

编号: 0258-7106(2012)01-0151-10

Re-Os 同位素定年对岩浆型 Cu-Ni 硫化物矿床 成矿时代的制约*

屈文俊¹ 陈江峰² 杜安道¹ 李超¹, 王礼兵¹

(¹ 国家地质实验测试中心, 北京 100037; ² 中国科学技术大学地球和空间科学学院 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘要 Re-Os 同位素体系被认为是岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床直接定年的有力工具。通过研究世界级典型岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床的 Re-Os 等时线表面年龄, 发现有时能得到成矿年龄, 有时得到与成矿年龄不一致的表面年龄或根本得不到 Re-Os 等时线, 还有时同一矿床的不同类型矿石给出不同的 Re-Os 等时线表面年龄。文章介绍了能够解释上述现象的理论模型。模型预测对与基性-超基性岩共生的 Cu-Ni 硫化物矿床, 除一些特殊情况外, 块状矿石可得到有地质意义的 Re-Os 等时线年龄, 浸染状矿石常得到没有地质意义的假等时线, 而浸染状矿石常得到有地质意义的 Os 同位素初始比值, 而块状矿石给出的 Os 同位素表面初始比值往往没有地质意义。因此, 建议在应用 Re-Os 同位素体系定年时要结合矿床类型、矿石类型以及成矿过程等因素综合考虑, 对 Re-Os 数据的科学合理解释同样需要从矿床学和同位素地球化学的基本原理出发, 结合矿床的实际情况, 进行深入分析研究。

关键词 地球化学; Re-Os 定年; 岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床; Os 同位素初始比值均一化; 熔离后的 Os 同位素扩散
中图分类号: P618.41; P618.63 **文献标志码**: A

Re-Os dating: Constraints on mineralization age of magmatic Cu-Ni sulfide ore deposit

QU WenJun¹, CHEN JiangFeng², DU AnDao¹, LI Chao¹ and WANG LiBing¹

(¹ National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China; ² CAS Key Laboratory of Crust-Mantle Materials and Environments, School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract

Re-Os isotopic geochronology has been proved to be a powerful tool for direct dating of magmatic Cu-Ni sulfide ore deposits. Through Re-Os isotopic studies of world-class ore deposits, the authors have found that the apparent Re-Os ages sometimes are consistent with or close to the mineralization age, but sometimes are inconsistent or even fail to be obtained. What is more, different Re-Os isochron ages can sometimes be obtained for different types of ores from the same ore deposit. In this paper, theoretical models were illustrated for solving the above problems. On the basis of these models, massive ores of mafic-ultramafic rock associated Cu-Ni sulfide deposits would yield geologically meaningful Re-Os age while pseudo-isochron would often be obtained for disseminated ores. Disseminated ores usually yield geologically meaningful initial Os isotopic ratio, whereas massive ores would yield geologically meaningless apparent initial ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os ratio, except for a few cases. Therefore, in or-

* 本文得到国家自然科学基金项目(40972070)的资助

第一作者简介 屈文俊, 男, 1964年生, 博士, 研究员, 主要从事同位素地球化学及岩矿分析方法研究。Email: quwenjun@sina.com
收稿日期 2011-02-21; 改回日期 2011-09-24。秦思婷编辑。

der to obtain geologically meaningful Re-Os age, we should take into account such factors as the type of the ore deposit, the type of the ore and the ore-forming process. Furthermore, in order to correctly interpret the geological meaning of the apparent Re-Os age, it is necessary to carry out a detailed study of the dated ore deposit based on the basic principles of economic geology and isotope geochemistry.

Key words: geochemistry, Re-Os dating, magmatic Cu-Ni sulfide ore deposit, homogenization of initial Os isotopic ratio, post-segregation diffusion of Os

世界上相当部分的 Ni 和 PGE 及部分 Cu 来源于岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床。这些矿床的成矿时代对建立矿床成因模型和指导找矿都是关键性因素。

作为岩浆矿床, Cu-Ni 硫化物的熔离发生在岩浆固结之前的熔融状态, 即岩浆侵位后不久, 所以岩浆岩年龄可以近似地代表成矿年龄。Sm-Nd 法和锆石 U-Pb 法常用来测定基性岩的年龄, 近年来随着锆石定年技术的发展, 锆石 U-Pb 定年成为了测定基性岩侵位年龄的重要手段。在 SiO₂ 不饱和的基性-超基性岩浆中不能形成锆石(ZrSiO₄), 但许多岩浆型 Cu-Ni 硫化物矿床通过同化地壳岩石实现 S 的过饱和并导致硫化物沉淀(Lambert et al., 1998; Naldrett, 1999), 同化地壳岩石的结果使 SiO₂ 含量增加而锆石得以形成, 所以锆石结晶与硫化物熔离是同时的。在 SiO₂ 不饱和的岩浆中可以形成斜锆石(ZrO₂)。一般认为斜锆石只能在岩浆过程中形成, 该矿物一旦受到后期流体作用就会转变成锆石(Lumpkin, 1999)。因此, 在国际上, 用锆石和斜锆石年龄来限制 Cu-Ni 硫化物矿床的形成年龄已成共识(Walker et al., 1994; Foster et al., 1996; Lambert et al., 2000)。

矿床学家们更希望直接得到硫化物的形成年龄。传统定年方法都是以亲石元素构成的放射性体系的衰变为基础, 因此不能用来测定硫化物本身的形成时代。由于 Re 和 Os 具有亲硫、亲铁的化学性质, 可以在硫化物结晶时直接进入其晶格, 所以 Re-Os 同位素体系成为了直接测定硫化物形成年龄的有力工具。

由 Cu-Ni 硫化物得到的 Re-Os 等时线年龄与用锆石 U-Pb 法得到的岩体形成年龄并不总是一致的, 更有甚者, 同一矿床的不同类型矿石也会给出不同的 Re-Os 表面年龄(Lambert et al., 2000; Yang et

al., 2008)。本文将介绍为解释上述现象而提出的理论模型, 并讨论其应用。

1 模型 I: 同位素混合模型和 Os 同位素初始比值的均一化

一些矿床的 Re-Os 定年结果与锆石 U-Pb 法得到的岩体形成年龄一致(或接近)。例如, 世界排名第二位的俄罗斯西伯利亚 Noril'sk Cu-Ni 矿床的 Re-Os 等时线年龄为(241.9 ± 0.6) Ma 和(243.1 ± 3.8) Ma (Walker et al., 1994)^①。它们在误差范围内与岩体的锆石 U-Pb 年龄(248 ± 4) Ma 一致或接近。又如世界级的大型矿床澳大利亚的 Kambalda Ni-Cu-PGE 矿床, 与科马提岩共生。其 Re-Os 等时线年龄为(2 664 ± 36) Ma, 与科马提岩系中沉积岩的锆石 U-Pb 年龄(2 703 ± 4) Ma 和(2 709 ± 6) Ma 接近(Foster et al., 1996)。

