

锌同位素在矿床学中的应用:认识与进展*

王 跃,朱祥坤**

(中国地质科学院地质研究所国土资源部同位素地质重点实验室,北京 100037)

摘 要 文章报道了安徽铜陵新桥和凤凰山矽卡岩型矿床中闪锌矿和共生黄铁矿间的 Zn 同位素组成,获得了锌同位素在这 2 个矿物间的分馏系数,系统总结了锌同位素在不同储库和不同类型矿床中的分布特征,结合最新的研究成果,较全面地总结了锌同位素在矿床学领域的应用,得出了锌同位素可以用来示踪流体演化和源区变化的基本认识。在成矿流体体系的演化过程中,随着矿物的沉淀,流体的逐渐富集重同位素,晚期矿物相对于早期矿物富集锌的重同位素。在热液流体对同一源区淋滤萃取的过程中,重同位素优先被淋滤出来,晚期淋滤出的流体相对早期淋滤出的流体富集轻同位素。

关键词 地球化学,锌同位素,矿物对,流体演化,源区变化,铜陵

中图分类号:P618.43

文献标志码:A

Application of Zn isotopes to study of mineral deposits: A review

WANG Yue and ZHU XiangKun

(Institute of Geology, CAGS, Laboratory of Isotope Geology, MLR, Beijing 100037, China)

Abstract

This paper reports Zn isotope compositions of sphalerites and associated pyrites from the Xinqiao and the Fenghuangshan skarn type sulfide deposits in Anhui Province. Sphalerite pyrite fractionation factor is also discussed. Basic distribution of Zn isotope composition in different reservoirs and different types of deposits is systematically summarized in this paper. Based on results obtained by previous researches, this paper deals systematically with the application of Zn isotope system to the study of ore deposits. It is found that Zn isotope can be used to trace the fluid evolution and the variation of source area. During the fluid evolution in a hydrothermal fluid system, the fluid became enriched in heavier Zn isotope with the precipitation of minerals. Zn isotope composition of late stage minerals is heavier than that of early stage minerals. During the leaching of the same source area, the source area was gradually depleted in heavy Zn isotope with the preferential leaching of heavy Zn isotope by hydrothermal fluids, resulting in the more depletion of the heavy isotope in the late fluid than in the early fluid.

Key words: geochemistry, Zn isotopes, mineral pair, fluid evolution, source variation, Tongling ore district

锌是自然界中普遍存在的过渡元素之一,主要学过程。锌是重要的成矿元素,主要成矿矿物为闪以 +2 价离子出现,广泛参与多种地球化学和生物化锌矿和菱锌矿,是矿床学研究中重点关注的元素之

* 本文得到国家重点基础研究发展规划项目(2007CB411408)和基本科研业务费(J0702)共同资助

第一作者简介 王 跃,女,1984年生,博士研究生,同位素地球化学专业。Email:wyivy@yahoo.com.cn

** 通讯作者 朱祥坤,男,1961年生,主要从事同位素地球化学研究。Email:xiangkun@cags.net.cn

收稿日期 2009-12-11;改回日期 2010-03-24。李德先编辑。

一。它是生命活动所必需的微量营养元素,在自然界中的分布对生物活动有着重要影响,为生物圈-地圈相互作用的研究构筑了桥梁。但当其含量超过一定浓度时又会造成环境污染。目前研究显示,锌在自然界中存在较大的同位素分馏,因此,锌同位素组成的研究在示踪成矿作用、生物演化、环境污染等方面具有很大的应用潜力。

锌有5个稳定同位素,分别为 ^{64}Zn (48.63%)、 ^{66}Zn (27.90%)、 ^{67}Zn (4.10%)、 ^{68}Zn (18.75%)和 ^{70}Zn (0.62%) (Rosman et al., 1998)。Blix等(1957)和Rosmar(1972)最早开展了对自然样品中锌同位素组成的调查,但限于当时的分析精度(误差1%~2%),没有发现地球样品的锌同位素组成存在变化。随着多接收器电感耦合等离子体质谱(MC-ICP-MS)的诞生和发展,同位素测试精度有了大幅度提高,对锌同位素组成的高精度测试成为可能。Marèchal等(1999)率先利用等离子体质谱技术进行了地质样品和生物样品锌同位素组成的高精度测定,结果表明,自然样品中锌同位素组成的变化广泛存在。十年来,锌同位素广泛地被应用于天体(Luck et al., 2005; 2006; Moynier et al., 2006; 2007; Herzog et al., 2009)、地质(Marèchal et al., 1999; Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005; John et al., 2008)、环境(Bermin et al., 2006; Vance et al., 2006; Weiss et al., 2007)和生物(Marèchal et al., 1999; Marèchal, 2000; Zhu et al., 2002; Weiss et al., 2007)等研究领域。

近代矿床学的许多重大进展都与稳定同位素示踪技术的应用有关。但从成矿学角度来讲,传统的H、C、O、S等稳定同位素对成矿物质来源与集聚过程的研究毕竟是间接的,其主要研究对象只是矿化剂元素,而不是矿化元素本身,因此,传统的稳定同位素研究仍带有一定的推断性和不确定性。近年来,同位素测试技术的发展为运用锌同位素直接示踪锌的成矿作用提供了可能性。目前,国际上部分学者对锌同位素在矿床学领域的应用进行了开拓性的研究(Albarède et al., 2004; Mason et al., 2005; Wilkinson et al., 2005; John et al., 2008)。这些研究既指示了锌同位素在示踪矿床形成机理等方面的潜力,又为今后的研究提供了必要的数据积累。

文章报道了对安徽铜陵矿集区锌同位素研究的初步结果,并结合已有资料,对锌同位素体系及其在矿床学领域的应用进行基本总结。

1 各种储库中的锌同位素组成

文章中采用的同位素组成以千分偏差表示:

$$\delta^{66}\text{Zn} = \left[\left(\frac{^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}}{^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}}{^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{标样}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta^{68}\text{Zn} = \left[\left(\frac{^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}}{^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{样品}} / \left(\frac{^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}}{^{68}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}} \right)_{\text{标样}} - 1 \right] \times 1000$$

$$\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{A-B}} = \delta^{66}\text{Zn}_{\text{A}} - \delta^{66}\text{Zn}_{\text{B}}$$

