈层状、似层状和透镜状,与围岩整合接触,总体走向为NE45°,倾向北西,倾角25°~45°,矿体在深部倾角变缓,矿体厚度一般在3~6 m,最大厚度为10.17 m;向北往新晃贡溪方向,厚度变薄。矿层中夹石少且不连续,往往在矿体尖灭和矿石品位贫化地段出现夹石,多为硅质岩和碳质页岩薄层或透镜体。

经X衍射全岩定量分析,矿石中主要的矿物有重晶石(含量为60%~98%,质量分数)、白云石、方解石,少量石英、斜长石、粘土矿物、磁黄铁矿、黄铁矿和褐铁矿等;围岩中主要矿物为石英(39.6%~65.2%)、伊利石(12.7%~35.7%)、钾长石(9.6%~21.8%),还有少量黄铁矿。通过显微镜观察,重晶石以半自形和他形晶为主,普遍具有重结晶现象,尤其是在重晶石层间,自形程度较高,为柱状晶体。经碳硫分析仪分析,重晶石矿石和围岩中碳含量较高,重晶石中碳含量为0.21%~0.78%,围岩中碳含量为1.89%~9.53%。

主要矿石构造有脉状构造、冲刷构造、结核构造^[7]、柱状体构造、包卷层理、块状构造、斑状构造、水平纹层构造、碳质膜壳构造等,并且在垂直方向上的分布具有一定的规律性,从下往上具有类收缩纹构造-柱状、饼状构造-块状构造-透镜状构造-结核状构造(蠕虫状构造)-斑状构造-水平纹层状构造等构造。矿石具粉晶细晶结构、镶嵌粒状变晶结构、不等粒结构、向心放射状不等粒结构和条柱状结构。

3 样品描述与分析

为了研究大河边重晶石矿的物质来源和矿床成因,本次实验样品主要采自该矿区矿井和钻孔内的新鲜样品,其中gs1和sgt1为矿体上覆围岩,gs3和sgt3为矿体下伏围岩,其余为矿石样品。取样点见图1。

1) 把重晶石矿石样品碎样,在显微镜下挑出重晶石单矿物,研磨至<74 μm,氧、硫、锶同位素组成测试由核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。氧同位素由MAT-253质谱仪测定,测试精度优

于0.02%;硫同位素样品采用的是EA-MS连线分析法,用Flash-EA与MAT-253质谱仪联机测试,采用国家标准物质(Ag₂S)标准样,测试精度优于0.02%;锶同位素由PHOENIX型质谱仪测定,测定标准为NBS987,其⁸⁷Sr/⁸⁶Sr=0.710250±7,所有测定的⁸⁷Sr/⁸⁶Sr比值用⁸⁷Sr/⁸⁸Sr=0.1194进行校正。

2) 稀土元素含量由广州澳实矿物实验室使用ICP-MS测试得出,相对误差不大于3%。

3) 有机地球化学分析由中国石油大学(北京)科研实验室完成。在不超过50℃的条件下粉碎至粒径为0.18 mm,对氯仿沥青“A”进行柱色分离,采用Agilent 6890GC-5975iMS气相色谱-质谱联用仪完成生物标志物测定。

4 测试结果

4.1 同位素组成特点

由表1可知天柱大河边重晶石矿床中重晶石的硫同位素具明显的重硫特征, $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 变化范围为3.64%~4.14%,平均为3.89%,极差为0.5%,变化范围较大。在空间上看,硫同位素呈现矿床南北两端高,中间低的变化趋势。

采用 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}=1.03091\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}+30.91$ 公式计算。 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 变化范围为1.7%~2.18%,平均为1.93%,极差为0.48%,变化范围较大,但集中在1.8%~2.0%。使用硫酸盐-氧同位素地热温标法^[16],利用公式:

$$1000\ln \alpha=2.88 \times 10^6 / T^2-4.1$$

式中: $\alpha=[1000+\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}(\text{HSO}_4^-)]/[1000+\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})]$; T 为热力学温度,K。

前人的研究表明,海水的氧同位素组成古今变化不大,因此,这里假定古海水的氧同位素组成与现代海水相同。测得的温度为61.8~97.6℃,温度集中在75~83℃。

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr的变化范围为0.708369~0.709231,平均值为0.708806,在矿区内由南往北呈现增加的趋势。

4.2 稀土元素组成

大河边重晶石矿床稀土元素及相关特征参数见表2,区内岩石和矿石中稀土元素总量变化较大,在 24.6×10^{-6} ~ 213.2×10^{-6} 之间,均值为 70.0×10^{-6} ,矿石中稀土含量较围岩中的低。轻稀土/重稀土比值(LREE/HREE)反映轻、重稀土的分馏程度,区内 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ 的比值为2.47~22.27,说明轻重稀土

分馏程度较高; δEu 的含量在 0.7~170.0 范围内, 平均为 80.9, 正异常明显, 且矿体正异常较围岩明显。 δCe 的值为 0.22~0.50, 均值为 0.36, 铈元素呈现负异常, 矿体较围岩负异常明显。

4.3 有机地球化学组成
碳数分布特征为正态型, 样品中正构烷烃碳数为 $\text{C}_{12}\text{-C}_{38}$ (见表 3), 除一件矿石样品 yd 为前高双峰型外, 其余均为前高单峰型。前高单峰型样品中, 除样品 zjw

