# 华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系中 Ni-Mo 多金属 硫化物矿层的 Mo 同位素组成讨论

## 蒋少涌1,凌洪飞1,赵葵东1,朱茂炎2,杨竞红1,陈永权3

(1. 南京大学 地球科学系 成矿作用国家重点实验室,江苏 南京 210093;2. 中国科学院 南京地质 古生物研究所,江苏 南京 210009;3. 中国石油塔里木油田分公司 勘探开发研究院,新疆 库尔勒 841000)

摘 要:华南寒武纪早期牛蹄塘组黑色岩系底部赋存有一层富 Ni-Mo 多金属元素的硫化物矿层。Lehmann 等 (2007)报道 Ni-Mo 矿石的 Mo 同位素组成十分均一,  $\delta^{98/95}$  Mo<sub>MOMO</sub>值为 -1.24‰ ±0.10‰;而赋矿围岩黑色页岩的 Mo 同位素组成变化较大,  $\delta^{98/95}$  Mo<sub>MOMO</sub>值为 -1.82‰ ~ -0.40‰,并认为 Mo 全部来源于海水。笔者发现,含 Mo 低的黑色页岩具有 Mo 含量与 Mo 同位素组成的正相关关系,可能反映了海水来源 Mc(以富重 Mo 同位素为特征) 与页岩中碎屑组分来源 Mc(以富轻 Mo 同位素为特征)两者的混合。Ni-Mo 矿石非常均一的 Mo 同位素组成可能反 映了它们的 Mo 来源既不是海水,也不是碎屑组分,而很可能是第3种来源,即以海底热液占主导。有必要对含矿与 不含矿的该套黑色岩系开展更详细的 Mo 同位素研究,以便进一步确定寒武纪早期海水的 Mo 同位素组成和 Ni-Mo 矿层的成因。

关键词:Mo 同位素; Ni-Mo 矿; 黑色页岩; 牛蹄塘组, 华南 中图分类号: P597<sup>+</sup>. 2 文献标识码; A

文章编号:1000-6524(2008)04-0341-05

# A discussion on Mo isotopic compositions of black shale and Ni-Mo sulfide bed in the early Cambrian Niutitang Formation in south China

JIANG Shao-yong<sup>1</sup>, LING Hong-fei<sup>1</sup>, ZHAO Kui-dong<sup>1</sup>, ZHU Mao-yan<sup>2</sup>, YANG Jing-hong<sup>1</sup> and CHEN Yong-quan<sup>3</sup>

 State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. State Key Laboratory of Palaeobilogy and Stratigraphy, NIGP, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. Tarim Oilfield Company Exploration & Development Research Institute, Ku'erle 841000, China)

Abstract: A Ni-Mo sulfide bed occurs in the lower portion of the lower Cambrian Niutitang Formation in south China. Lehmann *et al*. (2007) reported data of Mo-isotopic compositions of the Ni-Mo sulfide ores and host black shales, and suggested a seawater origin for the Mo. The Ni-Mo sulfide ores show very limited Mo-isotopic variation with  $\delta^{98/95}$  Mo<sub>MOMO</sub> values of  $-1.24\% \pm 0.10\%$ , whereas the host black shales show larger Mo-isotopic variations with  $\delta^{98/95}$  Mo<sub>MOMO</sub> values from  $\sim 1.82\%$  to -0.40%. Those with low-Mo content black shales show a linear relationship between Mo contents and Mo-isotopic compositions. We suggest that this correlation may reflect a two end-member mixing of seawater Mo and clastic sediment Mo. The sources of Mo in the Ni-Mo sulfide ores were probably from submarine hydrothermal fluids. Further work is needed both on the Ni-Mo ore bed bearing and the barren black shales of the Niutitang Formation in south China, in order to better estimate the Mo-isotopic compositions of the early Cambrian seawater, and to better constrain the ore genesis.

