

南秦岭—大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床成因机制研究

彭不同^{1,2} 付山岭^{1,2*} 韩涛^{1,2*} 路志通¹

1.中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室,贵阳 550081; 2.中国科学院大学,北京 100049

摘要:为理清沉积层状重晶石、毒重石矿床成因机制及其差异成矿的控制因素,对南秦岭—大巴山地区下寒武统地层中不同成矿特征的钡矿床开展了矿物学和碳—硫—氧—锶同位素地球化学分析。结果显示,该区内沉积钡矿床有以重晶石为主或以毒重石为主的类型;矿石中碳酸盐矿物具有负的碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ 为 $-26.1\% \sim -6.3\%$),重晶石具有非常大的硫、氧同位素分馏($\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}}$ 为 $25.1\% \sim 62.2\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Brt}}$ 为 $12.2\% \sim 18.9\%$ 和 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S} \approx 0.1$),反映成矿时有强烈的甲烷驱动微生物硫酸盐还原作用;毒重石等碳酸盐矿物和重晶石的锶同位素组成较为一致,都具有宽的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 变化范围($0.7070 \sim 0.7103$)和低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值(~ 0.7070),指示成矿流体可能是与基性—超基性岩有关的富金属热液,热液流体在运移过程中与碎屑地层相互作用使其 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值变大。综合研究认为,南秦岭—大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床的形成是富钡等热液流体引入缺氧盆地的结果,甲烷驱动的硫酸盐还原作用导致局部水体中硫酸根和碳酸根浓度的变化是钡离子以重晶石和/或毒重石形成的主控因素。

关键词:重晶石;毒重石;寒武纪;南秦岭—大巴山地区;微生物硫酸盐还原作用

中图分类号: P536 P595 文章编号: 1007-2802(2023)06-1318-11 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2023.42.059

The genetic mechanism of lower cambrian sedimentary bedded barium ore deposits in the South Qinling—Dabashan Region

PENG Bu-tong^{1,2}, FU Shan-ling^{1,2*}, HAN Tao^{1,2*}, LU Zhi-tong¹

1.State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China;

2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In order to understand the genetic mechanism of sedimentary bedded barite and witherite ore deposits and controlling factors of differential mineralization characteristics among them, several lower Cambrian sedimentary rock-hosted barium ore deposits with different metallogenic characteristics in the south Qinling—Dabashan region have been studied on their mineralogies, and carbon, sulfur, oxygen, and strontium isotopic geochemistries in this paper. The results show that the sedimentary barium deposits are mainly barite or witherite ore deposits in this region. The negative carbon isotopic compositions of carbonate minerals in ores ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = -24.7\% \sim -6.3\%$) and the very large fractionations of sulfur and oxygen isotopes of barites ($\delta^{34}\text{S}_{\text{Brt}} = 25.1\% \sim 62.2\%$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{Brt}} = 12.2\% \sim 18.9\%$ and $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S} \approx 0.1$) indicate that the intensive methane-driven microbial sulfate reduction had been involved in the barium mineralization of those deposits. The strontium isotopic compositions of carbonate minerals including witherite are consistent with those of barites, with a wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values varying from 0.7070 to 0.7103 and an extremely low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of about 0.7070, indicating that the ore-forming fluid could be the metal-rich hydrothermal fluid related to basic-ultrabasic rocks. The interaction between the hydrothermal fluid and the clastic rocks could further lead to the increase of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the fluid migration process. Consequently, this study proposes that the formation of lower Cambrian sedimentary bedded barium deposits

收稿编号: 2023-081 2023-4-28 收到 2023-5-26 改回

基金项目: 贵州省高层次人才创新创业择优基金资助项目(2021-12); 中国科学院“西部之光”人才培养计划项目; 国家自然科学基金资助项目(41873056)

第一作者简介: 彭不同(1998—),女,硕士研究生,研究方向: 矿床地球化学。E-mail: littlebutton2@live.com.

* 通信作者简介: 付山岭(1986—),男,博士,副研究员,研究方向: 矿床地球化学。E-mail: fushanling@mail.gyig.ac.cn.

韩涛(1985—),男,博士,研究员,研究方向: 矿床地球化学。E-mail: hantao@mail.gyig.ac.cn.

in the south Qinling–Dabashan region was resulted from the introduction of barium-rich hydrothermal fluids into the anoxic basin. The temporal and spatial variations of sulfate and carbonate concentrations in local waters caused by the methane-driven sulfate reduction are main controlling factors for the precipitation of barium ions in forms of barite and/or witherite.

Key words: barite; witherite; Cambrian; the south Qinling–Dabashan region; microbial sulfate reduction

0 引言

重晶石和毒重石等钡的矿物因具有比重大、硬度低、无磁性和毒性、吸收 X 射线和 γ 射线等特性,而被广泛应用于油气钻探、冶金、化工、电子和医疗等工业领域,美国、欧盟和日本等发达经济体均已将钡矿资源列入关键矿产资源清单(USGS, 2022; European Commission, 2023)。沉积层状钡矿床通常指厚度大(几米至几十米)、品位高(>30%)、储量大(百万吨至上亿吨)且同生沉积于富有机质硅质碎屑岩中的层状重晶石和毒重石矿床,是全球钡资源最主要的来源(Jewell, 2000; Johnson et al., 2017; Han et al., 2022)。据统计,沉积层状钡矿床在显生宙之前形成较少,主要的有印度中元古代 Cuddapah 盆地的重晶石矿床及南非 Aggeneyns–Gamsberg 的硫化物–重晶石矿床,但规模都较小(McClung et al., 2007; George et al., 2013)。但在古生代时期沉积层状钡矿床却大规模成矿,如扬子地块南缘和北缘的寒武纪重晶石–毒重石矿床和晚泥盆世的重晶石矿床(Wang and Li, 1991; 方维萱等, 2002; 吕志成等, 2004; 刘家军等, 2014; Xu et al., 2016; Gao et al., 2017; Han et al., 2022; Zhou et al., 2022)、加拿大 Selwyn 盆地晚泥盆世的铅锌–重晶石矿床(Magnall et al., 2016; Fernandes et al., 2017)、美国内华达泥盆纪重晶石矿床和阿拉斯加 Brooks Range 地区密西西比纪的铅锌–重晶石矿床(Jewell and Stallard, 1991; Jewell, 2000; Johnson et al., 2004, 2009)等。相比于全球广泛产出的沉积层状重晶石矿床,全球产出的毒重石矿床却较少,而我国南秦岭–大巴山地区早寒武世的沉积层状毒重石矿床,其储量之大与品位之高,形成了具有全球特色的毒重石成矿带(吕志成等, 2004; 刘家军等, 2014; Xu et al., 2016)。另外,在英国石炭纪 Northern Pennine 矿区和苏格兰新元古代 Aberfeldy 重晶石矿床中也有少量毒重石矿分布,但矿床规模不大(Bridges and Green, 2006; Moles, 2015)。

关于沉积层状重晶石–毒重石矿床的成因机制,研究者们基于全球各地区各时代沉积层状重晶石和毒重石矿床的沉积学、矿物学、主、微量元素、稀土元素,以及碳–硫–氧–锶同位素地球化学等研