表 1 大河边重晶石矿石 S、O、Sr 同位素组成

Table 1 S, O and Sr isotopic compositions of barite from Dehebian deposit

样品号	样品描述	Mass fraction/%			温度/℃	锶	
		$\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$		$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	误差/ 10^{-6}
gs2	重晶石	3.95	-1.16	1.89	82.1	0.708681	11
yd	重晶石	3.84	-1.35	1.70	97.6	0.708369	13
zjw	重晶石	3.64	-1.15	1.90	81.3	0.708778	12
dhb	重晶石	3.73	-1.13	1.93	79.1	0.708788	11
sgt2	重晶石	4.02	-0.88	2.18	61.8	0.708986	12
gd	重晶石	4.14	-1.08	1.98	75.4	0.709231	12

表 2 大河边重晶石矿床稀土元素分析结果及相关参数

Table 2 REE and related parameters of samples in Dahebian barite deposit

样品号	Mass fraction/ 10^{-6}																LREE/HREE	δEu	δCe
	La	Ce	Pr	Nd	Y	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE			
gs1	4.6	2.3	0.3	2.4	5.1	0.9	38.5	0.4	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.7	0.3	47.1	5.2	12.1	0.45
gs2	27.1	23.6	5.7	22.6	98.3	5	4	7.5	1.6	10.8	3.1	10.2	1.7	10.3	1.9	51.2	22.27	17.0	0.32
gs3	9.7	9.3	2.1	9.1	19.3	1.8	7.5	2	0.3	1.7	0.5	1.4	0.2	1.3	0.2	135.1	1.87	2.0	0.41
yd	2.3	1.1	0.2	1.5	2.8	0.5	17.6	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	24.6	16.57	143.4	0.29
zjw	3.4	1.8	0.3	2.6	4.2	0.8	28.8	0.6	0.1	0.3	0.1	0.2	0.1	0.6	0.3	40.0	16.39	122.3	0.32
sgt1	10.5	5.9	1.4	6.2	12.2	1.8	30.8	1.1	0.2	1.3	0.3	0.9	0.2	1.3	0.4	213.2	2.47	0.7	0.50
sgt2	9.1	6.5	1.0	5.1	9.2	1.5	28.8	1.2	0.2	0.8	0.2	0.6	0.1	1.0	0.3	56.4	11.82	63.7	0.41
sgt3	44.4	47.8	9.7	38.6	176.0	8.8	2.5	12.6	2.2	14.9	4.2	12.5	2.0	11.2	1.8	62.3	9.93	62.2	0.31
dhb	2.5	0.9	0.2	1.5	3.4	0.5	19.5	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	26.7	15.69	129.5	0.22
gd	5.8	3.7	0.6	3.1	7.0	0.9	26.1	0.6	0.1	0.5	0.1	0.4	0.1	0.7	0.2	42.9	14.89	102.6	0.37
均值	11.9	10.3	2.2	9.3	33.8	2.3	20.4	2.7	0.5	3.1	0.9	2.7	0.5	2.8	0.6	70.0	11.7	80.9	0.36

表 3 黑色页岩中生物标志物地球化学参数

Table 3 Biomarker geochemistry parameters of rocks

样品号	峰形特征	碳数集中范围	主峰位置	$\Sigma\text{C}_{21-}/\Sigma\text{C}_{22+}$	$\Sigma\text{C}_{27}/\Sigma\text{C}_{29}$	Pr/Ph	伽玛蜡烷/藿烷	(升孕甾烷+孕甾烷)/ C_{27} 甾烷
yd	双峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{31}$	C_{20} 、 C_{25}	0.79	2.08	0.22	0.19	0.26
gs-1	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{32}$	C_{20}	1.61	1.34	0.61	0.22	0.47
gs-2	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{32}$	C_{20}	1.13	1.57	0.43	0.18	0.44
gs-3	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{32}$	C_{20}	1.43	1.30	0.71	0.21	0.15
zjw	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{31}$	C_{19}	1.68	1.77	0.47	0.21	0.72
sgt-1	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{34}$	C_{21}	2.42	1.40	0.79	0.17	0.31
sgt-2	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{33}$	C_{21}	1.75	1.49	0.53	0.18	0.30
sgt-3	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{38}$	C_{20}	1.79	1.44	0.67	0.20	0.40
dhb	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{31}$	C_{20}	1.30	1.48	0.41	0.21	0.61
gd	前高单峰	$\text{C}_{12}\text{-C}_{32}$	C_{21}	1.25	1.27	0.55	0.22	0.28

主峰碳为 C_{19} , 其余皆为 C_{20} 或 C_{21} 。 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 分布在 0.79~2.42 之间, 除了样品 yd 的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 值小于 1 外, 其他的 $\Sigma C_{21-}/\Sigma C_{22+}$ 均大于 1; 低碳数正构烷烃明显高于高碳数正构烷烃。矿石和围岩检测出的有机质饱和烃含量较高的 C_{19} 姥鲛烷(Pr)和 C_{20} 植烷(Ph)生物标志化合物。姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph)变化范围为 0.22~0.79(平均为 0.54)。伽玛蜡烷/藿烷的比值为 0.16~0.23, (升孕甾烷+孕甾烷)/ C_{27} 甾烷值为 0.26~0.47。

5 成矿物质来源

5.1 氧同位素证据

海水中 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 的值为 0, 但是区内重晶石 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 的值(1.7%~2.18%)远大于海水的值, 也大于同时期海相沉积物硫酸盐 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 的值(1%), 推测为有 $\delta^{18}O_{SMOW}$ 较大值的热液进入。

