

# 德兴朱砂红矿床含辉钼矿岩石样品 Re-Os 定年及地质意义

曲焕春<sup>1,2</sup>, 周利敏<sup>3</sup>, 杨志明<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学 地球科学与资源学院, 北京 100083; 2. 中国地质科学院 地质研究所, 北京 100037;  
3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 辉钼矿中 Re、Os 含量高且几乎不含普通 Os, 通常被认为是开展金属矿床定年的理想对象。然而, 在一些矿床中辉钼矿常以浸染状产出, 矿物颗粒微小, 挑纯难度较大, 本文尝试使用含辉钼矿的岩石样品进行测年实验。选择研究程度较高、年龄数据较多的德兴斑岩铜矿田朱砂红矿床的 4 件含辉钼矿岩石样品进行了 Re-Os 同位素定年, 结果获得等时线年龄为  $172.6 \pm 2.6$  Ma, 与前人已获得的年龄数据基本一致, 说明该年龄数据可靠, 样品中的硅酸盐矿物对定年结果没有影响。德兴斑岩铜矿田中 3 个矿床的辉钼矿 Re-Os 年龄与花岗闪长斑岩的锆石 U-Pb 年龄相一致, 表明其矿化与斑岩侵入体直接相关。而前人获得的 Rb-Sr 年龄及 K-Ar 年龄与近年得到的 Re-Os、U-Pb 年龄数据存在差别的原因可能是后期热液蚀变及热事件破坏或重置了 Rb-Sr 和 K-Ar 同位素体系。

**关键词:** 含辉钼矿岩石样品; Re-Os 定年; 朱砂红; 斑岩铜矿

中图分类号: P618.4; P597

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)04-0517-09

## Dating of molybdenite-bearing rock in the Zhushahong deposit of Dexing and its geological significance

QU Huan-chun<sup>1,2</sup>, ZHOU Li-min<sup>3</sup> and YANG Zhi-ming<sup>2</sup>

(1. Department of Earth Science and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China; 3. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Molybdenite occurring widely in metal deposits has been considered to be the most ideal target for directly dating deposits due to its high content of Re and Os and low content of common Os. However, it is very difficult to collect enough pure molybdenite grains for dating in many types of ore deposits due to its fine-grained mode of occurrence and low content. As we know, the Re and Os are chalcophile and siderophile elements, and they would be concentrated mainly in sulfide minerals rather than in silicate mineral crystals. So it is theoretically feasible to determine Re-Os age directly by using molybdenite-bearing whole rock samples. To examine this idea, the authors chose age well-constrained Dexing porphyry copper orefield as a case study. In the study, five molybdenite-bearing rock samples were collected from drill holes in the Zhushahong deposit for Re-Os isotopic analysis. As a result, the five samples yielded a high-quality isochron age of  $172.6 \pm 2.6$  Ma, which is the same with previously reported Re-Os age of the deposit obtained by using pure molybdenite samples. This shows

收稿日期: 2012-12-29; 修订日期: 2015-05-12

基金项目: 国土资源部行业科研专项(201011011); 国家科技支撑计划课题(2011BAB04B02)

作者简介: 曲焕春(1989-), 女, 硕士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, E-mail: quhuanchun@126.com; 通讯作者: 杨志明(1978-), 男, 副研究员, 主要从事矿床学研究, E-mail: zm.yang@hotmail.com。

that directly dating molybdenite-bearing wholerock samples is not only feasible but also reliable. Additionally, the Re-Os age of molybdenite the authors reported in the study is in accordance with the zircon U-Pb age of ore-forming granodiorite porphyry, implying that the mineralization and the porphyry intrusion are genetically related to each other. The previous Rb-Sr ages and K-Ar ages of the deposit do not coincide with the Re-Os age and the U-Pb ages, which might be caused by the late hydrothermal alteration and thermal events that damaged or reset the Rb-Sr and K-Ar isotopic systems.

**Key words:** molybdenite-bearing rock sample; Re-Os dating; Zhushahong; porphyry Cu deposit

自上世纪 90 年代初以来, Re-Os 同位素实验方法取得了长足进步, Re-Os 同位素体系凭借其亲 Fe、Cu 并与矿化作用关系密切的性质, 成为直接确定金属矿床年龄的重要手段 (Shirey and Walker, 1998)。目前, 用于 Re-Os 法定年的矿物包括辉钼矿 (Luck and Allegre, 1982; 杜安道等, 1994)、黄铁矿 (Stein *et al.*, 2000) 和富有机质样品 (Ravizza *et al.*, 1991; Selby *et al.*, 2005, 2007; Hannah *et al.*, 2008) 等。其中辉钼矿因 Re、Os 含量高且几乎不含普通 Os, 在金属矿床中广泛产出, 而成为最理想的金属矿床定年对象。但是一些矿床中的辉钼矿常呈浸染状产出, 矿物颗粒微小, 挑选、挑纯的难度较大。而 Re、Os 属于亲 Fe、Cu 元素, 主要富集在硫化物中, 难以进入硅酸盐矿物晶体内部, 直接使用未经挑纯的含辉钼矿岩石样品测定 Re-Os 年龄具有理论可行性。

德兴铜矿田是我国最大的斑岩铜矿之一, 由朱砂红、铜厂、富家坞 3 个矿床组成。曾有学者针对铜厂矿床进行了辉钼矿 Re-Os 定年, 得到的等时线年龄  $170.4 \pm 1.8$  Ma (Lu *et al.*, 2005) 与铜厂花岗闪长斑岩  $171 \pm 3$  Ma 的锆石 U-Pb 年龄 (王强等, 2004) 基本一致。郭硕等对德兴 3 个矿床都做了辉钼矿 Re-Os 定年, 获得铜厂等时线年龄为  $171.1 \pm 1.3$  Ma, 富家坞等时线年龄为  $171.1 \pm 5.9$  Ma, 朱砂红等时线年龄为  $169.4 \pm 1.8$  Ma (Guo *et al.*, 2012)。以上述年龄数据为基础, 我们尝试性地选取德兴矿田朱砂红斑岩铜矿钻孔岩芯中含辉钼矿的岩石样品作为 Re-Os 定年对象, 测定朱砂红矿床的成矿时代, 欲对比年龄数据来探讨利用未经挑纯的辉钼矿样品进行 Re-Os 定年的可行性, 并结合各类相关年龄数据, 进一步探讨其地质意义。