究,围绕矿床的沉积环境、物质来源和沉淀机制等方面开展了大量工作,并提出了多种成因模型。例如,冷泉/成岩成因模型(Cold Seep/Diagenetic model),认为沉积物中埋藏的有机质在成岩作用阶段通过有机质降解释放大量的钡离子,进而与水体或者沉积物孔隙水中的硫酸根结合沉淀形成重晶石矿床(Torres et al., 2003; Johnson et al., 2009; Magnall et al., 2016);海底喷流沉积模型(SEDEX model),认为富钡等多种金属元素的热液流体沿同生断裂运移进入还原的水体环境并与海水硫酸盐结合沉淀成矿,成矿过程发生在海水–沉积物界面之上的海水中(Carne and Cathro, 1982; Goodfellow, 1987; Cooke et al., 2000)。近期,有研究者通过对地球演化过程中海洋氧化还原结构和海水硫酸盐浓度变化的地史规律分析,提出了硫酸盐有限的硫化水体有利于沉积层状重晶石矿床在古生代时期大规模成矿,即 SLES 模型(Sulfate-limited euxinic seawater model, Han et al., 2022)。该模型认为富金属离子的热液流体(如 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 等)遇到海洋中富硫酸根和硫化氢的水体时表现出的地球化学行为差异是成矿的关键,而地史过程中古生代氧化还原分层的海洋结构,以及中等浓度的海水硫酸盐浓度是沉积钡矿床在古生代专属成矿的主控因素(Han et al., 2022)。综上所述可以看出,关于全球多个地质时代和地区的钡矿床尽管已有大量的研究工作,但已有的成因模型大多处于理论描述阶段,仍需进一步验证,而且这些成因模式均未明确揭示海洋环境下沉积层状重晶石矿床和毒重石矿床差异成矿的主要控制因素。

埃迪卡拉纪–寒武纪过渡时期是地表环境变化和生命演化的关键转折时期,这期间我国扬子地块南北缘形成了大规模的沉积层状重晶石和毒重石矿床,特别是扬子地块北缘的南秦岭–大巴山地区发育了众多大型毒重石–重晶石矿床,形成了世界范围内独具特色的大型钡成矿带。基于上述存在问题,本文选择南秦岭–大巴山地区以毒重石为主和以重晶石为主的矿床开展详细的矿物学和碳–氧–硫–锶同位素地球化学分析,探讨南秦岭–大巴山地区沉积重晶石–毒重石矿床的物质来源、沉淀机制及钡差异成矿的主要控制因素,以期通过这一研

究检验已有的沉积钡矿床成因模型。这一研究对于深入理解海洋系统中钡的生物地球化学循环、成矿过程与海洋沉积环境之间的内在关联等具有重要意义。

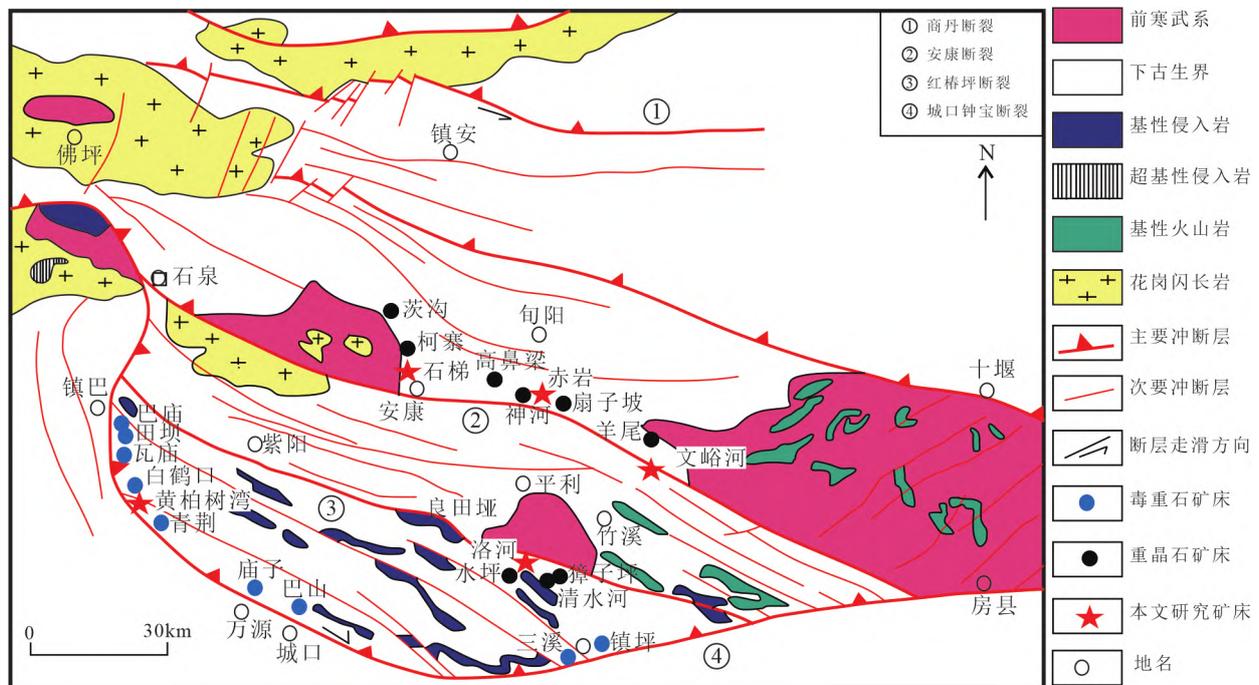
1 区域地质背景

秦岭造山带为华北地块和扬子地块碰撞造山作用的产物,其中部的商丹断裂将其分为南秦岭和北秦岭两个地区。在南秦岭地区,安康断裂以南为大巴山地区(图1)(刘家军等,2007; Dong et al., 2011)。南秦岭构造带以一系列叠瓦式逆冲褶皱构造为特征,具有双层基底和多层盖层结构特征,即早前寒武纪结晶基底和中、晚前寒武世过渡型变质变形基底,盖层主要包括埃迪卡拉系-下古生界,上古生界-中三叠统,上部为中生界陆相断陷沉积(张国伟等,2001)。南秦岭-大巴山地区是我国重要的沉积层状重晶石-毒重石成矿带,特别是大量产出的毒重石是全球少有的以钡的碳酸盐矿物沉淀成矿的钡矿富集区,该区的早寒武世钡成矿带大致可分为以毒重石为主的南带(如紫阳黄柏树湾矿床、万源庙子矿床和重庆巴山矿床)和以重晶石为主的北带(如安康石梯矿床、旬阳赤岩矿床和平利神台仙矿床等)(刘家军等,2010; 陶银龙,2015;

Xu et al., 2016)。沉积毒重石和/或重晶石矿体主要赋存于下寒武统鲁家坪组下部硅质碎屑岩中。由上至下,含矿岩系大致分为5个岩性段,即厚层状硅质岩、中薄层状硅质岩夹白云岩、薄层状含碳硅质岩夹碳质板岩、碳质粉砂质板岩和千枚状板岩夹薄层灰岩(吕志成,2004; Xu et al., 2016)。尽管缺少具体的成矿年龄数据,但根据岩性序列组合和地层分布对比发现,含矿层附近含磷层/磷结核和富集钼钒等的硅质岩/黑色页岩普遍存在,南秦岭-大巴山地区的钡成矿与扬子地块南缘(贵州天柱和湖南新晃等地)沉积层状重晶石矿床的赋矿地层特征非常类似,应是扬子地块周缘同一期的成矿事件产物。矿体主要呈层状、似层状产出,与顶、底板硅质岩/黑色页岩整合接触,其产出形态严格受到地层的控制。

2 样品与分析方法

基于已有地质资料丰富的矿床,本文选择南秦岭-大巴山地区下寒武统地层中赋存的以毒重石和/或重晶石为主的多个沉积钡矿床开展工作,主要有陕西省紫阳县黄柏树湾毒重石-重晶石矿床、陕西省旬阳县赤岩重晶石-毒重石矿床、陕西省平利县洛河重晶石-毒重石矿床、陕西省安康市石梯



修改自刘家军等(2007)

