

分类号 _____

密级 _____

U D C _____

编号 _____

中国科学院地球化学研究所

博士后研究工作报告

地球内部汞同位素分馏机制研究及在矿床学中的应用

作者姓名: 邓昌州

合作导师: 尹润生 研究员

工作完成日期: 2023.3

报告提交日期: 2023.3

中国科学院地球化学研究所

2023年3月

地球内部汞同位素分馏机制研究及在矿床学中的应用

Mechanism of mercury isotopic fractionation in Earth's interior and
its application on deposit studies

博士后姓名： 邓昌州

流动站名称： 中国科学院地球化学研究所

专业名称： 地质学

研究工作起始时间： 2019年8月5日

研究工作期满时间： 2023年3月5日

中国科学院地球化学研究所

2023年3月

摘要

汞 (Hg) 同位素因其具有显著的质量分馏 (MDF) 和非质量分馏 (MIF) 特征而成为非传统稳定同位素研究领域关注的焦点。与表生过程深入系统的汞同位素分馏机理和应用研究相比, 深部储库汞同位素分馏机制、组成和示踪应用均相对薄弱。新兴非传统同位素地球化学理论体系的探索和完善, 对应用中数据的科学解释至关重要。此外, 汞是亲硫元素, 在成矿系统中常与金、银、铅、锌、锑等元素密切共生。因此, 利用汞的多维同位素体系有望直接或间接指示热液系统成矿物质来源。然而, 应用汞同位素示踪成矿物质来源和深部物质循环过程中, 同样面临深部储库汞同位素地球化学研究薄弱的问题。本次研究以我国前寒武纪变沉积岩和沉积岩、兴蒙-吉黑造山带岩浆岩、我国东北浅成低温热液矿床和华南低温成矿域矿床为研究对象, 开展系统的汞同位素研究, 取得了以下几个方面的认识:

(1) 初步揭示了深部储库汞同位素分馏机制。岩浆、变质和热液过程不会发生显著的汞同位素非质量分馏, 深部地质样品中观察到的汞非质量分馏信号多与表生汞的再循环有关。因此, 地质样品中 Hg-MIF 特征可以用来指示深部物质循环。

(2) 提出了大陆地壳 Hg 同位素组成的非均质性。下地壳富轻 Hg 同位素 ($\delta^{202}\text{Hg}: -2.5\% \pm 0.8\%$, SD), 上地壳富重 Hg 同位素 ($\delta^{202}\text{Hg}: -1.50\% \pm 0.8\%$, SD)。火成岩中具有显著变化的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (分别为 0.21‰ 和 -0.26‰), 表明在光化学分馏作用的影响下, 地表来源的 Hg 通过板块俯冲和岩浆同化进行再循环。基于地幔、海洋和陆地端元现有的汞同位素特征, 本次研究建立一个岩石圈汞循环的模型。

(3) 在不同构造背景下形成的热液系统, 因其具有不同的汞的来源和汞迁移路径, 因而呈现出不同的汞同位素特征。在汇聚型大陆边缘背景下形成的岛弧相关热液系统主要呈现负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 ($-0.97 \pm 0.42\%$, 1SD, $n=73$) 和正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($0.10 \pm 0.06\%$, 1SD, $n=73$), 这是因为俯冲过程中海洋沉积物中的汞再循环进入这些系统。远离俯冲区所形成的大陆内部热液系统可能具有正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 ($0.49 \pm 0.46\%$, 1SD, $n=129$) 和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($-0.10 \pm 0.04\%$, 1SD, $n=129$), 这归因于基底岩石中的汞的再活化。值得注意的是, 在这两个不同的热液系统背

景中, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的变化很大, 与原始地幔中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 零值截然不同, 这表明汞在岩石圈再循环作用之前, 有相当一部分地球表层汞经历了 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光致还原作用。

综上所述, 地球深部主要储库汞同位素组成并不均一, 汞同位素非质量分馏信号的形成主要与表生过程有关, 而不会受岩浆、变质和热液作用的改造。因此, 汞同位素在示踪深部物质循环过程和热液系统成矿物质来源方面具有巨大的应用潜力。

关键词: 汞同位素; 地球内部; 分馏机制; 金属来源; 物质循环

Abstract

Mercury (Hg) isotopic study is a hot topic among geochemical societies due to their significant mass dependent fractionation (MDF) and mass independent fractionation (MIF). Compared with the systematic study of Hg isotopic fractionation in the surficial systems, present understanding about Hg isotopic fractionation, composition and tracer application in Earth's deep reservoirs is relatively poor. The exploration and improvement of the emerging non-traditional isotopic theory is crucial for the data interpretation during its tracing application. In addition, mercury is a thiophilic element, which is often closely associated with gold, silver, lead, zinc, antimony and other elements in the metallogenic system. Therefore, mercury's multidimensional isotopic system has great potential to directly or indirectly illustrate the metal sources in the metallogenic systems. However, using Hg isotopes tracing metal sources and material recycling in the hydrothermal systems also face the problem of poor study of Hg isotopic geochemistry in Earth's deep reservoirs. In this study, the arc igneous rocks, Precambrian metamorphic rocks, ore and hydrothermal mineral samples in China were collected for Hg isotopic studies. The present study leads to the following conclusions:

(1) The mercury isotopic fractionation mechanism in deep reservoirs has been preliminarily revealed. Non-significant Hg-MIF occurred during magmatism, metamorphism and hydrothermal processes. Hg-MIF signals are related to the surficial processes and would be not altered by the deep geological processes, and therefore can be used as a robust tracer for understanding deep material cycling.

(2) This study proposed a heterogeneous Hg isotopic composition for the continental crust: isotopically light Hg ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-2.5 \pm 0.8\%$; SD) in the lower crust and heavier Hg ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-1.50 \pm 0.8\%$; SD) in the upper part. Significantly positive and negative $\Delta^{199}\text{Hg}$ values (up to 0.21 and -0.26% , respectively) observed in the studied igneous rocks indicate recycling via slab subduction and magmatic assimilation of surface-derived Hg affected by photochemical (atmospheric) fractionation. Based on the available Hg isotopic signatures for the mantle, marine and terrestrial endmembers, our new results allow us to develop a model of Hg cycling in the lithosphere.

(3) Hydrothermal systems formed in different tectonic settings can have distinct Hg isotopic compositions due to their distinct Hg sources and Hg mobilization pathways. Arc-related hydrothermal systems formed in convergent continental margins are mainly characterized by negative $\delta^{202}\text{Hg}$ ($-0.97 \pm 0.42\%$, 1SD, $n = 73$) and positive $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($0.10 \pm 0.06\%$, 1SD, $n = 73$) values, due to the recycling of Hg from subducted marine sediments into these deposits. Intracontinental hydrothermal systems formed far from subduction zones can have positive $\delta^{202}\text{Hg}$ values ($0.49 \pm 0.46\%$, 1SD, $n = 129$) and negative $\Delta^{199}\text{Hg}$ ($-0.10 \pm 0.04\%$, 1SD, $n = 129$) values, due to remobilization and of metals (including Hg) from basement rocks. Notably, the large variability of $\Delta^{199}\text{Hg}$ in these two distinct settings of hydrothermal systems, different from the near-zero $\Delta^{199}\text{Hg}$ values in the primitive mantle, indicates that a significant fraction of Hg has undergone Hg(II) photoreduction on Earth's surface, prior to lithospheric recycling.

In summary, Hg isotopic compositions of geological reservoirs in deep Earth are significantly heterogeneous. Hg-MIF signals are mainly caused by the surficial geochemical processes and would not be altered by the geological processes (e.g., magmatism, metamorphism and hydrothermal processes) in deep earth. Therefore, this study concludes that Hg isotopes can be used as a new tracer for the source of metals in hydrothermal ore deposits and their geotectonic setting.

Key Words: Mercury isotopes; Earth's interior; Fractionation mechanism; Metal sources; Material cycling

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第 1 章 引言	1
1.1 汞的地球化学特征.....	1
1.2 汞同位素研究进展.....	2
1.1.1 热液矿床汞同位素质量分馏研究进展.....	3
1.1.2 热液矿床汞同位素非质量分馏研究进展.....	4
1.3 汞同位素示踪应用面临的科学问题.....	5
1.3.1 深部过程汞同位素分馏机制研究较弱.....	5
1.3.2 深部储库汞同位素组成数据匮乏.....	5
1.4 本次研究聚焦的科学意义.....	5
第 2 章 实验方法	9
2.1 汞含量测试.....	9
2.2 汞同位素测试.....	9
第 3 章 深部岩浆和变质过程汞同位素分馏	13
3.1 深部岩浆过程汞同位素分馏.....	13
3.1.1 地质背景及研究样品.....	13
3.1.2 分析测试结果.....	14
3.1.3 对岩浆过程汞同位素分馏的制约.....	22
3.2 变质过程汞同位素分馏.....	27
3.1.3 研究样品.....	27
3.1.3 变质岩汞含量和同位素测试结果.....	28
3.1.3 对变质过程汞同位素分馏的制约.....	30
3.3 小结.....	35

第 4 章 陆缘弧和陆内中低温热液成矿系统汞同位素组成及指示意义	37
4.1 陆缘弧汞同位素组成及指示意义	37
4.1.1 地质和样品概况	37
4.1.2 分析测试结果	39
4.2.3 指示意义	41
4.2 陆内中低温热液成矿系统汞同位素组成及指示意义	43
4.2.1 地质和样品概况	44
4.2.2 分析测试结果	46
4.2.3 指示意义	49
3.3 小结	54
第 5 章 汞同位素对中低温热液矿床成矿物质来源的约束	57
5.1 汞同位素区分流体演化过程不同的物质来源	57
5.1.1 地质和样品概况	57
5.1.2 分析结果	60
5.1.3 对热液演化过程物源的限定	63
5.2 对华南锑矿床成矿物质来源的启示	69
5.2.1 地质和样品概况	70
5.2.2 分析测试结果	75
5.2.3 对锑金属来源的约束	78
5.3 小结	83
第 6 章 结论	85
参考文献	87
致 谢	103
作者简历及博士后期间发表的学术论文与研究成果	105

第 1 章 引言

1.1 汞的地球化学特征

汞 (Hg)，俗称水银，位于元素周期表第 6 周期第 IIB 族，是自然界常温条件下唯一能以气态和液态形式存在的金属元素。因其独特的物理化学性质，被广泛用于化工、医药、冶金、电器、军事等领域，且在环境健康和固体地球科学等领域受到广泛关注。

汞是被联合国环境规划署 (UNEP)、世界卫生组织 (WHO)、我国、美国、欧盟等列为优先控制污染物。联合国环境规划署 2017 年颁布的旨在全球范围内控制汞排放的《水俣公约》，是继《斯德哥尔摩公约》和《京都议定书》之后签署的第三份具有全球约束力的环境公约 (UNEP, 2018)。我国是全球最大的汞使用、生产和排放国，面临极为严峻的汞污染形势 (Jiang et al., 2006)。表生环境中汞的生物地球化学循环是当前国际社会重点关注的对象，研究认为工业革命以来，人为活动 (汞矿开采、有色金属冶炼、燃煤等) 使得汞排放急剧增加 (Pirrone et al., 2010)；大气在全球汞迁移中起到关键作用，大气汞可全球范围内长距离传输 (Driscoll et al., 2013)；沉降到海洋和陆地的汞可在微生物作用下转化为毒性极强的甲基汞，可在食物链中富集达 10^6 倍，进而对生态系统和人体健康造成危害 (USEPA, 1997)。

汞是一系列重要关键金属矿产 (如金、铅、锌、铜、锑等) 的伴生元素 (Rytuba, 2003)。近现代以来，随着地球科学的发展，地球化学家们认识到汞存在亲硫性和强挥发性，常在热液矿床富集且在矿体周围形成地球化学晕，因此汞的地球化学异常成为重要的找矿标志 (Cluer, 2012)。前人研究初步确立了汞在地壳各类岩石中的丰度 (Fitzgerald et al., 2005)，初步揭示了汞在岩石/矿床中的赋存状态。在汞矿床中常以独立矿物 (如辰砂、黑辰砂等) 形式存在 (Hazen et al., 2012)，在其他热液硫化物矿床中常以独立矿物微粒或类质同象形式赋存于硫化物 (如闪锌矿、方铅矿、黄铁矿等) 中，在岩石中常以类质同象和吸附态形式存在 (Rytuba, 2003)；基本弄清了全球汞资源的分布状况。全球汞资源主要分布在 2 个大型汞矿带：环太平洋汞矿化带、地中海-喜马拉雅汞矿化带 (图 1.1, Rytuba, 2003)。

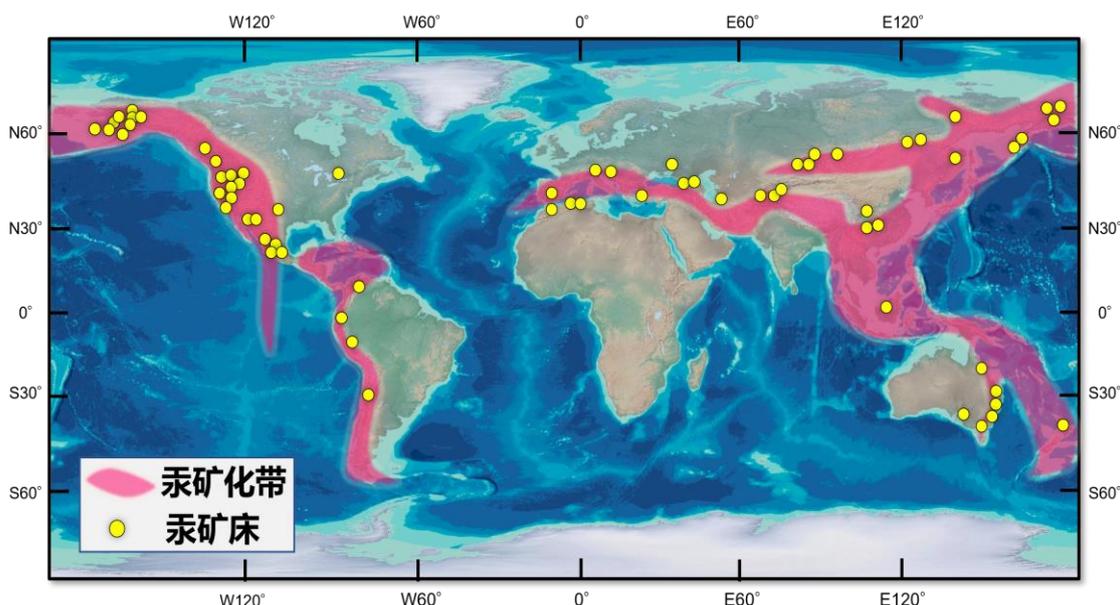


图 1.1 全球汞矿化带与主要汞矿床分布示意图（据 Rytuba, 2003 修改）

1.2 汞同位素研究进展

非传统稳定同位素地球化学是当前地球科学发展的重点方向，在地球化学示踪方面存在广阔的应用前景（Gagnevin et al., 2012; 朱祥坤等, 2013; 黄方和南晓云, 2015; Aarons et al., 2021; 郑旺等, 2021; Zhu et al., 2022）。在众多非传统稳定同位素中，汞（Hg）同位素近期受到广泛关注。汞是自然界唯一在常温常压下以气态和液态形式存在的金属元素，存在 ^{196}Hg 、 ^{198}Hg 、 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 、 ^{201}Hg 、 ^{202}Hg 和 ^{204}Hg 七个稳定同位素，是少数同时存在显著同位素质量分馏（Mass Dependent Fractionation, MDF, 常以 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示）和非质量分馏（Mass Independent Fractionation, MIF, 主要以 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 表示）的金属元素之一（Bergquist and Blum, 2007）。一系列的物理、化学和生物过程都可以产生汞同位素质量分馏，而非质量分馏仅与少数过程（主要是光化学过程）有关（Blum et al., 2014; 郑旺等, 2021）。目前已报道的自然界样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化分别可达 20‰和 10‰，因此汞同位素能提供多维的地球化学信息，使其在地球化学示踪中存在独特优势（Sonke, 2011; Yin et al., 2016）。当前汞同位素示踪已成功应用到地质、环境和人体健康领域，成为重建古环境、判定自然界汞污染源和人体汞暴露途径的有效手段（Blum et al., 2014; Grasby et al., 2017; Yin et al., 2020; Zhang et al., 2021; 郑旺等, 2021; Zhou et al., 2021; Shen et al., 2022; Sun et al., 2022）。

汞是亲硫元素，常在低温热液矿床中富集。汞及其化合物还具有极强的挥发性，且能在低温热液矿床周边形成地球化学晕，因此汞在热液矿床勘查中常被作为重要的指示元素（Zhu et al., 1986）。近年来，随着复杂地质样品纯化技术和汞同位素分析测试技术的提高，研究人员开始尝试利用汞同位素揭示低温热液矿床成因（Tang et al., 2017; Xu et al., 2018; Yin et al., 2019; Deng et al., 2021a, 2021b, 2022a; Liu et al., 2021; 徐春霞等, 2021）。结果显示，不同类型的低温热液矿床中汞同位素组成存在显著差异，初步显示了汞同位素“质量分馏-非质量分馏”二维体系在示踪成矿物质来源和成矿过程方面的良好应用前景（图 1.2）。

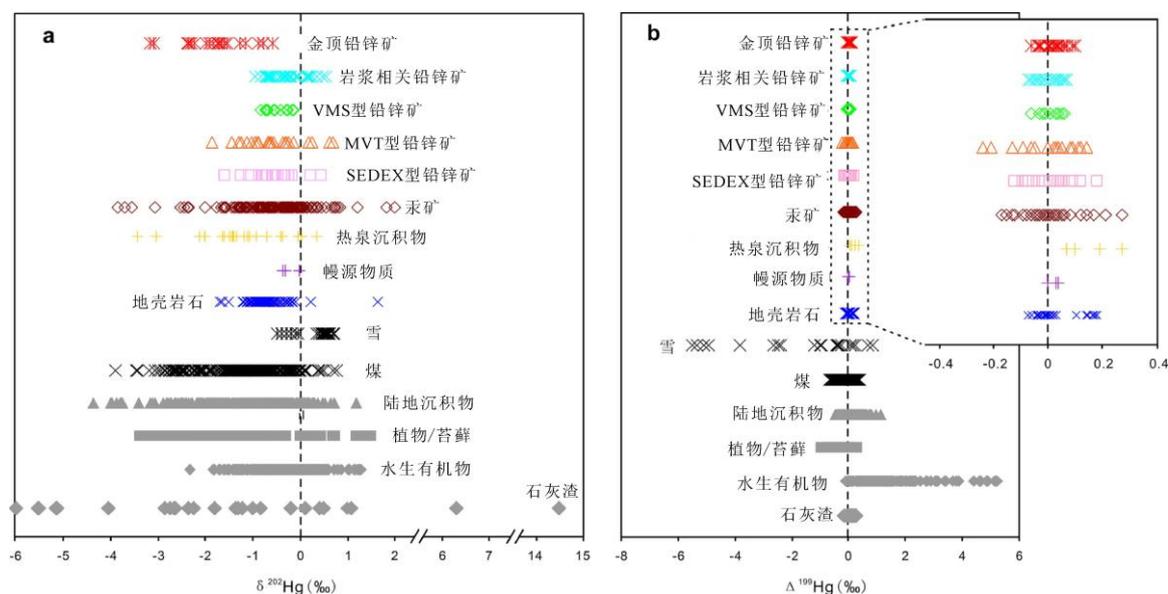


图 1.2 地球不同储库中汞同位素非质量分馏特征（Yin et al., 2016）

1.1.1 热液矿床汞同位素质量分馏研究进展

汞同位素质量分馏遵循经典的质量分馏理论（Blum et al., 2014; 郑旺等, 2021）。前人研究表明，一些重要表生地球化学过程如挥发（Zheng et al., 2007; Estrade et al., 2009）、氧化-还原（Yang and Sturgeon, 2009）、吸附/解吸附（Yin et al., 2013）、光化学（Bergquist and Blum, 2007; Zheng et al., 2009）以及生物作用（Kritee et al., 2009; 冯新斌等, 2015）等都能够引起显著的汞同位素质量分馏。相比表生系统而言，成矿热液演化过程同样存在复杂的物理化学过程，如沸腾（Smith et al., 2005, 2008）、元素迁移或富集（Smith et al., 2008; Sherman et al., 2009）、溶液酸碱度和络合方式（Smith et al., 2015）以及物源差异（Yin et al., 2016; Xu et al., 2018）等因素均能导致汞同位素发生显著质量分馏。

1.1.2 热液矿床汞同位素非质量分馏研究进展

已有研究表明,自然界样品中汞的同位素非质量分馏主要与表生系统中汞的光化学反应有关(如 Hg^{2+} 的光还原和甲基汞的光降解过程)(Bergquist and Blum, 2007; Blum et al., 2014),而热液过程和岩浆过程不存在光致还原反应相关的汞同位素非质量分馏(Deng et al., 2022b; Moynier et al., 2021; Yin et al., 2022)。在地球各圈层的主要储库中,同位素非质量分馏的信号存在显著差异,如陆地储库(植物、土壤等)中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值偏负,而海洋储库(海水、沉积物、生物) $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值偏正(Sherman et al., 2009; Sonke, 2011; Blum et al., 2014; Fu et al., 2014)。科研人员近期在一系列的岩浆岩(如岛弧玄武岩、洋中脊玄武岩)中也发现了正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,表明海洋储库的汞可伴随板块俯冲进入地球深部储库(Wang et al., 2021a; Yin et al., 2022)。但一系列研究表明,原始幔源岩浆的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值可能接近于 0‰(Sherman et al., 2009; Moynier et al., 2021)。不同储库间 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的差异为利用汞非质量分馏信号示踪热液矿床成矿物质来源(如地幔、陆地或海洋系统)提供了重要的理论依据。