## 1 区域和矿床地质背景

德兴斑岩铜矿地处江西怀玉山的官帽山西麓, 矿区南部有大片大茅山花岗岩分布。斑岩铜矿构造

上处于由扬子陆块与华夏陆块碰撞拼合而成的华南板块内部, 位于扬子地块东南缘, 赣东北深断裂旁, 由朱砂红、铜厂、富家坞 3 个矿床组成。区内主要地层为中元古界双桥山群浅变质岩, 其原岩为泥质少量砂质和英安质火山碎屑沉积岩, 经浅变质作用形成千枚岩、变质沉积凝灰岩和少量水云母板岩。矿区内主要发育北东向、北北东向和北西向 3 组断裂 (图 1)。

与矿化直接相关的是燕山期花岗闪长斑岩, 其 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄为  $171 \pm 3$  Ma (王强等, 2004)。花岗闪长斑岩为全晶质结构, 块状构造。斑晶含量 20%~45%, 主要为自形晶板状中长石, 其次为自形和半自形柱状普通角闪石、黑云母和板状钾长石及少量的熔蚀浑圆状石英。基质呈微粒它形粒状结构, 主要由斜长石 (49%)、石英 (20%)、钾长石 (14%) 及少量普通角闪石 (9%) 和黑云母 (6%) 组成。副矿物 (2%) 主要是磁铁矿、磷灰石、榍石、钛铁矿和锆石等 (朱训等, 1983)。

朱砂红斑岩铜矿床位于德兴斑岩铜 (钼) 矿田的西北部分, 铜厂位于中间位置, 富家坞斑岩铜矿床位于东南部分 (图 1b)。朱砂红斑岩体地表出露为一群密集的岩枝和岩脉, 各岩脉产状不一, 形态多样, 单个脉体长数米至 45 m, 宽数十厘米至 80 m。西部有两个较大的岩枝, 地表出露面积之和约为  $0.06 \text{ km}^2$ 。岩脉群与其有关的深部主矿体相应呈凸镜状、似层状矿体群产出在斑岩体的接触带。包括大小矿体在内, 矿体群总体上亦大致围绕斑岩体接触带呈环状分布 (朱训等, 1983)。

最初, 朱训等 (1983) 详细研究了德兴 3 个铜矿的围岩蚀变作用特征, 认为德兴斑岩蚀变具有多阶段性。金章东等 (2002) 将从斑岩体核部到围岩按照形成时间和温度划分为 4 个热液蚀变带: 钾化带、绢云母-硅化带、伊利石化带和绿泥石-碳酸盐化带, 后者叠加前者, 形成了一个中心式多阶段复合矿化蚀变晕圈, 并认为其中钾长石化和黑云母化为成矿前

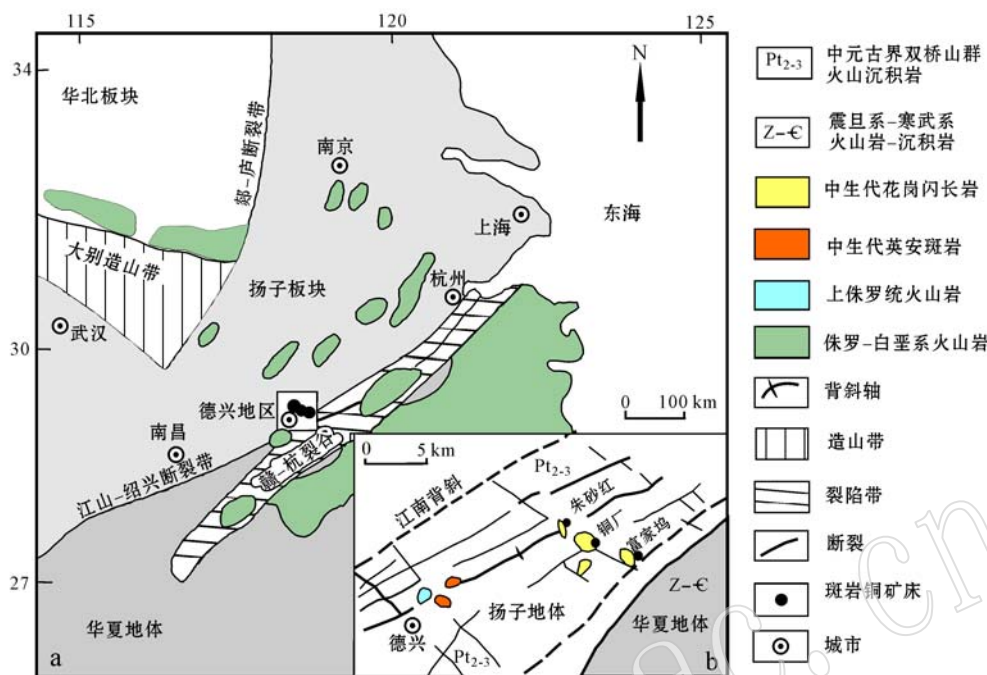


图1 德兴斑岩铜矿田地质简图

Fig. 1 Generalized geological map of the Dexing porphyry Cu orefield

热液蚀变,绿泥石-碳酸盐化为成矿后蚀变类型,与铜矿化紧密共生的是发生在成矿主期的硅化和绢云母化及成矿晚期的伊利石化。这一结论与朱训等(1983)得出的结论基本一致,即大量铜矿物都是在绿泥石(绿帘石)-石英-绢云母化阶段和碳酸盐化阶段沉淀晶出的,所以石英-绢云母-绿泥石(绿帘石)化叠加有较强碳酸盐化的地段,往往就是铜矿化的富集地带。主要铜矿体产于含矿的花岗闪长斑岩岩体的顶盖位置及其与围岩的接触带中,朱砂红矿床有一半的铜矿体产于外接触带的变质岩中。主要矿石矿物为黄铁矿、黄铜矿和辉钼矿。

## 2 含辉钼矿岩石样品的制备及矿物组成

在朱砂红斑岩铜矿中,辉钼矿的赋存状态主要有两种:一种为自形-半自形鳞片状集合体,呈浸染状产出;另一种为细脉状产出,包括与含铜硫化物共生的石英细脉(图2a)以及单纯辉钼矿呈不连续中心线分布的石英细脉(图2b)。这两种产状的辉钼矿颗粒细小分散,挑选和挑纯难度较大。