Key words: Mo-isotopes; Ni-Mo sulfide bed; black shale; Niutitang Formation; south China

作者简介:蒋少涌(1964 - )教授,地球化学专业,E-mail:shyjiang@nju.edn.cn。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40221301)

华南寒武纪早期牛蹄塘组广泛发育一套厚层的黑色岩 系 在其底部赋存有一层极富各种金属元素的硫化物矿层 尤 以富集 Ni、Mo 和铂族元素(PGE)为特征。该硫化物矿层虽 然厚度不大(一般几至几十厘米),但层位十分稳定,在湘黔地 区分布普遍,并被地方开采利用。由于这一硫化物矿层中多 种金属元素不同寻常地富集,并且其赋矿层位与寒武纪生命 大爆发事件关系密切 因而对它的形成时代及成因机理的研 究 不但具有重要的矿床学意义 而且具有重大的古海洋学意 义,有助于深入研究寒武纪生命大爆发时期的古海洋环境变 迁。近几十年来,许多中外地质学家对该硫化物矿层及其围 岩黑色页岩开展了大量的矿物学、沉积岩石学和地球化学 (常、微量和稀土元素、碳、硫同位素等)的研究,对其形成机理 及形成环境提出了多种不同认识。早期的观点认为与地外物 质来源有关 但近年来争论的焦点集中在两种截然不同的成 因假说上 ①海水成因说 即认为这些金属元素的超常富集是 在还原环境中在沉积速率极低的条件下直接从海水中沉淀 下来的(Mao et al., 2002; Lehmann et al., 2007) (②热液成 因说 即认为这些金属元素的超常富集与海底热水喷流沉积 作用有关 部分金属元素可能是由海底热液提供的(李胜荣 等 1995; Steiner et al., 2001; Coveney, 2003; 杨瑞东等, 2005 ; Jiang et al., 2006 , 2007 ; Orberger et al., 2007 ).

最近 Lehmann 等(2007) 报道了华南 Ni-Mo 硫化物矿石及其 围岩牛蹄塘组黑色页岩样品的 Mo 同位素组成 并认为这些新的 Mo 同位素数据支持他们提出的 Ni-Mo 矿层的"海水成因说"。 但是 笔者通过对这些 Mo 同位素数据的分析发现,它们并不能 支持 Lehmann 等的成因模式 相反 却很可能与笔者及许多其他 研究者提出的海底热水成因说相吻合。为此,笔者发表了对 Lehmann 等的成因观点的质疑(Jiang et al., 2008)。本文将进一 步阐明笔者对这些 Mo 同位素数据的成因解译,并指出下一步应 如何运用 Mo 同位素来示踪 Ni-Mo 矿的成因。

1 赋矿地层概况

华南扬子地块寒武纪地层发育,层中存在许多金属及非 金属矿床,特别是寒武纪早期发育的一套牛蹄塘组黑色岩系, 富含磷、钒、镍、钼等多金属元素,主要沿扬子地块东南缘分 布,分布范围广,储量丰富。矿层呈层状、似层状和透镜状分 布。牛蹄塘组黑色岩系从下至上的典型层序为硅质岩、含磷 结核和磷块岩的黑色页岩、Ni-Mo多金属硫化物矿层、黑色页 岩,其下覆地层为新元古代灯影组白云岩或留茶坡组硅质岩。 图 1 列出了华南不同地区含 Ni-Mo 矿层的牛蹄塘组 3 个剖面 与不含 Ni-Mo 矿层的云南大海寒武纪早期典型剖面的对比。 从这些剖面可以看出,Ni-Mo 矿层均产出在近底部的位置,矿 体厚度不大,大多几厘米厚。鉴于前人已对这套黑色岩系和 其中的 Ni-Mo 矿层地质情况有详细介绍(如 Steiner *et al.*, 2001;Mao *et al.*,2002;范德廉等,2004;杨瑞东等,2005; Jiang *et al.*,2006,2007)本文不作详述。