图1 南秦岭-大巴山地区钡成矿带地质概图及研究矿床位置图

Fig.1 Simplified geological map of the barium metallogenic belt in the South Qinling—Dabashan region with locations of studied ore deposits

重晶石-毒重石矿床和湖北省竹山县文峪河毒重石-重晶石矿床等。在野外地质考察的基础上,采集各矿床中不同类型的矿石样品进行矿物学和碳-氧-硫-锶同位素地球化学分析。样品首先进行光片和粉末样制备。

岩相学观察在中国科学院地球化学研究所完成,所用仪器型号为 FEI Socis 双束扫描电子显微镜。背散射电子模式下观察矿石的显微结构和矿物共生组合关系,加速电压 15~20 keV,束流 1.8~6.4 nA,驻留时间为 1~3 μ s,利用 EDAX 能谱仪进行矿物鉴定。

矿石中碳酸盐矿物的碳同位素分析在中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室气体同位素质谱仪 MAT253 上完成,碳稳定同位素比值表示为相对于国际标准 VPDB 的 $\delta^{13}\text{C}$ 值,分析精度优于 0.1‰。矿石中重晶石的硫、氧同位素分析在美国路易斯安那州立大学完成。重晶石的提纯方法采用二乙烯三胺五乙酸溶解再沉淀方法 (DDARP; Bao, 2006)。提纯后的重晶石硫同位素使用 Vario Microcube 元素分析仪联合 Isoprime 100 同位素质谱仪测试,结果相对于国际标准 VCDT 表示,分析精度优于 0.3‰。重晶石氧同位素使用热转化元素分析仪 (TCEA) 联合 MAT253 气体同位素质谱仪测试,结果相对于国际标准 VSMOW 表示,分析精度优于 0.3‰。

矿石中毒重石等碳酸盐矿物和重晶石的锶同位素分析在中国科学院地球化学研究所完成。毒重石等碳酸盐矿物的锶同位素分析采用醋酸对矿石粉末溶解提取,重晶石的锶同位素分析首先采用盐酸和氢氟酸去除矿石粉末中的碳酸盐矿物和硅酸盐矿物,提纯的重晶石采用碳酸钠碱熔法提取。经标准 Sr 同位素分离流程后纯化后的 Sr 溶液采用 Nu Plasma III 型多接收电感耦合等离子质谱仪 (MC-ICPMS) 测试。测试过程选择 NIST SRM987 国际标样 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.710\,248 \pm 0.000\,004$; 2SD, $n = 10$) 监测和校正仪器漂移。

3 结果与讨论

3.1 南秦岭-大巴山地区沉积层状钡矿床的矿物学特征

与扬子地块南缘贵州天柱和湖南新晃等地的早寒武世沉积重晶石矿床不同,南秦岭-大巴山地区寒武纪早期的钡成矿不仅有大规模的重晶石沉淀埋藏,更是以独特的大量毒重石产出为其显著特征,因此,秦岭-大巴山地区的钡成矿带是世界上最

著名的毒重石成矿带。

通过各矿床的岩相学研究发现,本次研究的南秦岭-大巴山地区钡成矿带上的矿床类型有重晶石型和毒重石型等,矿石主要呈白色、灰色和灰黑色等,多以致密块状构造、纹层状构造和条带状构造等形式产出,矿石结构呈细粒-粗粒结构、他形粒状结构和放射状结构等。详细的矿物学观察发现,各矿床中的矿物组成差别不大,主要矿物组成是重晶石、毒重石、石英、钡方解石等,另有少量的方解石、白云石、磷灰石和黄铁矿等,少见黏土矿物(图 2)。矿石结构、构造和颜色等的表现特征是由各矿物相的产出大小、形态、含量以及不同的组合方式等原因导致。

3.2 碳同位素地球化学特征

南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床的无机碳同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$) 分析结果见表 1 和图 3。可以看出,本文所研究的各沉积钡矿床均显示非常轻的无机碳同位素组成,总体为负值且变化范围大 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -26.1‰~-6.3‰),其中黄柏树湾矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -24.7‰~-17.9‰,赤岩矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -17.8‰~-11.4‰,石梯矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -18.1‰~-9.8‰,洛河矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -26.1‰~-6.3‰ 和文峪河矿床的 $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -17.5‰~-11.5‰,这一无机碳同位素分析结果与前人获得的无机碳同位素组成范围较一致 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -23.6‰~-10.8‰; Xu et al., 2016 及参考文献)。目前,关于南秦岭-大巴山地区沉积重晶石-毒重石矿床中碳的来源,以往研究认为是成矿过程中存在有机质氧化成因碳的参与(吕志成等, 2004; 石龙, 2007; 罗莉, 2011; 陶银龙, 2015; Xu et al., 2016)。但是,造成有机质氧化的驱动机制却存在明显的分歧,比如通过毒重石的包裹体均一温度显示其形成温度为 118~303.7 $^{\circ}\text{C}$,从而认为是热硫酸盐还原作用的结果(陶银龙, 2015),也有其他学者认为是有机质通过微生物硫酸盐还原作用的结果(王忠诚等, 1992; 吕志成等, 2004; 罗莉, 2011; Xu et al., 2016)。

前人研究认为,华南地区埃迪卡拉纪-寒武纪过渡时期海洋具有氧化还原分层结构,即表层海水氧化,而深部海水仍缺氧铁化/硫化的结构(Jin et al., 2016)。基于这样的海洋环境背景,推测南秦岭-大巴山地区沉积重晶石-毒重石矿床中无机碳同位素组成的普遍负值 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ 为 -24.7‰~-6.3‰,表 1、图 3) 的形成机制可能与现代或古代