本文从朱砂红钻孔岩芯挑选了4件肉眼可见辉钼矿的样品(表1),外部包裹干净棉质样品袋后用地质锤初步破碎,将粗碎的岩屑包入定量滤纸内再使

用地质锤进一步破碎,将二次破碎后的岩石粉末倒入玛瑙研钵内研磨至100~200目,混合均匀,备用。

为了确定含辉钼矿岩石样品的矿物组成和辉钼矿含量,分取一部分上述样品进行X射线粉晶衍射测试。测试结果显示4件样品中的辉钼矿含量都较低,为1.3%~2.5%。德兴铜矿田中浸染状辉钼矿多属六方晶系2H1多型,呈脉状产出的辉钼矿为2H1多型和3R多型(三方晶系)的混合(朱训等,1983)。本文4件样品所含的辉钼矿均为3R型,且多型与产状完全一致。3件浅变质千枚岩样品的主要矿物包括石英、白云母、斜绿泥石和方解石,说明板岩发生了硅化-绢云母化-绿泥石化蚀变,ZK4-3-779.1和ZK6-3-1023.1还叠加有后期碳酸盐化。1件花岗闪长斑岩样品ZK6-3-982.1的主要矿物组成为石英、白云母、微斜长石和钠长石,为典型的绢云母化蚀变组合。

## 3 实验及测试方法

Re-Os同位素的分析测试工作在国家地质实验测试中心完成。整个实验流程包括样品逆水王高温高压消解、蒸馏分离Os、丙酮萃取分离Re和质谱测定等步骤,具体细节如下。

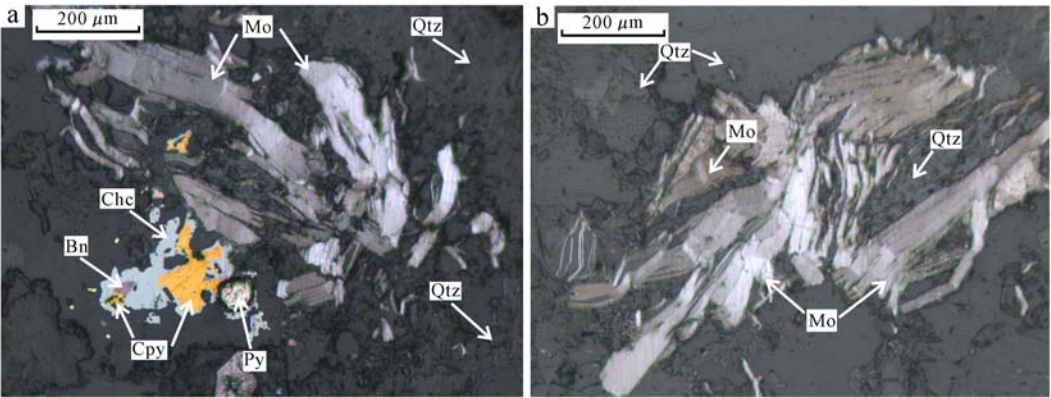


图 2 朱砂红斑岩铜矿辉钼矿显微照片

Fig. 2 Microphotograph of molybdenite in the Zhushahong porphyry Cu deposit

a—石英脉中与铜硫化物共生的辉钼矿；b—石英脉中的辉钼矿，发生明显的揉皱现象；Qtz—石英；Cpy—黄铜矿；Bn—斑铜矿；Chc—辉铜矿；Mo—辉钼矿  
a—molybdenite associated with Cu-sulfide in quartz vein; b—wrinkled molybdenite in quartz vein; Qtz—quartz; Cpy—chalcopyrite; Bn—bornite; Chc—chalcocite; Mo—molybdenite

表 1 朱砂红含辉钼矿岩石样品 X 射线粉晶衍射矿物组成

Table 1 Mineral composition of molybdenite-bearing rock examined by X-ray crystalline powder diffraction

| 样品编号         | 辉钼矿产状 | 岩性     | 矿物相相对百分含量                                                                    |
|--------------|-------|--------|------------------------------------------------------------------------------|
| ZK4-5-348.1  | 细脉状   | 浅变质千枚岩 | 石英 76.3%，白云母 17.4%，单钾芒硝(K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )3.9%，辉钼矿(3R 多型) 2.5% |
| ZK6-3-982.1  | 细脉状   | 花岗闪长斑岩 | 石英 39.8%，白云母 7.9%，辉钼矿(3R 多型)1.3%，微斜长石 36.0%，钠长石 13.5%，铅锌铜矾 1.6%              |
| ZK6-3-1023.1 | 细脉浸染状 | 浅变质千枚岩 | 石英 72.0%，白云母 8.6%，辉钼矿(3R 多型)1.6%，斜绿泥石 4.9%，方解石 13%                           |
| ZK4-3-779.1  | 细脉状   | 浅变质千枚岩 | 石英 67.9%，白云母 8.7%，辉钼矿(3R 多型)1.9%，斜绿泥石 5.8%，方解石 15.8%                         |

测试单位：中国地质科学院矿产资源研究所 X 射线粉晶衍射实验室。

准确称取 0.2~1.0 g 含辉钼矿岩石样品，加入 30 mL Carius 管内。在液氮+乙醇的冰冻条件下(−50~−80℃)，用 3 mL 经双瓶亚沸蒸馏的 HCl(10 mol/L)把准确称取的<sup>185</sup>Re 和<sup>190</sup>Os 混合稀释剂转入 Carius 管，再加入 6 mL 经煮沸除 Os 的 HNO<sub>3</sub>(15.5 mol/L)。在 HCl 冻实后再加入 HNO<sub>3</sub>，以防止 Os 的氧化丢失。用液化石油气和氧气火焰加热封闭 Carius 管，在鼓风烘箱内 200℃ 加热 24 h(杜安道等，1994，2001；屈文俊等，2003)。