### 图 1 华南不同地区含 Ni-Mo 矿层的牛蹄塘组剖面与不含 Ni-Mo 矿层的云南大海典型剖面的对比

Fig. 1 Sections of the lower Cambrian Niutitang Formation in south China

2 Mo同位素数据讨论

Mo同位素是近年来迅速发展起来的一种非传统稳定同 位素,它有7个稳定同位素,分别是<sup>92</sup>Mo(14.84%)<sup>94</sup>Mo (9.25%)<sup>95</sup>Mo(15.92%)<sup>96</sup>Mo(16.68%)<sup>97</sup>Mo(9.55%) <sup>98</sup>Mo(24.13%)和<sup>100</sup>Mo(9.63%)。Mo同位素组成一般用  $\delta^{98/95}$ Mo或 $\delta^{97/95}$ Mo 来表示:

δ<sup>97/95</sup>Mo=[(<sup>97</sup>Mo/<sup>95</sup>Mo)<sub>祥品</sub>/(<sup>97</sup>Mo/<sup>95</sup>Mo)<sub>标准</sub>-1]×1000 δ<sup>98/95</sup>Mo=[(<sup>98</sup>Mo/<sup>95</sup>Mo)<sub>祥品</sub>/(<sup>98</sup>Mo/<sup>95</sup>Mo)<sub>标准</sub>-1]×1000 所采用的标准目前国际上还未统一,有的用 JMC(即由 Johnson Mattey 公司提供的标准溶液),也有的用 MOMC(即海水

的平均 Mo 同位素组成: mean ocean Mo )。

Lehmann 等(2007)报道了华南 Ni-Mo 硫化物矿石和黑 色页岩的 Mo 同位素组成(表1),发现 Ni-Mo 矿石的 Mo 同 位素组成十分均一 δ<sup>98/95</sup> Mo<sub>MOMO</sub>值为 -1.24‰ ±0.10‰ ;而 黑色页岩的 Mo 同位素组成变化较大 , 8<sup>98/95</sup> Moving 值为 -1.82‰ ~ -0.40‰。他们认为 Ni-Mo 矿石中的 Mo 完全 来源于海水,因此其 δ<sup>98/95</sup> Момомо 值代表了当时海水的 Мо 同位素组成。但笔者认为这一解释存在极大的问题,因为它 无法回答为什么有的黑色页岩样品比当时的海水还富集重 Mo同位素。这用 Lehmann 等(2007)底层海水中 HoS 浓度的 变化说是解释不通的。因为在强还原环境中当 H-S 浓度高 达一定阀值时(如 $H_2S$ ]>100  $\mu$ mol/L) 底层海水中 Mo 只以 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>形式存在,此时沉积物的 Mo 同位素组成才与海水的 值相同(图 2,图中 Mo 同位素组成采用 JMC 为标准)。当  $H_2S$ 浓度变低时,底层海水中 Mo 会以 MoS<sup>2-</sup>、MoO<sub>x</sub>S<sup>2-</sup><sub>4-x</sub>和 MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的形式存在 根据同位素分馏规律 此时沉积物的 Mo 同位素组成只会比海水的轻(图2)。

	样品及采样位置	距矿层垂直距离/m	$w$ (Mo) $y_{\mu g}$ ·g <sup>-1</sup>	δ <sup>98/95</sup> Mo <sub>MOMO</sub> /‰	误差
ZG-1	遵义黄家湾 Ni-Mo 矿石	0	42 200	-1.36	0.04
ZG-2	遵义黄家湾 Ni-Mo 矿石	0	54 100	-1.25	0.02
ZH-1	遵义黄家湾 Ni-Mo 矿石	0	29 000	-1.17	0.04
ZH-2	遵义黄家湾 Ni-Mo 矿石	0	71 000	-1.33	0.02
ZH-5	遵义黄家湾 Ni-Mo 矿石	0	48 800	-1.10	0.04
ZG-3	湘西杆子坪黑色页岩	-0.7	209	-0.80	0.04
ZG-7(1)	湘西杆子坪黑色页岩	1.5	115	-0.40	0.04
ZG-7(2)	湘西杆子坪黑色页岩	1.5		-0.43	0.04
ZG-11	湘西杆子坪黑色页岩	1.8	102	-1.05	0.04
ZG-17(1)	湘西杆子坪黑色页岩	4.5	293	-1.49	0.04
ZG-17(2)	湘西杆子坪黑色页岩	4.5		-1.36	0.06
ZG-26	湘西杆子坪黑色页岩	46.5	54	-1.08	0.04
ZG-29	湘西杆子坪黑色页岩	61	35	-1.24	0.04
L-60	湘西沅陵黑色页岩	0	22	-1.20	0.04
L-66	湘西沅陵黑色页岩	6	12	-1,82	0.04