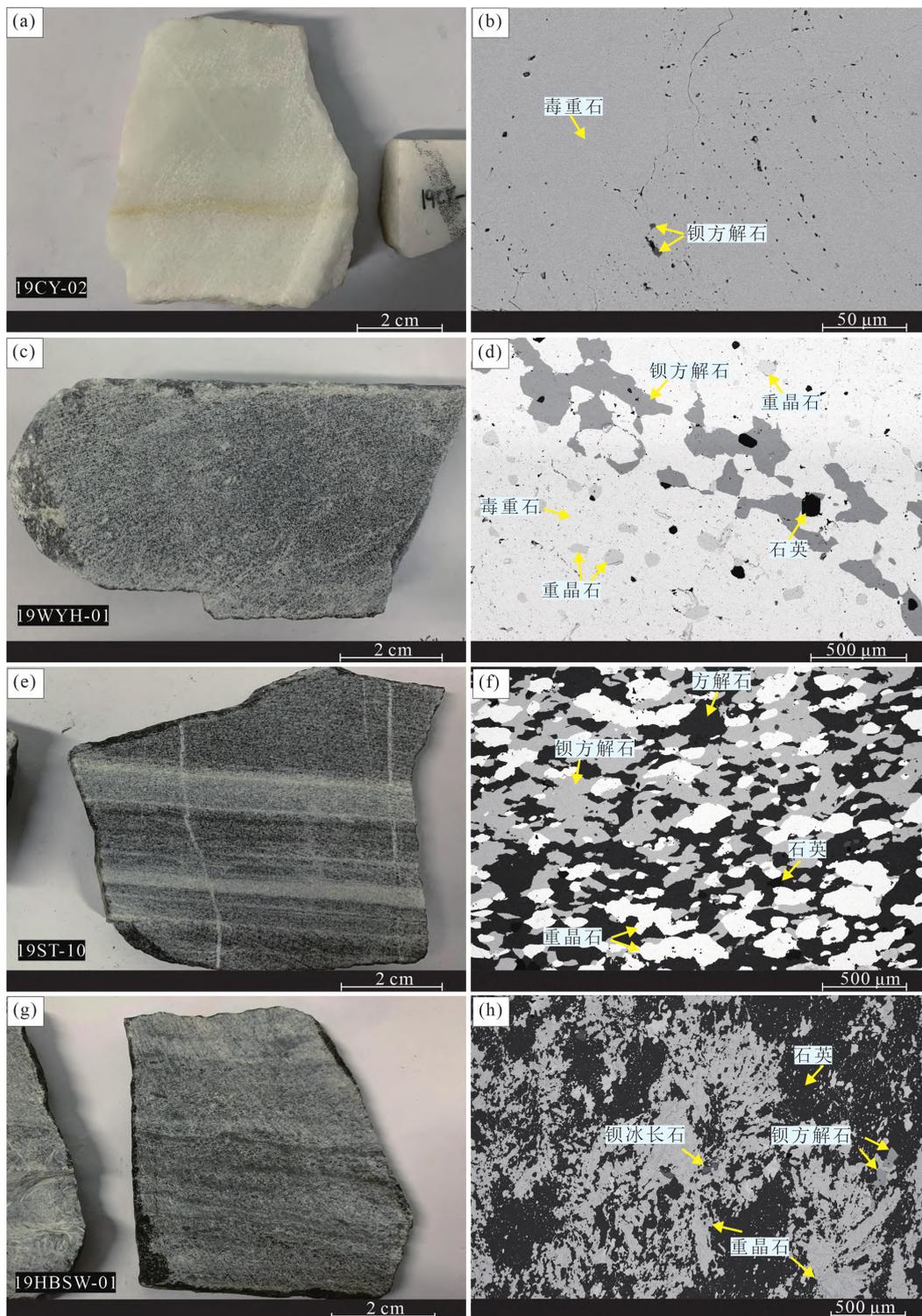


图2 南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床的矿石特征与矿物组成

Fig.2 Characteristics and mineralogical compositions of witherite and barite ores in lower Cambrian sedimentary bedded barium ore deposits in the South Qinling-Dabashan region

海洋系统中自生碳酸盐岩的形成机制类似,这些自生碳酸盐的形成和分布被认为是全球碳循环不可忽视的重要组成部分(Boetius et al., 2000; Peckmann and Thiel, 2004; Schrag et al., 2013; Sun and Turchyn, 2014; Antler et al., 2015)。具体表现在,在缺氧条件

下有机质(包含甲烷)的厌氧氧化作用常伴随着沉积环境碱度的升高和自生碳酸盐矿物的沉淀,进而将有机成因的碳同位素组成保存到自生碳酸盐中(Ussler and Paull, 2008; Schrag et al., 2013; Feng et al., 2016; Laakso and Schrag, 2020;

表 1 南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床的碳、硫和氧同位素组成

Table 1 Carbon , sulfur and oxygen isotopic compositions of minerals in Lower Cambrian sedimentary bedded barium ore deposits in the South Qinling-Dabashan region

矿床名称	样品号	样品性质	$\delta^{34}S_{VCDT}/\text{‰}$	$\delta^{18}O_{VSMOW}/\text{‰}$	$\delta^{13}C_{VPDB}/\text{‰}$
紫阳黄柏树湾	19HBSW-01	灰黑色纹层状重晶石矿石	59.9	17.1	—
	19HBSW-03	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	60.7	16.6	-19.6
	19HBSW-04	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	—	—	-24.7
	19HBSW-05	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	59.9	17.1	-22
	19HBSW-06	灰黑色条带状重晶石与钡方解石矿石	—	—	-17.9
	19HBSW-10	灰黑与白色条带状毒重石矿石	—	—	-19.4
	19HBSW-13	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	62.2	17.1	—
旬阳赤岩	19CY-02	白色块状毒重石矿石	—	—	-13.2
	19CY-04	白色块状毒重石矿石	—	—	-12.7
	19CY-06	灰白与灰绿色条带状重晶石与钡方解石矿石	43.4	14.7	-11.4
	19CY-08	灰白与灰黑色条带状重晶石与钡方解石矿石	44.2	16.9	-17.8
	19CY-09	灰黑色条带状重晶石与钡方解石矿石	46.5	16.8	-12.8
	19CY-11	灰黑色块状重晶石矿石	43.6	17.3	—
	19CY-12	灰黑色块状重晶石矿石	45.8	18	—
平利洛河	19LH-02	灰黑色块状重晶石矿石	36.2	15.2	—
	19LH-05	灰黑色块状重晶石矿石	36	14.5	—
	19LH-06	灰黑色块状重晶石与毒重石矿石	28.4	15.1	-6.3
	19LJG-01	灰黑色条带状毒重石与钡方解石矿石	—	—	-26.1
	19LJG-02	灰黑色条带状钡方解石矿石	—	—	-16.5
	19LJG-04	灰黑色条带状重晶石矿石	27.9	15.5	—
	19LJG-07	灰黑色条带状重晶石矿石	35.5	15.9	—
19LJG-09	灰黑色块状重晶石矿石	38.2	15.2	—	
安康石梯	19ST-01	灰黑色块状重晶石矿石	52.5	18.9	—
	19ST-04	灰黑色块状毒重石矿石	—	—	-14.3
	19ST-06	灰黑色条带状钡方解石与毒重石矿石	—	—	-14.5
	19ST-07	灰黑与白色条带状重晶石与钡方解石矿石	47.2	14.6	-18.1
	19ST-09	灰黑色条带状重晶石矿石	43.9	16.9	—
	19ST-10	灰黑与灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	40.6	17.21	-9.8
	19ST-11	灰黑与灰白色条带状重晶石矿石	46.8	16.9	—
19ST-12	灰白与灰黑色条带状毒重石与钡方解石矿石	—	—	-11.7	
竹山文峪河	19WYH-01	灰黑色块状毒重石矿石	—	—	-17.5
	19WYH-03	灰黑色条带状重晶石矿石	25.4	13.9	—
	19WYH-06	灰黑色条带状重晶石矿石	25.1	13.8	—
	19WYH-07	灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	25.7	13.4	-11.5
	19WYH-09	灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	31.1	12.2	-15.4
	19WYH-10	灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	27.7	13.8	-14.8

注：“—”表示未分析。

Peng et al. 2022)。因此,南秦岭-大巴山地区的下寒武统沉积层状钡矿床中轻的无机碳同位素组成可能是缺氧环境下有机质厌氧氧化所致。而较宽的无机碳同位素组成范围可能是不同碳源的混合或自生碳酸盐形成过程中有机质厌氧氧化的结果。这一解释亦得到了扬子地块南缘同时期发育的大量的碳酸盐岩层或者结核的支持。例如,三峡地区水井沱组中的灰岩结核和遵义纳雍等地的牛蹄塘组底部的灰岩结核,均具有和南秦岭-大巴山地区沉积重晶石-毒重石矿床中相似的负的无机碳同位素组成范围(Ishikawa et al. 2008; Jiang et al. 2012; Wei et al. 2012)。缺氧环境有利于有机质厌氧氧化

作用的发生,导致华南寒武纪早期形成大量有机成因的碳源,并保存于各种类型的自生碳酸盐矿物(如方解石、白云石、毒重石和钡方解石等)中。

3.3 硫、氧同位素地球化学特征

南秦岭-大巴山地区的沉积重晶石-毒重石矿床的硫、氧同位素组成($\delta^{34}S_{VCDT}$ 和 $\delta^{18}O_{VSMOW}$)分析结果列于表1和图4中。可以看出,本文所研究的下寒武统沉积重晶石-毒重石矿床均显示非常大的硫氧同位素分馏特征($\delta^{34}S_{VCDT}$ 为25.1‰~62.2‰, $\delta^{18}O_{VSMOW}$ 为12.2‰~18.9‰),其中黄柏树湾矿床的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 为59.9‰~62.2‰和 $\delta^{18}O_{VSMOW}$ 为16.6‰~17.1‰,赤岩矿床的 $\delta^{34}S_{VCDT}$ 为43.4‰~46.5‰和