在冷冻条件下打开 Carius 管，放在冰水浴中回温使内容物完全融化，用适量 Milli-Q 水将管中溶液转入蒸馏瓶中。连接蒸馏装置，加热微沸 30 min。将内装 5 mL Milli-Q 水的 25 mL 比色管放在冰水浴中，吸收蒸馏出的 OsO<sub>4</sub>。所得吸收液可直接用于 ICP-MS 测定 Os 同位素比值。将蒸馏残液转入 150

mL Teflon 烧杯中分离 Re(杜安道等，1994，2001)。

将蒸馏残液置于电热板上，加热近干。加少量水，加热近干，重复两次。加入 5 mL 2% NaOH，稍微加热，促进样品转为碱性介质。转入 Teflon 离心管中，加入 5 mL 丙酮，振荡 1 min 萃取 Re。离心，用滴管直接取上层丙酮相到 150 mL 已加有 2 mL Milli-Q 水的 Teflon 烧杯中，在电热板上 50℃ 加热除去丙酮，然后电热板温度升至 120℃ 加热至干，加数滴浓 HNO<sub>3</sub> 和 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，加热蒸干以除去残存的 Os。用数滴 HNO<sub>3</sub> 溶解残渣，用 Milli-Q 水转移到小瓶中，稀释到适当体积，备 ICP-MS 测定 Re 同位素比值(Du *et al.*，2004；李超等，2009)。

采用美国 TJA 公司生产的 X-series ICP-MS 测定同位素比值。测定 Re 时，选择测量质量数 185、187(即测定<sup>185</sup>Re/<sup>187</sup>Re 的比值)，用质量数 190 监测

是否存在未分离彻底 Os 的影响。测定 Os 时,选择测量质量数 187、190 和 192(即测定  $^{187}\text{Os}/^{190}\text{Os}$  和  $^{192}\text{Os}/^{190}\text{Os}$  的比值),用质量数 185 监测是否存在 Re 的影响。采用同位素比值标准溶液对仪器进行分馏校正(屈文俊等, 2003, 2004)。

## 4 测试结果

含辉钼矿岩石样品的 Re-Os 同位素数据见表 2。Re、Os 含量的不确定度包括样品和稀释剂的称量误差、稀释剂的标定误差、质谱测量的分馏校正误差、待分析样品同位素比值测量误差。模式年龄的不确定度还包括衰变常数的不确定度(1.02%)、置信水平 95%。整个分析流程的空白, Re 为 3 pg, 普 Os 为

0.2 pg,  $^{187}\text{Os}$  为 0.05 pg, 空白对样品分析结果的影响可以忽略。利用辉钼矿标准样品 GBW04436 (JDC) 监控实验及质谱测量流程, 所获模式年龄为  $139.5 \pm 1.9$  Ma, 与推荐值  $139.6 \pm 3.8$  Ma 在不确定度范围内一致。

样品的 Re 含量为  $396.9 \times 10^{-9} \sim 1475.0 \times 10^{-9}$ , 普 Os 含量为  $0.0031 \times 10^{-9} \sim 0.1642 \times 10^{-9}$ ,  $^{187}\text{Os}$  含量为  $0.7167 \times 10^{-9} \sim 2.667 \times 10^{-9}$ 。模式年龄为  $(170.4 \pm 2.3 \text{ Ma}) \sim (173.1 \pm 2.5 \text{ Ma})$ , 单件样品的模式年龄不确定度小( $\sim 1.5\%$ ), 样品的模式年龄分布范围(RSD=0.97%,  $n=5$ )(图 3)。对 ZK6-3-1023.1 样品进行了重复样(ZK6-3-1023.1dup)的测定, 虽然两次测量所获模式年龄在误差范围内一致, Re、Os 含量重现性较好, 但重复样 ZK6-3-1023.1dup

表 2 朱砂红矿床含辉钼矿岩石样品 Re-Os 同位素数据

Table 2 Re-Os data of the molybdenite-bearing rock of the Zhushahong deposit

| 编号                | 辉钼矿相<br>相对含量 | $w(\text{Re})/10^{-6}$ |            | $w(^{187}\text{Re})/10^{-6}$ |            | $w(\text{普 Os})/10^{-9}$ |            | $w(^{187}\text{Os})/10^{-9}$ |            | 模式年龄*/Ma |            |
|-------------------|--------------|------------------------|------------|------------------------------|------------|--------------------------|------------|------------------------------|------------|----------|------------|
|                   |              | 测定值                    | 2 $\sigma$ | 测定值                          | 2 $\sigma$ | 测定值                      | 2 $\sigma$ | 测定值                          | 2 $\sigma$ | 测定值      | 2 $\sigma$ |
| ZK6-3-982.1       | 1.3%         | 0.754 0                | 0.006 0    | 0.473 9                      | 0.003 8    | 0.003 1                  | 0.000 5    | 1.360                        | 0.011 9    | 172.0    | 2.5        |
| ZK4-5-348.1       | 2.4%         | 0.396 9                | 0.003 8    | 0.249 4                      | 0.002 4    | 0.011 3                  | 0.000 4    | 0.716 7                      | 0.005 6    | 172.2    | 2.6        |
| ZK4-3-779.1       | 1.9%         | 1.475 0                | 0.013 0    | 0.927 1                      | 0.008 3    | 0.006 1                  | 0.001 0    | 2.677                        | 0.022 1    | 173.1    | 2.5        |
| ZK6-3-1023.1      | 1.6%         | 0.587 1                | 0.005 6    | 0.369 0                      | 0.003 5    | 0.006 4                  | 0.000 5    | 1.057                        | 0.008 9    | 171.7    | 2.6        |
| ZK6-3-1023.1dup** | 1.6%         | 0.650 6                | 0.005 0    | 0.408 9                      | 0.003 1    | 0.164 2                  | 0.003 7    | 1.163                        | 0.009 3    | 170.4    | 2.3        |

\* 模式年龄 =  $\ln[(^{187}\text{Os}/^{187}\text{Re}) + 1]/\lambda$ , 其中衰变常数  $\lambda = 1.666 \times 10^{-11}/\text{a}$  (Smoliar *et al.*, 1996); \*\* 为重复样。