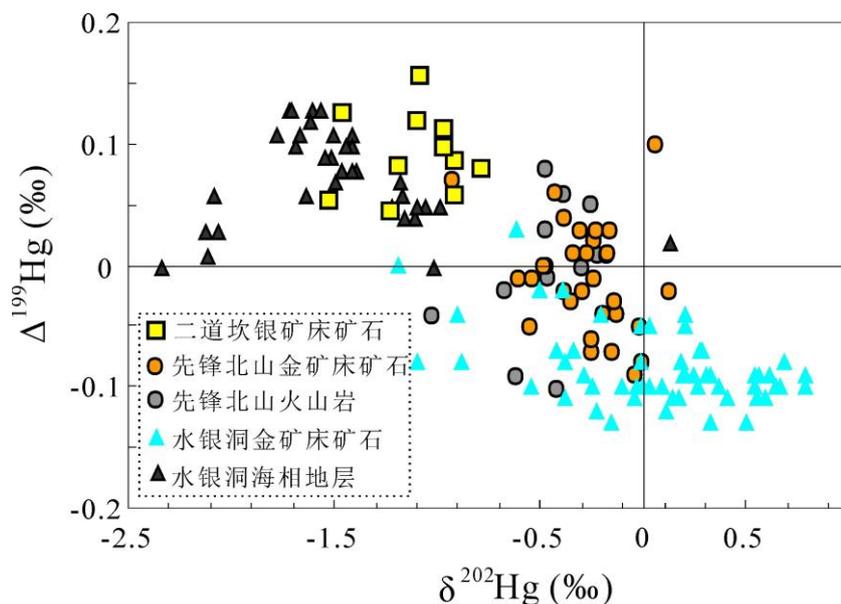


图 1.3 低温热液矿床汞同位素特征 (Yin et al., 2019)

利用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 判断成矿物质来源在国内已经得到初步的尝试,并取得了一些重要认识(图 1.3)。如学者对煤矿床的研究发现,受岩浆热液影响的煤炭样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值更趋近于 0‰(Zheng et al., 2018);昌都地区和兰坪盆地铅锌矿床以及湘中盆地锡矿山铋矿床的矿石及硫化物呈现负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,与区域基底特

征较为一致，指示成矿物质源于基底（Xu et al., 2018; Fu et al., 2020; Liu et al., 2021）；西南印度洋脊的海底硫化物呈现正至零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值，可能指示地幔物质与海水的相互作用（Zhu et al., 2020）。

1.3 汞同位素示踪应用面临的科学问题

尽管汞同位素在示踪成矿物质来源和成矿过程方面存在良好的应用前景，但前期研究多基于表生过程发现的汞同位素分馏理论来指导矿床数据的解释，而热液过程汞同位素分馏理论研究相对薄弱，制约了汞同位素在成矿理论研究中的深入和广泛应用。从目前的研究现状判断，制约深部地质过程汞同位素示踪应用主要因素存在以下两点：

1.3.1 深部过程汞同位素分馏机制研究较弱

当前研究多聚焦于汞同位素的应用，忽视了成矿过程汞同位素分馏机理的研究。这给解释天然样品汞同位素数据带来了困难，也在一定程度上弱化了汞同位素在成矿理论研究中的指示意义。总结前人研究成果不难发现，在热液成矿体系中成矿物质在活化、迁移和沉淀过程中可能伴随着不同程度的汞同位素质量分馏，不同类型热液成矿系统的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 组成可能因成矿差异而不同。因此，对典型成矿系统开展深入的汞同位素质量分馏研究，将有助于人们对成矿过程的理解。

1.3.2 深部储库汞同位素组成数据匮乏

利用汞同位素精确地示踪深部物质来源和循环过程，需建立在深部储库汞同位素组成端元相对完善的基础之上。然而当前有关深部地质储库汞同位素组成的数据较为匮乏，导致深部重要储库（如地幔、地壳和不同类型的热液矿床等）汞同位素组成端元缺失，不利于通过对比分析来揭示样品汞同位素组成蕴含的地质意义，进而给汞同位素的示踪应用带来了困难。

1.4 本次研究聚焦的科学意义

本次拟针对“深部储库汞同位素分馏机制、组成和示踪应用”这一认识短板开展研究。以我国前寒武纪变沉积岩和沉积岩、兴蒙-吉黑造山带广泛分布的岩浆岩、我国东北浅成低温热液矿床和华南低温成矿域矿床为研究对象，深入探索变质和岩浆—热液过程汞同位素分馏机制和深部储库汞同位素组成，进而约束热液

系统成矿物质来源，为成矿模式的建立提供依据。其意义主要体现在以下两个方面：

(1) 厘清深部岩浆、变质和成矿过程汞同位素质量分馏机制，有望利用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值揭示不同类型低温热液矿床成矿过程的差异性

深部成矿过程大多与岩浆或变质作用有关，厘清岩浆和变质过程汞同位素分馏机制，对揭示矿床样品中汞同位素数据意义具有重要帮助。而在热液成矿系统中，不同阶段形成的热液矿物不但为认识矿床特征和初步判别矿床成因提供了直接证据，也为研究汞同位素质量分馏机制提供了重要的素材。热液矿物在一定程度上能够反映热液演化过程中氧逸度 ($f\text{O}_2$)、酸碱度 (pH) 和流体组分等物理化学背景条件，结合热液矿物在三维空间上的分布，可以很好地探索物理化学条件与汞同位素质量分馏之间的内在联系。因此，对东北和华南代表性低温矿床中热液矿物开展系统的汞同位素研究，同时利用矿床中矿石样品汞含量高的优势，辅以实验地球化学和高温高压研究，有望准确限定导致东北和华南低温矿床 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化的因素，进而利用汞同位素揭示不同类型低温矿床成矿过程和成因机制方面的差异性。

(2) 建立主要地质储库汞同位素组成端元，为数据对比提供依据

如前所述，建立不同地质储库汞同位素组成端元对于汞同位素示踪应用具有重要的现实意义。本次研究通过对不同成因岩浆岩的研究有望了解基性下地壳和酸性上地壳汞同位素组成，通过对不同成因类型热液矿床汞同位素的研究则有望了解主要成矿类型汞同位素特征。这些数据库的建立对汞同位素的示踪应用推广具有重要帮助。

(3) 验证成矿过程是否导致汞同位素产生非质量分馏，为应用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值指示物源提供依据

汞同位素 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值是当前示踪应用中判别物源的重要指标。由于热液成矿过程发生在地表下无光环境，通常认为不会发生与光化学作用相关的汞同位素非质量分馏，因此显著正的或负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值能够用来指示地壳储库汞的再循环过程 (Blum et al., 2014)。但也有研究认为，汞在特定的氧化还原过程中也可以因核体积效应而导致汞同位素发生非质量分馏 (Estrade et al., 2009; 郑旺等, 2021)。值得一提的是，光化学作用导致的非质量分馏其 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值一般在 1.0 和 1.3 之间，而核体积效应产生的非质量分馏其 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为 1.6 (Blum

et al., 2014)。由于东北和华南低温矿床成因有很大差异，可能导致 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围大于 0.08‰（当前分析误差 0.08‰；2SD），因此，通过对两类成矿系统的对比研究，便于利用 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值判断 Hg-MIF 信号形成的原因。这一方面的探索 and 发现将为汞同位素体系中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的示踪应用提供重要的理论依据。

第 2 章 实验方法

2.1 汞含量测试

深部汞同位素研究常用的地质样品包括岩浆岩、变质岩和含硫化物的矿石以及热液矿物。这些样品汞含量变化范围较大，从数个 ppb 到数千 ppm 不等。由于汞具有挥发性且不容易进入硅酸盐，岩浆岩和高级变质岩样品中汞含量常低于 10ppb (Geng et al., 2018; Moynier et al., 2020; Deng et al., 2022a; Yin et al., 2022)。而由于汞具有亲硫性，在低温热液矿床中常见汞的富集，矿石和硫化物样品中汞含量一般大于 0.1ppm (Varekamp and Buseck, 1984; Zhu et al., 1986; Krupp, 1988; Rytuba, 2003)。但高温矿床中汞含量也普遍较低，如岩浆硫化物矿床中汞含量普遍低于 0.1ppm (e.g., Gao et al., 2022)。鉴于样品性质和汞含量的差异，本次研究中分门别类利用不同的方法和设备测试汞含量。

对于硅酸盐样品，一般采用 DMA-80 Hg 分析仪测试汞含量。该设备检出限较低，测试精度相对较高。但 DMA-80 Hg 分析仪测试精度容易受硫化物影响，因此矿石样品优先选择用 Lumex 型测汞仪采集汞含量数据。该设备优点是检测范围较大，对于汞含量在 ppm 级别的地质样品均能进行精确测试。对于硫化物样品，为防止 S 对测试的干扰，一般利用 Zerkle et al. (2020) 推荐的双阶段热烘烤的预富集方法制备用于 Hg 同位素分析的溶液，然后利用 F732-S 型冷原子吸收测汞仪测试溶液汞浓度，进而换算样品汞含量。汞含量测试过程中，选取 GSS-5 (土壤) 标准物质监控回收率。本次研究回收率为 90~110%，样品重复性误差 $< \pm 10\%$ 。样品处理的同时，利用标准物质 GSS-4 和空白样作为质量监控。Hg 含量测试表明，GSS-4 回收率为 95~100%，而空白样品 Hg 含量低于仪器检测限。

2.2 汞同位素测试

由于样品性质和汞含量不同，制备上机含汞溶液的方法也不同。矿石和硫化物样品一般汞含量高，可以采用消解和热解两种模式来制备上机溶液。但该类样品同时含较高的其他元素，如 Au, Ag, Cu, Pb, Zn, 等，但一般建议采用热解方式，能够有效地去除其他物质的干扰。对于汞含量大于 1ppm 的样品，由于使用样品量少 ($< 0.02\text{g}$)，其他元素干扰小，本次研究中对部分样品采用消解方法处理。前处理过程中，一般称取样品量 $< 0.01\text{g}$ ，加入 2ml 王水中，放在 95°C 水

浴中加热 3-9 个小时。溶液用去离子水定容到 10ml，然后离心取上清液。利用 F732 测试溶液中汞浓度，以便准确定容上机溶液，另外验证消解过程 Hg 的回收率。此过程可以用 GSS-4 或 GSS-5 监控处理过程。

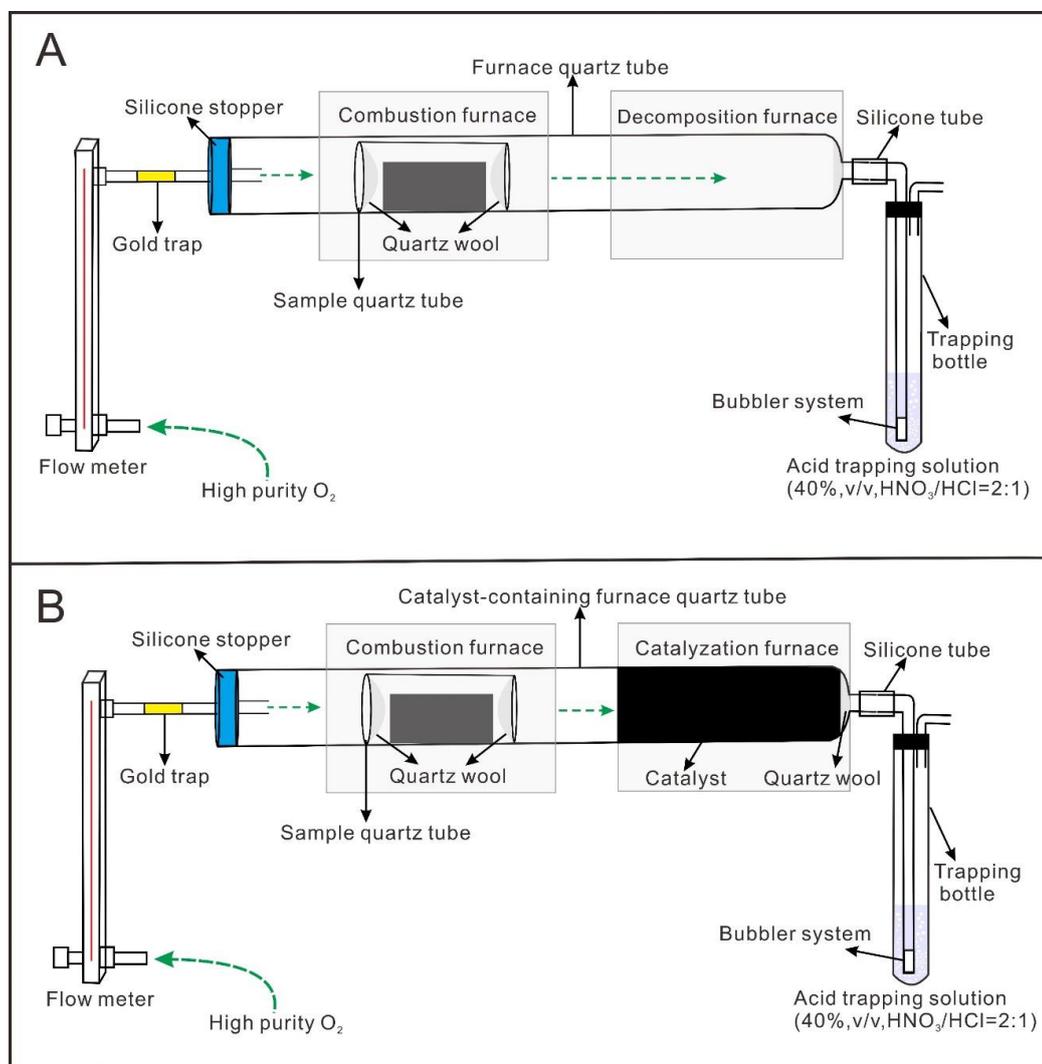


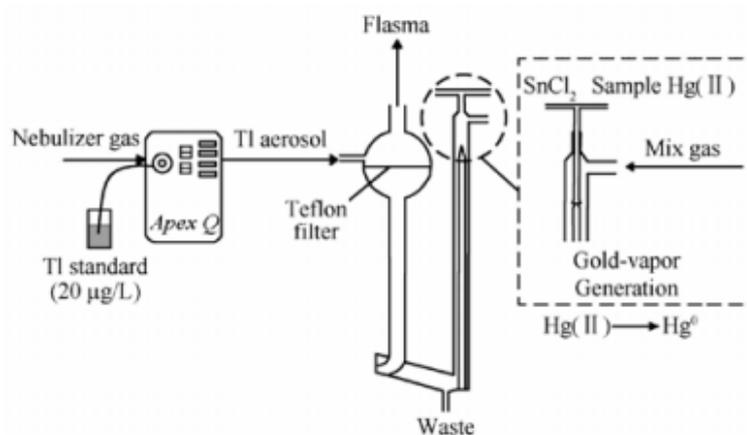
图 2.1 不同的热解富集装置示意图 (A) 装置适用于高汞含量样品前处理, (B) 装置适用于底汞含量硫化物样品前处理

岩浆岩、高级变质岩和汞含量低于 1ppm 的矿石和硫化物样品, 一般采用热解富集方法制备溶液 (图 2.1 和 2.2; Sun et al., 2013), 来消除汞含量低和其他元素干扰的影响; Geng et al. (2018) 利用消解方法, 也顺利获得了岩浆岩汞同位素组成, 但该方法针对的样品汞含量在 ppb 之间。而对于含量更低的岩浆岩样品, 该方法很难收集到足够的汞供同位素分析。因此, 岩浆岩和其他低汞含量岩石样品采用热解富集方法是本次研究的优先选项。该方法根据汞含量称取适量的样品, 一般要收集 10-20ng 汞于溶液中。样品放置于石英管中, 在马弗炉中加热。

加热温度一般为 700-950°C。通常将汞接收在放有 5ml 40% 反王水的起泡瓶中。为了降低所需样品量, Moynier et al., (2020) 通过改进起泡瓶容量, 实现了将汞接收在 3 ml 0% 反王水中, 提高了溶液中汞的浓度, 本次研究中对超低汞含量的样品, 也借鉴了该处理方式。收集的容易利用 F732 测试汞浓度, 并计算回收率。该过程一般利用 GSS-4 进行质量监控。Deng et al. (2022a) 在岩浆岩研究中, 也尝试选取安山岩和玄武岩标准物质作为监控样品。



图 2.2 汞热解富集常用的两台马弗炉联用装置



2.3 汞同位素测试进样系统示意图

利用 Neptune Plus 型多接收电感耦合质谱仪测试前, 预富集的溶液利用 10% HCl 溶液稀释至 Hg 浓度 0.5 ng mL^{-1} (Yin et al., 2016)。测试进样系统见图 2.3。Hg 同位素质量分馏以 $\delta^{202}\text{Hg}$ 表示, 数据单位为‰, 计算标准物质为 NIST-3133, 公式如下:

$$\delta^{202}\text{Hg} = \left[\left(\frac{{}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg}_{\text{样品}}}{{}^{202}\text{Hg}/{}^{198}\text{Hg}_{\text{标准}}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (1)$$

非质量分馏用 Δ 表示, 来描述 $\delta^{\text{xxx}}\text{Hg}$ 理论值和实际测试值之间的差异, 单位为‰, 计算公式如下:

$$\Delta^{\text{xxx}}\text{Hg} \approx \delta^{\text{xxx}}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg} \times \beta \quad (2)$$

式中, 对于 ^{199}Hg 、 ^{200}Hg 和 ^{201}Hg , β 值分别为 0.2520、0.5024 和 0.7520 (Blum 和 Bergquist, 2007). 仪器不确定性利用标准物质 NIST-3177 和 GSS-4 监控. 测试过程利用获取的 NIST-3177 和 GSS-4 来监控测试质量. 本次研究中, NIST-3177 $\delta^{202}\text{Hg}$ 、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值的 2SD 分别为 $(\pm 0.10)\text{‰}$ 、 $(\pm 0.08)\text{‰}$ 和 $(\pm 0.08)\text{‰}$, 用来作为测试数据的分析误差.

第3章 深部岩浆和变质过程汞同位素分馏

3.1 深部岩浆过程汞同位素分馏

汞 (Hg) 是一种独特的金属, 因其具有高挥发性、大气迁移和极强的氧化还原化学性质 (Selin, 2009)。汞有七种稳定同位素 (^{196}Hg , ^{198}Hg , ^{199}Hg , ^{200}Hg , ^{201}Hg , ^{202}Hg , ^{204}Hg), 是唯一同时具有显著同位素质量分馏 (MDF, 定义为 $\delta^{202}\text{Hg}$) 和同位素非质量分馏 (MIF, 通常定义为 $\Delta^{199}\text{Hg}$; $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的计算见下文) 的金属。Hg-MDF 发生在化学、物理和生物过程中, 而 Hg-MIF 主要发生在地表附近的光化学过程中 (Blum et al., 2014)。陆地表生环境 (大多为负 $\Delta^{199}\text{Hg}$) 和海洋环境 (大多为正 $\Delta^{199}\text{Hg}$) 互补且高温过程并没有显著改变 Hg-MIF 信号, 因而可以示踪表生 Hg 的深部循环过程 (Moynier et al., 2021; Yin et al., 2022)。

增生造山带是大规模大陆地壳增生和壳-幔相互作用的关键部位 (Hofmann, 1997; Zheng, 2019), 与广泛的多期岩浆作用有关 (Cawood et al., 2009; Kemp et al., 2009; Moyen et al., 2017)。增生造山带中的火成岩可以提供有关汞含量、同位素组成和岩石圈汞循环的重要信息。值得注意的是, 最近随着针对低 Hg 样品的高精度 Hg 同位素测定方法的发展, 使得研究火成岩中的 Hg 同位素组成成为可能。本次研究中, 我们测定了中亚造山带东部侵入岩 (辉长岩、闪长岩和花岗岩) 和喷出岩 (玄武岩、安山岩、英安岩和流纹岩) 的 Hg 含量和同位素组成。研究样品包括大量从新元古代晚期到早白垩世的岩石, 这些样品非常适合示踪长时间尺度的造山带演化。由于中亚造山带反映了大陆弧和弧后伸展岩浆作用的叠加过程, 以及地壳增生的主要成分 (Sengör et al., 1993; Liu et al., 2021), 本次研究以该地区岩浆岩为主要研究内容, 旨在阐明地壳-地幔相互作用过程中 Hg 的同位素分布和地球化学行为, 验证 Hg 同位素是否可以作为岩石圈循环的示踪剂。与更传统的放射性同位素示踪剂 (Sr, Nd, Hf, Os) 不同, 但又互补的是, Hg 的稳定同位素模式揭示了表生大气-陆地-水圈分馏过程相关的再循环途径。

3.1.1 地质背景及研究样品

近东西走向的中亚造山带是位于西伯利亚克拉通、塔里木克拉通和华北克拉通之间的大型古生代-中生代俯冲增生造山带 (图 3.1A; Jahn et al., 2004), 其由多个微大陆、地体和弧后系统的长时间增生和碰撞形成 (Xiao et al., 2015)。中

亚造山带的东部由包括额尔古纳、兴安、松嫩、佳木斯、完达山地块在内的一系列微陆板块构成（图 3.1B）。中亚造山带在古生代-中生代早期经历了古亚洲洋板块俯冲，在晚古生代-中生代晚期经历了蒙古-鄂霍次克洋板块南向俯冲，在中生代晚期经历了古太平洋板块西北向俯冲作用（Wu et al., 2011）。多期次的大洋俯冲形成了由大洋流体或熔体交代的岩石圈地幔。大量与俯冲相关的基性-中性地幔岩浆形了新生玄武质下地壳（Xu et al., 2013; Deng et al., 2019）。古海洋板块俯冲过程中的拆沉或回转引起的软流圈上涌，导致大量新生下地壳部分熔融，并在中-上地壳广泛形成长英质火成岩（Wu et al., 2011; Ge et al., 2021）。本次研究在中亚造山带东部共采集新鲜火成岩样品 267 件，其中包括基性岩 24 件，中性岩 58 件，长英质岩 185 件，采样点位见图 3.1B。