表 1 华南寒武纪早期牛蹄塘组 Ni-Mo 硫化物矿石和黑色页岩的 Mo 同位素组成 据 Lehmann 等 2007 ) Table 1 Mo contents and Mo-isotopic compositions of the Ni-Mo sulfide ores and black shales from the lower Cambrian Niutitang Formation in south China (after Lehmann et al., 2007 )



## 图 2 不同海洋环境中 Mo 的赋存状态及同位素组成 (据 Poulson 等, 2006)

Fig. 2 Mo chemical behavior and Mo-isotopic compositions in marine sediments (from Poulson *et al.*, 2006)

根据 Lehmann 的数据,笔者发现含 Mo 低的黑色页岩具 有 Mo 含量与 Mo 同位素组成的正相关关系(图 3 ),因此黑色 页岩中 Mo 同位素组成的变化可能是反映了两端员混合的结 果,即海水来源 Mc(以富重 Mo 同位素为特征 )与页岩中碎屑 组分来源 Mc(以富全 Mo 同位素为特征 )两者的混合。此外, Mo 同位素变化的原因还可能与岩石形成的古沉积环境有 关 不同层位的岩石其形成时的沉积环境会存在差异;Mo 同 位素变化也可能与热液流体(如 δ<sup>98/95</sup> Mo<sub>MOMO</sub> ~ -1.55‰)与 底层海水或底层海水与上部海水的混合有关,这些均值得进 一步开展研究工作。而部分含 Mo 很高的黑色页岩和 Ni-Mo 矿石样品具有非常均一的 Mo 同位素组成,反映了它们的 Mo 来源既不是海水,也不是碎屑组分,而很可能是第 3 种来源, 即以海底热液占主导。这一推论与 McManus 等(2002)报道 的现代大洋底沉积岩容矿的热液硫化物系统中热液的 Mo 同 位素组成( δ<sup>98/95</sup> Mo<sub>MOMO</sub> = -1.55‰)相一致。为此,笔者对



#### 图 3 牛蹄塘组黑色页岩样品的 Mo 含量与 Mo 同位素 组成关系



Lehmann 等(2007)的成因模式提出了质疑(Jiang et al., 2008)。Lehmann 等(2008)在回复中认为,如果寒武纪早期的 海水具有比 Ni-Mo 硫化物矿层高的 Mo 同位素组成,则在黑 色岩系剖面靠上部的岩石可能受热液的影响要小得多,因此 它应具有明显高于 Ni-Mo 矿层的 Mo 同位素组成。但 Lehmann 等仅在 Ni-Mo 矿层之上采了1个黑色页岩样品,其 Mo 同位素组成与 Ni-Mo 矿层差别并不大。笔者认为造成这 种情况的原因可能有两方面:一是由于采样距离还不够远,所 采的样品仍受到了海底热液的影响,一般而言,海底热液中 Mo 的含量比海水中要高得多,因此它的影响会对岩石中 Mo 同位素产生控制作用;二是由于这一样品形成的氧化还原环 境有所不同,在氧化程度升高而还原程度降低的环境下,沉积 物的 Mo 同位素往往会低于海水的值,这从图 2 中可清楚看 出。实际上,已有许多研究者指出,随牛蹄塘组黑色岩系剖面 向上,沉积环境的还原性大大减弱,岩石中碎屑组分也逐步增 高(Pan et al., 2004; Goldberg et al., 2007)。因此,有必要 挑选那些与 Ni-Mo 矿层位大体相当、具有极其还原的沉积环 境、但无矿化的区域的牛蹄塘组黑色岩系样品来开展 Mo 同 位素研究,这样才能较准确地获取同时期海水的 Mo 同位素 组成,从而有利于进一步厘定 Ni-Mo 矿的成因。同时,鉴于 Lehmann 的样品实际上来自 3 个地方,放在一起作为 1 个剖 面讨论可能不很妥当,因此,仍需对一个完整的含 Ni-Mo 矿 层的剖面开展更详细的 Mo 同位素地球化学研究。