但是也有一些矿床的 Re-Os 表面年龄比锆石 U-Pb 年龄年轻。如加拿大的 Voisey's Bay Ni-Cu-Co 矿床也是世界级的大型矿床。其锆石和斜锆石的 U-Pb 年龄为(1 332.7 ± 1.0) Ma。矿石全岩的 Re-Os 等时线年龄为 1 302 Ma, 与锆石 U-Pb 年龄接近。而矿物的 Re-Os 等时线年龄为 988 Ma, Lambert 等(2000)用与格林威尔造山运动相伴的热液事件中 Re-Os 同位素体系的重置来解释这一年轻年龄。

美国 Stillwater 矿床的形成年龄(锆石 U-Pb 年龄和 Sm/Nd 等时线年龄)为 2 700 Ma, 但其橄榄岩带的 H 单元铬铁矿的 Re-Os 等时线年龄约为 2 900 Ma (Horan et al., 2001), 作者用地壳混染后 Os 同位素组成的不均一性来解释。

某些矿床不能得到 Re-Os 等时线, 如美国的 Duluth 矿床规模巨大, 但品位太低, 没有经济价值。在 Re-Os 等时线图解中, 样品点散布在(1 851 ± 36) Ma

① 本文采用的¹⁸⁷Re 的衰变常数为 $\lambda^{187}\text{Re} = 1.666 \times 10^{-11} \text{a}^{-1}$ (Smoliar et al., 1996)。本文已将文献中的年龄用新的衰变常数重新计算。

和 1 100 Ma 两条参考等时线之间(Ripley et al., 1998)。

Lambert 等(1998)提出了岩浆矿床中元素和同位素混合的理论模型。模型涉及两个重要的参数, D 和 R 。 D 是分配系数,即平衡共存的硫化物熔体和硅酸盐岩浆中某元素的含量比,亲铜元素和铂族元素(PGE)的 D 值都很高,如 $D_{\text{Re}} = 500$ 、 $D_{\text{Os}} = 30\,000$,所以硫化物熔浆会像海绵一样吸收硅酸盐岩浆中的 Re、Os 和其他 PGE 以及亲铜的成矿元素 Cu、Ni、Co 等。 D 越大,元素越容易进入硫化物相。 R 是与一定质量硫化物熔浆平衡的硅酸盐岩浆的质量, R 越大,硫化物液滴就会从越多的硅酸盐岩浆中吸收 Re、Os、其他 PGE 及 Cu、Ni、Co 等元素,矿石中这些元素的含量越高。 R 因子的大小与岩浆的活动性有关,活动性大的岩浆 R 因子大,流动慢和搅动程度小的岩浆 R 因子小。

混合过程中,幔源硅酸盐岩浆(sil)与来自地壳的硫化物混染物(cnt)混合后,混合岩浆(mix)中该元素的含量为:

$$M_{\text{mix}} = M_{\text{sil}} \cdot \frac{R}{1+R} + M_{\text{cnt}} \cdot \frac{1}{1+R} \quad (1)$$

其中, M_{mix} 、 M_{sil} 和 M_{cnt} 分别为混合岩浆、硅酸盐母岩浆和地壳混染物中该元素的含量。当混合岩浆中 S 饱和时发生硫化物的熔离,硫化物熔浆(sul)中该元素的含量为:

$$M_{\text{sul}} = M_{\text{mix}} \cdot \frac{D(R+1)}{R+D} \quad (2)$$

硫化物熔浆中该元素的同位素比值则用同位素混合关系计算,为:

$$\begin{aligned} (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{sul}} &= \text{Os}_{\text{sil}} \times \frac{R}{(1+R) \times \text{Os}_{\text{mix}}} \times \\ & (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{sil}} + \text{Os}_{\text{cnt}} \times \frac{1}{(1+R) \times \text{Os}_{\text{mix}}} \times \\ & (^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{cnt}} \quad (3) \end{aligned}$$

其中, Os_{sil} 、 Os_{cnt} 和 Os_{mix} 分别为硅酸盐母岩浆、地壳混染物和混合岩浆的 Os 含量, $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{sul}}$ 、 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{sil}}$ 和 $(^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os})_{\text{cnt}}$ 分别为硫化物熔离时硫化物熔浆、硅酸盐母岩浆和地壳混染物的 Os 同位素比值。

模型将同位素混合过程与岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床形成过程中 S 的过饱和结合起来研究。科马提岩浆的 S 接近饱和,这些矿床中 S 的饱和既可以通过同化地壳岩石实现(图 1 的曲线 1),也可以通过科马提岩浆的冷却、减压或氧逸度 $f(\text{O}_2)$ 、硫逸度 $f(\text{S}_2)$

水逸度 $f(\text{H}_2\text{O})$ 等条件的变化实现(图 1 的曲线 2)。在前种情况下,最初形成的硫化物液滴具有和地壳混染物一样的 Re、Os 含量和 Os 同位素比值,在第二种情况下,最初形成的硫化物液滴具有与幔源岩浆一样的 Re、Os 含量和 Os 同位素比值。通过 R 过程(指由于分配系数不同,不同元素在硫化物熔体和硅酸盐熔体间分配的过程),初始硫化物液滴与幔源硅酸盐岩浆相互作用,Re、Os 含量按公式(1)和(2)描述的规律增加,Os 同位素比值按公式(3)的描述改变(分别为图 1 的曲线 1 和 2)。这两种混合过程的结果差别不大,因为科马提岩浆的 Os 含量高(1×10^{-9} 或更高),无论哪种情况,只要 R 因子为 500~2 000,成矿物质中幔源 Os 就占了绝对优势,表现出 Os 含量高,Re/Os 比值低,初始 Os 同位素比值接近地幔值的特点。正由于这些矿床中 Os 同位素初始比值均一旦接近地幔值,所以 Re-Os 定年给出矿床的形成年龄,与锆石 U-Pb 体系给出的岩石形成年龄一致。Kambalda 的成矿过程即是如此。