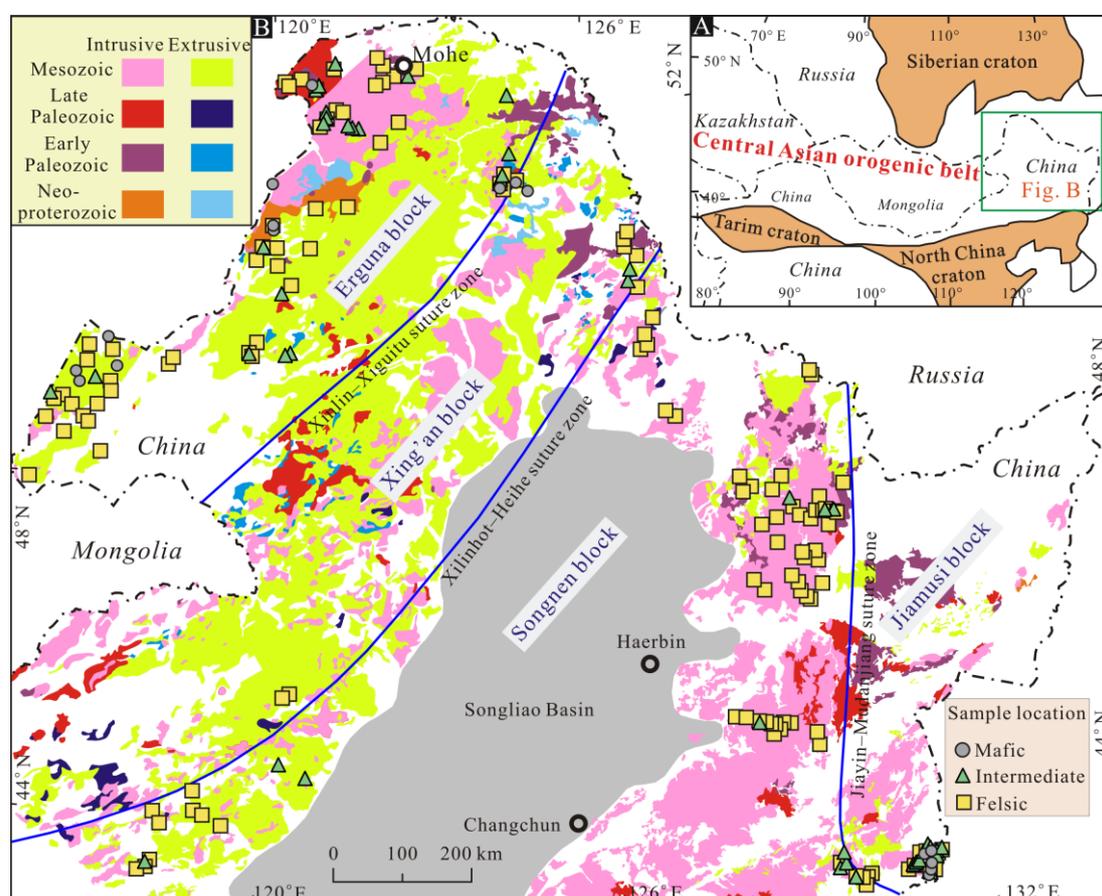


图 3.1 (A) 中亚造山带示意图及研究区位置（据 Jahn, 2004 修改）。(B) 中亚造山带东部火成岩分布图及本研究采样点（据 Wu et al., 2011; Xu et al., 2013 修改）

3.1.2 分析测试结果

火成岩中汞含量（THg）较低，其中基性岩汞含量为 6.12 ± 4.86 ppb（标准误差[SD]）、中性岩为 6.40 ± 4.10 ppb（SD）和长英质岩石为 4.31 ± 4.23 ppb（SD）。

各样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值分别为 -4.13% 至 0.77% 和 -0.26% 至 0.21% 。基性岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值最低 ($-2.9\%\pm 0.5\%$, SD), 其次为中性岩 ($-2.4\%\pm 0.8\%$, SD) 和长英质岩 ($-1.5\%\pm 0.8\%$, SD) (图 3.2A)。基性岩和中性岩的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值略正, 分别为 $0.07\%\pm 0.06\%$ (SD) 和 $0.06\%\pm 0.07\%$ (SD), 而长英质岩的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值有正有负, 变化范围更大 ($-0.26\%\sim 0.21\%$) (表 3.1, 图 3.2B 和 3.2C)。

表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	岩性	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
16X14	超基性岩	4.56	-2.47	0.04	0.07	0.08
M117-1	玄武岩	1.25	-3.03	0.17	0.06	0.04
M137	玄武岩	3.55	-2.94	0.02	-0.01	-0.02
M447	玄武岩	8.63	-3.29	0.05	0.03	-0.02
M462	玄武岩	5.32	-3.05	0.08	0.03	-0.02
B3	辉长岩	2.39	-3.88	-0.04	-0.03	-0.02
YB1321	辉长岩	8.27	-3.64	0.03	0.02	0.03
1370-1	辉长岩	2.44	-3.17	-0.00	0.02	-0.03
1379-3	辉长岩	4.06	-3.05	0.09	0.03	-0.02
1387-2	辉长岩	16.9	-2.53	0.07	0.03	0.01
1391-3	辉长岩	2.81	-2.89	0.09	0.09	0.04
1408-5	辉长岩	7.01	-3.24	0.05	0.08	-0.04
1649-1	辉长岩	1.83	-2.13	0.04	0.03	0.04
1559-10	辉长岩	2.55	-1.72	0.13	0.02	0.06
16X18-2	辉长岩	5.37	-2.94	0.11	0.08	0.11
16X23-1	辉长岩	3.05	-3.02	0.16	0.05	0.11
16X23-2	辉长岩	5.04	-3.00	0.08	0.02	0.03
SD004-1	辉长岩	7.97	-3.18	0.16	0.04	0.07
14SD009-6	辉长岩	4.23	-2.12	-0.01	-0.01	-0.01
14SD009-8	辉长岩	13.70	-3.27	0.06	0.03	0.04
14SD009-15	辉长岩	21.80	-2.34	0.00	-0.03	0.02
15ER186-5	辉长岩	4.36	-3.07	0.09	0.05	0.06
15ER186-9	辉长岩	4.51	-2.77	0.13	0.03	0.14
15ER188-1	辉长岩	5.21	-2.74	0.10	0.00	0.04
P10-e	花岗闪长岩	3.28	-1.83	-0.08	-0.09	-0.10
D0806-1	闪长岩	3.18	-1.35	0.10	0.09	0.11
D0811-1	闪长岩	14.81	-1.83	0.18	0.12	0.13
D0814-1	闪长岩	7.4	-1.02	0.07	0.02	0.07
D0818-2	闪长岩	8.38	-1.31	0.02	0.04	0.01
D0836-2	闪长岩	4.07	-0.95	0.09	0.06	0.05
D0851	闪长岩	16.8	-2.23	0.13	0.08	0.06

续表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	岩性	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
1644-3	闪长岩	5.33	-3.27	0.19	0.06	0.14
1644-4	闪长岩	4.68	-2.95	0.14	0.04	0.08
1016	二长岩	1.27	-2.00	0.06	0.00	-0.03
1016-1	二长岩	1.51	-2.33	0.06	0.04	0.00
1060	闪长岩	7.18	-2.52	-0.04	0.05	0.07
1063	石英闪长岩	3.46	-2.21	0.01	0.01	-0.03
1089-2	石英闪长岩	2.11	-0.72	0.05	0.04	0.03
13CH03-1	石英闪长岩	2.95	-2.81	0.00	0.00	-0.03
13CH05-1	石英闪长岩	4.41	-4.13	0.13	0.04	0.12
13CH06-3	石英闪长岩	14.0	-3.02	0.05	-0.00	-0.03
13CH08	闪长岩	11.1	-3.35	0.14	0.05	0.08
YB1301-2	石英闪长岩	5.68	-3.29	0.08	0.02	0.07
YB1302-4	闪长岩	9.32	-3.47	0.02	-0.01	-0.04
YB1306	闪长岩	14.8	-2.85	-0.00	0.01	-0.07
YB1315-2	闪长岩	15.7	-3.15	0.03	0.03	-0.01
1368-1	闪长岩	4.34	-2.51	0.08	0.03	0.07
1371-2	闪长岩	13.43	-3.09	0.11	0.07	0.10
1376-1	闪长岩	8.01	-2.71	0.07	0.03	0.04
1377-1	石英闪长岩	3.02	-2.09	0.08	0.05	0.10
1377-2	闪长岩	3.56	-2.42	0.06	0.02	0.05
1396-1	石英闪长岩	1.66	-1.75	-0.02	0.00	0.04
1402-1	闪长岩	4.45	-1.84	0.08	0.03	-0.01
1561-2	闪长岩	9.83	-3.01	0.17	0.07	0.15
1558-4	正长岩	6.24	-2.90	0.19	0.11	0.16
1623-1	二长岩	14.10	-2.52	0.12	0.06	0.08
1623-2	二长岩	9.65	-3.13	0.09	0.05	0.03
1640-1	花岗闪长岩	10.80	-2.61	0.04	0.04	-0.04
1667-2	闪长岩	5.85	-2.69	0.03	0.05	0.01
1605-1	花岗闪长岩	2.08	-2.08	0.05	0.07	0.02
1624-1	二长岩	4.99	-3.30	0.04	0.03	-0.07
1644-1	闪长岩	5.33	-3.04	0.20	0.06	0.12
1660-2	二长岩	4.20	-2.47	0.13	0.09	0.08
15ER186-1	闪长岩	6.63	-3.18	0.10	0.03	0.11
15ER186-4	闪长岩	5.47	-3.12	0.11	0.04	0.14
15ER188-5	石英二长岩	5.47	-3.20	0.12	0.00	0.07
17S47-2	安山岩	3.07	-2.74	-0.12	-0.08	-0.09
17S53-1	安山岩	1.73	-2.29	0.08	0.01	0.03
17S125-8	安山岩	3.49	-0.75	0.08	0.05	0.05
M078	安山岩	6.90	-2.05	0.01	0.07	0.02

续表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	岩性	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
M106-3	安山岩	11.1	-2.11	-0.04	0.07	0.12
M172-1	安山岩	5.48	-1.79	0.05	0.07	-0.02
M172-2	安山岩	6.23	-1.62	0.03	0.05	-0.03
M183-2	粗面岩	2.54	-1.02	0.05	0.08	0.03
M184-1	粗面岩	2.26	-0.97	0.00	0.05	-0.02
M209-1	粗面岩	3.45	-0.88	0.05	0.08	0.01
M209-5	粗面岩	4.44	-1.95	-0.06	0.01	-0.08
M209-8	粗面岩	4.11	-1.49	0.03	0.03	-0.03
M237-4	粗面岩	10.7	-2.89	0.02	-0.01	0.03
16X33-1	安山岩	4.61	-3.40	0.11	0.06	0.06
1565-5	安山岩	1.25	-3.53	0.01	-0.04	-0.03
B6	安山岩	9.30	-2.60	-0.01	-0.03	-0.06
P18-9	安山岩	6.72	-3.07	0.10	0.11	0.07
1666-1	花岗闪长岩	10.6	-2.40	-0.17	-0.11	-0.15
P6-1	二长花岗岩	1.12	-0.39	0.10	0.03	-0.06
P6-3	二长花岗岩	2.15	-1.26	0.00	0.02	0.04
P18-2	二长花岗岩	3.48	-1.50	0.05	0.06	0.06
P18-10	二长花岗岩	2.16	-1.59	0.08	0.02	0.11
P10-1	花岗岩	4.28	-0.84	0.04	0.03	0.05
P10-f1	花岗岩	3.53	-1.32	0.06	0.05	0.09
P10-f2	花岗岩	4.36	-1.11	0.12	0.06	0.08
P11-1	花岗岩	3.31	-1.25	0.10	0.03	0.09
P21-2	花岗斑岩	2.36	-1.40	-0.02	0.03	0.04
P24-4	花岗斑岩	14.0	-2.48	0.18	0.06	0.12
P27-1	二长花岗岩	2.35	-2.23	-0.03	-0.01	-0.03
P32-1	二长花岗岩	1.10	-1.65	-0.04	-0.03	0.03
P32-2	二长花岗岩	2.18	-1.45	-0.04	-0.04	-0.01
P31-4	二长花岗岩	1.83	-1.57	0.05	0.06	0.02
D0802-1	花岗闪长岩	1.17	-1.63	0.01	0.01	0.02
D0803-1	花岗闪长岩	19.0	-2.11	0.01	-0.03	0.04
D0843-1	花岗闪长岩	3.25	-1.58	0.12	0.02	0.03
D0821-1	花岗闪长岩	5.21	-1.33	-0.10	-0.04	0.02
D0838-1	花岗闪长岩	6.68	-1.81	0.04	0.04	-0.04
D0852	二长花岗岩	13.7	-2.31	-0.00	0.03	-0.05
17S57-1	正长花岗岩	2.84	-2.47	-0.04	0.01	-0.06
17SS80	二长岩	1.25	-1.93	0.04	0.05	0.06
17S97-1	石英二长岩	3.39	-0.87	-0.10	-0.04	-0.17
17S97-3	花岗斑岩	1.26	-1.19	-0.10	0.04	-0.10
17S130-1	二长花岗岩	0.96	-2.15	0.08	0.04	-0.03
17S138	花岗斑岩	12.5	0.44	0.04	0.05	-0.03

续表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
M075-1	粗面岩	2.49	0.31	-0.17	0.09	-0.19
M103-2	流纹岩	5.21	-0.74	0.10	0.13	0.09
M167-1	二云母花岗岩	2.95	-0.93	0.03	0.08	-0.07
M167-4	花岗岩	2.04	-0.69	0.03	0.07	-0.04
M167-2	花岗岩	5.87	-1.08	-0.00	0.04	-0.06
M167-7	花岗岩	2.57	-0.90	0.06	0.07	-0.04
M167-8	花岗岩	4.73	-0.86	0.06	0.06	-0.07
M169-4	花岗岩	2.11	-0.31	0.08	0.07	-0.06
M224-2	石英斑岩	4.46	-1.42	0.10	0.04	0.13
M1056	碱性花岗岩	17.2	-0.92	-0.06	0.04	-0.04
1003-1	花岗闪长岩	1.23	-1.22	0.03	0.05	0.01
1005-2	正长花岗岩	3.19	-0.77	0.10	0.07	0.05
1006-1	正长花岗岩	0.9	-1.06	0.04	0.04	0.03
1009-1	二长花岗岩	1.3	-0.80	0.07	0.05	0.01
1015-1	二长花岗岩	1.08	-2.04	0.02	0.04	-0.03
1017-1	二长花岗岩	1.68	-2.37	0.04	0.03	-0.04
1018	花岗岩	1.76	-0.65	-0.01	0.03	-0.04
1019	二长花岗岩	1.34	-1.80	0.04	0.04	-0.00
1023-2	花岗岩	0.95	-1.14	0.02	0.08	-0.04
1024	花岗岩	1.56	-1.05	0.02	0.01	-0.04
1026-1	花岗岩	1.84	-0.88	-0.01	0.01	-0.05
1026-2	花岗岩	1.23	-1.21	0.01	0.00	-0.06
1028-1	花岗岩	5.02	-1.10	0.04	0.00	0.05
1028-3	花岗岩	4.08	-2.67	0.08	0.03	0.02
1030	花岗岩	3.51	-1.00	-0.11	-0.06	-0.09
1031-1	花岗闪长斑岩	1.48	-0.78	0.01	-0.00	-0.06
1034-1	花岗闪长斑岩	1.81	-1.59	-0.03	0.01	-0.09
1034-2	花岗闪长斑岩	1.67	-2.11	-0.03	-0.04	-0.03
1039-1	花岗闪长斑岩	2.41	-0.81	-0.00	-0.01	-0.01
1039-3	花岗闪长斑岩	0.98	-1.75	-0.11	-0.03	-0.04
1040-1	花岗斑岩	2.30	-1.33	-0.03	-0.00	-0.05
1040-2	花岗斑岩	4.23	-1.29	-0.06	-0.02	-0.09
1041-1	花岗闪长斑岩	3.00	-2.52	0.01	0.03	-0.03
1043-2	花岗斑岩	4.80	-2.14	0.03	0.02	-0.04
1043-1	花岗斑岩	4.84	-2.22	0.02	0.01	-0.01
1044-1	花岗岩	0.96	-1.90	-0.07	-0.02	-0.12
1045-1	碱性花岗岩	3.87	-3.05	0.10	0.04	0.03
1046	碱性花岗岩	3.95	-2.33	0.09	0.04	-0.04
1050-1	二长花岗岩	2.32	-0.91	0.03	0.03	-0.08
1051-2	二长花岗岩	2.65	-1.45	-0.11	-0.04	-0.14

续表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	岩性	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
1052-1	碱性花岗岩	1.24	-1.35	-0.05	-0.01	-0.10
1052-2	碱性花岗岩	1.24	-1.44	0.03	0.04	-0.02
1057-1	二云母花岗岩	3.85	-0.42	-0.06	0.01	-0.07
1058-1	二云母花岗岩	14.8	-0.71	0.06	0.08	-0.03
1064	花岗闪长岩	2.77	-0.79	-0.02	0.03	0.01
1066-1	英云闪长岩	11.6	-0.49	-0.05	0.01	-0.03
1068	二云母花岗岩	1.60	-1.05	0.04	0.06	-0.05
1069	二长花岗岩	2.39	-0.95	-0.05	-0.00	-0.12
1076	花岗岩	2.34	-1.49	-0.04	0.02	-0.07
1077-1	正长花岗岩	1.64	-0.17	-0.02	0.04	-0.06
1078	碱性花岗岩	1.45	-0.85	0.08	0.05	0.05
1082	花岗闪长岩	1.1	-1.95	0.05	0.09	-0.03
1083-1	正长花岗岩	1.05	-0.69	-0.00	0.04	-0.07
1084-2	二长花岗岩	0.98	-2.08	-0.00	0.05	0.01
1087-4	花岗岩	1.74	-0.93	0.11	0.10	0.04
1090-3	花岗闪长岩	1.89	-1.07	0.07	0.09	0.03
1092-1	正长花岗岩	6.94	-0.91	0.05	0.02	-0.08
1094-1	二长花岗岩	0.79	-1.47	-0.06	0.01	-0.06
1095-1	花岗岩	0.76	-2.09	-0.08	-0.02	-0.09
1097-1	花岗岩	1.59	-1.58	0.02	0.06	0.04
1102-1	花岗岩	2.17	-1.91	0.10	0.05	0.09
1106-2	二长花岗岩	2.05	-1.54	0.09	0.06	0.05
1111-2	二长花岗岩	1.27	-2.21	-0.01	0.05	-0.02
1115-1	二长花岗岩	0.87	-1.41	-0.06	-0.06	-0.07
1118-1	二长花岗岩	1.12	-1.61	-0.07	-0.06	-0.15
1126-2	花岗闪长岩	1.5	-2.42	0.14	0.10	0.12
1128-2	花岗岩	2.98	-0.63	0.16	0.10	0.13
1128-1	碱性花岗岩	3.29	-1.61	0.12	0.10	0.11
1158-2	正长花岗岩	6.89	-3.28	0.06	0.08	-0.02
1161-1	正长花岗岩	1.21	-2.13	-0.12	-0.08	-0.15
YC1303	正长花岗岩	6.62	-0.86	-0.23	-0.01	-0.17
YC1305-2	正长花岗岩	1.4	-2.45	0.03	0.08	-0.06
YC1311	正长花岗岩	2.46	-2.46	0.02	0.12	-0.10
YC1315-1	花岗闪长岩	2.28	-1.62	0.01	0.08	-0.01
YB1304	花岗闪长岩	3.21	-2.77	-0.13	-0.05	-0.08
YB1309-1	二长花岗岩	6.24	-3.24	0.05	0.05	0.10
YB1313	正长花岗岩	24.2	-1.79	0.08	0.07	0.01
YB1314-1	花岗闪长岩	4.13	-2.29	-0.09	-0.03	-0.08
YB1316	二长花岗岩	3.69	-1.49	0.01	0.03	0.04
YB1318-2	花岗岩	9.38	-2.65	0.01	-0.00	0.05