除 Mo 同位素外 前人也曾利用 Re-Os 同位素示踪来探 讨 Ni-Mo 矿的成因。例如 Mao 等(2002)对 Ni-Mo 硫化物矿 石进行了 Re-Os 同位素分析,获得一条等时线年龄为 541 ± 16 Ma, <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 初始比值为 0.78±0.19, 认为成矿金属物 质及 Os 来源于海水。Coveney (2003) 对 Mao 等的观点提出 了质疑。Jiang 等(2007)对赋矿层位牛蹄塘组黑色页岩进行 了 Re-Os 同位素分析,获得等时线年龄为 535 ± 11 Ma, <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os初始比值为 0.80 ± 0.04。Singh 等(1999) 报道了 印度同一层位不含矿的黑色页岩的 Re-Os 同位素分析结果, 获得的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 初始比值为 1.18 ± 0.02。可以看出,华南 含 Ni-Mo 多金属元素矿化的黑色页岩比印度不含矿化的黑 色页岩的  $O_s$  同位素初始值稍低( $\sim 0.3$ ),笔者认为这一特征 反映了前者的形成很可能有海底热液的渗入,而后者记录了 寒武纪早期海水的 Os 同位素组成。实际上,现代和古代的 海底热液硫化物矿床均表现出与此类似的 Os 同位素组成特 征。如大西洋洋中脊 TAG 热液区硫化物的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os 同位 素组成为 0.59~1.07 (Brugmann et al., 1998), 其最高值接 近于现代海水的值 最低值与海水的值相差~0.4。日本黑矿 型块状硫化物矿床的 Re-Os 等时线年龄为  $18.4 \pm 0.6$  Ma, <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os初始比值为 0.62 (Terakado, 2001), 而同时代海 水的<sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os比值为~0.73(Ravizza, 1993)。

#### 3 结论

非传统稳定同位素是新近发展起来的一种新的地球化 学示踪方法,近年来已在矿床成因研究中发挥越来越重要的 作用。将 Mo 同位素方法应用于华南寒武纪早期黑色岩系中 Ni-Mo 多金属硫化物矿层的研究,可以为其成因的进一步厘 定提供重要证据。从目前已有的少量 Mo 同位素数据看,认 为它们为 Ni-Mo 矿层的海底热水沉积成因提供了新的证据, 但由于现有数据太少,有必要系统地开展华南不同地区不同 剖面含矿与不含矿牛蹄塘组黑色页岩的 Mo 同位素研究。

#### References

Brugmann G B , Birck J L , Herzig P M , et al. 1998. Os isotopic composition and Os and Re distribution in the active mound of the TAG hydrothermal system , Mid-Atlantic Ridge [ A ]. Herzig P M , Humphris S E , Miller D J , et al. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results C]. 158:91~100.