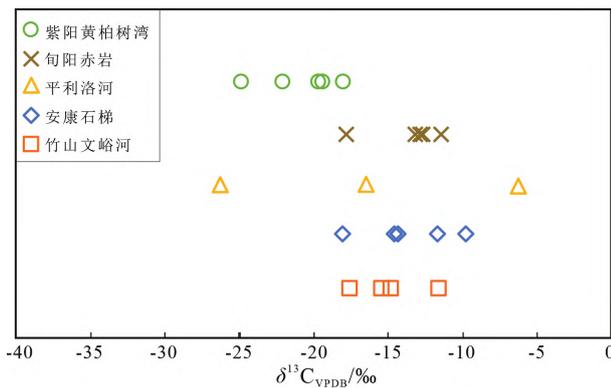


图3 南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床的无机碳同位素组成分布特征

Fig.3 Distribution characteristics of inorganic carbon isotope compositions for lower Cambrian sedimentary bedded barium ore deposits in the South Qinling-Dabashan region

$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 为 14.7‰~18.0‰,石梯矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 为 40.6‰~52.5‰和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 为 14.6‰~18.9‰,洛河矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 为 27.9‰~38.2‰和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 为 14.5‰~15.9‰,文峪河矿床的 $\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ 为 25.1‰~31.1‰和 $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ 为 12.2‰~13.9‰(表1、图4)。对比发现,同一矿床中的硫、氧同位素组成变化不大,而不同矿床的硫、氧同位素组成变化则非常大。本文获得的硫同位素数据与已发表的扬子地块周缘的下寒武统沉积层状重晶石矿床的硫同位素组成非常一致,研究者们对这些下寒武统沉积地层中硫的来源取得了较一致的认识,即沉积重晶石-毒重石矿床普遍呈现出异常重的硫同位素组成特征(36.70‰~71.80‰; Wang and Li, 1991; 王忠诚等, 1993; 孙泽航等, 2015; Han et al., 2015),高于早寒武世海水硫酸盐的硫同位素值(30‰; Algeo et al., 2015),因此认为沉积钡矿床中的硫主要来源于华南早寒武世限制盆地中海水硫酸盐经细菌硫酸盐还原作用后的残余硫酸盐(Wang and Li, 1991; 孙泽航等, 2015; Han et al., 2015)。异常重的硫同位素组成特征也在其他地质时代的沉积重晶石矿床中普遍存在,如加拿大塞尔温盆地泥盆纪 Tom 和 Jason 矿床(Magnall et al., 2016; Fernandes et al., 2017)、美国内华达泥盆纪矿床(Rye et al., 1978)、阿拉斯加石炭纪红狗矿床(Johnson et al., 2004, 2009)和贵州镇宁泥盆纪乐纪矿床(Gao et al., 2013, 2017)。可以看出,沉积钡矿床的形成过程均经历了强烈的硫酸盐还原作用。Han 等(2022)认为,强烈的硫酸盐还原作用可以造成局部水体硫酸盐有限的环境出现,而这种环境有利于钡离子的大量积累并在随后遇

到富硫酸盐的水体后大规模沉淀成矿。然而,关于发生硫酸盐还原作用的驱动机制以往的研究并未明确。

微生物硫酸盐还原(MSR)作用过程中的硫同位素分馏主要取决于硫酸盐浓度和有机物质的浓度等因素,但本质上受控于细胞特异性硫酸盐还原率,使轻的同位素分配在产物硫化物中,而在残余的溶液中相对富集重的硫同位素组成(Sim et al., 2011; Leavitt et al., 2013; Bradley et al., 2016; Antler et al., 2017; Beulig et al., 2018)。同样的,氧同位素也有类似的规律,但是 MSR 过程的中间产物亚硫酸根会与水中的氧进行交换并可达到氧同位素平衡(Bao et al., 2015)。基于上述的同位素分馏原理, $\delta^{18}\text{O}$ 和 $\delta^{34}\text{S}$ 的演化趋势和变化范围可以被用来了解硫酸盐还原作用的触发机制及其对沉积矿床形成的作用。统计显示,冷泉重晶石通常具有较低的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 值(0.24~0.4),这一特征完全不同于有机质厌氧氧化作用所形成的高 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 值(Feng and Roberts, 2011; Antler et al., 2015)。因此,硫酸盐的硫、氧同位素线性关系的斜率可用于区分有机质驱动的硫酸盐还原作用还是甲烷驱动的硫酸盐还原作用。南秦岭-大巴山地区的沉积重晶石-毒重石矿床具有较低的 $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$ 值(~0.1)(图4),可能是甲烷驱动微生物硫酸盐还原的结果。在这一过程中,硫酸盐的大量消耗并被还原,造成局部水体硫酸盐浓度的急剧降低,同时伴随着残余硫酸盐的硫、氧同位素值的逐渐升高。而且,在甲烷驱动的硫酸盐还原过程中,可以造成水体碱度的升高和碳酸根的增加,进而导致自生碳酸盐岩的生成并具有负的碳同位素组成。综上所述,南秦岭-大巴

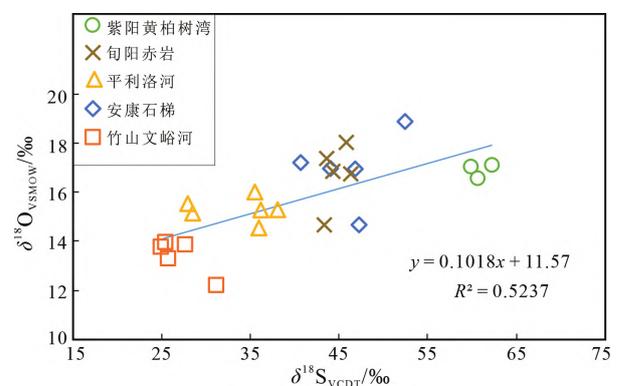


图4 南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床中重晶石的 $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^{34}\text{S}$ 值散点图

Fig.4 The scattered plot of $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{34}\text{S}$ values for barites of lower Cambrian sedimentary bedded barium ore deposits in the South Qinling-Dabashan region

山地区的沉积重晶石-毒重石矿床形成过程中有甲烷驱动硫酸盐还原作用的重要参与,这一作用不仅可以形成局部硫酸盐有限的水体,有利于钡离子的积累和随时的大规模重晶石沉淀;而且可以在造成局部水体中硫酸根和碳酸根浓度时空上的不均一进而控制着钡离子可以与硫酸根结合生成重晶石,也可与碳酸根结合以毒重石等碳酸盐矿物的形式大规模成矿。

3.4 锶同位素地球化学特征

重晶石-毒重石不仅可以在水体的微环境中直接沉淀形成生物/海水成因重晶石,被用来准确记

录地质历史时期的海洋化学条件和生物产率;同时也可以沉积物的氧化-缺氧界面上,通过富钡的孔隙水或热液过程,与富硫酸盐的海水相遇形成具有经济价值的成岩/冷泉重晶石-毒重石或热液重晶石-毒重石矿床(Paytan et al., 2002)。鉴于沉积重晶石-毒重石矿床通常很厚、层状、高纯度、大储量、同生沉积在富有机质硅质碎屑岩中,有时伴有重要铅锌硫化物矿床的产出,因此,巨量金属钡的来源一直是研究的热点问题。

南秦岭-大巴山地区的沉积重晶石-毒重石矿床中毒重石等碳酸盐矿物($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$)和重晶石