与基性-超基性岩共生的 Cu-Ni 硫化物矿床(如美国的 Duluth、俄罗斯的 Noril'sk、加拿大的 Voisey's Bay)中 S 的饱和主要通过幔源玄武岩浆和古老地壳物质的混合实现,这些典型矿床的元素地球化学和 Sr、Nd、Pb 同位素研究也支持了这一结论。当 S 饱和时,最初形成的硫化物液滴具有和地壳混染物一样的 Re、Os 含量和 Os 同位素比值。随 R 过程 Re、Os 含量和 Os 同位素比值按公式(1)、(2)和(3)的描述改变(图 1a 和 1b 的曲线 3)。因为玄武岩浆的 Os 含量低(如 $0.01 \times 10^{-9} \sim 0.02 \times 10^{-9}$),所以此类矿床的 Os 含量低,Re/Os 比值高。若 R 因子不够大($< 10\,000$),地壳 Os 的贡献依然显著,Os 同位素初始比值高且不均一(图 1b 的曲线 3)。正因如此,这类 Cu-Ni 硫化物矿床不容易得到线性好的 Re-Os 等时线。只有当 R 因子很大时($> 10\,000$),如 Noril'sk 矿床,与大量来自地幔的硅酸盐岩浆混合,硫化物熔体具有与地幔接近的 Os 同位素初始比值(图 1b),因而有利于 Re-Os 定年。

图 1 中两类矿床形成过程中的元素和同位素行为是用 Kambald 和 Duluth 2 个矿床的参数来模拟的,但总体原则适用于其他矿床。

综上所述,Lambert 等(1998)的模型指出,对岩浆 Cu-Ni-PGE 矿床进行 Re-Os 定年需非常谨慎,尤其要考虑矿床类型和 R 因子大小。所以,近年来国际上岩浆 Cu-Ni-PGE 矿床的 Re-Os 定年并不活跃。

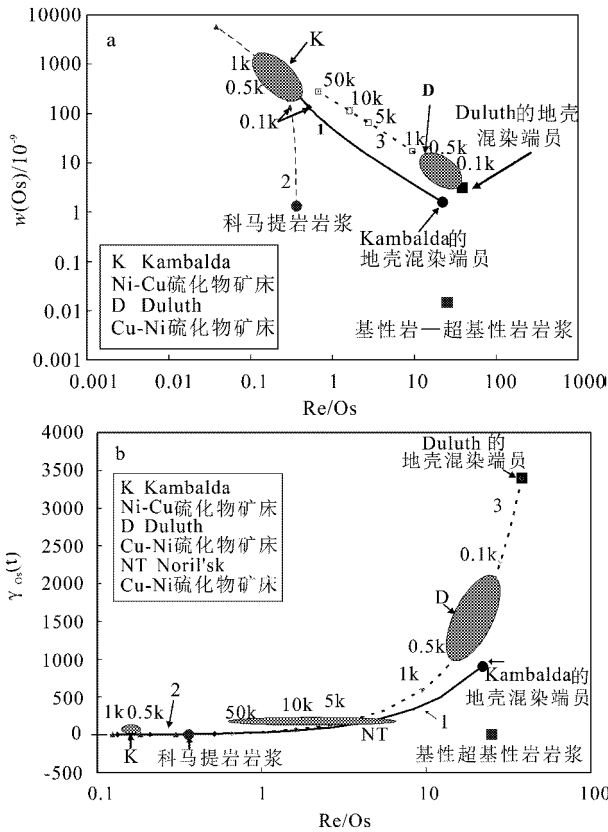


图1 与科马提岩共生的及与基性-超基性岩共生的 Cu-Ni 硫化物矿床中 Os 含量和 Os 同位素初始比值与 R 因子的关系 :a. Os 含量变化 ; b. Os 同位素初始比值变化 (据 Lambert et al., 1998 改编)
曲线 1、2 和 3 的意义见正文 这些曲线旁的 0.1k、0.5k、1k 和 5k 等标记为相应的 R 值

Fig. 1 Re/Os ratio versus common Os concentration (a) and Re/Os ratio versus initial γ_{Os} (b) for komatiite-associated and mafic-ultramafic rock-associated magmatic Cu-Ni sulfide deposits (modified after Lambert et al., 1998)
Curves 1, 2 and 3 model different ore forming processes; for detail, see the text. Marks (0.1 k, 0.5 k, 1 k and 5 k) along the curves represent R factors

表 1 金川 Cu-Ni 硫化物矿床中不同类型矿石的 Re-Os 等时线表面年龄和 Os 同位素初始比值

Table 1 A summary of apparent Re-Os isochron ages and initial $^{187}Os/^{188}Os$ ratios for different ores of the Jinchuan Cu-Ni sulfide deposit

矿石类型	Re-Os 等时线表面年龄/Ma	$^{187}Os/^{188}Os(t)$	来源
浸染状矿石	1117 ± 67	0.120 ± 0.012	Yang et al., 2008
浸染状矿石中硫化物	1074 ± 20	0.162 ± 0.017	Yang et al., 2008
海绵陨铁状矿石	1043 ± 28	0.1503 ± 0.0050	张宗清等, 2004
块状矿石	833 ± 35	0.279 ± 0.018	Yang et al., 2005
块状矿石	867 ± 75	0.235 ± 0.027	Yang et al., 2008

注:产状描述不清楚的结果没有包括在内。

2 模型 II :熔离后的 Os 扩散和 Os 同位素再平衡

2.1 地壳混染-熔离后 Os 扩散模型的提出

金川是中国最大、世界排名第三的超大型岩浆 Cu-Ni-PGE 硫化物矿床,与基性-超基性岩共生,也是小岩体成大矿的典型(汤中立等,1995)。近 20 年来,受到了国际国内矿床学界的极大关注,并对其进行了大量的 Re-Os 定年工作。

金川的不同类型矿石给出了非常不同的 Re-Os 等时线表面年龄和 Os 同位素初始比值(表 1)。不同类型矿石给出的 Re-Os 等时线年龄从(1117 ± 67) Ma 到(833 ± 35) Ma 相差约 3 亿年。包括产状描述不够清晰的一组结果,Re-Os 表面年龄可能更老,为(1408 ± 34) Ma (Keays et al., 2004)。