续表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
YB1319	花岗闪长岩	3.04	-2.56	0.05	0.01	0.03
1382-1	花岗闪长岩	9.9	-2.81	0.11	0.10	0.12
1384-2	花岗闪长岩	3.59	-1.45	-0.08	-0.04	-0.05
1384-3	花岗岩	3.19	-1.88	0.05	-0.01	-0.01
1398-1	花岗闪长岩	2.73	-1.10	0.06	0.02	0.06
1406-1	二长花岗岩	1.16	-1.00	-0.03	0.04	-0.10
1505-1	二长花岗岩	4.55	-2.91	-0.00	0.05	-0.00
1558-1	石英二长岩	3.08	-1.42	0.12	0.15	0.22
1562-2	石英二长岩	4.93	-3.25	0.07	0.06	0.03
1602-2	二长花岗岩	3.38	-2.36	-0.10	-0.08	-0.08
1638-1	二长花岗岩	8.41	-0.84	0.06	0.03	0.03
1643-1	花岗岩	2.49	-2.22	0.15	0.03	0.05
1650-1	花岗岩	5.41	-1.13	0.19	0.07	0.14
1668-1	二长花岗岩	7.17	-2.85	0.07	0.00	0.05
1583-1	二长花岗岩	2.96	-1.62	0.21	0.04	0.17
1588-1	二长花岗岩	3.61	-1.29	0.09	0.09	0.10
1589-1	花岗闪长岩	4.61	-1.27	0.17	0.03	0.14
1608-1	二长花岗岩	4.51	-1.36	0.11	0.06	0.05
1610-1	二长花岗岩	2.38	-1.51	0.09	0.06	0.02
1629-1	正长花岗岩	1.69	-1.80	0.08	0.06	0.06
1630-2	正长花岗岩	2.64	-2.50	0.06	0.02	0.09
1654-2	二长花岗岩	1.33	-1.51	-0.10	-0.04	-0.12
1657-1	花岗岩	1.73	-2.04	-0.04	-0.02	-0.04
1666-1	花岗闪长岩	6.72	-3.07	0.10	0.11	0.07
1697-1	花岗斑岩	2.25	-3.00	-0.00	0.05	0.03
16X32-11	花岗岩	5.10	-3.30	0.18	0.05	0.20
16X32-12	花岗岩	4.02	-2.97	0.12	0.04	0.15
18X15-1	花岗岩	1.72	-2.17	-0.11	-0.11	-0.12
18X15-2	花岗岩	1.12	-2.17	-0.09	-0.03	-0.14
15ER179	正长花岗岩	27.8	-0.37	-0.04	0.06	-0.01
15ER546-2	花岗岩	4.83	-3.08	0.16	0.06	0.14
15ER546-8	花岗岩	7.52	-2.98	0.14	0.11	0.16
0202b1	二长花岗岩	15.3	-1.12	0.01	0.04	0.01
0202b12	二长花岗岩	5.99	0.20	-0.07	0.02	-0.03
0202b13	二长花岗岩	1.04	-0.66	-0.06	-0.00	-0.01
0604B18	二长花岗岩	1.19	0.14	-0.07	0.01	-0.07
0403B13	二长花岗岩	1.25	0.26	-0.09	0.01	-0.04
0403B2	二长花岗岩	1.46	-0.74	-0.01	-0.01	-0.02
0202B2	碱性花岗岩	1.39	0.41	-0.07	-0.03	-0.10
1602-413	碱性花岗岩	16.8	-0.32	-0.04	-0.01	-0.02

续表 3.1 我国东北地区弧岩浆岩汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样品编号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{200}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
1581-2	流纹岩	1.91	-1.93	-0.09	0.00	-0.11
M237-1	石英粗面岩	16.8	-2.36	0.10	0.08	0.08
M237-4	石英粗面岩	10.7	-2.89	0.02	-0.01	0.03
M248-2	石英粗面岩	3.38	-1.45	0.08	0.06	0.06
M261-1	流纹岩	4.48	-1.15	0.06	0.07	-0.04
M261-2	流纹岩	5.86	-2.70	0.14	0.08	0.12
M265-1	流纹岩	1.56	-1.41	0.05	0.04	0.01
M276-1	流纹岩	1.44	-2.71	0.13	0.11	0.12
M467-1	流纹岩	3.20	-0.96	-0.09	-0.01	-0.08
M171-4	流纹岩	8.00	-0.51	0.02	0.06	0.01
M171-5	流纹岩	4.61	-0.04	-0.03	0.05	-0.03
M171-7	流纹岩	5.94	-0.45	0.02	0.03	-0.03
M171-9	流纹岩	7.81	-1.70	0.02	0.07	-0.03
M171-10	英安岩	3.85	-0.98	-0.01	0.03	-0.01
M171-11	英安岩	5.73	-1.44	-0.12	-0.03	-0.12
M172-3	英安岩	4.61	-1.39	0.06	0.06	0.03
M190-2	流纹岩	9.45	-1.07	0.01	0.03	0.01
M215-1	流纹岩	15.8	0.00	0.02	0.01	0.04
M215-3	流纹岩	1.54	-0.83	0.09	0.09	0.08
M108-2	流纹岩	5.24	-2.06	0.01	0.06	-0.04
M108-5	流纹岩	7.19	-1.98	-0.04	-0.00	-0.05
M132-4	流纹岩	3.68	-1.47	-0.02	0.07	-0.04
M138-1	流纹岩	3.16	-1.39	-0.02	-0.01	-0.05
M145	流纹岩	1.79	-0.51	-0.03	0.03	-0.06
M103-1	流纹岩	3.18	0.41	-0.09	-0.01	-0.13
M007-5	流纹岩	6.73	-2.33	-0.01	0.01	-0.06
M036-2	石英粗面岩	4.86	-1.42	-0.05	0.02	-0.05
M040-2		3.27	-0.59	-0.05	0.01	-0.06
M054-3	流纹岩	3.16	-0.68	0.02	0.07	-0.04
M054-7	流纹岩	5.70	0.77	-0.26	-0.01	-0.23
17S118	流纹岩	8.91	-1.63	-0.13	-0.01	-0.13
17S126-1	英安岩	6.09	-0.87	-0.01	0.06	-0.05
17S97-1	流纹岩	6.13	-1.16	0.04	0.07	0.01
17S38-3	流纹岩	2.44	-2.47	0.01	0.00	-0.01
17S40	流纹岩	3.80	-1.35	-0.17	0.00	-0.18
17S76-1	流纹岩	2.30	-2.10	0.14	-0.02	0.12
17S79-1	流纹岩	1.96	-2.21	-0.08	-0.04	-0.08

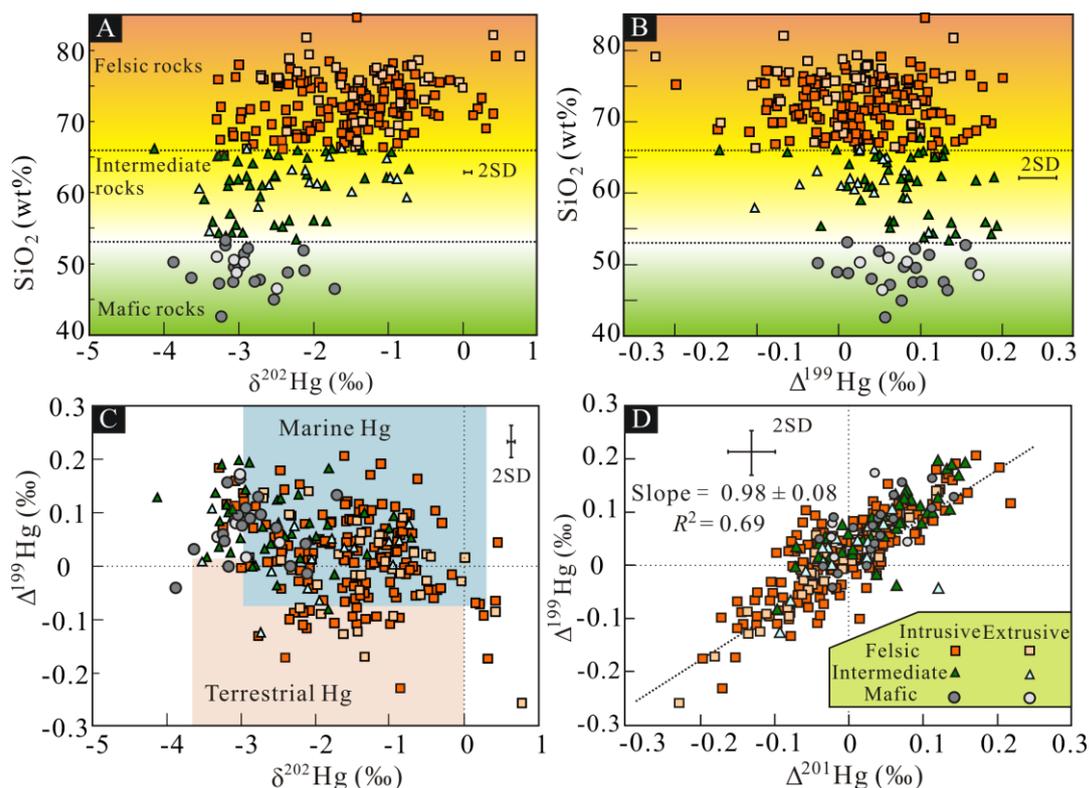


图 3.2 中亚造山带东部火成岩的 SiO_2 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (A)、 SiO_2 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (B)、 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (C)、 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (D) 关系图 (海相沉积物和陆相 Hg 的组成区域修改于 Deng et al., 2021)

全岩烧失量 (LOI) 与 THg、 $\delta^{202}\text{Hg}$ 或 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 之间没有相关性 (图 3.3), 且本次研究的岩石样品与热液系统之间具有不同的 Hg 同位素组成 (图 3.4), 排除了我们样品中晚期蚀变的影响。尽管玄武岩的 Hg 同位素数据之前已经报道过 (Moynier et al., 2021), 但这项研究拓展了火成岩 Hg 同位素的数据库 (10 倍), 有利于对岩石圈 Hg 同位素组成进行进一步的制约。

3.1.3 对岩浆过程汞同位素分馏的制约

本研究所有样品的汞含量平均值为 4.93 ± 4.35 ppb (SD), 与加拿大温哥华弧火成岩 (2.9 ± 2.6 ppb, SD; Canil et al., 2015) 汞含量相似。侵入岩和喷出岩汞含量差异不显著 ($p < 0.05$, ANOVA), 说明形成于不同深度的新生的大陆地壳火成岩均具有较低的 Hg 含量, 一般为 ppb 级。由于 Hg 对硫和有机质具有亲和力, 且 Hg 在低温环境中更易富集, 因此在一些地质储库中可以形成较高的汞含量 (10 ppb~100ppm), 例如在地壳浅部 (<5 km) 形成的低温热液系统 (含 Hg、Au、As、Sb 等) (Deng et al., 2021) 和高有机碳含量的沉积岩 (Grasby et al., 2019)。

全球范围内的地球火成岩汞含量均较低，这可能与岩浆脱气过程中汞挥发 (Zambardi et al., 2009) 和/或行星结晶分异过程中汞进入地核有关 (Moynier et al., 2020)。上述推论与火山气体中具有较高的汞含量 ($10 \sim 10^2 \text{ ng/m}^3$, Zambardi et al., 2009) 和普通球粒陨石样品高汞含量 ($1038 \pm 1157 \text{ ppb}$, SD; Meier et al., 2016; Moynier et al., 2020) 表现一致。但由于缺乏有关汞在金属-硅酸盐中的分配的实验数据，因此还需要进一步的工作来验证这种可能性。

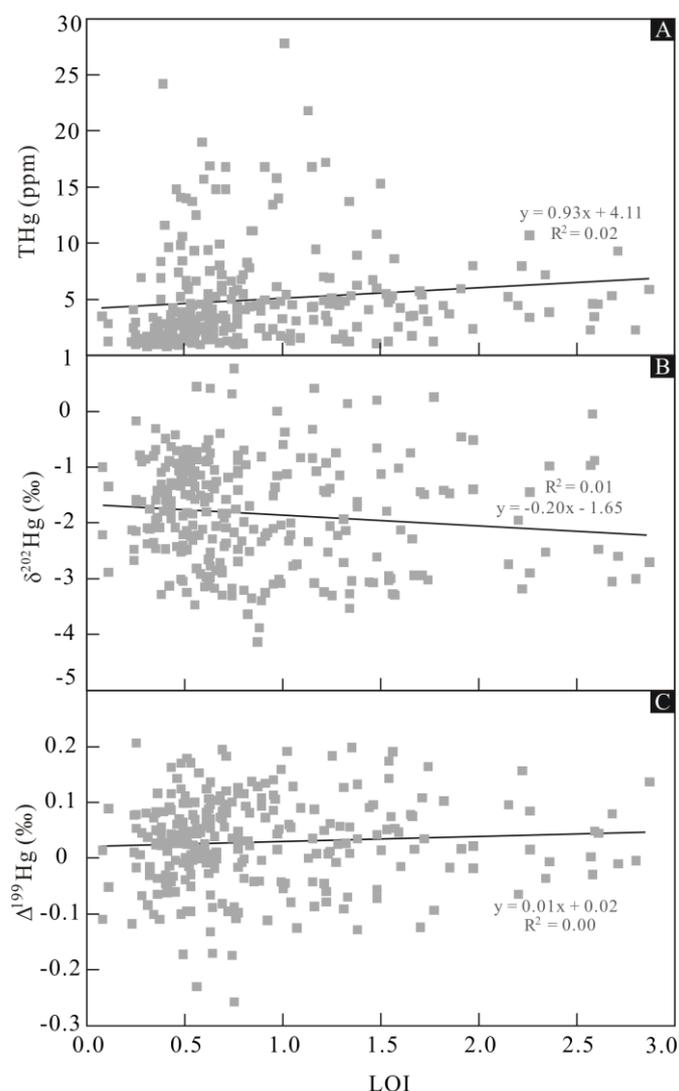


图 3.3 LOI 与汞含量和同位素线性关系图

本研究中观测到显著的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化 (高达 4.90%) (图 3.2A), 表明岩石圈中 Hg 同位素的分布具有不均一性。基性岩和中性岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值显著为负 ($-2.5\% \pm 0.8\%$, SD), 在误差范围内与萨摩亚和冰岛的高 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 玄武岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值一致 ($-1.7\% \pm 0.6\%$, SD; Moynier et al., 2021)。这进一步表明地幔可

能富集轻的汞同位素 (Moynier et al., 2020)。即使是一些 SiO_2 含量较高的长英质岩石, 也表现出与原始地幔相似的低 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (图 3.2A), 表明部分熔融和岩浆分异过程中存在有限的 Hg-MDF (Moynier et al., 2021)。意大利火山岛产生的火山气体 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 ($-1.7\text{‰}\pm 0.2\text{‰}$, SD, $n = 1$; Zambardi et al. 2009) 与原始地幔相同 ($-1.7\text{‰}\pm 0.6\text{‰}$; SD; Moynier et al., 2021), 这意味着在岩浆脱气过程中产生的 Hg-MDF 可以忽略不计。但是需要更多的数据和未来的研究来验证这一推断。

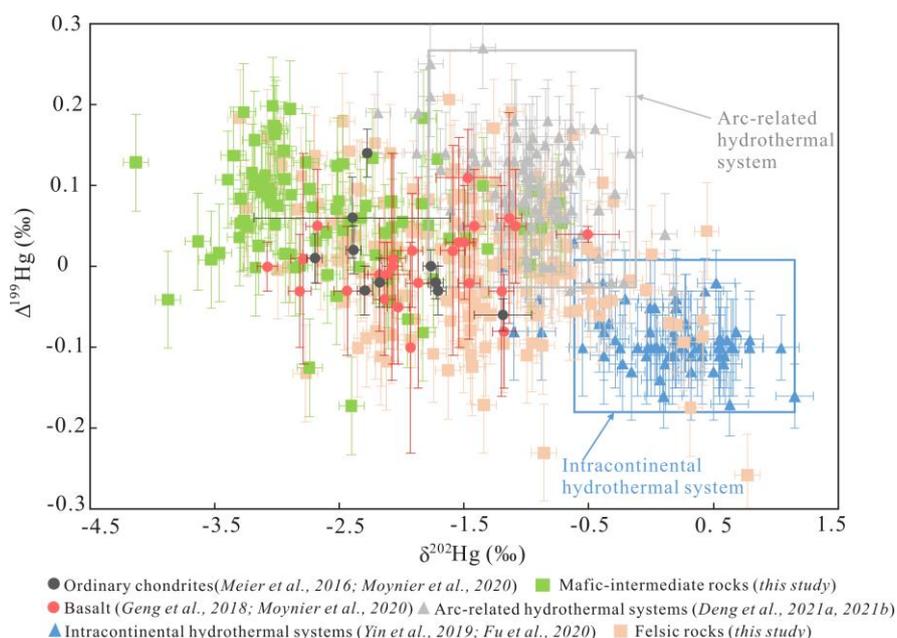


图 3.4 本次研究岩浆样品汞同位素组成与热液系统样品汞同位素组成对比图

由于沉积物的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值相较于火成岩升高了 $-0.68\text{‰}\pm 0.45\text{‰}$ (SD; Blum et al., 2014), 因此长英质岩中较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 均值 ($-1.5\text{‰}\pm 0.8\text{‰}$, SD) 可能反映了岩浆演化过程中上地壳的同化混染作用。图 3.5 支持了这种解释, 尽管在图 3.5 中存在少数异常值, 但在大多数 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值较高 ($\delta^{202}\text{Hg} > -1.0\text{‰}$) 的样品中, 相容元素 (如 Ti、Fe、Mg、V 和 Cr) 的浓度较低, 而具有大陆地壳亲和性的不相容元素 (如 Si、K 和 Rb) 的浓度较高。来自美国加利福尼亚海岸山脉的火成岩也显示出较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 ($-1.2\text{‰} \sim -0.46\text{‰}$; Smith et al., 2008), 最新的解释也是由于发生地壳同化混染 (Moynier et al., 2021)。考虑到地球大陆地壳的地球化学分层特征, 大陆上地壳为富铝质, 大陆下地壳为富镁质。因此, 本次研究推荐由基性岩和中性火成岩组成的新生下地壳 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为 $-2.5\text{‰}\pm 0.8\text{‰}$ (SD), 而由长英质岩组成的大陆上地壳 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为 $-1.5\text{‰}\pm 0.8\text{‰}$ (SD)。我们的观点与先前的

推论一致，即地球内部相较于地球表生物质更富含较轻的汞同位素（Moynier et al., 2020）。我们推测大陆岩石圈地幔的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值可能高于原始地幔 ($-1.7\text{‰}\pm 0.6\text{‰}$, SD; Moynier et al., 2021)，这是由于海洋板块俯冲过程中携带的沉积物导致大陆岩石圈地幔中添加了较重的汞同位素。

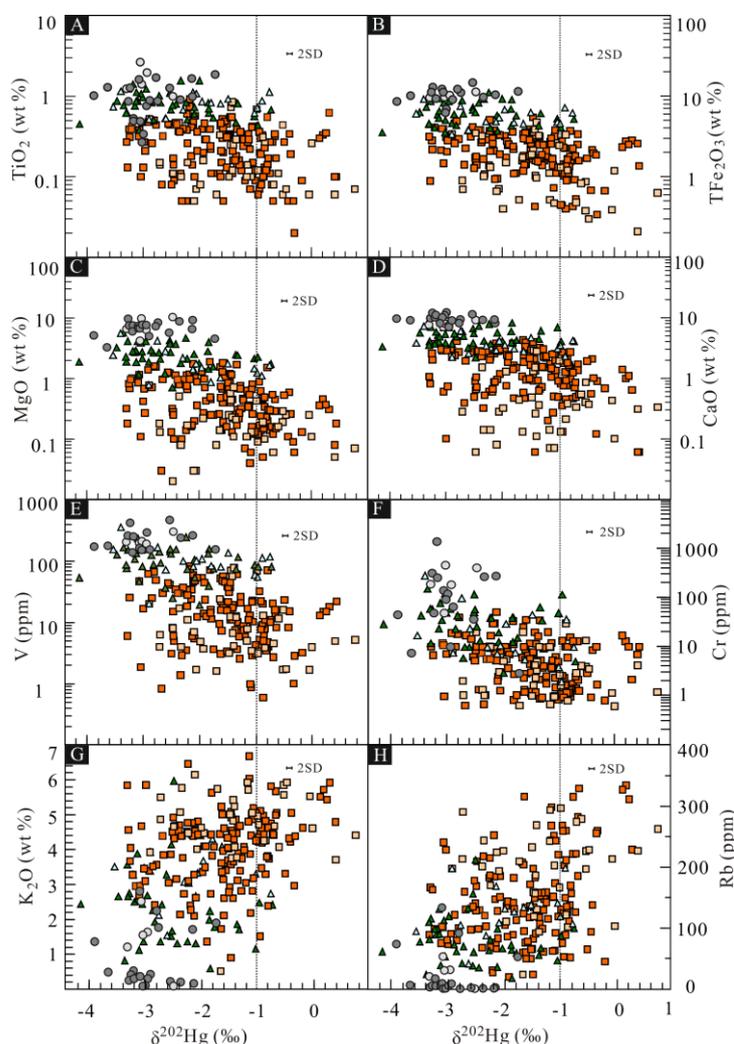


图 3.5 TiO_2 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (A)、 TFe_2O_3 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (B)、 MgO 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (C)、 CaO 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (D)、 V 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (E)、 Cr 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (F)、 K_2O 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (G) 和 Rb 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ (H) 的关系图

在 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 的关系图中（图 3.2D），所有样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值为 0.98 ± 0.08 (2SD)，这与液相 Hg (II) 光还原过程中观察到的比值相同 ($\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}=1.02$; Bergquist and Blum, 2007)。此前推测，原始地幔中不存在 Hg-MIF ($\Delta^{199}\text{Hg} \sim 0$; Sherman et al., 2009; Moynier et al., 2021)。在地球表层，Hg (II) 光还原导致气态 Hg (0) 和陆地储库（土壤和植被）为负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ ，在液

相 Hg (II) 形态中保留正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$, 并优先保存在海洋储库中 (海洋沉积物和海水; Blum et al., 2014; Jiskra et al., 2021)。鉴于地球深部储层中缺乏 Hg (II) 光还原过程, 在火成岩中观测到的 Hg-MIF 信号应该反映了 Hg 从地球表层储库循环到更深的储库 (图 3.6, Moynier et al., 2021)。