彭军等^[11]对大河边重晶石矿床北部贡溪矿段(湖南境内)的重晶石矿石进行均一法包裹体测温, 测得温度为 30~300 °C, 以 150~180 °C 为最多, 表明该矿床有热液加入成矿。本文作者使用硫酸盐-氧同位素地温标法测得的温度为 61.8~97.6 °C, 温度集中在 75~83 °C, 此温度为热液和海水混合后的沉积温度。

根据 $\delta^{18}O_{SMOW}-\delta^{34}S_{V-CDT}$ 的关系图(见图 2), 两者具有微弱的正相关, 认为硫元素和氧元素具有同源性, 且以 SO_4^{2-} 的形式参与成矿。

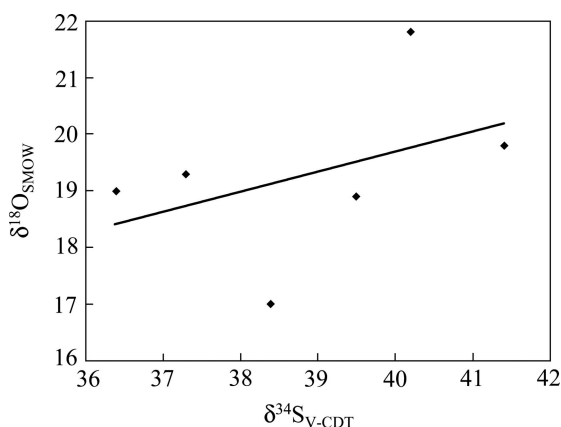


图 2 $\delta^{18}O_{SMOW}-\delta^{34}S_{V-CDT}$ 曲线

Fig. 2 $\delta^{18}O_{SMOW}-\delta^{34}S_{V-CDT}$ curve

5.2 硫同位素证据

利用硫同位素组成来判断成矿物质来源是十分有效的手段, 矿源的硫同位素平均组成($\delta^{34}S_{ES}$)是判断硫物质来源及成岩环境的主要依据。在出现重晶石或重晶石-磁黄铁矿-黄铁矿组合时, 重晶石的 $\delta^{34}S$ 值大致

相当于或略大于热液的 $\delta^{34}S$ 值^[17-18], 即 $\delta^{34}S_{Ba} \approx \delta^{34}S_{ES}$ 。

区内的矿石主要为层状重晶石, 为查明本区矿石中硫的来源, 本文作者着重研究层状矿体的硫同位素特征。矿床层状重晶石硫同位素组成 $\delta^{34}S$ 为 3.64%~4.14%, 平均值为 3.89%, 与同时期海水中硫同位素组成(3%)^[20]较为接近(图 3), 故推测形成重晶石中的硫部分来源于海水; 但比同时期海洋中 $\delta^{34}S$ 的比值大, 说明有其他的高硫物质加入或者成矿过程中成矿流体发生了硫同位素分馏作用。

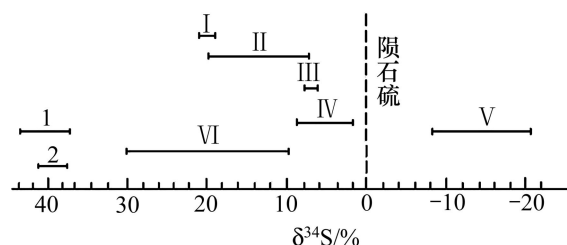


图 3 大气圈、水圈和沉积盐的 S 同位素组成(底图据文献[19])

I—现代海洋硫酸盐; II—内陆海的硫酸盐; III—大气圈降水的硫酸盐; IV—陆地水的硫酸盐; V—岩石中火山的硫酸盐; VI—古海洋的硫酸盐; 1—吴卫芳测数据^[10]; 2—本次测数据

Fig. 3 S isotope composition of sulphates from atmosphere, hydrosphere and sediments (modified from Ref.[19])

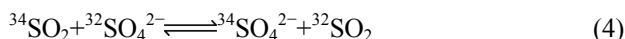
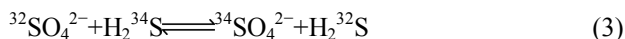
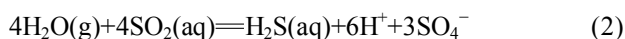
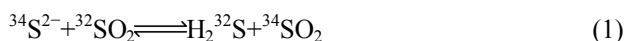
I—Modern ocean sulfate; II—Inland sea sulfate; III—Meteoric water sulfate; IV—Continental water sulfate; V—Volcanic sulfate; VI—Paleo-ocean sulfate; 1—WU Wei-fang's data^[10]; 2—This paper's data

硫酸盐还原细菌对轻硫同位素的新陈代谢速度比重硫要快得多, 容易产生比起始组分更加富集重硫的残留溶解的硫酸盐^[20], 早寒武世时期, 发生生物爆发和全球性大洋缺氧事件, 生物活动强烈, 缺氧环境有利于硫酸盐还原细菌的繁衍, 加快海水硫酸盐的还原。吴朝东在区内测定在同一样品中, 有机硫 $\delta^{34}S$ (0.439%~1.710%)大于黄铁矿 $\delta^{34}S$ (0.522%~0.392%), 差值为-0.1%~1.308%^[9], 表明生物参与了 ^{34}S 的富集。