在 Re-Os 定年的同时,也进行了大量的锆石 U-Pb 定年。Li 等(2004)从金川的含浸染状硫化物橄长岩中选得的锆石,自形且有同心环带结构的岩浆锆石 Th/U 比值为 1.9~15.9,指示它们在岩浆熔体中结晶。测得的 SHRIMP U-Pb 年龄为(827 ± 8) Ma。后来, Li 等(2005)又报道了一个含斜长石二辉橄长岩中斜锆石的 U-Pb 年龄为(812 ± 26) Ma。Su 等(2004)、闫海卿等(2005)、田毓龙等(2007)和 Zhang 等(2009)测得的岩浆锆石、斜锆石 U-Pb 定年结果都与 Li 等(2004、2005)的结果在误差范围内一致或接近。Liu 等(2009)报道,将锆石与金川超基性岩粉末一起加入流体并在高压釜里加热,能结晶出斜锆石,因而认为斜锆石可能是热液成因的。但正如 Liu 等(2009)详细岩矿工作揭示的,镜下只观察到锆石在斜锆石边缘和裂隙生长,这与世界各地的学者们观察的一致,即斜锆石后期加硅转变成锆石(Lumpkin, 1999)。Li

等(2005)选取锆石的岩石是新鲜的,无变质和蚀变迹象, Th/U 比值和阴极发光图像都指示 Li 等(2005)和 Zhang 等(2009)所报道的锆石和斜锆石为岩浆成因。另外,即便在金川有热液成因的斜锆石, Tang 等(1998)指出,在金川矿区中岩浆随温度降低和结晶分异,岩浆中挥发分含量增加,正是这些挥发分导致了岩石的自变质,也就是说金川岩石的蚀变是紧接着岩浆结晶和硫化物熔离发生的。

显然,金川的成岩成矿年龄应该是其锆石、斜锆石 U-Pb 年龄,即 830 Ma 左右。这就是说,金川的块状矿石给出的最年轻 Re-Os 表面年龄与锆石、斜锆石 U-Pb 年龄一致,而其他类型矿石的 Re-Os 表面年龄都比锆石、斜锆石 U-Pb 年龄大。这是 Lambert 等(1998)的模型无法解释的,需要新的解释。从同位素地球化学的原理出发,较老的表面年龄最简单的解释为初始比值不均一,即同位素体系开始计时时 Os 同位素初始比值与 Re/Os 比值成正比(李献华,个人交流)。

杨胜洪等(2007)和 Yang 等(2008)发现金川的 Re-Os 表面年龄和表面 Os 同位素初始比值与矿石类型密切相关(表 1)。块状矿石的 Re-Os 表面年龄 [(833 ± 35) Ma 和 (867 ± 75) Ma] 最年轻,且与锆石、斜锆石 U-Pb 年龄一致,但其 Os 同位素初始比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t)$ 高 (0.279 ± 0.018 和 0.235 ± 0.027) (Yang et al., 2005; 2008)。海绵陨铁状矿石的 Re-Os 表面年龄中等 [(1 043 ± 28) Ma], 其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t)$ 0.150 3 ± 0.005 0 也中等(张宗清等, 2004)。浸染状矿石的 Re-Os 表面年龄 [(1 117 ± 67) Ma] 最老,其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t)$ 最低 (0.120 ± 0.012), 与地幔值一致(Yang et al., 2008), 浸染状矿石中硫化物与矿石全岩的 Re-Os 同位素数据接近。这种趋势表明不同类型矿石中 Os 的扩散行为不同,从而导致同位素初始比值均一化的程度不同。

扩散系数是控制扩散过程的核心参数。Brenan 等(2000)的实验表明 1 mm 大小的磁黄铁矿颗粒 Os 封闭温度约为 400°C, 而同样粒度黄铁矿的封闭温度则高于 500°C。迄今尚没有其他矿物中 Os 扩散系数的报道,所以只能间接推断。Lambert 等(2000)在 Voisey's Bay 的定年研究中由磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和磁铁矿得到一条给出扰动年龄的 Re-Os 等时线,表明在变质扰动时,这些矿物达到了 Os 同位素的变质平衡,暗示这些矿物的 Os 扩散系数相似。与硫化物相反,因为 Os 在硫化物熔体和硅酸盐熔体

之间的分配系数 D 很高, Os 几乎全部进入到硫化物熔体中,硅酸盐熔体则成为 Os 的“真空地带”,因此硅酸盐矿物是 Os 扩散的屏障(Burton et al., 1999)。

杨胜洪等(2007)和 Yang 等(2008)在此基础上提出了“地壳混染-熔离后 Os 扩散模型”。在 t 时间,发生了地壳 Os 和地幔 Os 的混合,地壳混染导致 S 不饱和的幔源岩浆中 S 达到饱和,形成最初的硫化物液滴,液滴的 Os 同位素组成是地壳 Os 和地幔 Os 混合的结果。由于混合和 R 过程,不同硫化物液滴的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值不同,它们在 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ (等时线)图解中构成混合线 A_t 。其低 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 端员为地幔端员 (I_A), 即矿床形成时的地幔 Os 的同位素比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t)_{\text{sil}}$; 地壳端员指向高 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 和高 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 方向(图 2)。在浸染状矿石中,硫化物被硅酸盐矿物包围,彼此间不能通过扩散导致 Os 同位素组成的均一化,混合线 A_t 被保留下来。在此不均一的 Os 同位素初始比值的基础上经过 t 时间演化 (^{187}Re 的衰变和放射成因 ^{187}Os 的积累) 至今 (p), 构成假等时线 A_p , 给出老的表面年龄和低的表面初始比值 I_A , 后者在理想情况下相当于地幔值。

相反,在块状矿石中,由于硫化物相互紧密接触, Os 可以在这些矿物间自由扩散,很快达到 Os 同位素组成均一化,在 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ - $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 图中(图 2) 构成水平的 C_t 线,各矿物具有一致的 Os 同位素初始比值 I_C , 此值要高于 I_A 。在此基础上经 t 时间演化到现在 (p) 构成等时线 C_p , 得出 Os 同位素组成均一化以来的年龄,即成矿年龄。

海绵陨铁状矿石中硫化物呈网格状, Os 可以相互扩散,但扩散速率比块状矿石要慢,没有达到完全均一化,如 B_t 所示。经过 t 时间的演化到现在 (p), 构成假等时线 B_p 。给出的表面年龄比浸染状矿石的表面年龄年轻,比块状矿石的老,初始比值 I_B 介于 I_A 和 I_C 之间,表面年龄和表面初始比值一般都没有地质意义。