文中所引用的数据均已统一为JMC-0379L标准物质。

锌广泛分布于地壳、大气和生物中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的总体分布范围为-5.44‰~6.93‰,平均值为0.51‰($n=827$)。其中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的最大值和最小值分别出现在月壤和月海玄武岩样品中。地球样品中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 最大值为2.49‰,出现在玻璃陨石样品中;最小值为-0.91‰,出现在植物样品中。相对于陆地物质的平均锌同位素组成(0.39‰±0.55‰),海洋物质更为富集重同位素(0.56‰±0.34‰)(图1)。为了约束整体硅酸盐地球的平均锌同位素组成,为地球物质的锌同位素组成提供一个参考基点,下面将重点讨论陨石、地幔和地壳的锌同位素组成特征。

1.1 陨石中的锌同位素

陨石可能代表了地球形成时的原始物质。Luck等(2005, 2006)对铁陨石、碳质球粒陨石和普通球粒陨石进行了锌同位素分析,结果表明,碳质球粒陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为0.19‰~0.49‰,普通球粒陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为-1.30‰~0.74‰,铁陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为-0.59‰~2.20‰。Moynier等(2007)对普通球粒陨石和铁陨石进行了锌同位素分析,研究指出,普通球粒陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围为-0.20‰~0.26‰,铁陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为0.38‰~1.11‰,均落入Luck等所观测到的范围内。现有的数据表明,碳质球粒陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为0.19‰~0.49‰,平均值为0.35‰±0.20‰。普通球粒陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为-1.30‰~0.74‰,平均值为0±0.92‰。铁陨石 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为-0.50‰~2.20‰,平均值为0.64‰±2.00‰(图2)。

一般认为碳质球粒陨石代表了太阳系的初始物质(欧阳自远,1988)。因此,碳质球粒陨石的锌同位素组成为地球初始物质的锌同位素组成提供了重要参考。现有研究表明,碳质球粒陨石的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的

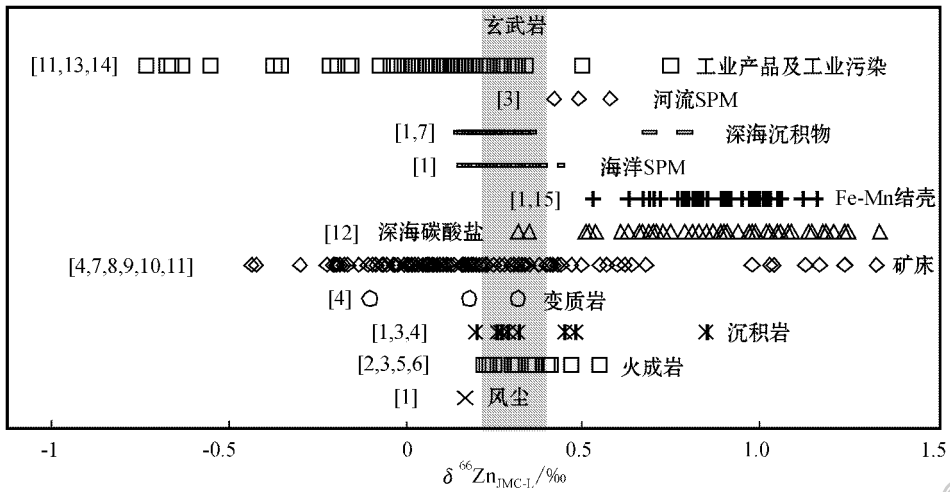


图 1 陆源物质和海洋储体中的锌同位素组成特征

Fig. 1 Zn isotope compositions of terrestrial and oceanic materials

数据引自 (Data sources) [1] Marèchal , 2000 ; [2] Herzog et al , 2009 ; [3] Bentahila et al . , 2008 ; [4] Weiss et al . , 2007 ; [5] Toutain et al . , 2008 ; [6] Veirs et al . , 2007 ; [7] Marèchal et al . , 1999 ; [8] Albarede et al . , 2004 ; [9] Mason et al . , 2005 ; [10] Wilkinson et al . , 2005 ; [11] John et al . , 2008 ; [12] Pichat et al . , 2003 ; [13] Cloquet et al . , 2006 ; [14] Mattielli et al . , 2009 ; [15] Chapman et al . , 2006 ; [16] 蒋少涌等 (Jiang et al .) 2001

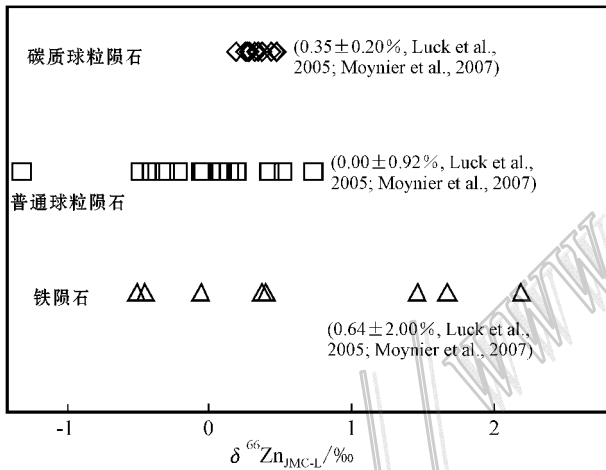


图 2 陨石中的锌同位素组成特征

Fig. 2 Zn isotope compositions of meteorites

平均值为 $0.35‰ \pm 0.20‰$ 。所以有理由认为 地球物质的锌同位素平均组成应在 $0.35‰ \pm 0.20‰$ 左右。

1.2 地幔中的锌同位素

Marèchal (2000) 报道了 Reunion 岛玄武岩样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $0.25‰$ 。Ben 等 (2003) 的研究表明 , 各洋岛和洋中脊玄武岩样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 介于 $0.2‰ \sim 0.3‰$ 之间。Ben 等 (2006) 对 MORB 进行了锌同位素的研究 , 3 个大洋的 MORB 样品 $\delta^{66}\text{Zn}$ 均为

$0.25‰$ 。Chapman 等 (2006) 对玄武岩标准物质 BCR-1 的锌同位素组成进行了测定 , $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $0.29‰$ 。Toutain 等 (2008) 对玄武岩标准物质 BCR-1 的锌同位素组成进行了测定 , $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $0.26‰$ 。唐索寒等 (2008) 对玄武岩标准物质 CAGSR-1 进行了锌同位素组成的测定 , $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $0.48‰$ 。Herzog 等 (2009) 对 Piton des Neiges、Pele 's tears 洋岛玄武岩和玄武岩标准物质 BHVO-2、BCR-2 和 BIR-2 进行了锌同位素物质组成的分析 , $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $0.22‰ \sim 0.40‰$ 。现有的数据表明 , 玄武岩的总体 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分布范围为 $0.22‰ \sim 0.48‰$, 平均值为 $0.32‰ \pm 0.16‰$ (表 1 图 1)。