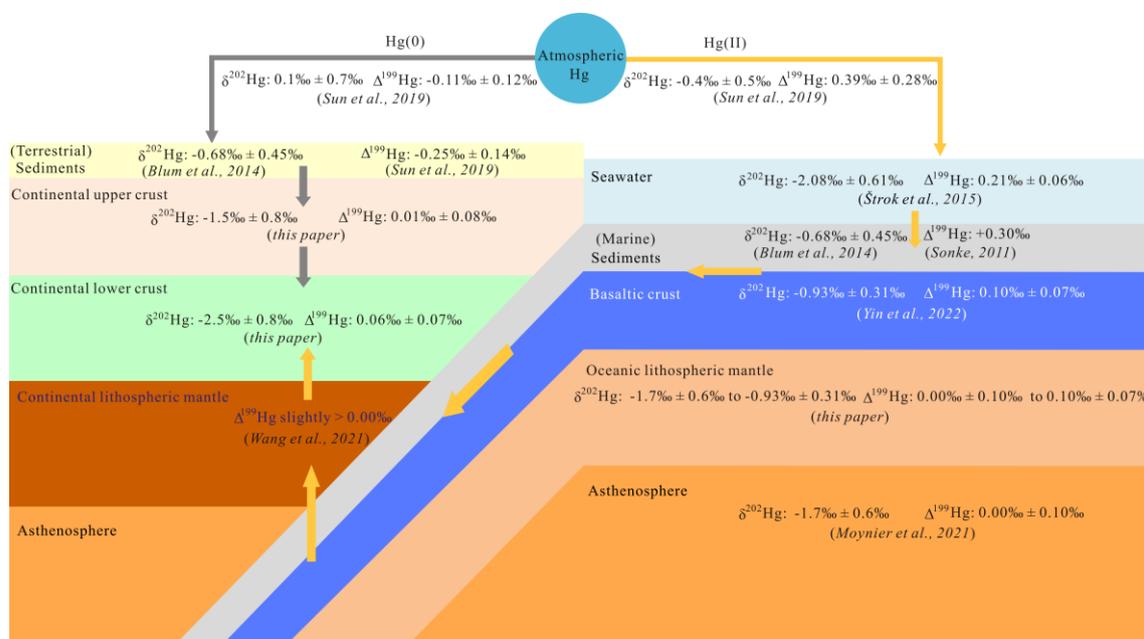


图 3.6 主要地质储库汞同位素组成及循环模式图

基于对富含 ^3He 的玄武岩分析, 原始地幔中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 估计接近 0‰ (Moynier et al., 2021), 这与在海洋沉积物和海水中观察到的明显正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (高达 0.4‰; Jiskra et al., 2021) 是完全不同的。本次研究的镁铁质岩石显示的正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与海洋沉积物和海水报告的值重叠 (图 3.2C), 表明通过板块俯冲 Hg 从海洋系统循环到岩石圈地幔 (图 3.6)。这与最近对中国东北火成岩的研究显示的基性岩的岩石圈地幔是由于海洋流体或熔体交代的结论是一致的 (Xu et al., 2011; Deng et al., 2019)。有意思的是, 来自大陆地壳的长英质岩石显示出正的和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (图 3.2B)。长英质岩石的正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值可以解释为继承具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的基性下地壳的地球化学特征; 然而, 来自海相地层的 Hg 更有可能被大陆上地壳同化混染 (图 3.6)。在陆相储库范围内的长英质岩中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为负值 (图 3.2C), 表明陆相物质在岩浆源或岩浆上升过程中被岩浆房同化。中国东北地区长英质岩石的锆石 $\varepsilon_{\text{Hf}}(t)$ 为负值 (Ge et al., 2021), 全岩具有高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 值 (>0.704), 低 $\varepsilon_{\text{Nd}}(t)$ 值 (<5) (Deng et al., 2019 及其参考文献) 也表明了这种地壳同化混染作用。

3.2 变质过程汞同位素分馏

由变质和未变质沉积岩组成的前寒武纪基底是全球克拉通和造山带的重要组成部分。这些岩石不仅记录了地球早期阶段构造和环境演化的关键信息(例如, Condie, 1990; Bauluz et al., 2000; Zhao et al., 2004, 2005; Dasgupta et al., 2008; Ader et al., 2016; Long et al., 2019; Ward et al., 2019; Zhou et al., 2021), 而且是壳幔相互作用过程中的重要参与部分, 因为它们比显生宙岩石更接近地幔或新生下地壳。然而, Hg 在变质过程中的同位素分馏尚未得到探索。对前寒武纪基底 Hg 同位素组成的研究将为 (1) 变质作用过程中 Hg 同位素分馏的机制、(2) 在大气-陆地-海洋系统与显生宙差异较大的前寒武纪时期 Hg 的地球化学归宿提供重要的见解。

本文研究了来自中亚造山带 (CAOB) 东部、华南和华北克拉通变质和未变质前寒武纪沉积岩的 Hg 同位素组成。在三个地区, 我们观察到变质沉积岩和未变质沉积岩具有相似的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 这表明在变质过程中 Hg-MIF 是有限的。

3.1.3 研究样品

前寒武纪变质沉积岩(如片麻岩、片岩、板岩)采集于中国 3 个地点(图 3.7)。其中, 2 件云母片岩和 8 件黑云母斜长片麻岩样品采自中国东北 CAOB 东部额尔古纳地块新元古代兴华渡口群(图 3.7, 位置 1)。这些岩石的原岩为富 Al 的泥质岩, 形成于活跃的大陆边缘环境(Miao et al., 2008; Wu et al., 2012; Xu, 2018); 在 CAOB 东段佳木斯地块中新元古代麻山群(图 3.7, 位置 2)采集了 8 件石墨片岩样品。石墨片岩的原岩为稳定海盆处形成的富有机碳泥质岩(Li et al., 2008); 在华北克拉通北缘, 太古界夹皮沟群和中元古界色洛河群(图 3.7, 位置 3)分别采集到 2 件黑云母片麻岩和 4 件砂质板岩。夹皮沟群由表壳岩组成, 其原岩形成于陆缘环境(BGMRJP, 1988)。色洛河群由变质火山-碎屑岩、变质砂岩、板岩、云母片岩和碳酸盐岩组成(Li et al., 2008)。色洛河群变质砂岩和砂质板岩成分指示浅水沉积环境。

前寒武纪未变质沉积岩(如碳酸盐、粉砂岩和页岩)采集于中国 2 个地点(图 3.7)。其中, 在华北克拉通北部中元古界高于庄组(图 3.7, 位置 4)采集了 4 个灰岩和白云岩样品。高于庄组主要由碳酸盐岩组成, 代表浅水台地沉积(BGMRJP, 1988); 在扬子地块九龙湾剖面(图 3.7, 位置 5)新元古界灯影组、

陡山沱组和南沱组采集了 19 件黑色页岩、灰岩和白云岩样品。这些地层代表了陆棚至盆地沉积背景 (McFadden et al., 2008)。

3.1.3 变质岩汞含量和同位素测试结果

岩石汞含量的总体范围为 0.21 ~ 694 ppb (表 3.2, 图 3.8)。具体而言, 兴华渡口组、夹皮沟组、马山组和色洛河群的变质岩具有较低的汞浓度 (0.21 ~ 7.80 ppb), 而高于庄组和陡山沱组的沉积岩具有较高的汞浓度 (2.60 ~ 694 ppb)。

表 3.2 前寒武变质岩和沉积岩汞含量和同位素组成 (‰)

样号	岩性	THg (ppb)	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
兴华渡口群 HMQ-XH1	二云母片麻岩	0.21	-1.08	-0.15	-0.17
HMQ-XH2	黑云母片岩	0.78	-0.87	-0.02	-0.03
HMQ-XH3	二云母片麻岩	0.29	-1.42	-0.20	-0.23
HMQ-XH4	二云母片麻岩	0.43	-1.65	-0.07	-0.13
HMQ-XH5	二云母片麻岩	0.77	-1.74	-0.27	-0.22
HMQ-XH6	二云母片麻岩	0.82	-2.41	-0.05	-0.14
HMQ-XH7	二云母片麻岩	0.61	-1.15	-0.09	-0.10
HMQ-XH8	黑云母片岩	1.2	-1.89	-0.21	-0.25
HMQ-XH9	二云母片麻岩	0.93	-1.64	-0.10	-0.13
HMQ-XH10	二云母片麻岩	1.0	-1.94	-0.14	-0.09
麻山群 MS-1	石墨片岩	3.6	-1.05	0.18	0.17
MS-2	石墨片岩	7.5	-0.31	0.13	0.17
MS-3	石墨片岩	2.6	-1.11	0.10	0.21
MS-4	石墨片岩	1.9	-2.17	0.06	0.06
MS-5	石墨片岩	7.8	-0.66	0.16	0.05
MS-6	石墨片岩	5.9	-0.85	0.31	0.32
FLA8	石墨片岩	0.62	-1.99	0.14	0.10
FLA9	石墨片岩	3.2	-1.68	0.12	0.15
陡山沱、灯影组					
TF05d	白云岩	20.7	-1.44	0.06	0.06
11 YC 09-1	白云岩	35.3	-1.21	0.09	0.08
11 YC 20-3	灰岩	22.6	-0.97	0.16	0.13
11 YC 24	灰岩	15.2	-0.28	0.12	0.08
DST-26	白云岩	21.7	-0.72	0.13	0.16
DST-29	白云岩	21.2	-0.80	0.16	0.15
DST-35	白云岩	12.7	-0.44	0.14	0.11
DST-36	白云岩	16.9	-0.46	0.20	0.13
DST-37	白云岩	21.2	-0.55	0.11	0.10
DST-01	白云岩	76.3	-1.48	0.16	0.12
DST-40	灰岩	18.3	-0.99	0.06	0.11

续表 3.2 前寒武变质岩和沉积岩汞含量和同位素组成 (%)

样号	岩性	THg (ppb)	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
11 YC 07-2	页岩	96.5	-1.06	0.13	0.10
11 YC 10-1	页岩	50.9	-0.84	0.17	0.15
11 YC 14	页岩	92.4	-0.69	0.14	0.17
11 YC 16	页岩	135	-0.84	0.21	0.17
11 YC 25-3	页岩	321	0.11	0.10	0.08
11 YC 26-2	页岩	281	-1.14	0.20	0.18
DST-28	页岩	694	-0.83	0.23	0.14
DST-30	页岩	274	-0.81	0.13	0.17
华北克拉通北缘					
HG03	板岩	6.2	-0.16	-0.17	-0.15
HG14-1	板岩	6.5	-0.62	-0.18	-0.12
HG14-2	板岩	6.2	-0.69	-0.17	-0.16
HG15	板岩	0.39	-0.63	-0.27	-0.14
JPG05C	黑云母片麻岩	0.27	-0.08	-0.11	-0.10
JPG19	黑云母片麻岩	0.45	-0.34	-0.30	-0.26
JCY14	白云岩	9.4	-0.93	-0.17	-0.13
JCY17	白云岩	3.2	-0.53	-0.07	-0.09
JCY010	灰岩	2.9	0.00	-0.07	-0.18
JCY011	灰岩	2.6	0.18	-0.03	-0.03

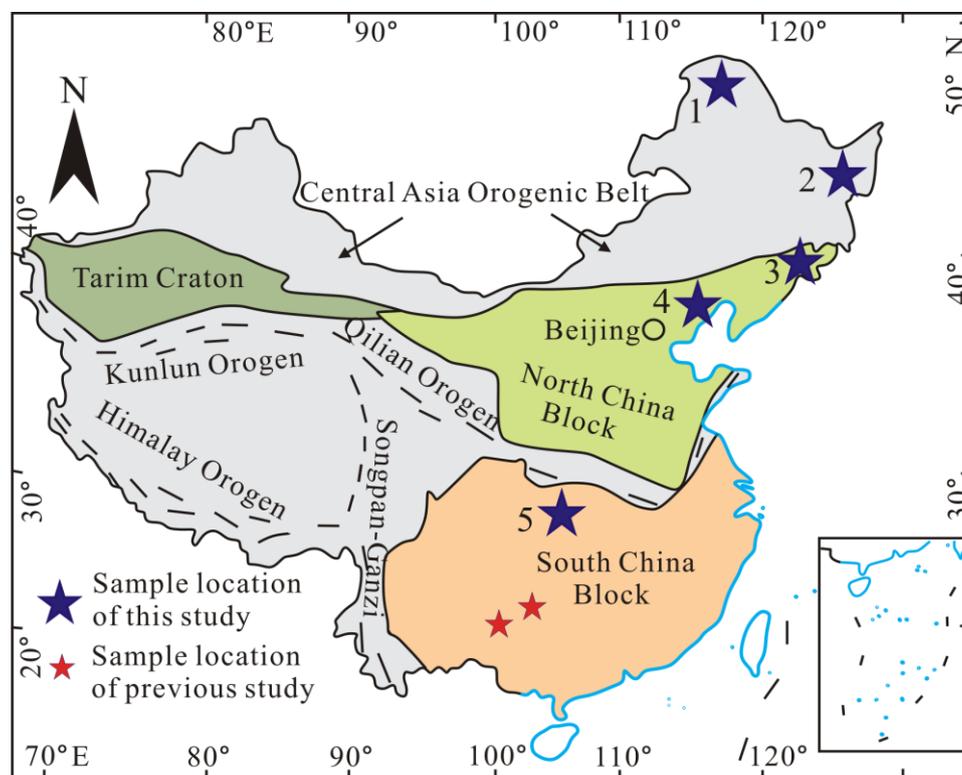


图 3.7 采样位置的简化地质图 (据 Zheng et al., 2013 修改)

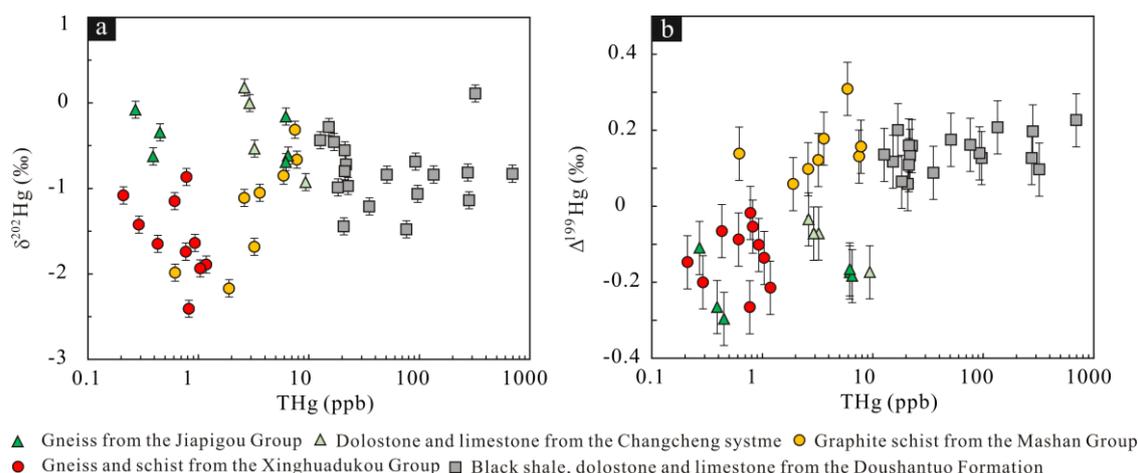


图 3.8 (a) THg 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 (b) THg 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的关系图

样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化范围为 $-2.41 \sim 0.18 \%$ ，汞含量和变质程度之间没有明显的相关性 (图 3.8a)。 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的变化范围较大 ($-0.30 \sim 0.31 \%$ ，图 3.8b)，是分析不确定度的 9 倍 ($\pm 0.07 \%$)。兴华渡口群片麻岩和片岩、色洛河群板岩、夹皮沟群片麻岩和长城系碳酸盐岩样品显示负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($-0.30 \sim -0.03 \%$)，与陆源 Hg 信号相似 (图 3.9)。马山群石墨片岩和陡山沱组沉积岩具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($0.06 \sim 0.31 \%$)，与海洋 Hg 类似 (图 3.9)。所有样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 之间呈线性正相关， $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的比值为 0.93 ($n = 47$; $R^2 = 0.82$) (图 3.10)。

3.1.3 对变质过程汞同位素分馏的制约

由于汞的亲硫性，在低温热液系统 (Deng et al., 2021a) 和含硫化物沉积岩 (Shen et al., 2019, 2020) 中普遍存在 Hg 的超常富集现象 (高达数百 ppm)。由于 Hg 与沉积物中有机质的亲和性，富有机质沉积岩 (例如，黑色页岩) 比低有机质沉积岩 (如碳酸盐岩、砂岩等) 更富集 Hg。本次研究的岩石中没有高含量的硫化物，陡山沱组 ($25.6 \pm 17.8 \text{ ppb}$, 1SD, $n = 11$) 和高于庄组 ($4.54 \pm 3.24 \text{ ppb}$, 1SD, $n = 4$) 中的灰岩和白云岩样品相比，陡山沱组 ($243 \pm 209 \text{ ppb}$, 1SD, $n = 8$) 中的黑色页岩中的 Hg 含量较高，这可能因为它们的有机质含量较高。

研究发现，变质沉积岩显示出比未变质的沉积岩更低的 Hg 浓度。例如，石墨片岩样品的 Hg 含量为 $4.1 \pm 2.6 \text{ ppb}$ (1SD, $n = 8$)，即使其总有机碳含量高达 30 wt. % (Li et al., 2008)。高级变质岩，如兴华渡口群和夹皮沟组片麻岩 Hg 含量低于 1 ppb。中级变质片岩样品的 Hg 含量 ($0.62 \sim 7.80 \text{ ppb}$) 与色洛河群板岩样品 ($0.39 \sim 6.50 \text{ ppb}$) 相近，但低于华南低级变质岩 (板岩和变质砂岩) (图

3.11; 1.40 ~ 38.7 ppb; Deng et al., 2022)。变质岩中低含量的 Hg 暗示了 Hg 在变质过程中的损失。随着埋藏深度的增加,变质的程度因温度升高而提高。Hg 的热敏性及其在高温条件下的强烈挥发性可能导致了 Hg 的损失 (Smith et al., 2008; Meier et al., 2016)。此外,变质岩中的低 Hg 含量也可能是由下伏岩浆作用提供的后变质热流造成的。例如,华南克拉通陆内热液系统中的 Hg 可能来自于区域岩浆活动驱动的前寒武纪变质岩 (Fu et al., 2020; Deng et al., 2022)。因此,我们的数据表明,由于其主要成分为高-中级变质岩,地球结晶基底中的 Hg 含量极低。

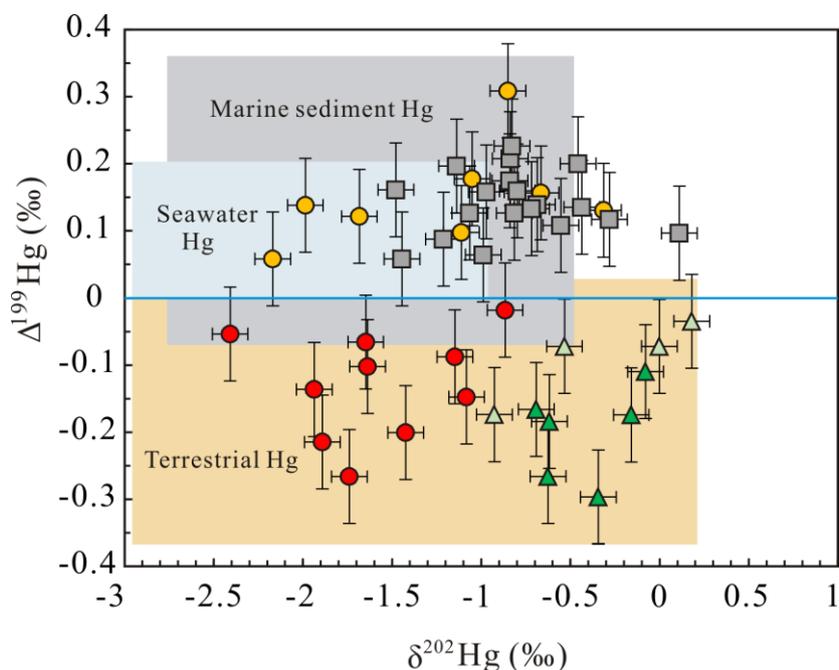


图 3.9 中国地区前寒武纪样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\delta^{202}\text{Hg}$ 同位素组成 (Deng et al. 2021a 及其引用)。陆地 Hg 的数据参照 Blum et al. (2014 及其引用), 海洋沉积物 Hg 的数据参照 Yin et al. (2015) 和 Meng et al. (2019), 海水 Hg 的数据参照 Štok et al. (2015), 图例见图 3.8

近年来的研究在认识深部储层 Hg 同位素组成方面取得了很大进展 (图 3.12)。基于少数富含 ^3He 的玄武岩, Moynier et al. (2021) 提出, 原始地幔的具有负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ (-1.7 ± 0.6 ‰, SD)。与弧形有关的热液矿床和含有来自洋壳再循环 Hg 的火成岩大多显示出负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (Deng et al., 2021a, b; Wang et al., 2021)。陆内热液矿床主要显示正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (Yin et al., 2019; Fu et al., 2020; Deng et al., 2021a, 2022)。研究表明, 前寒武纪变质岩和沉积岩大多显示出负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (图 3.11)。值得注意的是, $\delta^{202}\text{Hg}$ 与变质程度之间缺乏相关性 ($p > 0.05$, T

检验), 变质岩和沉积岩之间的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值相似 ($p > 0.05$, 方差分析), 表明在变质过程中没有形成系统的 Hg-MDF。