这一模型为金川 Cu-Ni 硫化物矿床的 Os 同位素行为给出了合理的解释并得到后来研究成果的支持。

2.2 地壳混染-熔离后 Os 扩散模型的验证

喀拉通克位于新疆东北部的阿尔泰褶皱带,是迄今在新疆发现的最大的 Cu-Ni 硫化物矿床。喀拉通克基性-超基性岩体侵入于石炭系板岩和凝灰岩

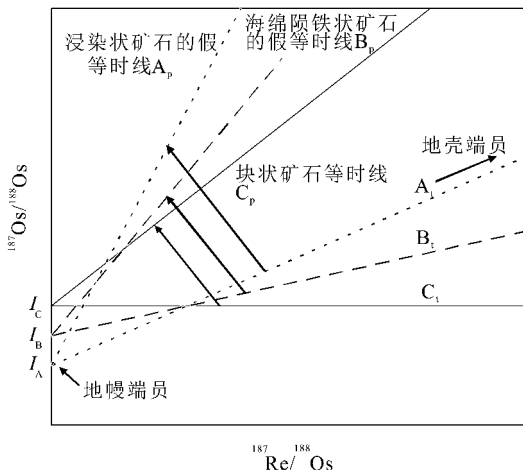


图2 Cu-Ni 硫化物矿石 Os 同位素演化的地壳混染-熔离后 Os 扩散模型 (Yang et al., 2008)

A_1 为熔离开始时地幔 Os 和地壳混染 Os 的混合线, B_1 为熔离后冷却过程中 Os 同位素部分均一化的结果, C_1 为熔离后冷却过程中 Os 同位素均一化的结果, I_A 为浸染状矿石的 Os 同位素初始比值, I_B 为海绵陨铁状矿石的 Os 同位素初始比值, I_C 为块状矿石的 Os 同位素初始比值

Fig. 2 Os isotopic evolution of Cu-Ni sulfide ores: crustal contamination-post-segregation Os diffusion model
 A_1 represents the Os isotopic mixing line of the mantle-derived Os and Os of the crustal contaminant, B_1 the result of the partial reequilibrium of Os isotopes after post-segregation cooling of the ore, C_1 the result of the equilibrium state of Os isotopes after post-segregation cooling of the ore, I_A the initial Os isotopic ratio of disseminated ores, I_B the initial Os isotopic ratio of net-texture ores, and I_C the initial Os isotopic ratio of massive ores

中,其中1号岩体构成大型 Cu-Ni 矿床。矿床中的块状矿石给出很好的 Re-Os 等时线 (MSWD = 1.3), 其年龄 [(284.5 ± 5.4) Ma] (Zhang et al., 2008) 与锆石 U-Pb 年龄 [(287 ± 5) Ma] (韩宝福等, 2004) 一致, 但是 Os 同位素初始比值高 (0.252 1 ± 0.009 0) (Zhang et al., 2008)。浸染状矿石给出表面年龄为 (433 ± 31) Ma, 不但明显比锆石 U-Pb 年龄和块状矿石 Re-Os 年龄老, 还比侵入体围岩老, 显然没有地质意义。给出的表面初始比值低, 为 0.197 ± 0.027, 显著高于地幔值, 或表明该岩体的原始岩浆已经过了地壳混染, 或说明喀拉通克浸染状矿石的初始 Os 同位素比值已经历过一定程度的均一化, 即图 2 中的 A_1 线已经顺时针转动了一个小角度, 此等时线性较差 (MSWD = 7.9) (Qu et al., 待刊)。

四川力马河是中国 Cu-Ni 硫化物矿床的经典实例。陶琰等 (2008) 给出块状矿石的 Re-Os 等时线年龄为 (265 ± 35) Ma, 与锆石 U-Pb 年龄 [(263 ± 3)

Ma] 在误差范围内一致, Os 同位素初始比值较高 (0.254 ± 0.025)。浸染状矿石给出 Re-Os 等时线表面年龄 427 Ma, 显著比锆石 U-Pb 年龄和块状矿石 Re-Os 年龄老, Os 同位素初始比值低, 接近地幔值。

喀拉通克和力马河矿床不同类型矿石中的 Re-Os 同位素行为与金川矿床的非常一致。

云南白马寨 Cu-Ni 硫化物矿床的块状矿石给出 Re-Os 等时线年龄 (259 ± 18) Ma, Os 同位素初始比值为 0.455 ± 0.024。虽然没有可资直接对比的成岩年龄, 但是该年龄与峨眉山大火山岩省同时期, 符合地质事实 (石贵勇等, 2006)。这支持了块状矿石给出有地质意义年龄的结论。

李华芹等 (2009) 报道的新疆坡北 Cu-Ni 硫化物矿床勘探区浸染状矿石的 Re-Os 等时线年龄为 (413 ± 20) Ma, 等时线线性较差 (MSWD = 5.1)。Re-Os 表面年龄不仅比锆石 SHRIMP U-Pb 年龄 [(289 ± 13) Ma] 老, 而且超过了岩体围岩下石炭统的地层年龄 [(359 ~ 318) Ma], 显然是不合理的。初始比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t) = 0.226 \pm 0.032$, 比地幔值高。

香山 Cu-Ni 硫化物矿床位于新疆的东天山。由浸染状、细脉浸染状、稠密浸染状和 1 块块状矿石得到的 Re-Os 等时线年龄为 (298 ± 7) Ma, Os 同位素初始比值为 0.682 ± 0.032 (李月臣等, 2006)。如果香山岩体与邻近的黄山东岩体同时形成, 而黄山东岩体的锆石 SHRIMP U-Pb 年龄为 (274 ± 3) Ma。

坡北和香山都是浸染状矿石 Re-Os 年龄比岩体年龄老的实例。

以上实例表明, “地壳混染-熔离后 Os 扩散模型”适用于许多与基性-超基性岩共生的 Cu-Ni 硫化物矿床, 特别是对 Re-Os 表面年龄的解释。

这一模型还适用于其他岩浆矿床。例如在 Stillwater 橄欖岩带的铬铁矿中 (Horan et al., 2001), H 单元的浸染状矿石 (含铬铁矿 1% ~ 6%) 和海绵陨铁状矿石 (含铬铁矿 13% ~ 30%) 组成的等时线给出 Re-Os 表面年龄为 (2 904 ± 43) Ma, 显著比由锆石年龄限制的形成年龄 (2 700 Ma) 老; Os 同位素初始比值 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t)$ 为 0.111 60 ± 0.000 44, 相当于 $\gamma_{\text{Os}} = 2.20 \pm 0.44$, 近似于地幔值。而 G 单元中海绵陨铁状矿石 (含铬铁矿 40% ~ 70%) 和块状矿石 (含铬铁矿约 94%) 组成的等时线给出 Re-Os 表面年龄 (2 771 ± 120) Ma, 与锆石年龄一致; 但 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}(t)$ 为 0.113 29 ± 0.000 59, $\gamma_{\text{Os}} = 3.75 \pm 0.54$, 比 H 单元高。这里再一次显示出, 金属矿物含量低的矿