如果地幔部分熔融过程中发生的锌同位素分馏不明显 , 那么地幔的锌同位素组成应与玄武岩相近。

1.3 地壳中的锌同位素

上地壳部分的锌同位素组成可以通过页岩和黄土的平均锌同位素组成进行很好的约束。Marèchal 等 (1999) 研究了黑色页岩和风尘中的锌同位素组成。其 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的总体变化范围很小 , 为 $0.17‰ \sim 0.32‰$, 平均值为 $0.24‰ \pm 0.14‰$ 。另外 , 上地壳结晶部分的锌同位素组成也可以通过世界范围内不同来源的火成岩进行约束。Viers 等 (2007) 对喀麦隆地区的花岗岩和花岗闪长岩进行了锌同位素分析 ,

表 1 玄武岩中的锌同位素组成

Table 1 Zn isotope compositions of basalts

样品号	描述	采样地区	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC-L}}/\text{‰}$	参考文献
RUE 928-27	玄武岩	Reunion	0.25	Marèchal, 2000
—	玄武岩	—	0.25	Ben et al., 2006 ^①
Piton des neiges	玄武岩	Reunion	0.34	Herzog et al., 2009
Pele 's tears	玄武岩	Nyiragongo	0.37	Herzog et al., 2009
Pele 's tears	玄武岩	Nyiragongo	0.22	Herzog et al., 2009
BHVO-2	标准物质	—	0.30	Herzog et al., 2009 ^②
BCR-2	标准物质	—	0.41	Herzog et al., 2009 ^②
BIR-2	标准物质	—	0.40	Herzog et al., 2009 ^②
BCR-1	标准物质	—	0.28	Chapman et al., 2006 ;Toutain et al., 2008 ^②
CAGSR-1	标准物质	—	0.48	唐索寒等 2008 ^③

注 ① 数据引自会议摘要,三个样品分别为来自三大洋的洋中脊玄武岩;② USGS 标准物质 BHVO-2,BCR-1,BCR-2,BIR-2;③ 样品为来自国家质量监督检验检疫总局的玄武岩标准物质 GBW07105,命名为 CAGSR-1。

花岗闪长岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.41‰,花岗岩的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.47‰。Bentahila 等 (2008) 对台湾造山带的安山岩进行了分析, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.55‰ ± 0.05‰。Toutain 等 (2008) 对 Merapi 安山岩进行了锌同位素测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 0.24‰ ± 0.02‰。这些火成岩的锌同位素组成的平均值为 0.34‰ ± 0.26‰。

这些储库的平均锌同位素组成说明,地壳中的平均锌同位素组成应位于 0.31‰ 附近(相对于 JMC-0379L 标准物质)。

2 锌同位素在矿床中的分布特征

2.1 锌同位素在共生硫化物间的分布

同位素在共生矿物间的分配是同位素地球化学的基本理论问题。对锌同位素在共生矿物间的分配规律的研究不仅是同位素分馏理论体系构筑不可或缺的组成部分,同时,对这一问题的正确认识将为锌同位素体系在成岩成矿研究中的应用奠定必要的理论基础。然而,当前对这一重要理论问题的研究还十分有限。

为了对 Zn 同位素在共生矿物间的分配有个初步的认识,选取铜陵矿集区 3 件硫化物矿石样品进行了研究(样品 08XQ-4 采自新桥多金属矿床,样品 08FHS-1 和 08FHS-2 采自凤凰山矽卡岩型矿床)。3 件样品均为细粒块状结构,黄铁矿和闪锌矿单矿物经手工初选后在显微镜下进行了二次挑选。将定量称取的黄铁矿和闪锌矿单矿物样品放入 Teflon 溶样瓶,在超声仪中用 Milli-Q 超纯水清洗,之后加入 1 mL 5 mol/L HNO₃,放置在电热板上加热,直至样品

完全溶解。将溶解后的样品蒸干并转化为 HCl 介质,采用离子交换层析法实现 Zn 与其他元素的分离(唐索寒等,2006)。样品的化学处理在国土资源部同位素重点实验室的超净实验室完成。实验所用的 H₂O 经 Millipore 系统纯化,电阻为 18.2 MΩ, HCl 和 HNO₃ 为优级纯试剂在超净室经二次亚沸蒸馏纯化得到。Zn 同位素的测定在国土资源部同位素地质重点实验室的 Nu Plasma HR 型多接受电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)上进行,测试在低分辨率模式下运行,采用标准-样品交叉法对仪器的质量分馏进行校正(李世珍等,2008)。化学分离后的样品溶入 0.1 mol/L HCl 介质中,通过自动进样器和膜去溶 DSN-100 进入等离子体火炬离子化,进样浓度为 200 × 10⁻⁹,样品和标准样品之间分别用 10% 和 1% 的 HCl 清洗各 5 min。数据采用牛津大学 Belshaw 博士提供的基于 Unix 操作系统的控制软件进行自动采集,每组数据采集之前进行 20 s 的背景测定。Zn 同位素的测定结果以样品相对于标准物质(JMC-Lyon Zn)的千分偏差表示。

测试分析结果表明,在所分析的 3 件样品中,闪锌矿均比同一样品中的黄铁矿富集锌的重同位素(表 2 图 3)。新桥样品(08XQ-4)的闪锌矿和黄铁矿中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 0.05‰ 和 -0.19‰,两者之差 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{闪-黄}}$ 为 0.24‰。2 个凤凰山样品(08FHS-1 和 08FHS-2)中的闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 0.08‰ 和 0.08‰,黄铁矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 -0.15‰ 和 -0.39‰,闪锌矿与对应的黄铁矿的 $\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{闪-黄}}$ 分别为 0.23‰ 和 0.47‰。假定闪锌矿和黄铁矿形成时它们的同位素处于平衡状态,则这些研究结果表明,