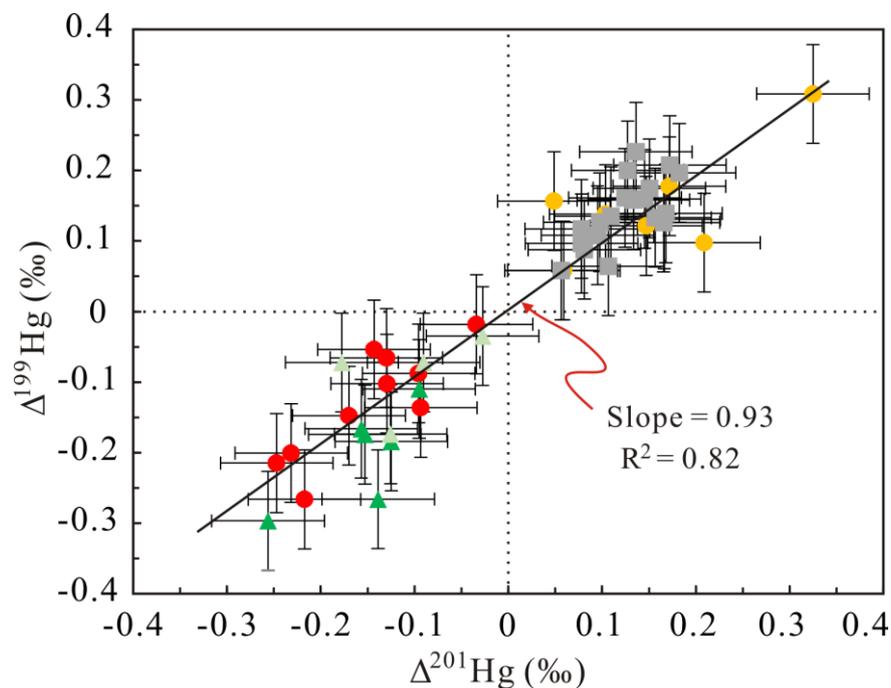


图 3.10 研究的中国前寒武纪样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 关系图. 图例见图 3.8

Hg-MDF 发生在低温条件下大量地球物理和地球化学过程中 (Blum et al., 2014)。鉴于沉积岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值在沉积和成岩过程中受到多种 Hg-MDF 过程而变得复杂, 在本研究中仅仅通过比较变质岩和沉积岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 来解释变质过程中的 Hg-MDF 是不现实的。要揭示变质过程中 Hg-MDF 还需要更多的实验工作。

与 Hg-MDF 不同, Hg-MIF 主要发生在光化学反应期间 (Blum et al., 2014)。所研究样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值~1 (图 3.10), 与水相 Hg (II) 光还原过程中观察到的比值一致 (Bergquist and Blum, 2007)。光化学过程导致大气中的 Hg (II) 的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为正, 而气态 Hg (0) 的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为负 (Bergquist and Blum, 2007)。大气中的 Hg (II) 易溶于水, 容易通过湿沉降沉积到海洋中 (Rolison et al., 2013; Štok et al., 2015), 而气态 Hg (0) 则优先被植被吸收并通过凋落物沉降到土壤中 (Biswas et al., 2008; Demers et al., 2013)。因此, 海洋沉积物和近岸沉积物的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 分别为正值和负值 (Blum et al., 2014), 这是由于近海和近岸地区分别主要通过大气中的 Hg (II) 沉积和土壤侵蚀接收 Hg (Yin et al., 2015)。

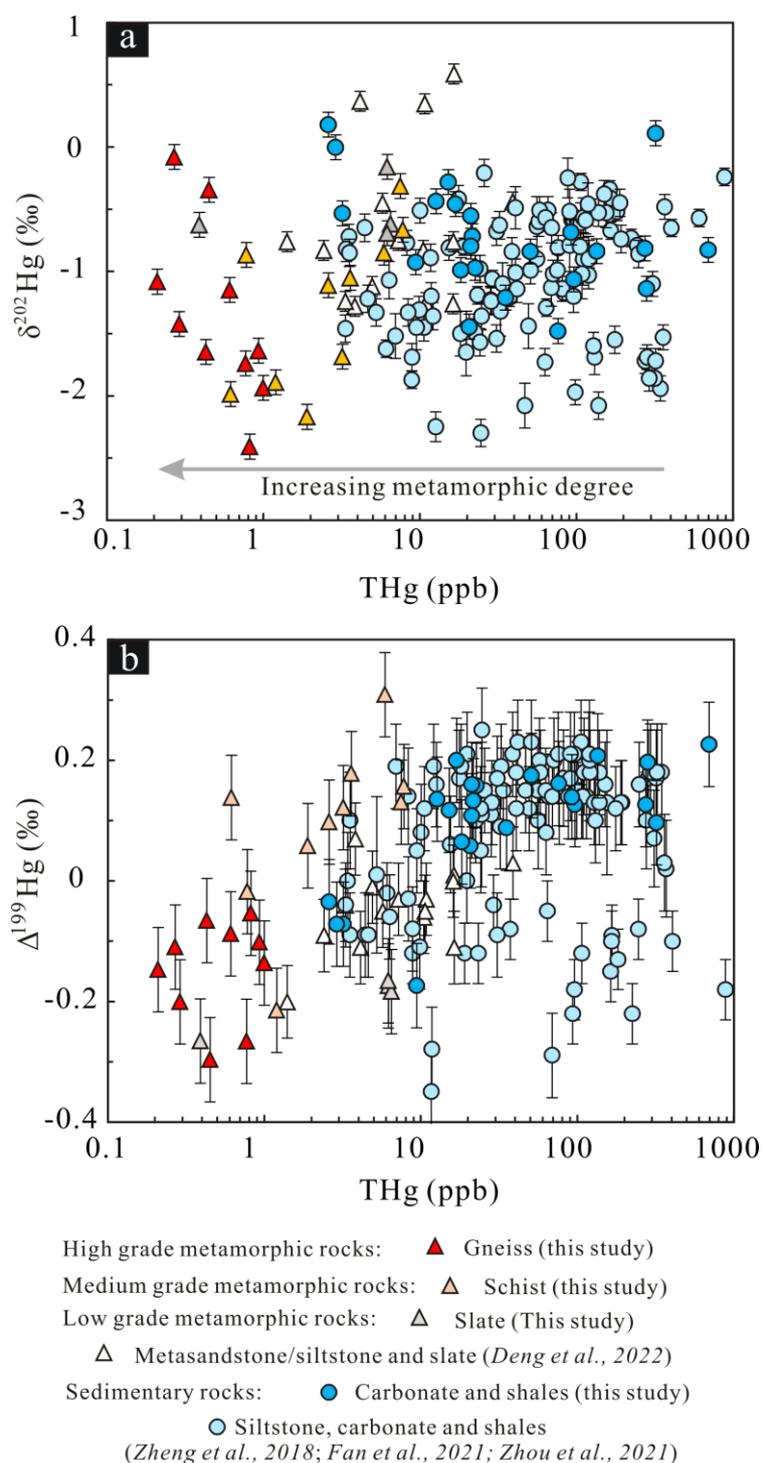


图 3.11 前寒武纪变质岩和沉积岩 (a) THg 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 (b) THg 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 关系图

在本研究中，陡山沱组黑色页岩显示出正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($0.16 \pm 0.09 \text{ ‰}$, $n=8$, 2SD)，与它们的盆地沉积来源一致。在麻山群的石墨片岩样品中观察到正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($0.06 \sim 0.31 \text{ ‰}$) (图 3.8)。这些石墨样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 ($-32.1 \sim -16.8 \text{ ‰}$) 表明其原岩的来源为海洋植物 (Li et al., 2008)。由于海水对大气中的 Hg (II)

的吸收，海洋生物中的汞通常表现出正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Blum et al., 2014)。因此，石墨片岩中正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值可能与正常的海洋沉积物有相似的 Hg 来源，后者主要通过有机物穿梭体接收海水中的 Hg (主要为大气中的 Hg (II)) (Grasby et al., 2019)。鉴于变质岩和其海相原岩之间相似的正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值，我们推断在变质过程中没有发生明显的 Hg-MIF。

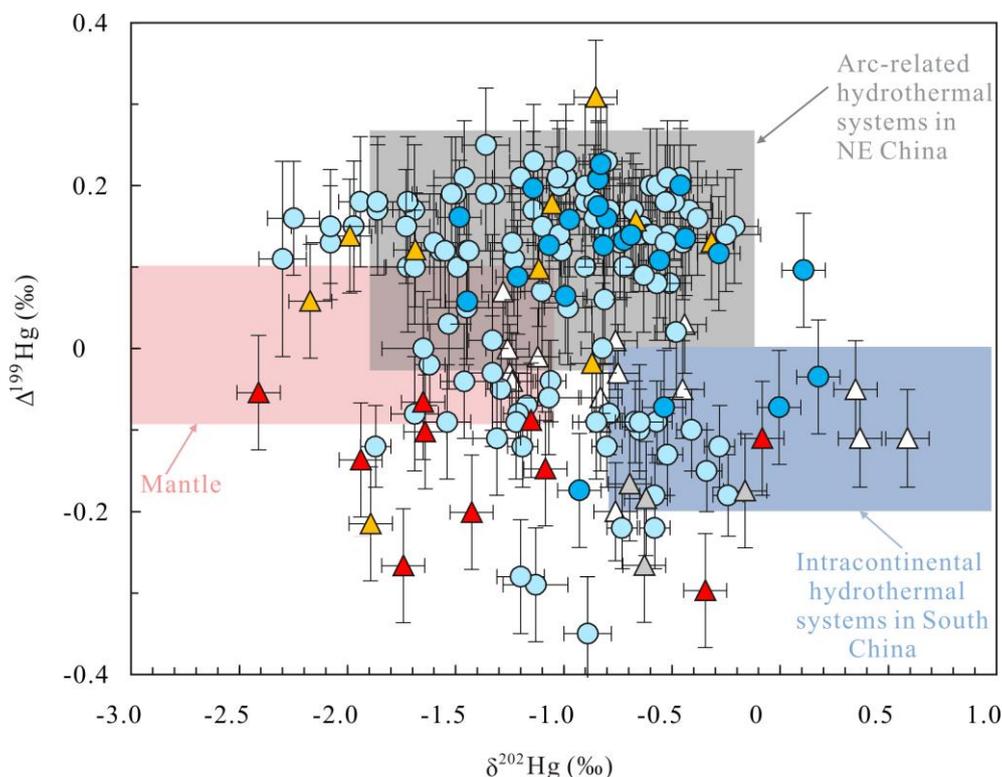


图 3.12 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ 关系图，显示了全球前寒武纪变沉积岩和地球主要 Hg 储库的 Hg 同位素组成。弧相关热液系统的 Hg 数据参照 Deng et al. (2021a, 2021b)，陆内热液系统的 Hg 数据参照 Yin et al. (2019)，Fu et al. (2020) 和 Deng et al. (2022)，估算的地幔 Hg 数据参照 Meier et al. (2016) 和 Moynier et al. (2020, 2021) 给出的玄武岩和普通球粒陨石 Hg 同位素数据。图例见图 3.11

Hg-MIF 在变质过程中的缺失也可以从我们对变质和未变质海岸沉积岩的研究结果中得到支持。如图 3.8 所示，来自兴华渡口群和夹皮沟组的片麻岩样品和色洛河群的板岩以及来自长城系的白云岩和灰岩均表现出与现代土壤相似的显著负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (-0.30 ~ -0.02 ‰)。如上所述，具有负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的前寒武纪变质岩的原岩为泥质岩和碎屑岩，其物源为来自大陆边缘陆源物质。现代大陆风化物质 (如土壤) 显示出负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Biswas et al., 2008; Demers et al., 2013)。尽管寒武纪之前的植物覆盖率有限 (Rubinstein et al., 2010; Leliaert et al., 2012;

Lenton et al., 2016), 但 Zarsky et al. (2021) 最近的一项研究提出元古代时期第一个陆生植物区系的扩张。基于本研究中元古代海岸沉积岩中 Hg-MIF 信号为负值, 我们认为早期陆生植物可能已经将大量大气 Hg (0) 吸收到陆地土壤中, 类似于现代植被和土壤作为大气 Hg (0) 主要汇的作用。此外, 负的 Hg-MIF 信号也可能是由还原性硫配体络合的 Hg (II) 的光还原作用和/或由表层海洋中富集的硫醇和硫化物对大气中的 Hg (0) 加强固定造成的 (Zheng et al., 2018)。然而, 不能排除 Hg (0) 在陆地系统中沉积的其他机制, 还需要进一步的实验工作。尽管如此, 前寒武纪岩石中 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的负值表明, 前寒武纪海洋沉积物中存在一个互补的正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 汞库。

我们对变质岩的研究结果, 结合前人对火成岩和变质岩以及热液矿床的研究结果 (图 3.13), 显示出较大的 Hg-MIF 信号, $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的比值 ~ 1.0 , 表明地球岩石圈中广泛存在 Hg-MIF 信号。这些 Hg-MIF 信号与地球表面的 Hg (II) 光还原作用有关, 并与在地表储库 (如海洋和陆地) 中观察到的信号非常吻合。沉积作用、岩浆作用、变质作用和热液过程均不会触发 Hg-MIF (Grasby et al., 2019; Moynier et al., 2021; Deng et al., 2021)。因此, 在岩石和矿床中观察到的任何 Hg-MIF 信号 (图 3.13) 都应来自于地表的储库。例如, 最近的研究在低温热液系统中观察到了 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的巨大变化 ($-0.3 \sim 0.4\%$; Deng et al., 2021a), 这归因于通过前寒武基地的板块俯冲或再活化而发生的 Hg 的再循环 (Fu et al., 2020; Deng et al., 2021a, 2022)。最近的研究也在全球玄武岩中观测到明显的 Hg-MIF 信号 (Moynier et al., 2020, 2021; Wang et al., 2021; Yin et al., 2022), 表明地壳来源的 Hg 再循环进入地幔。

原始地幔中的汞的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值约为 0% (Moynier et al., 2021), 这与前寒武纪岩石中显著的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值不同 ($-0.4 \sim 0.3\%$; Fu et al., 2020; Fan et al., 2021; Cabral et al., 2022; Deng et al., 2021a, 2022)。由于汞独特的同位素性质, Hg-MIF 信号可用于追踪地壳-地幔相互作用和地壳物质再循环, 而这些过程广泛存在于地球内部, 如地幔岩浆上涌、古老地壳拆沉和地壳板块俯冲等。

3.3 小结

本节对中亚造山带东部火成岩中 Hg 的浓度和同位素组成进行了总结, 为研究大陆岩石圈 Hg 同位素组成和 Hg 循环提供了新的思路。我们认为地球火成岩

中较低的汞含量（ppb 级的水平）是由于脱气作用或结晶分异到地核导致的。我们提出了大陆地壳 Hg 同位素组成的非均质性：地壳下部为轻 Hg 同位素（ $\delta^{202}\text{Hg}:-2.5\%\pm 0.8\%$, SD），地壳上部为重 Hg 同位素（ $\delta^{202}\text{Hg}:-1.50\%\pm 0.8\%$, SD）。在研究中，我们观察到火成岩中显著变化的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值（分别为 0.21‰ 和 -0.26‰），表明在光化学（大气）分馏作用的影响下，地表来源的 Hg 通过板块俯冲和岩浆同化进行再循环。基于地幔、海洋和陆地端元现有的汞同位素特征，我们的新结果使我们能够建立一个岩石圈中汞循环的模型。这项研究显示了利用汞同位素了解地球大尺度地球化学动力学的潜力。

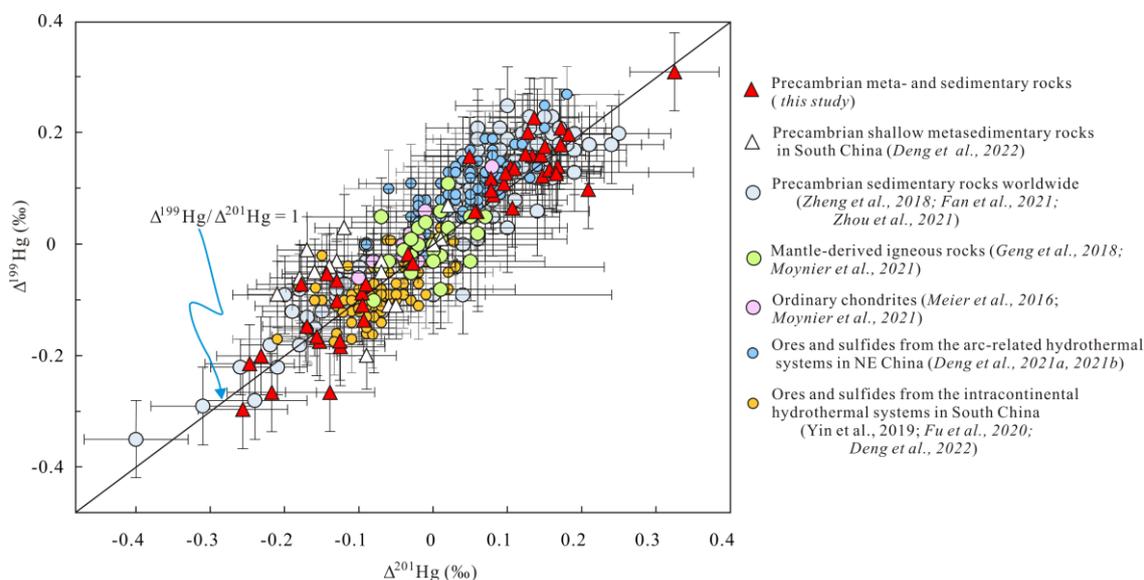


图 3.13 岩石和矿石样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 关系图， $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 的比值 ~ 1.0

此外，本节描述了前寒武纪基底的 Hg-MIF 特征，并提出变质过程中不存在 Hg-MIF。因此，Hg-MIF 信号可以作为地球内部 Hg 循环的示踪剂。值得一提的是，基底变质过程中 Hg 的大量流失将导致大量 Hg 被释放。然而，这些释放的 Hg 的去向仍然不清楚。它是以气态 Hg (0) 的形式进入大气，还是以溶解态 Hg (II) 的形式进入热液系统，还需要进一步的研究。

第 4 章 陆缘弧和陆内中低温热液成矿系统汞同位素组成及指示意义

4.1 陆缘弧汞同位素组成及指示意义

汞通常富集在浅成低温热液硫化物矿床中，如斑岩-低温热液矿床中浅层低温热液部分。由于这种类型的矿床常产出于活动大陆边缘环境（White and Hedenquist, 1995），推断洋壳的俯冲和板片中汞的大量释放可能是汞在浅成低温热液成矿系统中富集的原因。当前研究表明，热液矿床中 Hg-MIF 的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的范围为-0.30‰~0.36‰（图 4.1; Smith et al., 2005, 2008; Yin et al., 2016, 2019; Xu et al., 2018; Fu et al., 2020; Pribil et al., 2020），表明表生储库中的汞可能参与了成矿作用。为了验证这一推测，我们使用 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 作为潜在的指示工具，研究了中国东北地区分布的 7 个与俯冲有关的浅成热液型金矿中 Hg 的来源（图 4.1）。结合意大利火山弧型汞矿床，华南低温 Au-Sb-Pb-Zn 矿床和西班牙板内岩浆热液 Almadén 汞矿床汞同位素数据，我们初步证实洋壳的俯冲可能将大量的海相汞输送到活跃大陆边缘的低温热液矿床中。

4.1.1 地质和样品概况

在中国东北地区分布有大量的中生代钙碱性火山-次火山岩型浅成热液型金矿床（如三道湾子、永新、旁开门、团界沟、富强、金厂和四平山等）（图 4.1），这些矿床位于西伯利亚克拉通和华北克拉通之间，古生代中亚造山带和中新生代太平洋造山带的交汇处（图 4.1）。其中，三道湾子和永新矿床的碲-金矿化均出现在石英脉和角砾岩体系中。团结沟、富强和旁开门的金矿体以脉状、角砾状和透镜状体出现，金矿化主要以含金黄铁矿-玉髓和黄铁矿-方解石组合。金厂金矿的矿石主要为含金角砾岩、石英-硫化物脉、浸染型矿化作用。四平山金矿床为热泉型矿床，矿体赋存在角岩、硅化角砾岩和硅化流纹岩中，硫化物矿物以黄铁矿为主。上述矿床围岩蚀变发育，包括绢云母化、硅化、碳酸化、黄铁矿化和绿泥石化等常见组合。火成岩锆石 U-Pb 年龄和热液绢云母 Ar-Ar 测年结果表明，这些金矿床形成于早白垩世，成岩成矿年龄范围在 125~105Ma 之间（Xue, 2012）。S-Pb 同位素组成表明成矿成分主要来源于火成岩源区，几乎可忽略岩浆同化作用和流体与沉积围岩的相互作用对成矿物质的影响（Xue, 2012; Zhai et al., 2015）。流体包裹体资料表明，大气水与岩浆水的混合作用触发了金的沉淀和热