在同时期沉积盐中 $\delta^{34}S$ 值为 0.3%, 而同时期内的重晶石(毒重石)成矿带上的重晶石矿石内的 $\delta^{34}S$ 值均高于同时期沉积盐 $\delta^{34}S$ 值和矿床内的有机硫 $\delta^{34}S$ (0.439%~1.710%)^[9]。使用硫酸盐-氧同位素地温标法测得的沉积温度为 61.8~97.6 °C, 温度集中在 75~83 °C, 热温地温标法测温都是热液从喷口喷出之后的温度, 而热液在上升过程中通过热传递及与下渗海水混合等方式损耗了较多的热量, 故热液初始温度应

更高。故认为造成 $\delta^{34}\text{S}$ 值高的原因不仅仅是由还原细菌造成的,而且受到热液的影响,在热液上升和成矿过程中进行 ^{34}S 分馏;同时热液也为还原细菌提供了矿物质和热量,加快还原菌的繁殖,影响硫同位素分馏。

^{34}S 在化合物中富集由小到大顺序为 S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S^0 、 SO_2 、 SO_4^{2-} ,在同位素交换反应中,高氧化态硫总是富集 ^{34}S ,吴朝东测得本矿床内同一样品中重晶石的 $\delta^{34}\text{S}$ (4.165%)远高于黄铁矿 $\delta^{34}\text{S}$ (1.421%),说明含硫流体硫同位素分馏达到平衡。热液矿物的硫同位素组成不仅取决于其源区物质的 $\delta^{34}\text{S}$ 值,还取决于含硫物质在热液中迁移和矿物沉淀时的物理化学条件^[20]。热力学平衡分馏包括高温(>350 °C)热液体系的硫同位素分馏和中低温(<350 °C)热液体系的硫同位素分馏,高温热液中的硫主要为 H_2S 和 SO_2 ,根据式(1), ^{34}S 向 SO_2 富集;在中低温热液体系中,随着温度的降低,根据式(2) SO_2 转化为 H_2S 和 SO_4^{2-} 。在热液上升的过程中,热液和下渗的海水之间伴随着去气作用,根据式(3)和(4) ^{34}S 向 SO_4^{2-} 富集。



在温度低于 350 °C 时,数量较大的水溶硫的物质分为 H_2S 、 HS^- 、硫酸盐,由于 H_2S 和 HS^- 之间的硫同位素分馏较小,硫酸盐种类基本具有相同的硫同位素组成,因此

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{S}} - \Delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{SO}_4^{2-}} \times R / (1 + R)$$

式中: R 为热液中 $\Sigma\text{SO}_4^{2-}/\Sigma\text{H}_2\text{S}$ 的摩尔比值,根据矿物稳定关系,OHMOTO 等^[20]将 $\delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}$ 关系投影到 $\lg(\Sigma\text{SO}_4^{2-}/\Sigma\text{H}_2\text{S})-T$ 图上^[20](见图 4),流体氧化还原状态的变化对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 界线附近区域含硫化物种类的 $\delta^{34}\text{S}$ 能够产生显著影响。在 $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 界线附近的区域,在温度约 250 °C 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$ 增加一个数量级可以使含硫物种的 $\delta^{34}\text{S}$ 值降低 2% 以上。

硫同位素呈现矿床南北两端高、中间低的原因是热水喷口在南端,在此处发生同位素分馏明显而升高;中部低是由于重晶石沉淀速度较快,流体中的 ^{34}S 未得到及时补充;北端高是由于远离喷口,外界的 ^{34}S 能充分补充。

范祖全等^[21]对区内矿床硫同位素研究,还得出由结核状矿石、条纹状矿石到块状矿石, $\delta^{34}\text{S}$ 值逐渐

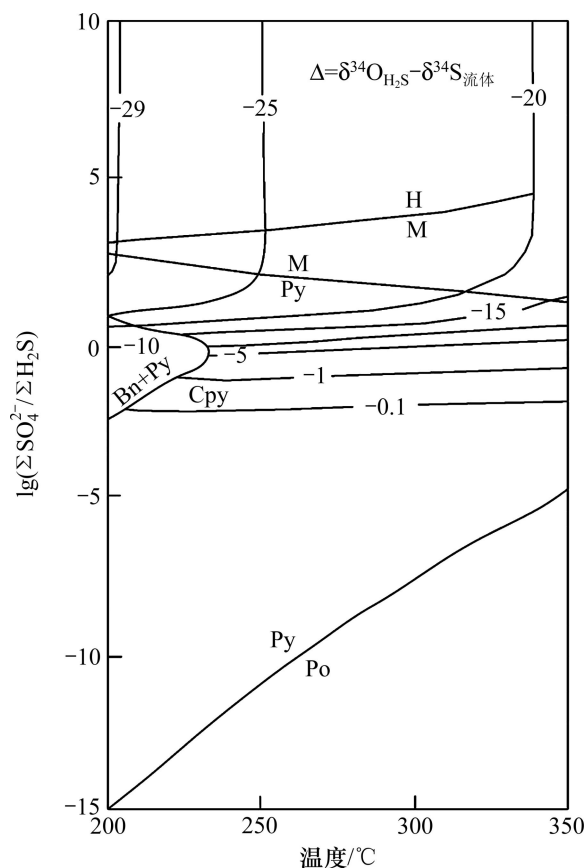


图 4 热液温度和 $(\Sigma\text{SO}_4^{2-}/\Sigma\text{H}_2\text{S})$ 比值的联系^[20]