表 2 黄铁矿-闪锌矿矿物对中的锌同位素组成

Table 2 Zn isotope compositions of pyrite-sphalerite

		mineral pairs	
样品号	采样地区	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{黄铁矿}}/\text{‰}$	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{闪锌矿}}/\text{‰}$
08XQ-4	新桥矿床	-0.19	0.05
08FHS-1	凤凰山矿床	-0.15	0.08
08FHS-2	凤凰山矿床	-0.39	0.08
平均值		-0.24	0.07

注 根据仪器长期测定的重现性估计的 ^{66}Zn 外部精度为 0.11。

在这两个矿床的硫化物形成温度下,闪锌矿和黄铁矿间的 $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 分馏系数 $\alpha_{\text{闪黄}}$ 应介于 1.0002 到 1.0005 之间。

尽管闪锌矿和黄铁矿之间锌同位素分馏系数的精确确定还有待于进一步工作,但该研究提供了共生的闪锌矿和黄铁矿间存在锌同位素分馏的令人信服的证据。

与此相关,Mason 等(2005)和 John 等(2008)对硫化物矿床和现代洋底黑烟囱硫化物的研究结果指示了闪锌矿和黄铜矿间存在锌同位素分馏。Mason 等(2005)对俄罗斯乌拉尔地区 Alexandrinka VHMS 型矿床的深部补给脉中共生的硫化物进行了锌同位素研究。研究结果表明 2 个纯黄铜矿样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 -0.43‰ 和 -0.42‰ ,黄铜矿为主(黄铜矿约占 85%)含有一定量闪锌矿的矿物组合中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 -0.10‰ ;闪锌矿为主(闪锌矿占 75%)含有一定量的黄铜矿的矿物组合中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 0.07‰ 。类似地,John 等(2008)对大洋底黑烟囱矿床中共生的黄铜矿和闪锌矿为主的矿物组合进行了锌同位素的研究,黄铜矿的平均值为 0.08‰ ,闪锌矿为主的矿物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 平均值为 0.17‰ 。这些结果均指示,相对于黄铜矿,闪锌矿更富集锌的重同位素。

综上所述,现有研究表明,锌同位素在不同硫化物间存在质量分馏,相对于黄铁矿和黄铜矿,闪锌矿富集锌的重同位素。

2.2 不同矿床类型中闪锌矿的锌同位素组成

Marèchal 等(1999)对意大利 Gorno 和 Raibl 岩浆型矿床中的 2 个闪锌矿样品进行了锌同位素的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 0.02‰ 和 0.44‰ 。蒋少涌等(2001)对岩浆热液矿床中的 2 个闪锌矿样品进行了锌同位素组成的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 0.20‰ 和 0.21‰ 。Albarède 等(2004)对法国东南部 Cevennes MVT 铅锌矿中的闪锌矿进行了锌同位素的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围为 $0.01\text{‰} \sim 0.54\text{‰}$,平均值为

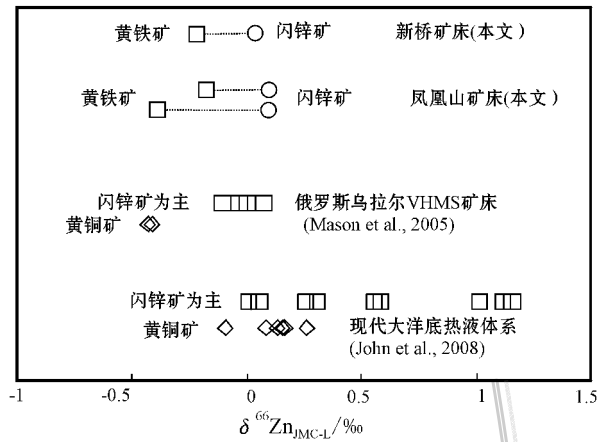


图 3 硫化物间的锌同位素分布特征

Fig. 3 Comparison of Zn isotope compositions between different sulfides

$0.24\text{‰} \pm 0.35\text{‰}$ 。Snoko 等(2008)对澳大利亚、比利时和扎伊尔的 SEDEX 型矿床中的闪锌矿进行了锌同位素组成的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围为 $0.02\text{‰} \sim 0.16\text{‰}$,平均值为 $0.09\text{‰} \pm 0.10\text{‰}$ 。Snoko 等(2008)对 Kipushi 型和 Calamine 型矿床中的闪锌矿进行了锌同位素组成的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围分别为 $-0.03\text{‰} \sim 0.28\text{‰}$ 和 $0.07\text{‰} \sim 0.37\text{‰}$,平均值分别为 $0.11\text{‰} \pm 0.16\text{‰}$ 和 $0.22\text{‰} \pm 0.30\text{‰}$ 。Wilkinson 等(2005)对爱尔兰 Midlands VMS 矿床中的闪锌矿进行了锌同位素的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围为 $-0.17\text{‰} \sim 1.33\text{‰}$,平均值为 $0.21\text{‰} \pm 0.66\text{‰}$ 。Mason 等(2005)对俄罗斯乌拉尔 Alexandrinka 赋存于火山岩的块状硫化物矿床(VHMS)中的闪锌矿进行了锌同位素组成的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 -0.027‰ 。其他类型不明确的矿床中,闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化范围为 $0.09\text{‰} \sim 0.37\text{‰}$,平均值为 $0.23\text{‰} \pm 0.22\text{‰}$ (Snoko et al., 2008; Weiss et al., 2007)。Chapman 等(2006)对闪锌矿标准物质 BCR-027 进行了锌同位素组成的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 平均值为 $0.33\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$ ($2s, n=8$),标准物质锌同位素组成的测定有利于世界范围内各实验室间的交叉定标。本次研究对铜陵矿集区内的新桥矿床和凤凰山矿床中的 3 个闪锌矿样品进行了锌同位素的测定, $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 0.05‰ , 0.08‰ 和 0.08‰ (表 2)。