液矿床的形成。本次研究从上述 7 个矿床共采集 48 个样品，其中 7 个火山岩，41 个矿石（其中 7 个进行了黄铁矿单矿物分选）。

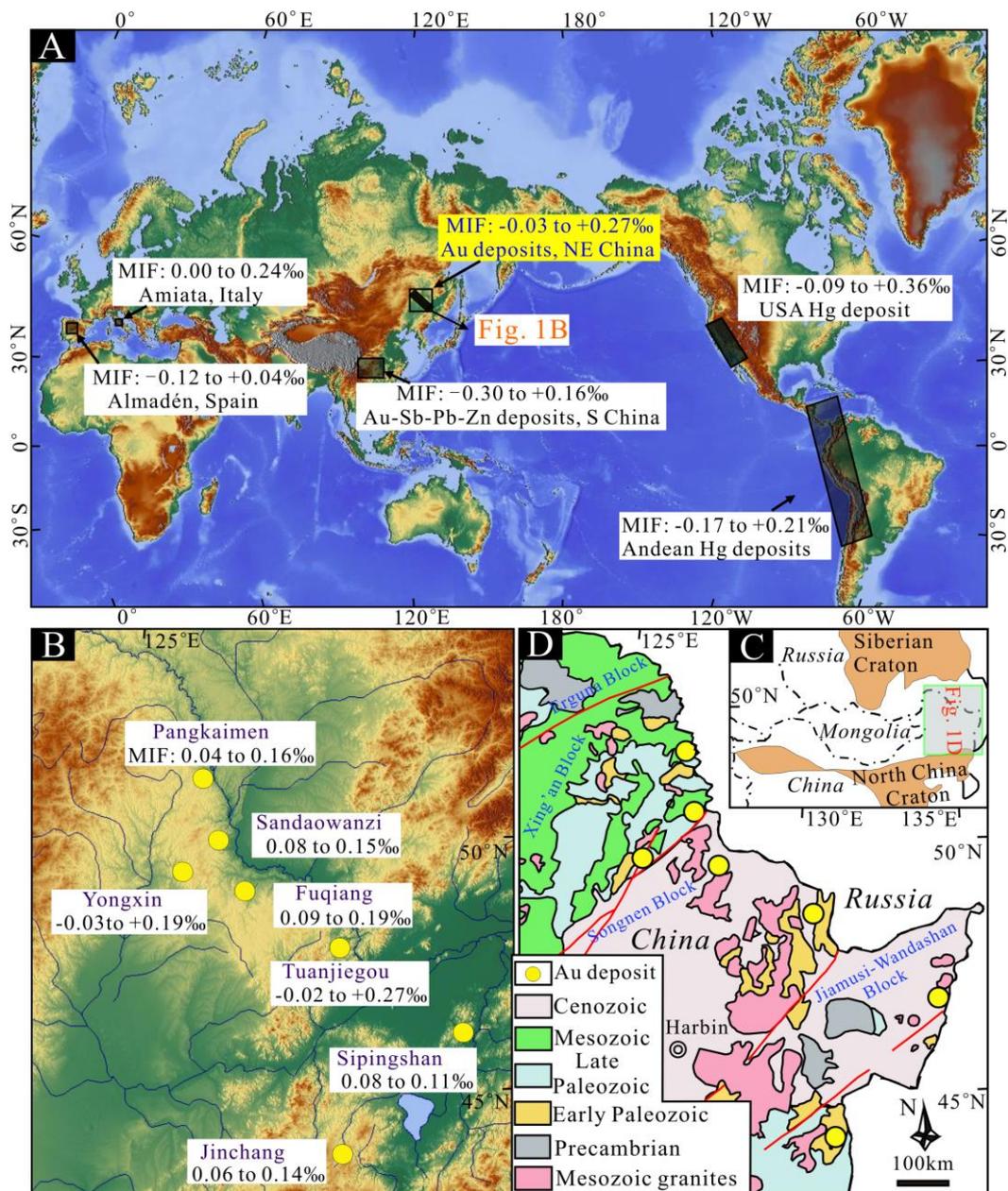


图 4.1 (A) 本次研究相关热液矿床分布图，白色方块中的数据来自于前人的研究：美国西海岸汞矿数据引自 Smith et al. (2005, 2008), Stetson et al. (2009) 和 Smith (2010)；意大利 Amiata Hg 矿床数据引自 Pribil et al.(2020)；Almadén 西班牙汞矿床数据引自 Gray et al. (2013)；安第斯汞矿床数据引自 Cooke et al (2013)；中国南方 Au-Sb-Pb-Zn 矿床同位素数据引自 Xu et al. (2018), Yin et al. (2019) 和 Fu et al. (2020)。(B) 本次研究金矿床的分布图；(C) 中亚造山带构造示意图(据 Jahn, 2004 修改)；D 中国东北地区地质简图(据 Xue, 2012 修改)

4.1.2 分析测试结果

汞浓度在黄铁矿（2.30-21.5 ppm）、矿石（0.033-7.64 ppm）和火山岩（0.005-0.045 ppm）之间存在数量级的差异（表 4.1）。样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值具有较大的范围，变化区间分别为-2.20‰至 0.10‰和-0.02‰至 0.27‰， $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的 2σ 分别为 $\pm 0.1\%$ 和 $\pm 0.05\%$ 。黄铁矿、矿石和围岩样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 无明显差异。但是可以发现， $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 呈负相关， $\Delta^{201}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 呈正相关（图 4.2）。

表 4.1 浅成低温热液金矿床样品汞含量（ppb）和同位素组成（‰）

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
YX-1	矿石	0.023	-1.88	0.07	0.19
YX-2	矿石	0.042	-0.99	0.05	0.13
YX-3	流纹岩	0.009	-0.87	-0.02	0.00
YX-4	矿石	0.119	-0.94	0.02	0.07
YX-5	安山岩	0.005	-0.97	0.04	0.05
YX-6	安山岩	0.010	-1.00	-0.02	0.00
YX-7	矿石	0.038	0.17	0.00	-0.03
WL8	矿石	1.058	-0.23	-0.04	-0.02
WL7	黄铁矿	12.60	-1.89	0.11	0.14
WL6	矿石	1.160	-1.78	0.15	0.25
WL5	矿石	0.372	-1.36	0.18	0.27
WL4	矿石	0.590	-1.11	0.11	0.18
WL3	矿石	0.146	-0.84	0.12	0.18
WL2	矿石	0.615	-1.33	0.09	0.13
WL98	矿石	0.961	-0.33	-0.01	-0.02
W106	黄铁矿	7.058	-1.78	0.15	0.21
TJA1	矿石	0.686	-1.62	0.05	0.07
TJA2	矿石	0.301	-0.81	0.06	0.07
TJA3	矿石	0.577	-1.01	-0.02	0.01
PKA1	矿石	0.126	-0.89	0.09	0.09
PKA2	矿石	0.680	-1.26	0.06	0.09
PKA3	矿石	1.058	-0.75	0.13	0.16
PKA4	安山岩	0.030	-1.45	0.03	0.14
PKA5	矿石	0.290	-1.19	0.01	0.08
PKA6	矿石	0.128	0.10	-0.02	0.04
PKA7	黄铁矿	6.138	-1.04	0.09	0.12
PKA8	黄铁矿	8.070	-0.96	0.13	0.16
SPSA3	矿石	5.240	-1.12	0.06	0.08

续表 4.1 浅成低温热液金矿床样品汞含量 (ppb) 和同位素组成 (‰)

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
SPSA1	矿石	4.866	-0.76	-0.01	0.08
SPSA2	矿石	4.568	-0.98	0.08	0.11
SPSA4	黄铁矿	13.54	-0.91	0.07	0.10
SDW1	矿石	7.557	-1.01	0.05	0.13
SDW2	矿石	7.326	-1.01	0.07	0.11
SDW3	黄铁矿	16.98	-1.04	0.05	0.08
SDW4	矿石	7.693	-1.00	0.05	0.09
SDW5	黄铁矿	21.58	-0.98	0.04	0.15
FQA1	矿石	0.071	-1.14	0.08	0.09
FQA2	矿石	0.083	-0.71	0.06	0.10
FQA3	矿石	0.038	-0.46	0.08	0.17
FQA4	凝灰岩	0.008	-2.20	0.08	0.19
FQA5	矿石	0.033	-0.66	0.09	0.15
FQA6	矿石	0.065	-0.70	0.02	0.13
JCA1	tuff	0.027	-0.43	-0.01	0.07
JCA2	矿石	0.327	-1.44	0.10	0.14
JCA3	安山岩	0.045	-1.16	0.02	0.07
JCA4	矿石	0.064	-0.90	0.02	0.06
JCA5	矿石	0.290	-1.66	0.14	0.14
JCA6	矿石	0.201	-1.70	0.13	0.12

图 4.2 总结了全世界各种类型热液矿床的研究成果, 以便于对比研究。在这些前人研究的矿床中也可以发现 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值变化范围较大, 分别为 -2.52‰至 1.99‰和 -0.30‰至 0.36‰, $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 呈负相关, $\Delta^{201}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 呈正相关。根据 Hg-MIF 信号, 整理后的数据可分为三组: (1) 活动大陆边缘背景下的热液型 Hg 矿床主要表现为正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (如环太平洋地区等, 平均为 $0.07\text{‰} \pm 0.09\text{‰}$, 1σ , $n = 182$; 和 Almadén, Italy, $0.09\text{‰} \pm 0.08\text{‰}$, 1σ , $n = 9$; 图 4.1)。与我们对中国东北金矿的研究结果相似 ($0.11\text{‰} \pm 0.07\text{‰}$, 1σ , $n = 48$)。

(2) 华南克拉通含汞热液矿床 (如卡林型金矿、热液贱金属和锑矿床等) 表现为负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($-0.09\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$, 1σ , $n = 105$; 图 4.1), 这些沉积物型矿床与火山弧岩浆作用没有直接联系。(3) 西班牙的 Almadén 汞 (Hg) 矿床表现为接近零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($-0.02\text{‰} \pm 0.06\text{‰}$, 1σ , $n = 26$; 图 4.1), 该矿床汞金属可能来源于板块内的基性岩浆 (Higuera et al., 2013)。

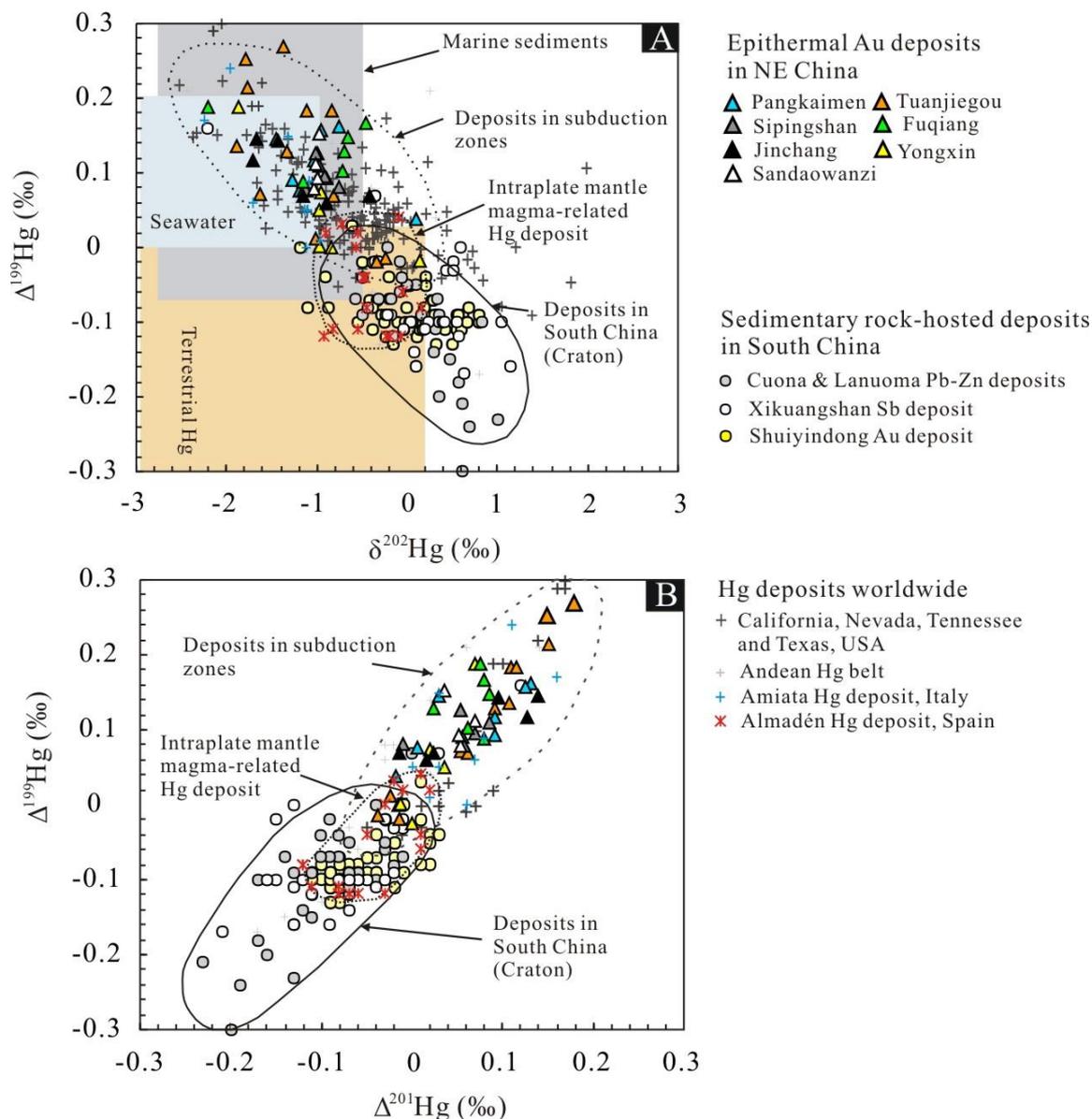


图 4.2 (A) 中国东北地区金矿和全球热液矿床的 $\Delta^{199}\text{Hg}-\delta^{202}\text{Hg}$ 图和 (B) $\Delta^{199}\text{Hg}-\Delta^{201}\text{Hg}$ 图。图中海洋沉积物汞同位素区域引自 Yin et al. (2015) 和 Meng et al. (2019)，陆地汞同位素区域引自 Blum et al. (2014)，海水汞同位素区域引自 Štroket al. (2015)

4.2.3 指示意义

中国东北浅成热液金矿 Hg 同位素组成变化较大 (图 4.2)，可以解释为不同同位素特征的汞源混合。由于各种过程都可以触发 MDF (Blum et al., 2014)，为了避免模棱两可的解释，我们将不再进一步讨论 $\delta^{202}\text{Hg}$ 。但因为 Hg-MIF 主要发生在光化学过程中，复杂的生物地球化学循环对其贡献较小，因此其对 Hg 的来源有明确的约束。如图 4.2 所示，来自于中国东北地区和其他地区的浅成热液型矿床的样品，其 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值~1.0，类似于液相中汞 (II) 光还原过程中

报道的结果(Bergquist and Blum, 2007)。地幔岩石中原始 Hg 的特征为 $\Delta^{199}\text{Hg}\sim 0$ ，一旦排放到地表环境，水生生态系统中的 Hg (II) 在光还原作用下具有了 Hg-MIF 特征，导致样品中 Hg (0) 的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为负，剩余 Hg (II) 池中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为正(Bergquist and Blum, 2007)。陆地储库(如植物、土壤、煤等)由于 Hg (0) 沉淀，表现为 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为负的特征，而水生储库(如雨水和海水)由于 Hg (II) 沉积，表现为 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为正的特征(Blum et al., 2014)。在浅海相中，由于大陆径流，海岸沉积物通常显示负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值；而海洋沉积物由于颗粒对海水汞的清除作用，显示出正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(Yin et al., 2015; Meng et al., 2019)。矿化过程可能不太容易诱导 Hg-MIF 作用，因此，在热液矿床中观测到的 Hg-MIF 表明 Hg 来自地球表生储库(Yin et al., 2016)。

在中国东北的浅成热液型金矿床和其他活动大陆边缘的汞矿床中观测到的正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 具有普遍现象。正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 有两个可能的来源：(1) 大气水；(2) 沉积岩的流体-岩石相互作用和挥发。虽然大气水在触发矿石矿物沉淀方面起着重要作用，但是其极低的汞(Hg)浓度(0.35-11 ng/L; Chen et al, 2012)排除了对金矿的重大贡献。中国东北地区的地质主要为晚古生代砂岩和粉砂岩，反映了海岸沉积环境，沉积物主要表现为负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(Yin et al., 2014; Meng et al., 2019)。中国东北地区浅成热液型金矿床的 S-Pb 同位素资料表明，成矿物质成分可能来自火成岩结晶过程中的流体出溶，而不是沉积岩的浸出(Xue, 2012)。结合本研究的金矿大部分缺乏沉积岩的情况，可以排除沉积岩对汞的贡献。

浅成热液型金矿和斑岩型金矿多产于俯冲环境下，中国东北浅成热液型金矿具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值还可能由含海洋沉积物和海水的洋壳俯冲引起。俯冲带在大洋板块和大陆板块之间的能量交换和质量交换中起着重要作用(Tatsumi and Eggins, 1995; Zheng, 2019)。大陆边缘环境下广泛的热液活动形成了大量的汞矿床和含汞矿床(Rytuba, 2003)。俯冲过程伴随着从下侵大洋板块释放的汞和其他挥发性成分(图 4.3)，这在形成火山弧及其地热/热液系统中起着重要作用。板块脱水过程中大洋板块释放的流体会继承海洋储库(海洋沉积物和海水，图 4.3)中的正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值。含水流体具有海相 Hg 值，可触发地幔楔的部分熔融，然后由地幔岩浆输送到上地壳。最后，Hg 在岩浆结晶分异过程中释放到岩浆热液中，与大气水混合后在金矿床中析出(图 4.3)。

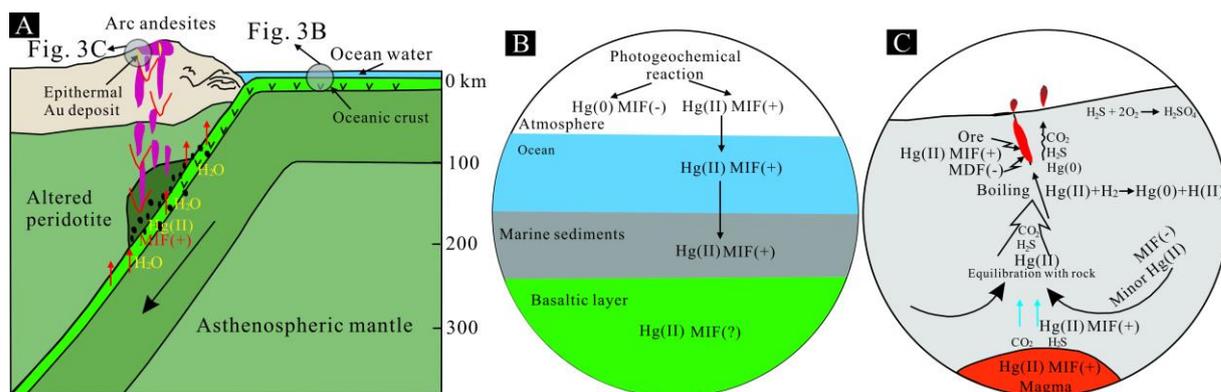


图 4.3 俯冲带汞循环模式图。(A) 洋壳俯冲，将正的 Hg-MIF 从海洋储库迁移到活动大陆边缘的岩浆-热液矿床（修改自 Zheng, 2019）；(B) 海洋储库 Hg-MIF 信号；(C) 浅成热液金矿形成过程中的热液作用（据 White and Hedenquist, 1995; Smith et al, 2005 修改）

图 4.2 显示了活动大陆边缘的热液矿床 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $\delta^{202}\text{Hg}$ 之间普遍具有的负相关趋势，表明两个 Hg 端元的混合。一个端元为地幔 Hg，特征为 $\Delta^{199}\text{Hg} \sim 0\text{‰}$ (Sherman et al., 2009)，另一个端元的特征似乎是 $\Delta^{199}\text{Hg} \sim 0.3\text{‰}$ ，这与先前关于海洋沉积物和海水的研究结果一致 (Blum et al., 2014; Štroket al., 2014; Ogrinc et al., 2019)。华南克拉通低温矿床的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与西班牙内陆板块与地幔岩浆相关的 Almadén Hg 矿床不同，表明内陆板块 Hg 的来源与活动大陆边缘不同。华南低温矿床的汞主要来自该区域基底岩石，这些岩石具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Xu et al., 2018; Fu et al., 2020)。在 Almadén 汞 (Hg) 矿床中观测到的接近于零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与地幔来源的报道相似 (Sherman et al., 2009)，这与之前的研究一致，表明 Hg 来自于板块内的基性岩浆 (Higuera et al., 2013)。

4.2 陆内中低温热液成矿系统汞同位素组成及指示意义

低温热液体系中汞含量较高（百万分之几至百分之几）(Zhu et al., 1986; Sherman et al., 2009; Deng et al., 2021a)，因此，可以记录地球内部关于汞同位素的不均一性、分布和运移等关键信息，并有助于理解全球汞循环。值得注意的是，一项关于美国内华达州热液体系的前驱性研究报道了 $\delta^{202}\text{Hg}$ 高达 5‰ 的变化，表明热液过程可以引发明显的 Hg-MDF (Smith et al., 2005)。之后，也有几项研究使用 $\delta^{202}\text{Hg}$ 信号来解释流体沸腾与矿物沉淀过程 (Sherman et al., 2009; Deng et al., 2021b)。

本研究中,我们分别对华南克拉通右江盆地以及中亚造山带东部上黑龙江盆地的两个陆内热液体系进行系统性的研究,以确定其汞同位素的组成特征。对这些体系内的潜在源岩(如前寒武纪基底、沉积岩和火山岛弧花岗岩)也进行了研究,以限定汞的来源与迁移过程。我们在所研究的两个热液系统中观察到一致的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 正异常和 $\delta^{199}\text{Hg}$ 负异常。结合这些系统的地质构造背景,我们提出了一种深层流体淋滤模型,此模型被用于解释基底的汞再循环进入大陆内部热液系统。