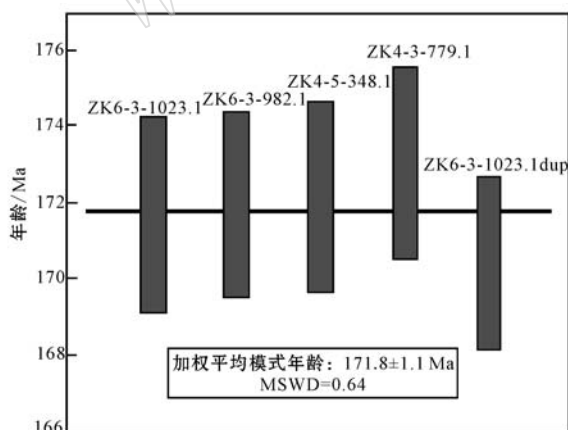


图 3 含辉钼矿岩石样品的 Re-Os 模式年龄加权平均值  
Fig. 3 Re-Os model age weighted average of the molybdenite-bearing rock samples

的年龄偏小, 普 Os 含量达到  $0.1642 \times 10^{-9}$ , 可能有其他含 Re、Os 矿物的混入。

使用 Isoplot 软件(Ludwig, 1999)对所测得的数据进行等时线拟合计算, 5 件样品(包括 ZK6-3-

1023.1 重复样)构成了一条质量较好的等时线(MSWD=1.16), 等时线年龄为  $172.6 \pm 2.6$  Ma(图 4)。等时线截距给出的初始  $^{187}\text{Os}$  含量为  $0.005 \times 10^{-9} \pm 0.016 \times 10^{-9}$ , 接近理论值 0, 说明样品中几乎

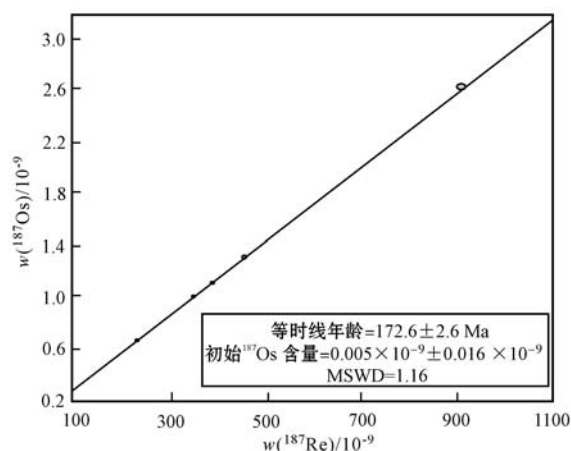


图 4 含辉钼矿岩石样品的 Re-Os 等时线年龄  
Fig. 4 Re-Os isochron age of the molybdenite-bearing rock samples

所有的 $^{187}\text{Os}$ 均来自 $^{187}\text{Re}$ 的衰变。

## 5 讨论

### 5.1 含辉钼矿岩石样品定年的可行性

辉钼矿是 Re-Os 定年的最佳矿物, Re 与 Mo 具相同的价态(+4)和相似的离子半径( $\text{Re}^{4+}$ : 0.65 Å,  $\text{Mo}^{4+}$ : 0.68 Å), Re 能够以类质同像形式替代 Mo 进入辉钼矿晶格, 而 Os 则很难进入辉钼矿内, 这使得辉钼矿的 Re/Os 值极高, 可以直接测定 Re-Os 年龄。利用含辉钼矿的岩石样品进行 Re-Os 定年的原理与辉钼矿 Re-Os 定年相同, 决定其可行性的关键问题是, 含辉钼矿岩石样品中的 Re、Os 含量能否满足测量要求, 以及岩石成分的加入是否会破坏 Re-Os 同位素体系的封闭性。

辉钼矿中 Re 的含量一般为  $n \times 10^{-6} \sim n \times 10^{-9}$ , 最高达  $n \times 10^{-2}$  (Shirey and Walker, 1998; Stein *et al.*, 2001; 杜安道等, 2009)。针对含辉钼矿岩石, 通过仔细挑选样品, 一般都能保证样品中辉钼矿的含量 > 1%, 适当加大取样量, 能够保证 Re、Os 含量满足质谱测量的要求。X 射线粉晶衍射结果显示 4 件样品中辉钼矿的相对含量为 1.3% ~ 2.4%, 质谱测量时 $^{187}\text{Re}$ 和 $^{187}\text{Os}$ 的计数均能满足测试要求。需要注意的是, 不同矿床所产辉钼矿的 Re、Os 含量并不一致, 斑岩 Cu 矿床所产辉钼矿的 Re 含量很高, 可达  $n \times 10^{-3}$ ; 斑岩 Mo 矿中辉钼矿的 Re 含量稍低, 为  $n \times 10^{-5} \sim n \times 10^{-6}$ ; 脉状钨矿中辉钼矿的 Re 含量更低, 只有  $n \times 10^{-8} \sim n \times 10^{-9}$  (杜安道等, 2009), 而辉钼矿中 $^{187}\text{Os}$ 又直接与 Re 含量和形成时间长短直接相关, 因此使用含辉钼矿岩石样品进行 Re-Os 定年还应主要针对辉钼矿浸染状矿化、辉钼矿颗粒细小难以挑纯的斑岩型矿床, 对于辉钼矿含量较低、较年轻的矿床还应尽量使用纯辉钼矿定年。

辉钼矿具有较高的封闭温度, 不易受到后期热液蚀变作用的影响, 体系封闭性较好, 上世纪 90 年代中期以来国内外大量辉钼矿 Re-Os 定年的成功实例证明了这一点。但是本文所使用的定年对象是含辉钼矿的岩石样品, 因此需要了解其他组分的加入对同位素体系封闭性的影响。测年样品的 X 射线粉晶衍射结果表明除了辉钼矿, 其他矿物成分主要为石英、白云母、长石、方解石等。Re 和 Os 都属于高亲铜和亲硫元素, 它们强烈倾向于分配进入金属相