Bn—斑铜矿; Cpy—黄铜矿; Po—磁黄铁矿; Py—黄铁矿; M—磁铁矿; H—赤铁矿

Fig. 4 Correlation between hydrothermal temperature and $\Sigma\text{SO}_4^{2-}/\Sigma\text{H}_2\text{S}$ ^[20]

Bn—Bornite; Cpy—Chalcopyrite; Po—Pyrrhotite; Py—Pyrite; M—Magnetite; H—Hematite

增加,这可能与喷流矿床的双对流扩散模式有关。当热液喷出后与海水混合,因密度和固相的重力效应,在热水层流体体系的底部形成高密度液-固两相层。双对流扩散主要发生在液-固两相层以上的富 BaSO_4 、 Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} 的热水与海水之间,底部密度较大的流体受热膨胀,当温度梯度足以使膨胀后的流体克服流体粘性时即可能产生向上的对流。由于流体中原来就存在着上轻下重的密度差,下部原先较重的流体团虽由于受热膨胀,也只是相对于其邻近的流体变得较轻,向上对流一定距离。对流所产生“对冲”使该向上流体团在静止下来时,其密度已大于所到达处的密度,于是该流体团又向下运动,便产生一个有限高度的对流层。该对流层上面的情形是类似的,将形成另外的对流层,各层内由于对流,物质均匀混合;而层与层之间主要以热传导为主,物质交换为辅,导致了分层

之间成分差异。

综上所述,重晶石矿中硫同位素高,是热液体系的硫同位素分馏和还原细菌对硫的分馏反应共同作用的结果。硫的来源有海水硫酸盐和热液中硫酸盐或来自循环对流热液淋滤作用硫。

5.3 稀土地球化学证据

稀土元素为不活泼元素,具有相似的地球化学性质,在地质作用过程中往往作为一个整体迁移,因而广泛用于矿床成矿流体来源与演化的示踪研究。

根据稀土元素数据绘制北美页岩的稀土元素值标准化配分模式图(见图5)显示,大河边矿石与围岩的北美页岩标准化曲线具有较好的一致性,均显示出左倾、Eu正异常(除sgt3)和Ce负异常。与现代大洋水成沉积物的模式显著不同,大河边矿石与东太平洋隆起的现代热水沉积物和热水沉积岩^[22]具有相同的特征,表明本区重晶石岩类具有热水沉积特征。

矿石和围岩具有相似的轻重稀土元素比值(重晶石矿石的LREE/HREE为11.82~22.27,围岩的LREE/HREE为1.87~9.93)相似的负铈异常(重晶石矿石 δCe 为0.22~0.41,围岩的 δCe 为0.31~0.50)及正铈异常(重晶石矿石 δEu 为17.0~143.4,围岩的 δEu 为0.7~62.2),因此,表明重晶石和围岩的来源可能一致,细微的差别可能是由于海水下渗和热液上升过程中萃取基底岩层的物质不同造成的。

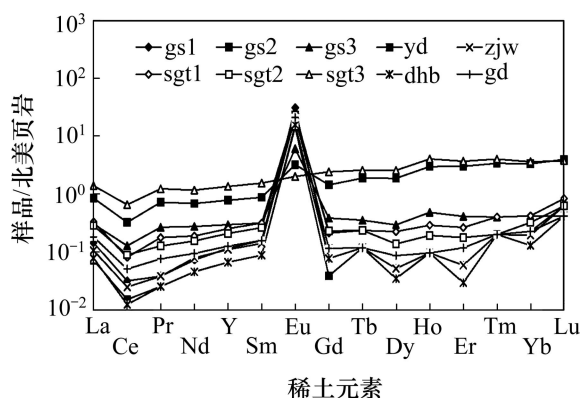


图5 大河边重晶石矿及围岩稀土元素北美页岩标准化配分图

Fig. 5 Curve of REE (Standardized by North American shale) from wall rocks and ores in Dahebian barite deposits

5.4 有机地球化学证据

把夏菲^[23]所测天柱重晶石矿的C和O同位素值投影在 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$ 关系图解中,投影点落在沉积有机质经脱羧基作用形成的烃类物质(有机质)范围

内,说明了形成的碳不是由生物有机质氧化提供的,而是源于海洋沉积物中生物有机质聚合体向地质有机质聚合体转变过程形成的中间含碳物质,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形成腐泥质的过程中发生的有机小分子的去官能团作用。

有机质来自低等水生浮游生物类脂体源母质的主峰碳具有较低的碳数,高碳数相对较少,色谱图上呈单驼峰型,主峰碳为 $\text{C}_{15}\sim\text{C}_{21}$;有机质来源为高等植物的母质的主峰碳靠近相对较高的碳数,且高碳数的部分丰富,低碳数的部分较贫乏,呈后驼峰型,主峰碳为 $\text{C}_{25}\sim\text{C}_{29}$ ^[24]。区内除样品yd为后高双峰型外,其余均为前高单峰型(见表3)。前高单峰型样品中,除样品zjw主峰碳为 C_{19} ,其余皆为 C_{20} 或 C_{21} ,有机质主要来源为低等水生浮游生物类脂体源母质。

海相来源有机质姥鲛烷/植烷比值(Pr/Ph) ≤ 2 ,陆相(高等植物) $\text{Pr/Ph} \geq 3$,湖相(藻) Pr/Ph 约为1~3^[25]。本区矿石和围岩中有机质的 Pr/Ph 值为0.22~0.79(平均为0.54),显示出海相来源特征。