由于现有的研究资料非常少,难以得出不同矿床类型中闪锌矿的锌同位素组成方面的明确规律。但从已有的数据来看,岩浆矿床、MVT、VMS、

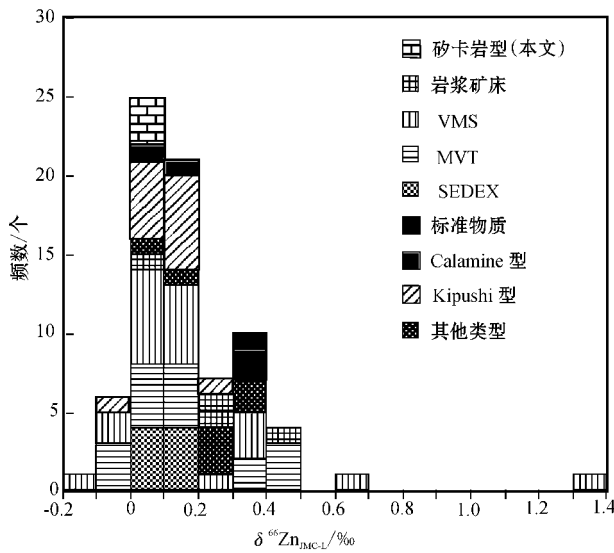


图4 不同类型矿床中闪锌矿的锌同位素组成

Fig. 4 Distribution of $\delta^{66}\text{Zn}$ values of sphalerites from different types of ore deposits

其他数据引自 (Other data sources): Maréchal et al. ,1999 ; Mason et al. ,2005 ; Wilkinson et al. ,2005 ;Albarède et al. ,2004 ;Sonke et al. ,2008 ;Weiss et al. ,2007 ;Chapman et al. ,2006 ;蒋少涌等 (Jiang et al.),2001

SEDEX型、Kipushi型、Calamine型和矽卡岩型矿床中,闪锌矿的锌同位素组成上的变化相差不大,平均值为 $0.17\text{‰} \pm 0.40\text{‰}$,与闪锌矿标准物质 BCR-027 和地球的平均值接近,最大的变化范围出现在 VMS 矿床中, $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $-0.17\text{‰} \sim 1.33\text{‰}$,最大值 1.33‰ 出现在浅色闪锌矿样品中,说明不同颜色的闪锌矿锌同位素组成可能有所不同(图4)。

2.3 VMS 矿床中锌同位素组成的变化规律

Wilkinson 等 (2005) 对爱尔兰热液交代铅锌矿中一系列沉淀环境下形成的 19 个闪锌矿样品进行了锌同位素的测定。除了位于 CW 矿体中的浅色 (黄-绿色) 闪锌矿样品 ($\delta^{66}\text{Zn} = 1.33\text{‰}$) 外,整体 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.17\text{‰} \sim 0.64\text{‰}$,平均值为 $0.15\text{‰} \pm 0.19\text{‰}$ 。在热液成矿体系的不同位置,闪锌矿的锌同位素组成呈现分带现象(图5)。总体上,从位于矿体下部的补给脉向上到主矿体,从主矿体向外到次矿体,再向外到成矿远景区,锌同位素组成呈现逐渐变重的趋势。其中,在主矿体中,成矿阶段早期形成的闪锌矿与主矿体下部补给脉中的闪锌矿具有相近的锌同位素组成,成矿阶段晚期形成的闪锌矿相对于成矿阶段早期形成的闪锌矿,锌同位素组成更重。

Mason 等 (2005) 对俄罗斯乌拉尔 Alexandrinka 赋存于火山岩中的块状硫化物矿床 (VHMS) 中深部补给脉、热液烟囱和次生蚀变的碎屑沉积物进行了锌同位素组成的研究。整体 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 $-0.43\text{‰} \sim 0.23\text{‰}$ 。其中,烟囱核部的锌同位素组成与补给热液来源的深部补给脉接近(图6)。烟囱中的锌同位素组成呈现出从烟囱壁向烟囱核部 $\delta^{66}\text{Zn}$ 系统降低的特点, $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为 $-0.027\text{‰} \sim 0.231\text{‰}$ (图7)。

2.4 现代洋底热液体系中锌同位素组成的变化规律

John 等 (2008) 对东太平洋隆 (EPR) 海底热液通道内的热液流体和矿物、大西洋中脊的 TAG 热液场

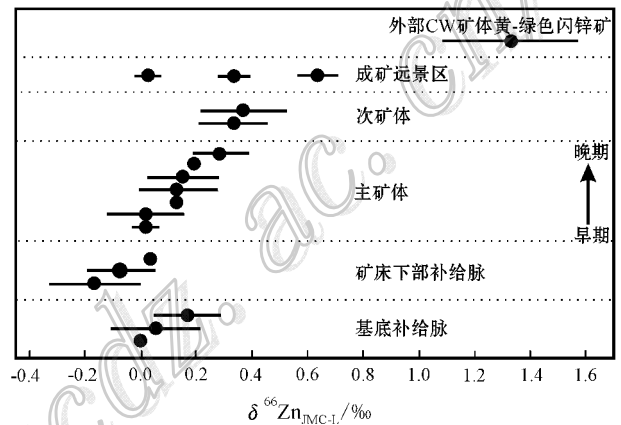


图5 爱尔兰 Midlands VMS 矿床不同部位的闪锌矿的锌同位素组成 (Wilkinson et al. ,2005)

Fig. 5 Zn isotope compositions of sphalerites from different positions of the Irish Midlands ore field (after Wilkinson et al. ,2005)

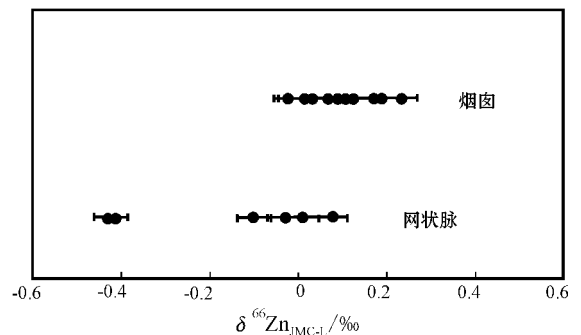


图6 俄罗斯乌拉尔 Alexandrinka VHMS 矿床中不同部位的锌同位素组成特征 (据 Mason et al. 2005 修改)

Fig. 6 Zn isotope compositions of different positions of Alexandrinka VMS ore deposit, Urals, Russia (modified after Mason et al. 2005)

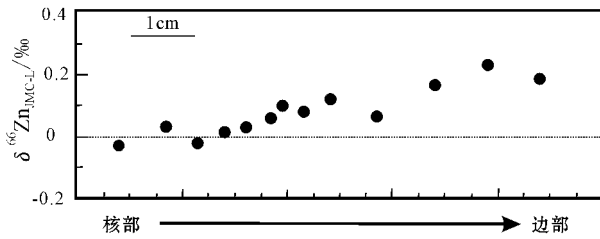


图 7 俄罗斯乌拉尔 Alexandrinka VHMS 矿床烟囱中锌同位素组成的变化规律(数据引自 Mason et al., 2005)