石给出的年龄比锆石年龄老,初始比值接近地幔值;而金属矿物含量高的矿石给出的年龄与锆石年龄一致,初始比值高于地幔值。

3 讨论

上述两个模型说明岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床的 Re-Os 定年需要考虑矿床学和同位素地球化学等诸多因素。

3.1 矿床类型

与科马提岩共生矿床的 Os 同位素初始比值均一旦接近地幔值,其 Re-Os 等时线年龄代表矿床的形成年龄,Os 同位素初始比值也具地质意义。此类矿床中矿石的 Os 含量高(Foster et al., 1996),有利于测定;但 Re/Os 比值范围小(Foster et al., 1996; Lambert et al., 1998),这要求高的测定精度和小的测定误差。

3.2 矿石类型

与基性-超基性岩共生的矿床,为了得到有地质意义的成矿年龄和初始比值,矿石类型的选择是极重要的因素。本文中用了块状矿石、稠密浸染状矿石、网状矿石、海绵陨铁状矿石和浸染状矿石等常用的描述语,表现了硫化物相互间的接触关系。块状矿石中硫化物含量超过 90%,甚至接近 100%,矿物间紧密接触,有利于矿石冷却过程中 Os 扩散和 Os 同位素比值均一化,是测定成矿年龄的理想对象。浸染状矿石是指硫化物含量很少、硫化物(或其集合体)被大量硅酸盐矿物分割包围而互不接触的矿石,大量的硅酸盐矿物阻碍了 Os 在硫化物间的扩散,保留 Os 同位素组成的不均一性,因而不能得到有地质意义的年龄,但可得到有地质意义的初始比值。网状矿石、海绵陨铁状矿石和稠密浸染状矿石中硫化物间部分接触,Os 可以在硫化物间扩散,但由于扩散截面小因而扩散慢,其 Os 同位素行为介于上述两种极端情况之间,一般情况下不宜用于定年和获得初始比值。

达到同位素平衡是一个动力学过程。在一定时间内,一定的温压条件下,硫化物间相互接触的面积(交换的截面积)越大,越有利于 Os 在这些矿物之间扩散和达到同位素平衡。温度和时间至关重要,温度越高,扩散越快,温度下降,扩散速率下降,当冷却到封闭温度以下时,扩散就停止了。硫化物间能否达到 Os 同位素的均一化,还取决于冷却速率。缓慢

冷却条件下,封闭温度低,且 Os 同位素得以自由扩散的时间长,有利于 Os 同位素组成均一化的实现。相反,快速冷却不利于 Os 同位素组成的均一化。Os 的扩散还和矿物种类有关,多数岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床中的主要矿石矿物为磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和磁铁矿,它们的 Os 扩散封闭温度相似。如果有黄铁矿存在,该矿物的 Os 封闭温度高,就会影响到全岩的封闭。其他少量矿物的 Os 扩散系数没有测定过,幸而在大多数岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床中这些矿物(包括黄铁矿)含量都低,因此影响有限。

本文给出的实例表明,从硫化物熔离的约 850℃ 到磁黄铁矿等矿物的封闭温度 400℃ 有较长的时间,尤其高温阶段的速率更快,所以,块状矿石中密切接触的硫化物之间的 Os 同位素平衡可以达到。对海绵陨铁状矿石而言,具体的结构(硫化物含量和硫化物分布的几何状况)、矿石的冷却速率、矿物成分等对其 Re-Os 表面年龄的解释有重要意义。金川的海绵陨铁状矿石在冷却过程中没有达到 Os 同位素平衡,因此其等时线表面年龄和 Os 同位素初始比值都没有地质意义。但如果矿石中硫化物含量比较高,矿物之间接触面积较大,而冷却又较缓慢(有足够长时间让 Os 在矿物间扩散),Os 同位素平衡也是有可能实现的,若发生这样的情况,其 Re-Os 表面年龄也可能有地质意义,但是需要有详细的矿床学和同位素地球化学的资料加以证实。

3.3 同化混染的地壳物质的 Os 同位素组成

同化混染是世界级的岩浆 Cu-Ni 硫化物矿床得以形成的重要因素(Naldrett, 1999),但是对被同化的地壳端员性质的制约却很困难,然而被同化的地壳端员的 Os 同位素组成对矿床的 Os 同位素起始状态有重要影响。在极端情况下,被同化地壳端员的 Os 同位素组成与岩浆端员的一样,混合后的 Os 同位素初始比值总是均一的,不管哪种矿石类型都可以得到有地质意义的 Re-Os 等时线年龄和 Os 同位素初始比值。相反,如果被同化的是古老地壳,其 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值很高,岩浆中初始混合线的(正)斜率较大,这就是本文第 2 节讨论的情况。

坡北(见本文第 2.2 节)位于塔里木地块,该地质单元有古老基底,地壳端员的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 高,初始 Os 同位素混合线斜率大,其浸染状矿石给出的假等时线表面年龄比实际成矿年龄大很多。

黄山东和香山矿床位于东天山,地壳相对年轻,地壳端员的 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 低,初始 Os 同位素混合线的

斜率小。香山的浸染状矿石给出的假等时线表面年龄比实际成矿年龄大,但相差不多(见本文第2.2节)。黄山东Cu-Ni硫化物矿床由块状矿石、浸染状矿化岩石和稠密浸染状矿石构成的等时线给出等时线年龄为 (282 ± 20) Ma,该等时线性不好(MSWD = 8.4),造成表面年龄误差大,因此该Re-Os表面年龄在误差范围内与岩体的锆石U-Pb年龄一致(毛景文等,2002)。