- Coveney R M Jr. 2003. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geological significance-A discussion J. Economic Geology, 98(3): 661~662.
- Fan Delian , Zhang Tao , Ye Jie , et al. 2004. Black Shale Sequences and Associated Ore Deposits in China M ]. Beijing : Science Press , 441 ( in Chinese ).
- Goldberg T , Strauss H , Guo Q , et al. , 2007. Reconstructing marine redox conditions for the Early Cambrian Yangtze Platform : Evidence from biogenic sulphur and organic carbon isotopes [J]. Palaeogeography , Palaeoclimatology , Palaeoecology , doi : 10. 1016/j. palaeo. 2007.03.015.
- Jiang S Y , Chen Y Q , Ling H F , et al. 2006. Trace- and rare-earth element geochemistry and Pb-Pb dating of black shales and intercalated Ni-Mo-PGE-Au sulfide ores in Lower Cambrian strata , Yangtze Platform , South Ching J ]. Mineralium Deposita , 41 :453~467.
- Jiang S Y , Yang J H , Ling H F , et al. 2007. Extreme enrichment of polymetallic Ni-Mo-PGE Au in Lower Cambrian black shales of South Ching J I an Os isotope and PGE geochemical investigation : Palaeogeography. Palaeoclimatology , Palaeoecology , doi :10. 1016/ j. palaeo. 2007.03.024.
- Jiang S Y., Zhao K D , Li L , et al. 2008. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater J ]. Comment. Geology , e158-e159. doi:10.1130/G24437C.1.
- Lehmann B , Naegler T F and Holland H D. 2007. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater J J. Geology , 35 (5):403~406.
- Lehmann B , Naegler T F , Wille M , et al. 2008. Highly metalliferous carbonaceous shale and Early Cambrian seawater : Reply[ J ]. Geology , e158-e159. doi : 10.1130/G24563Y.1.
- Li Shengrong and Gao Zhenmin. 1995. REE characteristics of black rock series of the Lower Cambrian Niutitang Formation in Hunan-Guizhou provinces, China, with a discussion on the REE patterns in marine hydrothermal sediments J. Acta Mineralogica Sinica, 15(2):225 ~229( in Chinese ).
- Mao J , Lehmann B , Du A , et al. 2002. Re-Os dating of polymetallic Ni-Mo-PGE-Au mineralization in Lower Cambrian black shales of South China and its geologic significance[ J ]. Economic Geology , 97:1051~1061.
- McManus J , Na gler T F , Siebert C , et al. 2002. Oceanic molybdenum isotope fractionation. Diagenesis and hydrothermal ridge-flank alteration[J]. Geochemistry Geophysics Geosystems , doi: 10.1029/ 2002GC000356.
- Orberger B , Vymazalova A and Wagner C. 2007. Biogenic origin of intergrown Mo-sulphide- and carbonaceous matter in Lower Cambrian black shales (Zunyi Formation , southern China J J. Chemical Geology , 238 : 213~231.
- Pan J , Ma D and Cao S. 2004. Trace element geochemistry of the Lower Cambrian black rock series from northwestern Hunan , South China [J]. Progress in Natural Science , Special Issue :85~91.

- Poulson R L , Siebert C , McManus J , et al. 2006. Authigenic molybdenum isotope signatures in marine sediments J J. Geology , 34(8): 617~620.
- Ravizza G. 1993. Variations in the <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os ratio of seawater over the past 28 million years as inferred from metalliferous carbonates J ]. Earth and Planetary Science Letters, 118:335~348.
- Singh S K , Trivedi J R and Krishanswami S. 1999. Re-Os isotope systematics in black shales from the Lesser Himalaya : their chronology and role in the <sup>187</sup>Os/<sup>188</sup>Os evolution of seawater J J. Geochimica et Cosmochimica Acta , 63 : 2 381~2 392.
- Steiner M, Wallis E and Erdtmann B. 2001. Sbumarine-hydrothermal exhalative ore layers in black shales from South China and associated fossils-insight into a Lower Cambrian facies and bio-evolution [J]. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, 169:165~191.

Terakado Y. 2001. Re-Os dating of the Kuroko ores from the Wanibuchi

mine , Shimane Prefecture , southwestern Japan[ J ]. Geochemical Journal ,  $35:169 \sim 174$ .

Yang Ruidong , Zhu Lijun , Gao Hui , et al. 2005. A study on characteristics of the hydrothermal vent and relating biota at the Cambrian bottom in Songlin , Zunyi County , Guizhou province J ]. Geological Reviews , 51(5):481~492( in Chinese with English abstract ).

#### 附中文参考文献

- 范德廉 涨 焘,叶 杰,等. 2004. 中国的黑色岩系及其有关矿床
  [M]. 科学出版社 441.
- 李胜荣,高振敏. 1995. 湘西地区牛蹄塘组黑色岩系稀土特征——兼 论海相热水沉积岩稀土模式[]]. 矿物学报,15(2):225~229.
- 杨瑞东 朱立军 高 慧 等. 2005. 贵州遵义松林寒武系底部热液喷 口及与喷口相关生物群特征[J]. 地质论评 51(5):481~492.