$\Sigma\text{C}_{21}/\Sigma\text{C}_{22+}$ 值大于1,则说明轻烃含量高,指示有机质来自海相生物;比值小于1,则重烃含量较高,指示有机质来自陆相生物;接近1时,则表明有机质为海相陆相混合成因^[25],区内除了样品yd的 $\Sigma\text{C}_{21}/\Sigma\text{C}_{22+}$ 值小于1外,其他的 $\Sigma\text{C}_{21}/\Sigma\text{C}_{22+}$ 均大于1;表明为有机质以海相成因为主。

C_{27} 甾烷来源于低等水生生物和藻类, C_{29} 甾烷主要来自藻类(褐藻)和陆源高等植物,常用 $\Sigma\text{C}_{27}/\Sigma\text{C}_{29}$ 来判断有机质的母源。若该比值高则表明有机质主要为海相浮游植物,比值小则表明有较多陆源高等植物的混入^[26]。本区测试样品的 $\Sigma\text{C}_{27}/\Sigma\text{C}_{29}$ 比值变化于1.27~2.08(平均1.51),表明有机质主要来源于海相低等水生生物和藻类。

上述生物标志化合物特征表明,矿石和围岩有机质均主要源自于海相浮游生物。

5.5 其他证据

天柱重晶石矿床中钡来源主要有陆源、海水和深部来源等观点。陆源观点认为矿床基底岩层中钡的含量为 8848×10^{-6} ,是地壳丰度值(500×10^{-6})的17.7倍,故矿床中钡的来源为基底岩层风化或海水沿裂隙和孔隙循环萃取形成^[14]。海水来源观点认为生物富集海水中的钡,生物机体分解和上升洋流作用促使 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 形成重晶石沉淀^[11]。深部来源观点认为钡源于海底喷发的气液,与海水中 SO_4^{2-} 的结合形成重晶石^[8,12]。

大河边矿床位于海盆的斜坡上,距古陆 300 km 以上,显然不是陆源风化形成的;基底岩层厚度不超过 0.6m,而矿床内重晶石矿层厚度可达 10 m,矿石品位为 60%~98%,显然基底岩层中的钡不能满足矿床成矿。

海水中含有大量 SO_4^{2-} ,钡的硫酸盐 BaSO_4 在水中的溶解度很低,为 2.4 mg/L(20 °C),钡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,钡在海水的任何深度都是不饱和的,即使有浮游生物能形成生物成因的重晶石,生成量也是十分有限的,而仅大河边重晶石矿床探明储量就有 1.08 亿 t,远景储量达 3 亿 t,故钡的主要物质来源也不是由海洋来提供的。

由于锶、铅和钙与钡具有相同的化学性质,常在重晶石中进行类质同像替代,故常把锶、铅同位素作为钡地球化学活动的“示踪剂”,夏菲等^[27]通过铅同位素研究,认为物质来源具上地壳、壳幔混合的俯冲带和热水沉积作用的混合来源特点。锶在海水中的残留时间(约 10^6 a)远长于海水的循环时间,故海水的锶同位素可以反映地质事件。海水的锶同位素组成主要受壳源和幔源控制,壳源锶主要源于大陆古老岩石风化,全球 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.7119^[28];幔源锶主要源于洋中脊热液,全球 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 平均值为 0.7035^[29];早寒武世中晚期 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值为 0.7090^[30]。区内矿石中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化范围为 0.708369~0.709231,且 6 个样品中有 5 个样品在 0.7090 以下,说明海水中有幔源锶加入。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 在矿区内由南往北呈现增加的趋势,可能是由于南部离海底喷口较近,较多的幔源锶(^{86}Sr)加入造成的。

综合成矿背景和铅、锶同位素分析认为,钡是热水沉积作用形成的,具壳源和幔源的混合来源。

6 结论

1) 大河边矿床重晶石中 $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ 变化范围为 1.70%~2.18%,使用硫酸盐-氧同位素地热温标法测得热液和海水混合后的沉积温度为 61.8~97.6 °C,温度集中在 75~83 °C,表明热液参与成矿。氧同位素和硫同位素呈正比关系,表明氧元素和硫元素具有同源性,推测以 SO_4^{2-} 的形式参与成矿。

2) 重晶石矿床中硫同位素 $\delta^{34}\text{S}_{\text{V-CDT}}$ 变化范围为 3.64%~4.14%,平均值为 3.89%,具有明显的富 ^{34}S 特征;热液体系硫同位素分馏和还原细菌分馏是造成重晶石矿床具有较高 ^{34}S 特征值的原因,硫的物质来源为海水硫酸盐和热液中硫酸盐,且海洋生物参与成矿。

3) 矿石和围岩具有相似的轻重稀土元素比值、相似的负铈异常及正铈异常等特征,表明矿区重晶石和围岩的成矿物质来源相同,都为热水沉积产物。区内矿石中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 的变化范围为 0.708369~0.709231,且主要集中在 0.7089 以下,说明海水中有幔源物质加入。综合成矿背景和锶同位素特征可推测,钡的主要物质来源是热水沉积作用形成的,具壳源和幔源的混合来源。

4) 根据碳分布特征、 Pr/Ph 、 $\Sigma\text{C}_{21-}/\Sigma\text{C}_{22+}$ 、 $\Sigma\text{C}_{27}/\Sigma\text{C}_{29}$ 等有机地球化学特征,矿石和围岩有机质均主要源自于海相低等菌藻类浮游生物。

5) 根据对钡、硫和氧等物质来源研究,大河边重晶石矿床为热水喷流沉积矿床,是深部来源的钡和海水中的硫酸根混合沉积形成的。

致谢:

在本文撰写过程中,得到中南大学赖健清教授的指导,特致谢意!