Fig. 7 Variations of Zn isotope compositions in the chimney of Alexandrinka VHMS ore deposit, Urals, Russia (data from Mason et al., 2005)

和 Guaymas 盆地内的热液流体进行了锌同位素组成的测定。其中,对 EPR 热液通道内流体和矿物锌同位素组成的对比研究表明,同一烟囱通道内,流体的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比矿物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 重,对高温烟囱和低温烟囱中锌同位素组成的对比研究表明,洋底热液体系的锌同位素组成受温度的影响。这种温度对 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的影响体现在流体的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 、矿物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 和流体与矿物间 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的差异三个方面。同一热液场(EPR)内,低温流体($<250^\circ\text{C}$)的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 比高温流体的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 具有更大的变化范围和更高的平均值。高温烟囱中矿物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为 $-0.09\text{‰} \sim 0.32\text{‰}$;而低温烟囱中矿物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为 $0.57\text{‰} \sim 1.17\text{‰}$,高温烟囱具有更大的变化范围和更高的平均值。低温烟囱中,矿物相对流体富集轻同位素的程度比高温烟囱中的富集程度要大(图 8)。

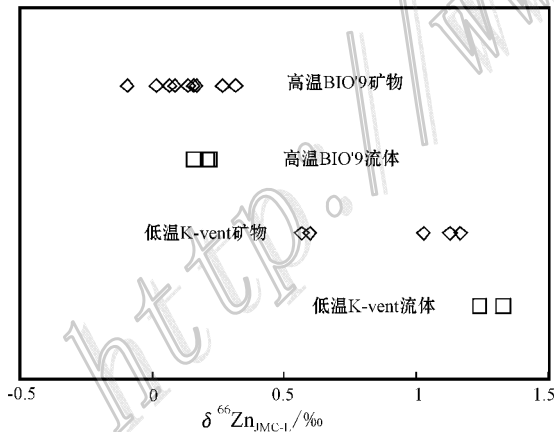


图 8 东太平洋隆热液系统内的锌同位素组成特征(数据引自 John et al., 2008)

Fig. 8 Zn isotope compositions of hydrothermal systems of East Pacific Rise (data from John et al., 2008)

3 锌同位素组成与成矿流体演化

地质流体在各种成矿作用中都起到重要的媒介作用,对成矿流体研究的本质是对地质作用中流体演化规律的研究。前人的实验和实测研究均指示,Zn 同位素示踪流体演化具有可能性。本文对前人的这些工作进行了高度的总结和归纳,得出 Zn 同位素在示踪流体演化方面的一些规律。在成矿流体的演化过程中,矿物的结晶沉淀导致流体体系中的锌同位素发生分馏,沉淀出的矿物相对于流体富集轻同位素,随着矿物的沉淀,流体逐渐富集重同位素;随着流体演化的持续进行,矿物不断沉淀出来,晚期矿物较早期矿物沉淀于更为富集重同位素的流体,因此,晚期形成的矿物要比早期形成的矿物富集重同位素。

锌的成矿矿物主要为闪锌矿和菱铁矿。Marèchal 等(2002)对锌的碳酸盐矿物的沉淀过程中锌同位素的分馏进行了初步实验研究。实验在 30°C 和 50°C 下进行,分别用 ZnCl_2 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与方解石反应生成菱锌矿(ZnCO_3)沉淀。结果发现,沉淀出的矿物富集锌的轻同位素,溶液富集重同位素($^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ 分馏系数 $\alpha_{\text{溶液-矿物}}$ 介于 1.000 04 到 1.000 11 之间)。Archer 等(2004)对锌的硫化物的沉淀过程中锌同位素的分馏进行了初步实验研究。实验在室温、无机厌氧条件下进行。实验结果表明,沉淀和溶液之间发生了锌同位素的分馏,沉淀富集轻同位素,溶液富集重同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{溶液-矿物}} = 0.36\text{‰}$)。

对现代洋底热液系统的观测结果与上述实验结果一致。John 等(2008)对洋底热液体系中的流体和矿物样品进行了锌同位素组成的直接测定。测定结果表明,无论高温烟囱还是低温烟囱中,矿物的锌同位素组成均比对应的流体轻,即矿物富集锌的轻同位素,流体富集重同位素。

Fernandez 等(2009)对闪锌矿矿物在淋滤过程中的锌同位素分馏进行了连续批式淋滤实验(Continuous batch experiment)。实验分别在 $\text{pH} = 2$ 和 $\text{pH} = 4$ 温度($25 \pm 0.2^\circ\text{C}$)条件下进行,在设定的时间间隔内取出溶液和矿物,处理后进行锌同位素组成的测定。实验结果发现,在淋滤的初始阶段,淋滤出的溶液相对于闪锌矿来说富集重同位素,被淋滤的闪锌矿富集轻同位素($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{溶液-矿物}} = 0.2\text{‰}$)。但

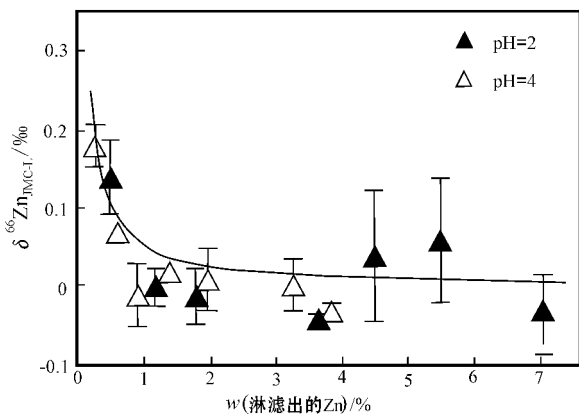


图9 闪锌矿连续批式淋滤实验中的锌同位素分馏
(据 Fernandez et al., 2009)

Fig. 9 Zn isotope separation factors for continuous batch experiment of sphalerite (after Fernandez et al., 2009)

是,当1%的闪锌矿矿物被淋滤出来之后,这种溶液和矿物间的锌同位素分馏迅速消失,溶液和矿物之间达到一种平衡状态($\Delta^{66}\text{Zn}_{\text{溶液-矿物}} \approx 0\text{‰}$)。模拟计算结果表明,此时,溶解的Zn仅占总体质量的0.2%,说明淋滤过程只对矿物的表面进行了溶解,并没有对矿物内部产生作用,在淋滤过程的早期阶段,流体最富集重同位素(图9)。