表 2 南秦岭-大巴山地区沉积层状重晶石-毒重石矿床的锶同位素组成

Table 2 Sr isotopic compositions of the sedimentary bedded barite-witherite ore deposits in the south Qinling-Dabashan region

矿床名称	样品号	样品性质	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$	2SE	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$	2SE
紫阳黄柏树湾	19HBSW-03	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	—	—	0.7083	0.000 021
	19HBSW-04	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	—	—	0.7084	0.000 020
	19HBSW-05	灰黑色条带状重晶石与毒重石矿石	0.7090	0.000 013	0.7085	0.000 015
	19HBSW-06	灰黑色条带状重晶石与钡方解石矿石	—	—	0.7086	0.000 027
	19HBSW-10	灰黑与白色条带状毒重石矿石	—	—	0.7084	0.000 023
旬阳赤岩	19CY-02	白色块状毒重石矿石	—	—	0.7086	0.000 014
	19CY-04	白色块状毒重石矿石	—	—	0.7086	0.000 019
	19CY-06	灰白与灰绿色条带状重晶石与钡方解石矿石	—	—	0.7084	0.000 027
	19CY-08	灰白与灰黑色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7089	0.000 014	0.7086	0.000 022
	19CY-09	灰黑色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7086	0.000 032	—	—
	19CY-10	灰黑色块状重晶石矿石	—	—	0.7086	0.000 016
	19CY-11	灰黑色块状重晶石矿石	0.7089	0.000 013	—	—
	19CY-12	灰黑色块状重晶石矿石	0.7087	0.000 011	—	—
平利洛河	19LH-02	灰黑色块状重晶石矿石	0.7092	0.000 028	—	—
	19LH-05	灰黑色块状重晶石矿石	0.7083	0.000 021	—	—
	19LH-06	灰黑色块状重晶石与毒重石矿石	0.7082	0.000 035	0.7070	0.000 008
	19LJG-01	灰黑色条带状毒重石与钡方解石矿石	—	—	0.7083	0.000 006
	19LJG-02	灰黑色条带状钡方解石矿石	—	—	0.7094	0.000 012
	19LJG-04	灰黑色条带状重晶石矿石	0.7074	0.000 020	—	—
	19LJG-07	灰黑色条带状重晶石矿石	0.7085	0.000 013	—	—
19LJG-09	灰黑色块状重晶石矿石	0.7086	0.000 011	—	—	
安康石梯	19ST-01	灰黑色块状重晶石矿石	0.7090	0.000 027	—	—
	19ST-04	灰黑色块状毒重石矿石	—	—	0.7090	0.000 014
	19ST-06	灰黑色条带状钡方解石与毒重石矿石	—	—	0.7087	0.000 009
	19ST-07	灰黑与白色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7101	0.000 037	0.7084	0.000 005
	19ST-09	灰黑色条带状重晶石矿石	0.7085	0.000 038	—	—
	19ST-10	灰黑与灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7098	0.000 041	0.7084	0.000 012
	19ST-11	灰黑与灰白色条带状重晶石矿石	0.7084	0.000 023	—	—
19ST-12	灰白与灰黑色条带状毒重石与钡方解石矿石	—	—	0.7088	0.000 012	
竹山文峪河	19WYH-01	灰黑色块状毒重石矿石	—	—	0.7077	0.000 005
	19WYH-03	灰黑色条带状重晶石矿石	0.7087	0.000 027	—	—
	19WYH-06	灰黑色条带状重晶石矿石	0.7082	0.000 051	—	—
	19WYH-07	灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7101	0.000 032	—	—
	19WYH-09	灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7103	0.000 070	0.7079	0.000 014
	19WYH-10	灰白色条带状重晶石与钡方解石矿石	0.7084	0.000 037	—	—
	19WYH-11	灰黑与灰白色条带状钡方解石矿石	—	—	0.7080	0.000 009
19WYH-13	灰白与灰黑色条带状毒重石与钡方解石矿石	—	—	0.7084	0.000 007	

注: “—”表示未分析。

($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$) 的 Sr 同位素组成见表 2 和图 5。可以看出,本文研究的下寒武统沉积重晶石-毒重石矿床的 Sr 同位素组成总体上变化范围大($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$ 为 0.7074 ~ 0.7103 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$ 为 0.7070 ~ 0.7094),但同一矿床中毒重石等碳酸盐矿物和重晶石的 Sr 同位素组成范围却比较一致,其中黄柏树湾矿床的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$ 为 0.7090 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$ 为 0.7083~0.7086,赤岩矿床的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$ 为 0.7086~0.7089 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$ 为 0.7084~0.7086,石梯矿床的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$ 为 0.7084~0.7101 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$ 为 0.7084~0.7090,洛河矿床的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$ 为 0.7074~0.7092 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$ 为 0.7070~0.7094,文峪河矿床的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Brt}}$ 为 0.7082~0.7103 和 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{Carb}}$ 为 0.7077~0.7084(表 2、图 5)。不同于以往的研究方法,本文通过针对碳酸盐矿物和重晶石分别采用醋酸溶解法和碳酸钠碱熔法后所获数据有所不同,特别是非常低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值,如洛河矿床中重晶石的 0.7074 和碳酸盐组分的 0.7070(表 2、图 5)。这些沉积钡矿床中的 Sr 同位素值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7070~0.7103)与寒武纪早期海水的 Sr 同位素值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7082, Li et al., 2013)完全不同,但同时趋向于基性-超基性岩相关热液系统的端元值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.7034~0.7042; Ravizza et al., 2001; Amini et al., 2008)和碎屑地层的端元值($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 为 0.72; Faure et al., 1977; Faure and Powell, 2012)。对比分析表明,南秦岭-大巴山地区的沉积钡矿床中具有低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值和宽的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 组成范围的富钡成矿流体可能是与基性、超基性岩有关的富金属热液流体,其运移过程中与碎屑地层相互作用而使得其 Sr 同位素比值增加。

4 结论

(1) 南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床有以重晶石为主或毒重石为主的类型;矿石中的碳酸盐矿物具有负的碳同位素组成,重晶石具有非常大的硫、氧同位素分馏和较低的硫、氧同位素比值,表明大规模钡成矿时有强烈的甲烷驱动微生物硫酸盐还原作用参与;同时,毒重石等碳酸盐矿物和重晶石的锶同位素组成范围一致,且具有宽的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值范围和低的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值,指示成矿物质可能是与基性-超基性岩有关的富金属热液,热液流体运移过程与碎屑地层相互作用进而导致成矿流体中 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值的增大。

(2) 南秦岭-大巴山地区的下寒武统沉积钡矿

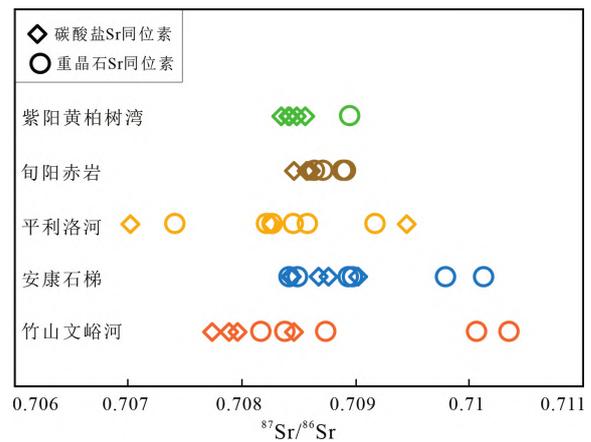


图 5 南秦岭-大巴山地区下寒武统沉积层状钡矿床中碳酸盐矿物和重晶石的锶同位素比值分布特征

Fig.5 Distribution characteristics of Sr isotopic compositions of carbonates and barites in Lower Cambrian sedimentary bedded barium ore deposits in the South Qinling-Dabashan region

床是富钡等金属成矿流体引入缺氧盆地进而卸载成矿的结果。甲烷驱动的微生物硫酸盐还原作用不仅可以造成局部硫酸盐有限的水体的形成,有利于钡离子在硫酸盐有限硫化水体中的积累;同时通过微生物硫酸盐还原作用造成局部水体硫酸根浓度和碳酸根浓度的时空上的不均一,是钡离子以重晶石和/或毒重石的形式大量沉淀埋藏成矿的主要控制因素。

致谢:野外工作得到肖加飞老师和赵成海老师的支持与协助,场发射扫描电镜和碳-硫-氧-锶同位素分析测试得到莫冰工程师、谷静高级工程师、肖芳高级工程师和陈佑纬副研究员的帮助和支持,在此一并表示感谢!