3.4 采样范围

岩体(矿体)不同部位的混染强度不一致,且初始比值均一化的范围有限,所以采样的范围不应太大。

虽然金川浸染状矿石给出的表面年龄没有地质意义,但是浸染状矿石全岩是在比较小范围内采集的,9个样品采自同一坑道的40 m距离内,样品给出非常好的等时线(MSWD = 1.3)。选取硫化物的浸染状矿石是在相距大约300 m的几条坑道采集的,无论表面年龄和初始比值都与全岩样品在误差范围内一致,但是年龄误差和初始比值的误差大(MSWD = 6.4)(表1;Yang et al.,2008),这很可能与采样范围大因而Os同位素均一化程度低有关。

新疆东天山的葫芦Cu-Ni硫化物矿床的结果更能说明问题。胡克兵等(2008)在岩体不同部位采集了不同矿石类型的10个样品,Re-Os同位素分析结果得不到等时线。而陈世平等(2005)在同一个矿体内采集了6个大体呈海绵陨铁结构的样品,虽然线性较差(MSWD = 84),但还是得到了等时线,表面年龄为 (283 ± 13) Ma。虽然误差大,但该表面年龄与东天山黄山东侵入体年龄在误差范围内一致。

3.5 单矿物分析

单矿物分析的基本情况与全岩一致,只有细微的差别。块状矿石中组成矿物的Re/Os比值可以不同,但它们的Os同位素初始比值一致,经过一段时间衰变得到的等时线,给出成矿年龄,与全岩结果一致(图3)。浸染状矿石中,由于单硫化物结晶时的分异,不同矿物具有不同的Re/Os比值,其同位素组成则在全岩手标本范围内一致。而全岩样品在 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} - ^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 图解中呈正斜率分布,不同全岩样品的初始 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 比值是不同的。经过一段时间衰变,全岩样品得到假等时线,年龄没有地质意

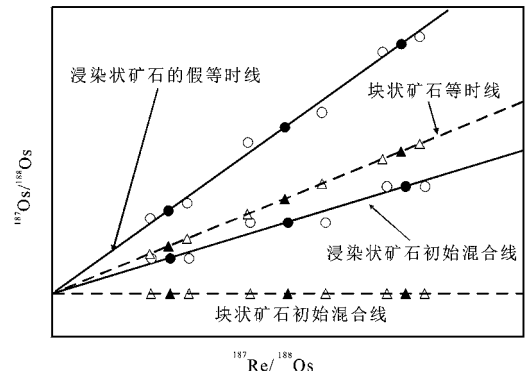


图3 块状矿石和浸染状矿石中单矿物的Os同位素行为
实心三角:块状矿石全岩,空心三角:块状矿石单矿物,实心圆点:
浸染状矿石全岩,空心圆点:浸染状矿石单矿物

Fig. 3 Re-Os isotopic behavior of mineral separates from the massive and disseminated ores
Solid triangle, open triangle, solid dot and open dot represent whole rock, mineral separates of the massive ore and whole rock and mineral separates of the disseminated ore

义,但是假等时线线性可以较好。单矿物也给出假等时线,线性却很差(图3)。

4 结束语

Re-Os同位素体系是岩浆Cu-Ni硫化物矿床直接定年的有力工具,但应用时要结合矿床类型、矿石类型以及成矿过程综合考虑,选择适当的方案。对数据的解释同样需要从矿床学和同位素地球化学的基本原理出发,结合具体矿床的实际情况,深入分析。

简单来说,多数形成历史简单(没有显著后期改造)与科马提岩共生的Ni-Cu硫化物矿床的Re-Os数据会给出其形成年龄和有地质意义的Os同位素初始比值。对与基性-超基性岩共生的Cu-Ni硫化物矿床,块状矿石最有可能给出有地质意义的Re-Os等时线年龄,但是它们的Os同位素初始比值往往较高且没有地质意义。浸染状矿石的Re-Os表面年龄一般偏老,没有地质意义,其Os同位素初始比值可能代表幔源岩浆的值。海绵陨铁状矿石的Os同位素行为介于块状矿石和浸染状矿石之间,它们的Re-Os表面年龄和Os同位素初始比值的解释取决于矿石结构和矿床的冷却历史,多数情况下没有地质意义。