这一实验结果从反演沉淀过程的角度间接地说明了在沉淀过程中,锌的重同位素优先在溶液中富集,轻同位素在沉淀中富集。这与沉淀实验的结果和前人的实测结果是吻合的。

综上所述,在成矿流体演化过程中,矿物的结晶沉淀会引起锌同位素分馏,矿物富集轻同位素,流体富集重同位素。这样,在瑞利分馏的情况下,成矿流体的锌同位素组成将随硫化物的不断沉淀而逐渐变重,从而使晚期形成的硫化物比早期硫化物富集锌的重同位素,形成如图5和图6所示的锌同位素组成的空间分带现象。

上述讨论表明,成矿流体的锌同位素组成随矿化作用的进行而演化,从而形成锌同位素的空间分带。这一认识的重要意义在于,可以通过对锌同位素组成变化的研究为反演成矿流体的演化规律提供线索;可以通过与目前比较成熟的流体包裹体体系的研究相结合,为辨明成矿流体的精细演化过程提供重要信息。

4 后记

在本文撰写完成后, Kelley等(2009)对阿拉斯加北部红狗矿区 SEDEX 型矿床中的闪锌矿的锌同位素组成进行了最新报道。研究表明,红狗矿区自南向北4个矿床(Main-Aqqaluk-Paalaq-Anarraqq)中闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 总体变化范围为0~0.60‰,与前人观测到的不同类型矿床中闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 组成的变化范围(-0.17‰~0.64‰)一致(VMS矿床中的一个最高值1.33‰除外)红狗矿区的闪锌矿数据和前人的研究结果共同限定了不同类型矿床中闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 平均值为 $0.18\text{‰} \pm 0.37\text{‰}$ 。研究还发现,闪锌矿的锌同位素组成呈现空间分带现象。位于深部脉状角砾岩中的闪锌矿的锌同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}$ 为0~0.14‰)落入浅部似层状矿体中闪锌矿的锌同位素组成($\delta^{66}\text{Zn}$ =0.04‰~0.60‰)的最低端(图10)。对浅部似层状矿体本身来讲,自南向北,从Main矿床-Aqqaluk矿床-Paalaq矿床-Anarraqq矿床,随着远离热液流体上涌中心,闪锌矿的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 也呈现逐渐递增的趋势。红狗矿区的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 自深部向浅部、自南向北逐渐递增的趋势可以反映流体运移过程中的锌同位素分馏。

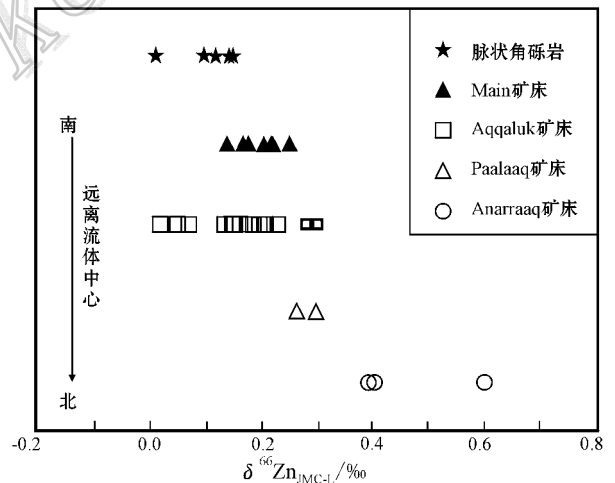


图10 阿拉斯加红狗矿区脉状角砾岩和不同矿床似层状矿体中闪锌矿的锌同位素组成 (Kelley et al., 2009)

Fig. 10 Zn isotope composition of sphalerites from veinlike breccia occurrences with the individual shale-hosted massive sulfide deposits in the Red Dog district (after Kelley et al., 2009)

Kelley 等 (2009) 认为对这种 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的空间分带的最合理的解释是流体运移过程中闪锌矿的沉淀导致锌同位素发生分馏, 轻的锌同位素优先进入早期形成的闪锌矿, 在较深部位(底部脉状角砾岩)和层状矿体靠近流体上涌中心的部位(Main 矿体)沉淀。随后, 富集锌的重同位素的流体逐渐向外迁移, 从而导致晚期形成的闪锌矿具有较重的锌同位素组成, 在较浅部和远离流体中心的部位(Aqqaluk、Paalaaq 和 Anarraaq 矿床)沉淀。在此研究之前, Anarraaq 矿床和红狗矿区其他矿床之间的初始关系是不清楚的。但是 $\delta^{66}\text{Zn}$ 自南向北的空间分带特征从锌同位素的角度说明, Anarraaq 矿床与红狗矿区其他矿床源自于同一热液体系, 是红狗矿区距离热液流体中心更远的一个组成部分。

这一研究与本文所总结出的规律一致, 即在成矿流体演化过程中, 矿物的结晶沉淀会引起锌同位素分馏, 矿物富集轻同位素, 流体富集重同位素, 晚期形成的硫化物比早期硫化物富集锌的重同位素。