和硫化物相, 硅酸盐矿物组成的大部分岩石中 Re、Os 含量也很低, 例如 MORB 的 Re 含量为  $0.5 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-9}$ , Os 含量只有  $1 \times 10^{-12} \sim 50 \times 10^{-12}$  (Shirey and Walker, 1998); 花岗岩等酸性岩浆岩的含量更低, Re 通常不超过  $1 \times 10^{-9}$ , Os 一般不超过  $10 \times 10^{-12}$ 。测试结果显示除重复样 ZK6-3-1023.1dup 的普 Os 含量稍高( $0.164 2 \times 10^{-9}$ )外, 其余样品的普 Os 含量都极低( $0.003 1 \times 10^{-9} \sim 0.011 3 \times 10^{-9}$ ), 说明此次实验岩石成分的加入对辉钼矿 Re-Os 体系的影响极低, 可以忽略不计。此外, 各样品的模式年龄一致性较高, 构成的等时线质量较好, 表明同位素体系封闭性良好, 利用含辉钼矿的岩石样品进行 Re-Os 定年是可行、可靠的。

但是在样品选择和制备过程中应尽量避免黄铜矿、黄铁矿等其他硫化物的混入。这些硫化物与辉钼矿可能不属于同期矿化, 甚至一些硫化物本身的形成期次就比较复杂(如黄铁矿), 会对最终定年结果产生干扰。即使这些硫化物与辉钼矿同期形成, 但它们往往都含有一定量的普通 Os, 因此无法直接计算模式年龄, 也需要使用 $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ 和 $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ 进行等时线拟合。

### 5.2 德兴斑岩铜矿田的成矿成岩时代讨论

德兴铜矿田发现很早, 研究程度很高, 但成矿年代学的工作开展得却比较晚, 已有的年龄数据也非常有限。毛景文等(2000)最早报道了德兴斑岩铜矿田的成矿年龄为 173 Ma, 但并未说明所用同位素测年方法, 也没有给出年龄的不确定度。Lu 等(2005)报道了铜厂矿床的辉钼矿 Re-Os 等时线年龄为  $170.4 \pm 1.8$  Ma。之后 2011 年郭硕等人对德兴 3 个矿床都做了辉钼矿 Re-Os 定年, 获得铜厂、富家坞及朱砂红的等时线年龄分别为  $171.1 \pm 1.3$ 、 $171.1 \pm 5.9$  和  $169.4 \pm 1.8$  Ma (Guo Shuo *et al.*, 2012)。本次工作测得朱砂红矿床的含辉钼矿岩石样品的 Re-Os 等时线年龄为  $172.6 \pm 2.6$  Ma。通过年龄数据可以看出, 3 个矿床的成矿年龄(Re-Os 年龄)在不确定度范围内一致, 即它们的成矿时代均为中侏罗世。

对于德兴斑岩铜矿田的花岗闪长斑岩体, 很多学者也做了很多研究, 铜厂和富家坞花岗闪长斑岩体的 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄均为  $171 \pm 3$  Ma (王强等, 2004), 钻孔资料显示朱砂红侵入体在地表以下 1 000 m 处与铜厂侵入体相连, 因此推断朱砂红和铜厂侵入体应该具有一致的形成时代。Zhou 等(2011)测得铜厂、富家坞、朱砂红 3 个矿区的花岗闪

长斑岩体 SHRIMP 锆石 U-Pb 年龄分别为  $171 \pm 0.84$ 、 $170.2 \pm 0.88$  和  $170.7 \pm 0.84$  Ma, 这些年龄数据证明了王强等(2004)的推断, 即德兴斑岩铜矿田 3 个岩体应该是同一时代侵入的。锆石封闭温度高, 几乎不含普通 Pb, 受后期热液蚀变及热事件的影响较小, 能够准确记录岩浆的结晶年龄。岩浆热液矿床中岩体的锆石 U-Pb 年龄通常与辉钼矿 Re-Os 年龄具有较好的一致性(Stein *et al.*, 2001), 表明硫化物的沉淀与侵入体的结晶近乎同时发生, 成矿作用与岩浆活动直接相关(Selby *et al.*, 2002)。德兴铜矿田 3 个矿床的 Re-Os 年龄与斑岩侵入体锆石 U-Pb 年龄相吻合, 说明成矿、成岩具有一致性, 即应为同一构造-岩浆-流体活动的产物(图 5)。特别说明的是, 在对数据进行筛选、绘图时, 去掉了 Guo 等(2012)发表的  $171 \pm 5.9$  Ma 的富家坞辉钼矿 Re-Os 年龄, 因其误差值太大。

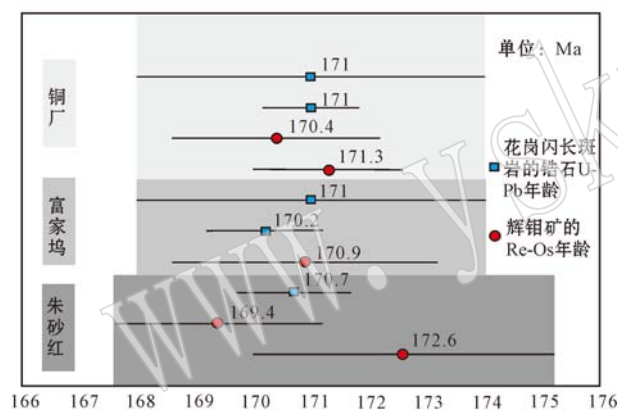


图 5 德兴斑岩铜矿田 3 个矿床的成矿成岩时代示意图

Fig. 5 Metallogenic and diagenetic ages of three deposits in the Dexing porphyry Cu orefield

值得注意的是, 不少学者在研究德兴斑岩铜矿田的过程中得出了不少与上述花岗闪长斑岩年龄不符的数据, 测试方法包括全岩或全岩-矿物 Rb-Sr 法和全岩或矿物 K-Ar 法, 其中 Rb-Sr 年龄为 193~172 Ma(朱训等, 1983; 芮宗瑶等, 1984; 朱金初等, 1990; 叶松等, 1999; 华仁民等, 2000), K-Ar 年龄为 157~140 Ma(朱训等, 1983; 芮宗瑶等, 1984)。这种 Re-Os、U-Pb 年龄与 Rb-Sr、K-Ar 年龄不一致的现象对于岩浆热液矿床来说并不罕见, 主要原因是 Rb-Sr 和 K-Ar 同位素体系的封闭性存在问题(Suzuki and Masuda, 1993; Suzuki, 1996; Watanabe and Stein, 2000; Selby *et al.*, 2002)。