参考文献 (References):

- Algeo T J, Luo G M, Song H Y, Lyons T W, Canfield D E. 2015. Reconstruction of secular variation in seawater sulfate concentrations. *Biogeosciences*, 12(7): 2131-2151
- Amini M, Eisenhauer A, Böhm F, Fietzke J, Bach W, Garbe-Schönberg D, Rosner M, Bock B, Lackschewitz K S, Hauff F. 2008. Calcium isotope ($\delta^{44}\text{Ca}$) fractionation along hydrothermal pathways, Logatchev field (Mid-Atlantic Ridge, 14°45'N). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(16): 4107-4122
- Antler G, Turchyn A V, Herut B, Sivan O. 2015. A unique isotopic fingerprint of sulfate-driven anaerobic oxidation of methane. *Geology*, 43(7): 619-622
- Antler G, Turchyn A V, Ono S, Sivan O, Bosak T. 2017. Combined ^{34}S , ^{33}S and ^{18}O isotope fractionations record different intracellular steps of microbial sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*

- Acta, 203: 364–380
- Bao H M. 2006. Purifying barite for oxygen isotope measurement by dissolution and reprecipitation in a chelating solution. *Analytical Chemistry*, 78(1): 304–309
- Bao H M, Cao X B, Hayles J A. 2015. The confines of triple oxygen isotope exponents in elemental and complex mass-dependent processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170: 39–50
- Beulig F, Røy H, Glombitza C, Jørgensen B B. 2018. Control on rate and pathway of anaerobic organic carbon degradation in the seabed. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(2): 367–372
- Boetius A, Ravenschlag K, Schubert C J, Rickert D, Widdel F, Gieseke A, Amann R, Jørgensen B B, Witte U, Pfannkuche O. 2000. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407(6804): 623–626
- Bradley A S, Leavitt W D, Schmidt M, Knoll A H, Girguis P R, Johnston D T. 2016. Patterns of sulfur isotope fractionation during microbial sulfate reduction. *Geobiology*, 14(1): 91–101
- Bridges T F, Green D I. 2006. Baryte replacement by barium carbonate minerals. *Journal of the Russell Society*, 9: 73–82
- Carne R C, Cathro R J. 1982. Sedimentary exhalative (sedex) zinc-lead-silver deposits, northern Canadian Cordillera. *Canadian Institute of Mining Bulletin*, 75: 66–78
- Cooke D R, Bull S W, Large R R, McGoldrick P J. 2000. The importance of oxidized brines for the formation of Australian Proterozoic stratiform sediment-hosted Pb-Zn (Sedex) deposits. *Economic Geology*, 95(1): 1–18
- Dong Y P, Zhang G W, Neubauer F, Liu X M, Genser J, Hauenberger C. 2011. Tectonic evolution of the Qinling orogen, China: Review and synthesis. *Journal of Asian Earth Sciences*, 41(3): 213–237
- European Commission. 2023. Report on critical raw materials and the circular economy. 1–76
- Faure G. 1977. *Principles of isotope geology*. New York: John Wiley & Sons
- Faure G, Powell J L. 2012. *Strontium isotope geology*. London: Springer
- Feng D, Roberts H H. 2011. Geochemical characteristics of the barite deposits at cold seeps from the northern Gulf of Mexico continental slope. *Earth and Planetary Science Letters*, 309(1–2): 89–99
- Feng D, Peng Y B, Bao H M, Peckmann J, Roberts H H, Chen D F. 2016. A carbonate-based proxy for sulfate-driven anaerobic oxidation of methane. *Geology*, 44(12): 999–1002
- Fernandes N A, Gleeson S A, Magnall J M, Creaser R A, Martel E, Fischer B J, Sharp R. 2017. The origin of late Devonian (Frasnian) stratiform and stratabound mudstone-hosted barite in the Selwyn Basin, Northwest Territories, Canada. *Marine and Petroleum Geology*, 85: 1–15
- Gao J B, Yang R D, Tao P, Cheng W, Wei H R. 2013. Discovery of an abnormally high- $\delta^{34}\text{S}$ barite deposit and a new understanding of global sulfur isotope variation during geological history. *Chinese Journal of Geochemistry*, 32(3): 321–325
- Gao J B, Yang R D, Chen J, Zheng L L, Cheng W, Wei H R. 2017. Multiple proxies indicating methane seepage as the origin of Devonian large barite deposit in Zhenning-Ziyun, Guizhou, SW China. *Ore Geology Reviews*, 80: 18–26
- George B G, Shalini N, Pandian M S, Rai V K, Bhutani R, Balakrishnan S. 2013. Strontium and sulphur isotopic constraints on the formation of the Mangampeta barite deposit, Cuddapah basin. *Current Science*, 105(4): 499–504
- Goodfellow W D. 1987. Anoxic stratified oceans as a source of sulphur in sediment-hosted stratiform ZnPb deposits (Selwyn Basin, Yukon, Canada). *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section*, 65(3–4): 359–382
- Han S C, Hu K, Cao J, Pan J Y, Xia F, Wu W F. 2015. Origin of early Cambrian black-shale-hosted barite deposits in South China: Mineralogical and geochemical studies. *Journal of Asian Earth Sciences*, 106: 79–94
- Han T, Peng Y B, Bao H M. 2022. Sulfate-limited euxinic seawater facilitated Paleozoic massively bedded barite deposition. *Earth and Planetary Science Letters*, 582: 117419
- Ishikawa T, Ueno Y, Komiya T, Sawaki Y, Han J, Shu D G, Li Y, Maruyama S, Yoshida N. 2008. Carbon isotope chemostratigraphy of a Precambrian/Cambrian boundary section in the Three Gorge area, South China: Prominent global-scale isotope excursions just before the Cambrian Explosion. *Gondwana Research*, 14(1–2): 193–208
- Jewell P W, Stallard R F. 1991. Geochemistry and paleoceanographic setting of central Nevada bedded barites. *The Journal of Geology*, 99(2): 151–170
- Jewell P W. 2000. Bedded barite in the geologic record. In: Glenn C R, Prévot-Lucas L, Lucas J, eds. *Marine Authigenesis: From global to microbial*. SEPM Society for Sedimentary Geology, 66: 147–161
- Jiang G Q, Wang X Q, Shi X Y, Xiao S H, Zhang S H, Dong J. 2012. The origin of decoupled carbonate and organic carbon isotope signatures in the early Cambrian (ca. 542–520 Ma) Yangtze platform. *Earth and Planetary Science Letters*, 317–318: 96–110
- Jin C S, Li C, Algeo T J, Planavsky N J, Cui H, Yang X L, Zhao Y L, Zhang X L, Xie S C. 2016. A highly redox-heterogeneous ocean in South China during the early Cambrian (~529–514 Ma): Implications for biota-environment co-evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 441: 38–51
- Johnson C A, Kelley K D, Leach D L. 2004. Sulfur and oxygen isotopes in barite deposits of the western Brooks Range, Alaska, and implications for the origin of the Red Dog massive sulfide deposits. *Economic Geology*, 99(7): 1435–1448
- Johnson C A, Emsbo P, Poole F G, Rye R O. 2009. Sulfur- and oxygen-isotopes in sediment-hosted stratiform barite deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(1): 133–147
- Johnson C A, Piatak N M, Miller M M. 2017. *Barite (Barium)*. Reston, VA: U.S. Geological Survey
- Laakso T A, Schrag D P. 2020. The role of authigenic carbonate in Neoproterozoic carbon isotope excursions. *Earth and Planetary Science Letters*, 549: 116534
- Leavitt W D, Halevy I, Bradley A S, Johnston D T. 2013. Influence of sulfate reduction rates on the Phanerozoic sulfur isotope record. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(28): 11244–11249
- Li D, Ling H F, Shields-Zhou G A, Chen X, Cremonese L, Och L,