References

- Albarède F and Beard B L. 2004. Analytical methods for non-traditional isotopes [J]. *Rev. Mineral Geochem.*, 55: 113-151.
- Archer C, Vance D and Butler I. 2004. Abiotic Zn isotope fractionations associated with ZnS precipitation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(11): A325.
- Bentahila Y, Ben Othman D and Luck J M. 2008. Strontium, lead and zinc isotopes in marine cores as tracers of sedimentary provenance: A case study around Taiwan oroger [J]. *Chem. Geol.*, 248: 62-82
- Ben Othman D, Luck J M, Tchalikian J M and Albarède F. 2003. Cu-Zn systematics in terrestrial basalts [C]. *Geophysical Research*, 5: 9669.
- Ben Othman, Luck J M, Bodinier J L, Arndt N T and Albarède F. 2006. Cu-Zn variations in Earth's mantle [C]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A46.
- Bermin J, Vance D, Archer C and Statham P J. 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater [J]. *Chem. Geol.*, 226: 280-297.
- Blix R, Ubisch H V and Wickman F. E. 1957. A search for variations in the relative abundance of the zinc isotopes in nature [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11: 162-164.
- Chapman J B, Peel K, Arnold T, Wilkinsion J J, Coles B J and Weiss D J. 2006. Fractionation of Cu, Zn and Fe within the plant-soil environment [C]. *Goldschmidt Conference Abstract*, A97.
- Cloquet C, Carignan J and Libourel G. 2006. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an Urban/Periurban area of northeastern France [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 40(21): 6594-6600.
- Fernandez A and Borrok D M. 2009. Fractionation of Cu, Fe, and Zn isotopes during the oxidative weathering of sulfide-rich rocks [J]. *Chem. Geol.*, 264: 1-12.
- Herzog G F, Moynier F, Albarede F and Berezhnoy A A. 2009. Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, zagami, pele 'hairs, and a terrestrial basalt [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73: 5884-5904.
- Jiang S Y, Lu J J, Gu L X, Hua R M and Jiang Y H. 2001. Determination of Cu, Zn, Fe isotopic compositions by MC-ICPMS and their geological applications [J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 40: 431-433 (in Chinese with English abstract).
- John S G, Rouxel O J, Craddock P R, Engwall A M and Boyle E A. 2008. Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys [J]. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 269: 17-28.
- Kelley K D, Wilkinson J J, Chapman J B, Crowther H L and Weiss D J. 2009. Zinc isotopes in sphalerite from metal deposits in the red dog district, northern Alaska [J]. *Econ. Geol.*, 104: 767-773.
- Li S Z, Zhu X K, Tang S H, He X X and Cai J J. 2008. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios [J]. *Acta Petrogogica et Mineralogica*, 27(4): 273-278 (in Chinese with English abstract).
- Luck J M, Ben Othman D and Albarède F. 2005. Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: Early solar nebula reservoirs and parent-body processes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(22): 5351-5363.
- Luck J M, Ben Othman D, Zanda B and Albarède F. 2006. Zn-Cu isotopes in chondritic components [C]. *Goldschmidt Conference Abstracts*, A373.
- Maréchal C N, Télouk P and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry [J]. *Chem. Geol.*, 156: 251-273.
- Maréchal C N. 2000. Abundance of Zinc isotopes as a marine biogeochemical tracer [J]. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1: 1999GC000029.
- Maréchal C N and Sheppard S M F. 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite or smithsonite at 30°C and 50°C [C]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: A484.
- Mason T F D, Weiss D J, Chapman J B, Wilkinsion J J, Tessalina S G, Spiro B, Horstwood M S A, Spratt J and Cloes B J. 2005. Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia [J]. *Chem. Geol.*, 221: 170-187.
- Mattielli N, Petit C J, Deboudt. K, Flament P, Perdrux E, Taillez A, Planchon J R and Weis D. 2009. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery [J]. *Atmospheric Environment*, 43: 1265-1272
- Moynier F, Albarède F and Herzog G F. 2006. Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70: 6103-6117.
- Moynier F, Toft J B, Philippe T, Luck J M and Albarède F. 2007. Comparative stable isotope geochemistry of Ni, Cu, Zn, and Fe in

- chondrites and iron meteorites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 71 : 4365-4379.
- Ouyang Z Y. 1988. *Cosmochemistry*[M]. Beijing : Science Press. 230p (in Chinese).
- Pichat S D C and Albarède F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 ka [J]. *Earth Planet. Sci. Lett* , 210 : 167-178.
- Rosman K J R. 1972. A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 36 : 801-819.
- Rosman K J R and Taylor P D P. 1998. Isotopic compositions of the elements 1997[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* , 27(6) : 1275-1287.
- Sonke J E , Sivry Y , Viers J , Freydier R , Dejonghe L , Andre L , Aggarwal J K , Fontan F and Dupre B. 2008. Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter[J]. *Chem. Geol.* , 252 : 145-157.
- Tang S H and Zhu X K. 2006. Chromatographic separation of Cu , Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination[J]. *Rock and Mineral Analysis* , 25(1) : 5-8 (in Chinese with English abstract).
- Tang S H , Zhu X K , Li J and Yan B. 2008. Preparation of reference material for Cu , Fe and Zn isotope measurement of geological samples[J]. *Acta Petrogogica et Mineralogica* , 27(4) : 279-284 (in Chinese with English abstract).
- Toutain J P , Sonke J , Munoz M , Nonell A , Polve M , Viers J , Freydier R , Sortino F , Joron J L and Sumarti S. 2008. Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano[J]. *Chem. Geol.* , 253 : 74-82.
- Vance D , Archer C , Bermin J , Kennaway G , Cox E J , Statham P J , Lohan M C and Ellwood M J. 2006. Zn isotopes as a new tracer of metal micronutrient usage in the oceans[C]. *Goldschmidt Conference Abstract* , A666.
- Viers J , Oliva P , Nonell A , Gelabert A , Sonke J E , Freydier R , Gainville R and Dupre B. 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi , Cameroon) [J]. *Chem. Geol.* , 239 : 124-137.
- Weiss D J , Rausch N , Mason T F D , Coles B J , Wilkinson J J , Ukonmaanaho L , Arnold T and Nieminen T M. 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* , 71 : 3498-3517.
- Wilkinson J J , Weiss D J , Mason T F D and Coles B J. 2005. Zinc and isotope variation in hydrothermal systems : Preliminary evidence from the Irish Midlands ore field[J]. *Econ. Geol.* , 100 : 583-590.
- Zhu X K , Guo Y , Williams R J P , O ' Nions R K , Matthews A , Belshaw N S , Canters G W , de Waal E C , Weser U , Burgess B K and Salvato B. 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth Planet. Sci. Lett.* , 200 : 47-62.

附中文参考文献

- 蒋少涌 , 陆建军 , 顾连兴 , 华仁民 , 姜耀辉. 2001. 多接收电感耦合等离子体质谱(MC-ICPMS) 测量铜、锌、铁的同位素组成及其地质意义[J]. *矿物岩石地球化学通报* , 20 : 431-433.
- 李世珍 , 朱祥坤 , 唐索寒 , 何学贤 , 蔡俊军. 2008. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. *岩石矿物学杂志* , 27(4) : 273-278.
- 欧阳自远. 1988. *天体化学* [M]. 北京 : 科学出版社. 230页.
- 唐索寒 , 朱祥坤. 2006. 用于多接收等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法[J]. *岩矿测试* , 25(1) : 5-8.
- 唐索寒 , 朱祥坤 , 李津 , 闫斌. 2008. 地质样品铜、铁、锌同位素标准物质的研制[J]. *岩石矿物学杂志* , 27(4) : 279-284.