虽然全岩 Rb-Sr 同位素体系的封闭温度较高

(~500℃), 接近辉钼矿中 Re-Os 体系(Suzuki, 1996), 但是 Rb-Sr 体系极易受到蚀变作用的影响。蚀变作用在德兴斑岩铜矿田内大面积发育, 斑岩侵入体内的 Rb-Sr 体系被破坏, 初始 $^{87}\text{Sr}$ 比值从侵入体内部向接触带呈现逐渐升高的趋势(0.705~0.711)(金章东等, 2002), 偏离铜厂新鲜花岗闪长斑岩样品的初始 $^{87}\text{Sr}$ 值(0.7044~0.7047)(王强等, 2004)。这一比值的升高表明在后期热液活动中有高放射性成因(高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )流体的加入, 在计算 Rb-Sr 年龄时, 会将部分外来 $^{87}\text{Sr}$ 视作体系内部的放射性成因子体, 导致所获年龄偏大。

K-Ar 法常用定年矿物的封闭温度较低, 如黑云母为  $373 \pm 21^\circ\text{C}$ , 钾长石为  $230 \pm 18^\circ\text{C}$ (Faure, 1986), 很容易受到后期热事件的影响, 同位素体系发生重置, 因此偏年轻的花岗闪长斑岩 K-Ar 年龄可能反映了岩体缓慢冷却的过程, 也可能记录了岩浆结晶之后的一次热事件(如热液蚀变)。

## 6 结论

(1) 利用含辉钼矿岩石样品进行 Re-Os 定年理论及实际上均是可行的, 岩石成分的混入对于辉钼矿 Re-Os 体系的影响甚微, 同时还具有样品制备方便、快捷的优点。但受到不同类型矿床中辉钼矿 Re 含量的限制, 这种方法应主要针对斑岩型矿床中的浸染状辉钼矿, 其他类型矿床还应尽量使用纯辉钼矿。此外样品制备时应避免其他硫化物的混入。

(2) 利用 4 件采自朱砂红矿床钻孔岩心的含辉钼矿岩石样品, 获得了  $172.6 \pm 2.6$  Ma 的 Re-Os 等时线年龄, 与铜厂、富家坞矿床的成矿年龄在误差范围内一致, 同时也与其各自对应的斑岩侵入体锆石 U-Pb 年龄相吻合, 说明德兴铜矿田的 3 个矿床属于同期成矿, 且成矿与斑岩侵入体直接相关。

(3) 德兴斑岩铜矿床的 Re-Os、U-Pb 年龄与已有矿物和全岩 Rb-Sr 和 K-Ar 年龄不一致, 其主要原因是后期热液蚀变及热事件破坏或重置了 Rb-Sr 和 K-Ar 同位素体系。

## References

- Du Aandao, He Hongliao, Yin Ningwan, *et al.* 1994. A study on the rhenium-osmium geochronometry of molybdenites[J]. *Acta Geologica Sinica*, 68(4): 339~347(in Chinese with English abstract).

- Du Andao, Qu Wenjun, Li Chao, *et al.*. 2009. A review on the development of Re-Os isotopic dating methods and techniques[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 28(3): 288~304(in Chinese with English abstract).
- Du Andao, Wu Shuqi, Sun Dezhong, *et al.*. 2004. Preparation and Certification of Re-Os Dating Reference Materials: Molybdenite HLP and JDC[J]. *Geostandard and Geoanalytical Research*, 28(1): 41~52.
- Du Andao, Zhao Dunmin, Wang Shuxian, *et al.*. 2001. Precise Re-Os dating for molybdenite by ID-NTIMS with Carius tube sample preparation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 20(4): 247~252(in Chinese with English abstract).
- Faure G. 1986. The  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  Method Dating, in *Principles of Isotope Geology*(2nd ed.)[M]. New York: John Wiley, 93~116.
- Guo Shuo, Zhao Yuanyi, Qu Huanchun, *et al.*. 2012. Geological characteristics and ore-forming time of the Dexing porphyry copper ore mine in Jiangxi Province[J]. *Journal of the Geological Society of China*, 86(3): 691~699.
- Hannah J L, Stein H J, Zimmerman A, *et al.*. 2008. Re-Os geochronology of shungite: a 2.05 Ga fossil oil field in Karelia[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72: A351.
- Hua Renmin, Li Xiaofeng, Lu Jianjun, *et al.*. 2000. Study on the tectonic setting and ore-forming fluids of Dexing large ore-concentrating area, northeast Jiangxi province[J]. *Advance in Earth Sciences*, 15(5): 525~533(in Chinese with English abstract).
- Jin Zhangdong, Zhu Jinchu and Li Fuchun. 2002. O, Sr and Nd isotopic tracing of the ore-forming process in Dexing porphyry copper deposit, Jiangxi province[J]. *Mineral Deposits*, 21(4): 341~349(in Chinese with English abstract).
- Li Chao, Qu Wenjun and Du Andao. 2009. Comprehensive study on extraction of rhenium with acetone in Re-Os isotopic dating[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 28(3): 233~238(in Chinese with English abstract).
- Lu J J, Hua R M and Yao C L. 2005. Re-Os age for molybdenite from the Dexing porphyry Cu-Au deposit in Jiangxi Province, China[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 (Suppl. A): 882.
- Luck J M and Allegre C J. 1982. The study of molybdenites through the  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  chronometer [J]. *Earth Planet Sc. Letters*, 61: 291~296.
- Ludwig K R. 1999. Isoplot/Ex (Version2.0): A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel[M]. Berkeley: Geochronology Center, Special Publication, 43.
- Mao Jingwen and Wang Zhiliang. 2000. A preliminary study on time limits and geodynamic setting of large-scale metallogeny in east China[J]. *Mineral Deposits*, 19(4): 289~296(in Chinese with English abstract).
- Qu Wenjun and Du Andao. 2003. Highly Precise Re-Os Dating of Molybdenite by ICP-MS with Carius Tube Sample Digestion [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 22(4): 254~257(in Chinese with English abstract).
- Qu Wenjun and Du Andao. 2004. The correction of mass fractionation in the measurement of Rhenium and Osmium content by ICP-MS[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 25(suppl. ): 181~182(in Chinese with English abstract).
- Ravizza G, Turekian G G and Hay B J. 1991. The geochemistry of rhenium and osmium in recent sediments from the Black Sea[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 3 741~3 752.
- Rui Zongyao, Huang Chongke, Qi Guoming, *et al.*. 1984. Porphyry Copper (Molybdenum) Deposits of China[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~350(in Chinese with English abstract).
- Selby D, Creaser R A, Dewing K, *et al.*. 2005. Evaluation of bitumen as a  $^{187}\text{Re}$ - $^{187}\text{Os}$  geochronometer for hydrocarbon maturation and migration: A case study from the Polaris MVT deposit, Canada [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 235(1~2): 1~15.
- Selby D, Creaser R A and Fowler M G. 2007. Re-Os elemental and isotopic systematics in crude oils[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 378~386.
- Selby D, Creaser R A, Hart C J R, *et al.*. 2002. Absolute timing of sulfide and gold mineralization: A comparison of Re-Os molybdenite and Ar-Ar mica methods from the Tintina Gold Belt, Alaska[J]. *Geology*, 30: 791~794.
- Shirey S B and Walker R J. 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high-temperature geochemistry [J]. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 26: 423~500.
- Smoliar M I, Walker R J and Morgan J W. 1996. Re-Os ages of group II A, III A, IV A and VI B iron meteorites[J]. *Science*, 271: 1 099~1 102.
- Stein H J, Markey R J, Morgan J W, *et al.*. 2001. The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: How and why it works[J]. *Terra Nova*, 13: 479~486.
- Stein H J, Morgan J W and Schersten A. 2000. Re-Os dating of low-level highly-radiogenic (LLHR) sulfides: the Harnas gold deposit, southwest Sweden records continental scale tectonic events[J]. *Econ. Geol.*, 95: 1 657~1 671.
- Suzuki K. 1996. Re-Os dating of molybdenites from ore deposits in Japan: Implications for the closure temperature of the Re-Os system for molybdenite and the cooling history of molybdenum ore deposits [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64: 223~232.
- Suzuki K and Masuda A. 1993. The Re-Os age of molybdenite from the Hirase ore deposit, Japan, and its comparison with Rb-Sr and K-Ar