参考文献/References

- 陈世平, 王登红, 屈文俊, 陈郑辉, 高晓理. 2005. 新疆葫芦铜镍硫化物矿床的地质特征与成矿时代[J]. 新疆地质, 23: 230-234.
- 韩宝福, 季建清, 宋彪, 陈立辉, 李宗怀. 2004. 新疆喀拉通克和黄山东含铜镍矿镁铁-超镁铁岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄及其地质意义[J]. 科学通报, 49(22): 2324-2328.
- 胡克兵, 姚书振, 屈文俊, 杜安道, 敖松坚. 2008. 新疆东天山葫芦铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素物质来源示踪研究[J]. 岩石学报, 24: 2359-2370.
- 李华芹, 梅玉萍, 屈文俊, 蔡红, 杜国民. 2009. 新疆坡北基性-超基性岩带 10 号岩体 SHRIMP U-Pb 和矿石 Re-Os 同位素定年及其意义[J]. 矿床地质, 28(5): 633-642.
- 李月臣, 赵国春, 屈文俊, 潘成泽, 毛启贵, 杜安道. 2006. 新疆香山铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素测定[J]. 岩石学报, 22: 245-251.
- 毛景文, 杨建民, 屈文俊, 杜安道, 王志良, 韩春明. 2002. 新疆黄山东铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素测定及其地球动力学意义[J]. 矿床地质, 21: 323-330.
- 石贵勇, 孙晓明, 王生伟, 熊德兴, 屈文俊, 杜安道. 2006. 云南白马寨铜镍硫化物矿床 Re-Os 同位素定年[J]. 岩石学报, 22: 2451-2456.
- 汤中立, 李文渊. 1995. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比[M]. 北京: 地质出版社, 209 页.
- 陶琰, 胡瑞忠, 屈文俊, 杜安道. 2008. 力马河镍矿 Re-Os 同位素研究[J]. 地质学报, 82(9): 1292-1304.
- 田毓龙, 武栓军, 孟蓉, 王玉山, 林慈奎, 肖立忠. 2007. 金川超铁镁质岩体 LA-ICPMS 锆石 U-Pb 年龄[J]. 矿物学报, 27: 211-217.
- 闫海卿, 苏尚国, 焦建刚, 汤华. 2005. 金川 Cu-Ni(PGE) 岩浆硫化物矿床成矿时代研究[J]. 地学前缘, 12(2): 309-315.
- 杨胜洪, 陈江峰, 屈文俊, 杨刚, 杜安道. 2007. 金川铜镍硫化物矿床的 Re-Os 年龄及其意义[J]. 地球化学, 36(1): 27-36.
- 张宗清, 杜安道, 唐索寒, 卢纪仁, 王进辉, 杨刚. 2004. 金川铜镍矿床年龄和源区同位素地球化学特征[J]. 矿床地质, 78(3): 359-366.
- Brenan J M, Cherniak D J and Rose L A. 2000. Diffusion of osmium in pyrrhotite and pyrite: Implications for closure of the Re-Os isotopic system[J]. Earth Planetary Sci. Lett., 180: 399-413.
- Burton K W, Schiana P, Birk J L and Allegre C J. 1999. Osmium isotopic disequilibrium between mantle minerals in a spinel-lherzolite [J]. Earth Planet. Sci. Lett., 172: 311-322.
- Foster J G, Lambert D D, Frick L R and Maas R. 1996. Re-Os isotopic evidence for genesis of Archaean nickel ores from uncontaminated komatiites[J]. Nature, 382: 703-706.
- Horan M F, Morgan J W, Walker R J and Cooper R W. 2001. Re-Os isotopic constraints on magma mixing in the Peridotite Zone of the Stillwater complex, Montana, USA [J]. Contrib. Mineral. Petrol., 141: 446-457.
- Keays R R, Ihlenfeld C, McInnes B I A and Zhou M F. 2004. Re-Os isotope dating of the Jinchuan Ni-Cu-PGE sulfide deposit, China [A]. In: Shellnutt J G, Zhou M F, Pang K N, eds., Recent advances in magmatic ore systems in mafic-ultramafic rocks [C]. Proceedings of the IGCP 479 Hong Kong workshop, Hong Kong SAR China, Abstract Volume, 41-42.
- Lambert D D, Foster J G, Frick L R, Ripley E M and Zientek M L. 1998. Geodynamics of magmatic Cu-Ni-PGE sulfide deposits: New insights from the Re-Os isotope system [J]. Econ. Geol., 93: 121-136.
- Lambert D D, Frick L R, Foster J G, Li C S and Naldrett A J. 2000. Re-Os isotope systematics of the Voisey's Bay Ni-Cu-Co magmatic sulfide system, Labrador, Canada: II. Implications for parental magma chemistry, ore genesis, and metal redistribution [J]. Econ. Geol., 95: 867-888.
- Li X H, Su L, Song B and Liu D Y. 2004. SHRIMP U-Pb zircon age of the Jinchuan ultramafic intrusion and its geological significance [J]. Chinese Sci. Bull., 49: 420-422.
- Li X H, Su L, Chung S L, Li Z X, Liu Y, Song B and Liu D Y. 2005. Formation of the Jinchuan ultramafic intrusion and the world's third largest Ni-Cu sulfide deposit: Associated with the ~825 Ma south China mantle plume [J]? Geochim. Geophys. Geosys., 6(1): 1-16.
- Liu M W, Tang Z L, Qian Z Z, Jiao J G, Yan H Q, Li Y Y and Sun T. 2009. Genesis and geochemical characteristics of zirconium enriched minerals in Jinchuan ultra-mafic body [C]. Northwestern Geology (suppl.), Proceedings of Xi'an International Ni-Cu (Pt) deposit Symposium, 56-60.
- Lumpkin G R. 1999. Physical and chemical characteristics of baddeleyite (monoclinic zirconia) in natural environments: An overview and case study [J]. J. Nuclear Materials, 274: 206-217.
- Naldrett A J. 1999. World-class Ni-Cu-PGE deposits: Key factors in their genesis [J]. Mineralium Deposita, 34: 227-240.
- Qu W J, Chen J F, Du A D, Li C and Wang L B. 2012. Re-Os pseudo-isochron of disseminated ore from the Kalatongke Cu-Ni sulfide deposit, Xinjiang, Northwest China: Implications for Re-Os dating of magmatic Cu-Ni sulfide deposits [J]. Ore Geol. Rev. (in review).
- Ripley E M, Lambert D D and Frick L R. 1998. Re-Os, Sm-Nd, and Pb isotopic constraints on mantle and crustal contributions to magmatic sulfide mineralization in the Duluth Complex [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 62: 3349-3365.
- Smoliar M I, Walker R J and Morgan J W. 1996. Re-Os ages of group II A, III A, IV A, and IV B iron meteorites [J]. Science, 271: 1099-1102.
- Su S G, Deng J F, Tang Z L, Geng K, Liu M L and Lou D B. 2004.

- Mineralization characteristics of platinum group elements in Jinchuan Cu-Ni-PGE deposit. In: Shellnutt, J G, Zhou, M F, Pang K N, eds. Recent advances in magmatic ore systems in mafic-ultramafic rocks. Proceedings of the IGCP 479 Hong Kong workshop, Hong Kong SAR China, Abstract Volume 43-47.
- Tang Z L and Barnes S J. 1998. Mineralization mechanism of magmatic sulfide deposits [M]. Beijing: Geol. Pub. House. 70p.
- Walker R J, Morgan J W, Horan M F, Czamanske G K, Krogstad E J, Fedorenko V A and Kunilov V E. 1994. Re-Os isotopic evidence for an enriched-mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusions, Siberia [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 4179-4197.
- Yang G, Du A D, Lu J R, Qu W J and Chen J F. 2005. Re-Os (ICP-MS) dating of the massive sulfide ores from the Jinchuan Ni-Cu-PGE deposit [J]. *Sci. China (ser. D)*, 48: 1672-1677.
- Yang S H, Qu W J, Tian Y L, Chen J F, Yang G and Du A D. 2008. Origin of the inconsistent apparent Re-Os ages of the Jinchuan Ni-Cu sulfide ore deposit, China: Post-segregation diffusion of Os [J]. *Chemical Geology*, 247(3/4): 401-418.
- Zhang M J, Kamo S L, Li C S, Hu P Q and Ripley E M. 2009. Precise U-Pb zircon-baddeleyite age of the Jinchuan sulfide ore-bearing ultramafic intrusion, western China [J]. *Miner. Deposita*, DOI 10.1007/s00126-009-0259-x.
- Zhang Z H, Mao J W, Du A D, Pirajno F, Wang Z L, Chai F M, Zhang Z C and Yang J M. 2008. Re-Os dating of two Cu-Ni sulfide deposits in northern Xinjiang, N W China and its geological significance [J]. *Asian Earth Sci.*, 32: 204-217.

<http://www.kcdz.ac.cn/>