- Thirlwall M, Manning C J. 2013. Carbon and strontium isotope evolution of seawater across the Ediacaran-Cambrian transition: Evidence from the Xiaotan section, NE Yunnan, South China. *Pre-cambrian Research*, 225: 128-147
- Magnall J M, Gleeson S A, Stern R A, Newton R J, Poulton S W, Paradis S. 2016. Open system sulphate reduction in a diagenetic environment-Isotopic analysis of barite ($\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$) and pyrite ($\delta^{34}\text{S}$) from the Tom and Jason Late Devonian Zn-Pb-Ba deposits, Selwyn Basin, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 180: 146-163
- McClung C R, Gutzmer J, Beukes N J, Mezger K, Strauss H, Gertloff E. 2007. Geochemistry of bedded barite of the Mesoproterozoic Aggeneys-Gamsberg Broken hill-type district, South Africa. *Mineralium Deposita*, 42(5): 537-549
- Moles N R. 2015. Barium carbonates as relicts of chemical sediment diagenesis in the Aberfeldy stratiform baryte deposits, Grampian Highlands, Scotland. In: SGA 13th Biennial Meeting. Nancy, France
- Paytan A, Mearon S, Cobb K, Kastner M. 2002. Origin of marine barite deposits: Sr and S isotope characterization. *Geology*, 30(8): 747-750
- Peckmann J, Thiel V. 2004. Carbon cycling at ancient methane-seeps. *Chemical Geology*, 205(3-4): 443-467
- Peng Y B, Bao H M, Jiang G Q, Crockford P, Feng D, Xiao S H, Kaufman A J, Wang J S. 2022. A transient peak in marine sulfate after the 635-Ma snowball Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 119(19): e2117341119
- Ravizza G, Blusztajn J, Von Damm K L, Bray A M, Bach W, Hart S R. 2001. Sr isotope variations in vent fluids from 9°46'-9°54'N East Pacific Rise: Evidence of a non-zero-Mg fluid component. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(5): 729-739
- Rye R O, Shawe D R, Poole F G. 1978. Stable isotope studies of bedded barite at East Northumberland Canyon in Toquima Range, central Nevada. *Journal of Research of the U.S. Geological Survey*, 6(2): 221-229
- Schrag D P, Higgins J A, Macdonald F A, Johnston D T. 2013. Authigenic carbonate and the history of the global carbon cycle. *Science*, 339(6119): 540-543
- Sim M S, Bosak T, Ono S. 2011. Large sulfur isotope fractionation does not require disproportionation. *Science*, 333(6038): 74-77
- Sun X L, Turchyn A V. 2014. Significant contribution of authigenic carbonate to marine carbon burial. *Nature Geoscience*, 7(3): 201-204
- Torres M E, Bohrmann G, Dubé T E, Poole F G. 2003. Formation of modern and Paleozoic stratiform barite at cold methane seeps on continental margins. *Geology*, 31(10): 897-900
- United States Geological Survey. 2022. U.S. Geological Survey releases 2022 list of critical minerals. <https://www.usgs.gov/news/national-news-release/us-geological-survey-releases-2022-list-critical-minerals>
- Ussler W III, Paull C K. 2008. Rates of anaerobic oxidation of methane and authigenic carbonate mineralization in methane-rich deep-sea sediments inferred from models and geochemical profiles. *Earth and Planetary Science Letters*, 266(3-4): 271-287
- Wang Z C, Li G Z. 1991. Barite and witherite deposits in Lower Cambrian shales of South China; stratigraphic distribution and geochemical characterization. *Economic Geology*, 86(2): 354-363
- Wei H Y, Chen D Z, Yu H, Wang J G. 2012. End-Guadalupean mass extinction and negative carbon isotope excursion at Xiaojiaba, Guangyuan, Sichuan. *Science China Earth Sciences*, 55(9): 1480-1488
- Xu L G, Lehmann B, Mao J W, Zheng W, Ye H S, Li H Y. 2016. Strontium, sulfur, carbon, and oxygen isotope geochemistry of the Early Cambrian strata-bound barite and witherite deposits of the Qinling-Daba Region, Northern Margin of the Yangtze Craton, China. *Economic Geology*, 111(3): 695-718
- Zhou X Q, Li R, Tang D J, Huang K J, Liu K, Ding Y. 2022. Cold seep activity in the early Cambrian: Evidence from the world-class shale-hosted Tianzhu barite deposit, South China. *Sedimentary Geology*, 439: 106220
- 方维萱, 胡瑞忠, 苏文超, 漆亮, 肖加飞, 蒋国豪. 2002. 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. *岩石学报*, 18(2): 247-256
- 刘家军, 柳振江, 杨艳, 杨丹, 冯彩霞, 谢徽. 2007. 南秦岭大型钡成矿带有机地球化学特征与生物标示物研究. *矿物岩石*, 27(3): 39-48
- 刘家军, 吴胜华, 柳振江, 苏文超, 王建平. 2010. 南秦岭大型钡成矿带中毒重晶石矿床成因新认识: 来自单个流体包裹体证据. *地质前缘*, 17(2): 222-238
- 刘家军, 吕志成, 吴胜华, 柳振江, 翟德高, 王银宏, 陶银龙. 2014. 南秦岭大巴山大型钡成矿带中锶同位素组成及其成因意义. *地质前缘*, 21(5): 23-30
- 罗莉. 2011. 秦岭大巴山地区毒重晶石矿床的沉积环境及 C-O-Sr 同位素地球化学追踪. 硕士学位论文. 南京: 南京大学
- 吕志成, 刘丛强, 刘家军, 吴丰昌. 2004. 南秦岭毒重晶石成矿带矿床中的生物成因重晶石及其意义. *自然科学进展*, 14(8): 892-897
- 石龙. 2007. 北大巴山下寒武统重晶石-毒重晶石矿床形成条件与成矿过程分析. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 孙泽航, 胡凯, 韩善楚, 刘寅. 2015. 湘黔新晃-天柱重晶石矿床微量稀土元素和硫同位素研究. *高校地质学报*, 21(4): 701-710
- 陶银龙. 2015. 南秦岭钡成矿带钡矿床物质组成及毒重晶石成因研究. 硕士学位论文. 北京: 中国地质大学(北京)
- 王忠诚, 范德廉, 陈锦石. 1992. 大巴山下寒武统黑色岩系中毒重晶石矿床的成因探讨. *地质科学*, 27(3): 237-248
- 王忠诚, 储雪蕾, 李仲. 1993. 高 $\delta^{34}\text{S}$ 值重晶石矿床的成因解释. *地质科学*, 28(2): 191-192
- 张国伟, 张本仁, 袁学诚, 肖庆辉, 等. 2001. 秦岭造山带与大陆动力学. 北京: 科学出版社, 1-117

(本文责任编辑: 龚超颖; 英文审校: 张兴春)