REFERENCES

- [1] 侯东壮, 吴湘滨, 刘江龙, 吴德华, 葛丽萍. 黔东南州下寒武统黑色页岩稀土元素地球化学特征[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 546~552.
HOU Dong-zhuang, WU Xiang-bin, LIU Jiang-long, WU De-hua, GE Li-ping. Geochemical characteristics of rare earth elements in Lower Cambrian black shale in Southeast Qian[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(2): 546~552.
- [2] 李文炎, 余洪云. 中国重晶石矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 14~26.
LI Wen-yan, YU Hong-yun. Barite deposits in China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1991: 14~26.
- [3] 王丽波, 久 凯, 曾维特, 付景龙, 赵 松. 上扬子黔北地区下寒武统海相黑色泥页岩特征及页岩气远景区评价[J]. 岩石学报, 2013, 29(9): 3263~3278.
WANG Li-bo, JIU Kai, ZENG Wei-te, FU Jing-long, ZHAO Song. Characteristics of Lower Cambrian marine black shales and evaluation of shale gas prospective area in Qianbei area, Upper Yangtze region[J]. Acta Petrologica Sinica, 2013, 29(9): 3263~3278.
- [4] 夏 菲, 马东升, 潘家永, 陈少华, 曹双林, 孙占学, 刘成东, 郭国林. 天柱大河边-新晃重晶石矿床矿物组成特征电子探针研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 289~294.
XIA Fei, MA Dong-sheng, PAN Jia-yong, CHEN Shao-hua, CAO Shuang-lin, SUN Zhan-xue, LIU Cheng-dong, GUO Guo-lin. EMP study of early Cambrian barite deposits, in eastern

- Guizhou, China[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(3): 289–294.
- [5] 韩善楚, 胡凯, 曹剑. 华南早寒武世黑色岩系重晶石矿床环带冰长石新发现及其意义[J]. *地质论评*, 2013, 59(6): 1143–1149.
- HAN Shan-chu, HU Kai, CAO Jian. First discovery of zoned hyalophane in the barite deposits hosted in early Cambrian black shales of south China and its geological implications[J]. *Geological Review*, 2013, 59(6): 1143–1149.
- [6] 杨瑞东, 魏怀瑞, 鲍森, 王伟, 王强. 贵州天柱上公塘-大河边寒武纪重晶石矿床海底热水喷流沉积结构、构造特征[J]. *地质论评*, 2007, 53(5): 675–682.
- YANG Rui-dong, WEI Huai-rui, BAO Miao, WANG Wei, WANG Qiang. Submarine hydrothermal venting-flowing sedimentary characters of the Cambrian Shanggongtang and Dahebian barite deposits, Tianzhu County, Guizhou Province[J]. *Geological Review*, 2007, 53(5): 675–682.
- [7] 魏怀瑞, 杨瑞东, 高军波, 王伟. 贵州寒武系底部黑色岩系型矿床沉积构造特征研究[J]. *现代地质*, 2012, 26(4): 673–681.
- WEI Huai-rui, YANG Rui-dong, GAO Jun-bo, WANG Wei. Primary study on the sediment structures in black-shale-series deposits of the basal Cambrian, Guizhou province[J]. *Geoscience*, 2012, 26(4): 673–681.
- [8] 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮, 肖加飞, 蒋国豪. 大河边-新晃超大型重晶石矿床地球化学特征及形成的地质背景[J]. *岩石学报*, 2002, 18(2): 247–256.
- FANG Wei-xuan, HU Rui-zhong, SU Wen-chao, QI Liang, XIAO Jia-fei, JIANG Guo-hao. Geochemical characteristics of Dahebian-Gongxi superlarge barite deposits and analysis on its background of tectonic geology[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2002, 18(2): 247–256.
- [9] 吴朝东, 杨承运, 陈其英. 新晃贡溪-天柱大河边重晶石矿床热水沉积成因探讨[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 1999, 35(6): 774–785.
- WU Chao-dong, YANG Cheng-yun, CHEN Qi-ying. The hydrothermal sedimentary genesis of barite deposits in west Hunan and east Guizhou[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1999, 35(6): 774–785.
- [10] 吴卫芳, 潘家永, 夏菲, 陈益平. 贵州天柱大河边重晶石矿床硫同位素研究[J]. *东华理工大学学报: 自然科学版*, 2009, 32(3): 205–208.
- WU Wei-fang, PAN Jia-yong, XIA Fei, CHEN Yi-ping. Sulfur isotope of the Dahebian barite deposit, Tianzhu, Guizhou Province[J]. *Journal of east China Institute of Technology: Natural Sciences*, 2009, 32(3): 205–208.
- [11] 彭军, 夏文杰, 伊海生. 湖南新晃贡溪重晶石矿床地质地球化学特征及成因分析[J]. *成都理工学院学报*, 1999, 26(1): 92–96.
- PENG Jun, XIA Wen-jie, YI Hai-sheng. Geological and geochemical characteristics and analysis of genesis of the Gongxi barite deposit, Xinhuan county, Hunan province[J]. *Journal of Chengdu University of Technology*, 1999, 26(1): 92–96.
- [12] 杨义录. 湘黔边境重晶石矿成矿地质背景及成矿模式浅析[J]. *贵州大学学报: 自然科学版*, 2010, 27(1): 43–48.
- YANG Yi-lu. The metallogenic geological background and metallogenic model of the barite mineral in Hunan-Guizhou border[J]. *Journal of Guizhou University: Natural Sciences*, 2010, 27(1): 43–48.
- [13] 高怀忠. 中国早寒武世重晶石及毒重石矿床的生物化学沉积成矿模式[J]. *矿物岩石*, 1998, 18(2): 70–77.
- GAO Huai-zhong. The biochemical sedimentary metallogenic model of baritic and witheritic deposits in Lower Cambrian in China[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1998, 18(2): 70–77.
- [14] 褚有龙. 中国重晶石矿床的成因类型[J]. *矿床地质*, 1989, 8(4): 91–96.
- CHU You-long. Genetic types of barite deposits in China[J]. *Mineral Deposits*, 1989, 8(4): 91–96.
- [15] 马慧英, 孙海清, 谢维. 扬子东南缘“南华纪”火山岩与沉积盆地演化[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(9): 2631–2640.
- MA Hui-ying, SUN Hai-qing, XIE Wei. “Nanhuaian” volcanic rocks and sedimentary basin evolution in southeastern margin of Yangtze platform[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(9): 2631–2640.
- [16] 徐世光, 郭远生. *地热学基础*[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 21–40.
- XU Shi-guang, GUO Yuan-sheng. *Basic of geothermics*[M]. Beijing: Science Press, 2009: 21–40.
- [17] 韩吟文, 马振东. *地球化学*[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 225–230.
- HAN Yin-wen, MA Zhen-dong. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 225–230.
- [18] CHENG Yong-sheng. Geological features and S isotope composition of tin deposit in Dachang ore district in Guangxi[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(9): 2938–2945.
- [19] ZARTMAN R E. Plumbotectonics-the model[J]. *Tectonophysics*, 1981, 75(1/2): 135–162.
- [20] OHMOTO H, RYE R O. Isotopes of sulfur and carbon[C]// BARNES H L. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. New York: Wiley, 1979: 509–567.
- [21] 范祖全, 于明舜, 钟太山, 周振冬. 湘西贡溪气液沉积型层状重晶石矿床特征及成因分析[J]. *矿物岩石*, 1986, 6(3): 65–75.
- FAN Zu-quan, YU Ming-xun, ZHONG Tai-shan, ZHOU Zhen-dong. Tentative investigation of origin and geologic features of layered barite deposit from Pneumato-hydrothermal sediments in Gongxi, Western Hunan[J]. *Minerals and*