- ages for host rocks[J]. *Proc. Japan Acad.*, 69B(4): 79~82.
- Wang Qiang, Zhao Zhenhua, Jian Ping, *et al.* 2004. SHRIMP zircon geochronology and Nd-Sr isotopic geochemistry of the Dexing granodiorite porphyries[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 20 (2): 315~320 (in Chinese with English abstract).
- Watanabe Y and Stein H J. 2000. Re-Os ages for the Erdenet and Tsagaan Suvarga porphyry Cu-Mo deposits, Mongolia, and tectonic implications[J]. *Econ. Geol.*, 95: 1 537~1 542.
- Ye Song, Ye Delong, Mo Xuanxue, *et al.* 1999. The relationships between the deep-sourced magmatism and metallogeny in Dexing densely ore deposited area, Jiangxi Province, China [J]. *Geological Journal of China Universities*, 12(5): 395~404(in Chinese with English abstract).
- Zhou Q, Jiang Y H, Zhao P, *et al.* 2012. Origin of the Dexing Cu-bearing porphyries, SE China: elemental and Sr-Nd-Pb-Hf isotopic constraints[J]. *International Geology Review*, 54(5): 572~592.
- Zhu Jinchu, Shen Weizhou, Liu Changshi, *et al.* 1990. Nd-Sr isotopic characteristics and petrogenesis discussion of Mesozoic granitoids in South China[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 9(2): 97~104 (Chinese with English abstract).
- Zhu Xun, Huang C K, Rui Z Y, *et al.* 1983. The Geology of Dexing Porphyry Copper Ore Field [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1~336(in Chinese with English abstract).
- 杜安道, 何红蓼, 殷宁万, 等. 1994. 辉钼矿的铼-钨同位素地质年龄测定方法研究[J]. *地质学报*, 68(4): 339~347.
- 杜安道, 赵敦敏, 王淑贤, 等. 2001. Carius 管溶样和负离子热表面电离质谱准确测定辉钼矿铼-钨同位素地质年龄[J]. *岩矿测试*, 20(4): 247~252.
- 杜安道, 屈文俊, 李超, 等. 2009. 铼-钨同位素定年方法及分析测试技术的进展[J]. *岩矿测试*, 28(3): 288~304.
- 华仁民, 李晓峰, 陆建军, 等. 2000. 德兴大型铜金矿集区构造环境和成矿流体研究进展[J]. *地球科学进展*, 15(5): 525~533.
- 金章东, 朱金初, 李福春. 2002. 德兴斑岩同矿成矿过程的氧锆钨同位素证据[J]. *矿床地质*, 21(4): 341~349.
- 李超, 屈文俊, 杜安道. 2009. 铼-钨同位素定年法中丙酮萃取铼的系统研究[J]. *岩矿测试*, 28(3): 233~238.
- 毛景文, 王志良. 2000. 中国东部大规模成矿时限及其动力学背景初步探讨[J]. *矿床地质*, 19(4): 289~296.
- 屈文俊, 杜安道. 2003. 高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄[J]. *岩矿测试*, 22(4): 254~257.
- 屈文俊, 杜安道. 2004. 电感耦合等离子体质谱测定辉钼矿中 Re、Os 含量时的质量分馏效应的校正[J]. *质谱学报*, 25(增刊): 181~182.
- 芮宗瑶, 黄崇轲, 齐国明, 等. 1984. 中国斑岩铜(钼)矿床[M]. 北京: 地质出版社, 1~350.
- 王强, 赵振华, 简平, 等. 2004. 德兴花岗闪长斑岩 SHRIMP 锆石 U-Pb 年代学和 Nd-Sr 同位素地球化学[J]. *岩石学报*, 20 (2): 315~320.
- 叶松, 叶德隆, 莫宣学, 等. 1999. 深源岩浆作用与江西德兴大型矿集区成矿关系[J]. *高校地质学报*, 5(4): 395~404.
- 朱金初, 沈渭洲, 刘昌实, 等. 1990. 华南中生代同熔系列花岗类的 Nd-Sr 同位素特征及成因讨论[J]. *岩石矿物学杂志*, 9(2): 97~104.
- 朱训, 黄崇轲, 芮宗瑶, 等. 1983. 德兴斑岩铜矿[M]. 北京: 地质出版社, 1~336.

## 附中文参考文献