- Rocks, 1986, 6(3): 65–75.
- [22] 朱笑青, 王中刚. 冲绳海槽热水区沉积物的地球化学特征[C]// 胡瑞忠. 矿床地球化学研究. 北京: 地震出版社, 1994: 108–112.
- ZHU Xiao-qing, WANG Zhong-gang. Geochemical characteristics of sediment at hot water region in the Okinawa Trough[C]// HU Rui-zhong. Study on Geochemistry. Beijing: Earthquake Publishing House, 1994: 108–112.
- [23] 夏 菲. 华南下寒武统重晶石矿床的地球化学特征[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 83–86.
- XIA Fei. The geochemical characteristics of the Lower Cambrian barite deposits in South China[M]. Beijing: Science Press, 2012: 83–86.
- [24] MOLDOWAN J M, SEIFERT W K, GALLEGOS E J. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks[J]. AAPG Bulletin, 1985, 69: 1255–1268.
- [25] 侯读杰, 冯子辉. 有机地球化学[M]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 150–186.
- HOU Du-jie, FENG Zi-hui. Oil and gas geochemistry[M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2011: 150–186.
- [26] 何江林, 王 剑, 付修根, 孙 涛, 申家年. 羌塘盆地胜利河油页岩有机地球化学特征及意义[J]. 沉积学报, 2010, 28(3): 626–634.
- HE Jiang-lin, WANG Jian, FU Xiu-gen, SUN Tao, SHEN Jia-nian. Geochemical characteristics and geological significance of Shengli river oil shale in Qiangtang Basin, Northern Tibet, China[J]. Acta Sedimentologica Sinica, 2010, 28(3): 626–634.
- [27] 夏 菲, 马东升, 潘家永, 孙占学, 曹双林, 陈少华, 聂文明, 吴 凯, 刘 莉. 天柱大河边重晶石矿床铅同位素特征及来源探讨[J]. 地球化学, 2005, 34(5): 501–507.
- XIA Fei, MA Dong-sheng, PAN Jia-yong, SUN Zhan-xue, CAO Shuang-lin, CHEN Shao-hua, NIE Wen-ming, WU Kai, LIU Li. Lead isotope geochemistry and lead source of the Dahebian barite deposits, Guizhou province[J]. Geochimica, 2005, 34(5): 501–507.
- [28] PALMER M R, EDMOND J M. The strontium isotope budget of the modern ocean[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1989, 92: 11–26.
- [29] PALMER M R, ELDERFIELD H. Sr isotope composition of sea water over the past 75 Myr[J]. Nature, 1985, 314: 526–528.
- [30] DENISON R E. Construction of the Cambrian and Ordovician seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ curve[J]. Chemical Geology, 1998, 152: 325–340.

(编辑 李艳红)