4.2.1 地质和样品概况

4.2.1.2 右江盆地

右江盆地位于扬子地块西南缘(图 4.4),其内赋存有华南克拉通内储量最为丰富的热液金矿床(>800 吨金)(Hu et al., 2017)。右江盆地的热液系统赋存于古生代至中生代早期的台地相碳酸盐岩和硅质碎屑岩中,局部赋存于晚二叠纪镁铁质侵入体或火山碎屑岩中。除金外,还显示出强烈的 As、Hg、Tl 和 Sb 富集(Goldfarb et al., 2019)。地质年代学研究表明,这些体系主要形成于三叠纪(如巨型烂泥沟金矿床)和晚侏罗纪-早白垩纪(如巨型水银洞、泥堡等金矿床, Hu et al., 2017)。这些系统的矿石矿物组成以黄铁矿、砷黄铁矿、白铁矿、辉锑矿、雌黄和雄黄为主(Goldfarb et al., 2019)。

Yin et al. (2019) 曾报道过以右江盆地碳酸盐岩为赋矿层的水银洞矿床 Hg 同位素数据。为了验证这种汞同位素模式是否具有普适性,我们选择了贵州西南部的泥堡矿床,该矿床赋矿岩性为火山角砾岩。141Ma 的泥堡金矿位于右江盆地的西北缘(Chen et al., 2019; 图 4.5)。浸染状与网脉状矿化赋存于角砾岩和硅化灰岩、凝灰岩和泥质岩内。金主要产于环带状黄铁矿和砷黄铁矿中。Xie et al. (2016) 认为,该系统是在低盐度(8.2wt% NaCl)和低温(125 至 278°C)的热液条件下形成的。显微岩相学研究发现,汞主要以固溶体形式存在于硫化物(如黄铁矿、砷黄铁矿、闪锌矿和雄黄)中。

4.2.1.2 上黑龙江盆地

E-W 走向的上黑龙江盆地位于中亚造山带的东北部(图 4.4)。它是中国最重要的金成矿区域之一,有几十个新发现的砂岩型金矿。上黑龙江盆地的前寒武纪基底由兴华渡口群组成,岩石组合为片岩、片麻岩、角闪岩、混合岩和大理岩(HBGMR, 1993; Hou et al., 2020),岩石单元主体出露于上黑龙江盆地的南缘(图

4.4)。在上黑龙江盆地西缘也发现了零星的由片岩、辉绿岩、板岩和大理石组成的早古生代地层 (Liu et al., 2015)。上黑龙江盆地内的出露地层主要由中侏罗纪的砂岩和零星的晚侏罗纪花岗岩组成。上黑龙江盆地的南缘分布着大量早侏罗世花岗岩和晚侏罗世-早白垩世火山岩盖层。上黑龙江盆地的热液型金矿主要表现为早白垩世的中低温热液体系, 伴随有较高的金、汞和锑元素的富集。如大型的砂宝斯和宝兴沟金矿, 二者主要赋存于中侏罗纪碎屑岩中的呈正北走向的断层和脆性-韧性剪切带内 (图 4.4; Wu et al., 2006; Li, 2015)。

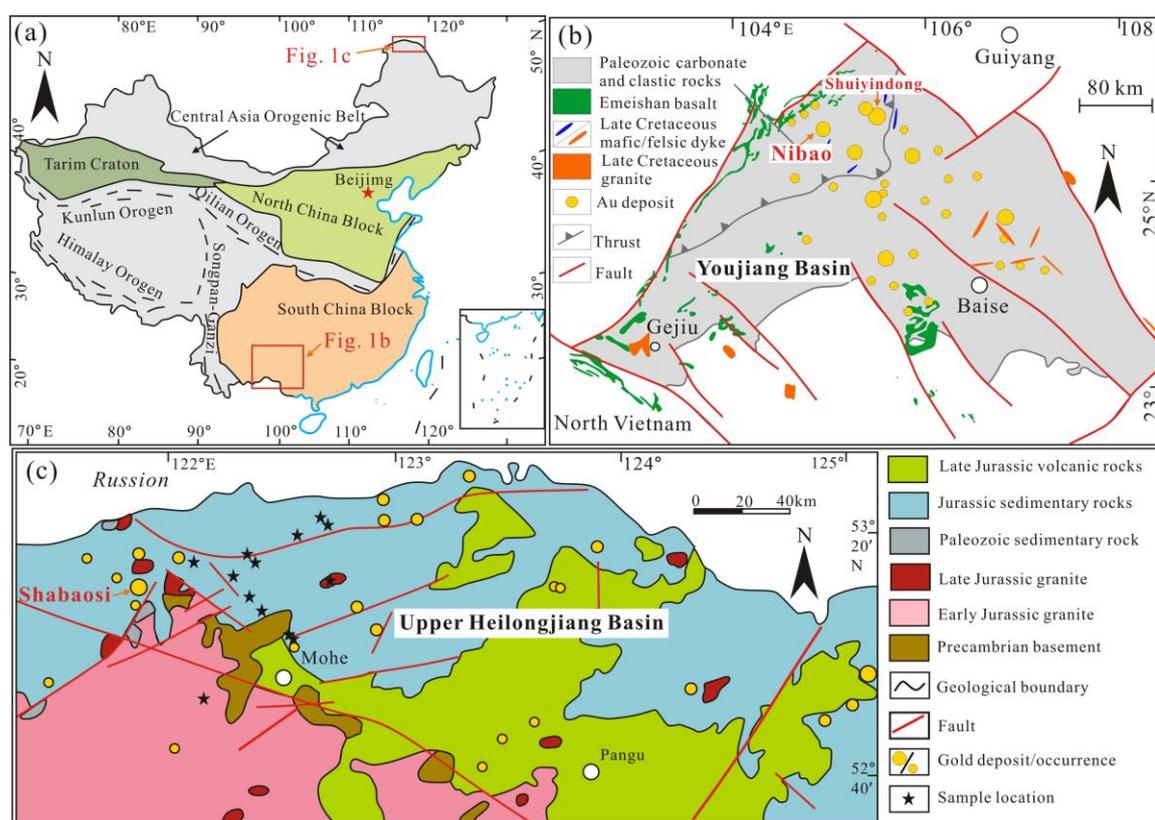


图 4.4 (a) 涵盖中国主要构造域的地质简图 (据 Zheng et al., 2013; Goldfarb et al., 2019 修改); (b) 华南右江盆地热液金矿分布地质简图 (据 Chen et al., 2011 修改); (c) 华北上黑龙江盆地热液金矿分布地质简图 (据 Wu et al., 2006 修改)

大型砂岩型砂宝斯金矿床位于上黑龙江盆地的西部 (图 4.6)。130Ma 的砂宝斯矿床矿体赋存于中侏罗纪砂岩和粉砂岩中的 N-S 走向的蚀变断裂带内 (Liu et al., 2015)。砂宝斯矿床的矿化以砂岩中的石英网脉和浸染状硫化物的形式出现。硫化物矿物包括黄铁矿、辉锑矿、方铅矿和闪锌矿, 占总矿石量的 1% 以下。汞在这些硫化物中呈固溶体状态。流体包裹体研究表明, 成矿流体属于 $H_2O-NaCl-CO_2-CH_4$ 体系, 具有低盐度 (0.8-8.3 wt% NaCl) 和低至中等温度 (180

至 320°C) 条件 (Liu et al., 2015)。虽然砂宝斯热液系统位于中亚造山带内, 但先前的研究表明, 其形成背景为陆内俯冲, 归因于邻近的蒙古-鄂霍茨克洋在晚侏罗纪-早白垩纪期间发生的闭合作用 (Wu et al., 2006; Deng et al., 2019)。

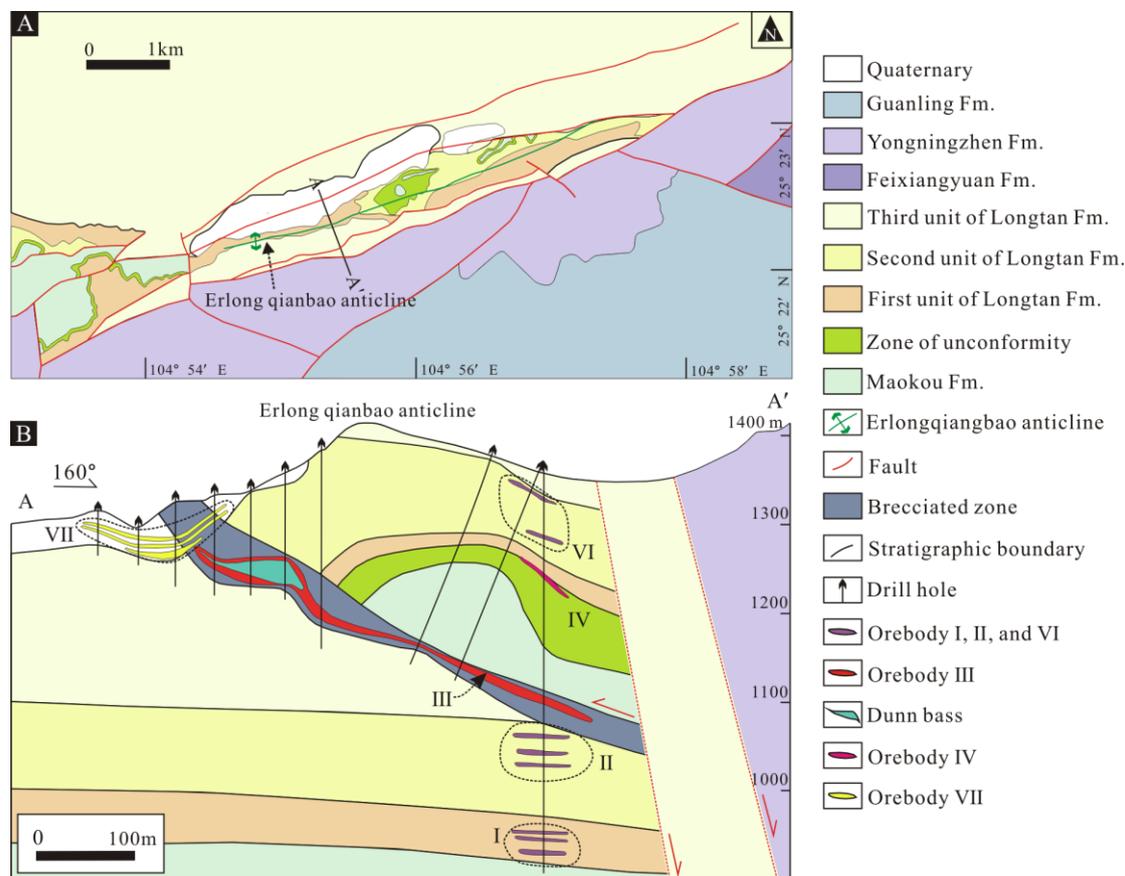


图 4.5 泥堡金矿床矿区地质图及重要勘探线剖面图 (Xie et al., 2016; Chen et al., 2019)

本次研究, 从泥堡矿床中采集 24 件矿化石英脉样品 (其中 5 件用于制备黄铁矿精样), 从砂宝斯矿床中采集 20 件石英脉样品。此外, 还采集了 11 件上黑龙江盆地内未受变质改造的砂岩, 以及 2 件邻近上黑龙江盆地的火山岛弧花岗岩 (样品位置见图 4.4)。还收集了先前发表的黑龙江上游盆地和右江盆地内或邻区前寒武纪基底及沉积岩的汞同位素数据 (Yin et al., 2017; 2019; Deng et al., 2022a, 2022b), 以便进行比较。

4.2.2 分析测试结果

汞含量和汞同位素分析测试结果见表 4.2, 图 4.7 和 4.8。泥堡矿床的黄铁矿样品显示出最高的汞浓度 (12.6 ~ 30.5 ppm)。砂宝斯和泥堡矿床的石英脉和黄铁矿化围岩样品显示出相对较低的汞含量, 分别为 0.11 ~ 5.21 ppm 和 0.208 ~ 7.64

ppm。上黑龙江盆地侏罗纪砂岩和中生代火成岩样品的汞含量分别为 1.00 ~ 35.0 ppb 和 1.00 ~ 26.0 ppb。

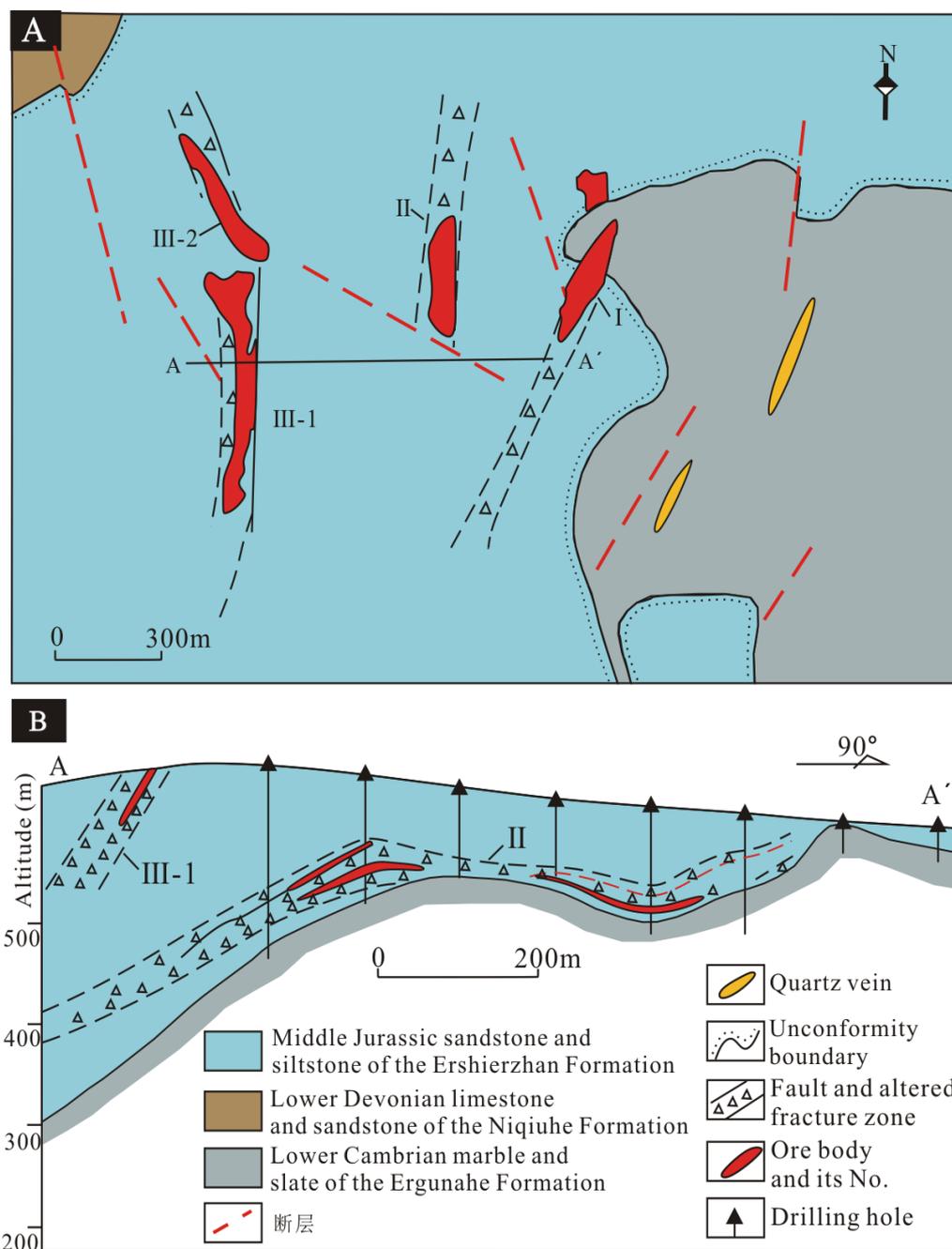


图 4.6 砂宝斯金矿床矿区地质图及重要勘探线剖面图 (Liu et al., 2015)

表 4.2 陆内低温热液金矿床汞含量和同位素组成 (‰)

样号	名称	THg (ppm)	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
NB-1-1	矿石	0.525	1.11	-0.11	-0.20
NB-2-1	矿石	1.805	0.75	-0.11	-0.12
NB-2-3	矿石	6.111	0.69	-0.14	-0.20
NB-4-3	矿石	6.458	0.48	-0.18	-0.13
NB-5-1	矿石	2.222	0.53	-0.06	-0.09
NB-5-4	矿石	2.152	1.09	-0.1	-0.07
NB-5-6	矿石	1.115	0.85	-0.06	-0.10
NB-5-7	矿石	0.903	0.50	-0.13	-0.11
NB-6-6	矿石	2.986	1.16	-0.16	-0.15
NB-6-5	矿石	1.736	0.93	-0.13	-0.06
NB-6-4	矿石	1.111	0.88	-0.16	-0.10
NB-6-3	矿石	0.833	0.98	-0.17	-0.13
NB-6-2	矿石	0.208	1.11	-0.11	-0.06
NB-7-4	矿石	5.001	0.51	-0.15	-0.06
NB-7-2	矿石	0.781	0.73	-0.08	-0.05
NB-7-1	矿石	3.888	0.69	-0.11	-0.10
NB-8-5	矿石	1.388	0.55	-0.09	-0.05
NB-8-4	矿石	2.361	0.90	-0.24	-0.15
NB-8-3	矿石	1.020	0.61	-0.12	-0.12
NB-8-2	矿石	0.972	1.05	-0.05	-0.13
NB-9-1	矿石	7.430	1.41	-0.14	-0.11
NB-9-2	矿石	7.638	0.71	-0.08	-0.06
NB-9-3	矿石	6.527	0.90	-0.15	-0.11
NB-9-4	矿石	1.526	0.68	-0.13	-0.15
Nbpy-1	黄铁矿	30.5	1.08	-0.15	-0.19
Nbpy-2	黄铁矿	23.7	0.75	-0.08	-0.08
Nbpy-3	黄铁矿	15.7	0.97	-0.16	-0.17
Nbpy-4	黄铁矿	29.7	1.19	-0.13	-0.17
Nbpy-5	黄铁矿	12.6	0.75	-0.12	-0.11
SBY-2	矿石	0.563	0.42	-0.11	-0.08
SBY-5	矿石	0.125	1.08	-0.13	-0.15
SBY-6	矿石	4.17	0.55	-0.22	-0.17
SBY-9	矿石	3.47	0.80	-0.13	-0.10
SBY-11	矿石	0.264	0.57	-0.18	-0.04
SBY-12	矿石	0.191	-0.25	-0.06	-0.03
SBY-15	矿石	5.21	0.01	-0.04	-0.07
SBY-23	矿石	0.735	0.44	-0.12	-0.08
SBA8	矿石	0.367	1.13	-0.11	-0.09
SBY-31	矿石	4.37	0.39	-0.13	-0.12

续表 4.2 陆内低温热液金矿床汞含量和同位素组成 (‰)

样号	名称	THg (ppm)	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$
SBY1	矿石	0.182	0.13	-0.10	-0.10
SBY-4	矿石	0.139	0.03	-0.07	-0.07
SBY-7	矿石	0.165	0.25	-0.07	-0.08
SBY-8	矿石	0.121	0.29	-0.08	-0.08
SBY-16	矿石	0.150	0.38	-0.08	-0.13
SBY-13	矿石	0.195	-0.23	-0.02	-0.02
SBY-22	矿石	0.171	0.41	-0.07	-0.05
SBY-26	矿石	0.253	0.63	-0.05	-0.05
SBA7	矿石	0.341	1.22	-0.11	-0.12
SBY-10	矿石	0.110	1.35	-0.19	-0.12
FK-3	早侏罗世花岗岩	0.001	-3.11	0.07	0.05
1622-1	早侏罗世花岗岩	0.026	-3.76	0.18	0.19
SBW-1	中侏罗世砂岩	0.007	0.08	-0.06	-0.08
SBW-2	中侏罗世砂岩	0.008	-0.06	-0.02	-0.04
SBW-3	中侏罗世砂岩	0.006	0.03	-0.08	-0.08
SBW-4	中侏罗世砂岩	0.004	-0.79	0.03	0.00
SBW-5	中侏罗世砂岩	0.001	-1.43	0.08	0.01
SBW-6	中侏罗世砂岩	0.013	-2.19	0.11	0.08
SBW-7	中侏罗世砂岩	0.006	-0.73	0.05	0.01
SBW-8	中侏罗世砂岩	0.011	-0.56	-0.01	0.02
SBW-9	中侏罗世砂岩	0.006	-0.12	0.02	-0.04
SBW-10	中侏罗世砂岩	0.035	-0.71	0.00	-0.04
SBW-11	中侏罗世砂岩	0.005	-0.75	0.06	-0.03

如图 4.7 所示, 砂宝斯和泥堡矿床的样品显示 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值分别为-0.25 ~ 1.35‰和 0.48 ~ 1.41‰。具有相似的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 分别为-0.22 ~ -0.02‰和-0.24 ~ -0.05‰。中生代花岗岩的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为-3.76 ~ -3.11‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为 0.07 ~ 0.18‰。侏罗纪砂岩样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为-2.19 ~ 0.08‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为-0.08 ~ 0.11‰。

4.2.3 指示意义

4.2.3.1 陆内热液系统中汞的大陆来源

先前的研究表明, 地球表生储库中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 存在明显差异, 海洋系统内的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为正值, 而大陆系统中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为负值 (Blum et al., 2014 及参考文献, Grasby et al., 2020; Shen et al., 2020, 2022)。相比之下, 原始地幔岩石的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值接近~ 0‰ (Sherman et al., 2009; Moynier et al., 2021)。泥堡和砂宝斯金矿床内矿石样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为负值, 与原始地幔的值存在差别。也区别于先前在中国

东北和其他地方与俯冲有关的热液型金矿床的结果，后者的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为正值，这是由于汞从海洋系统再循环进入热液系统导致的（图 4.8; Deng et al., 2021a）。因此，本次研究的两个陆内热液系统汞的来源可能与俯冲板块或地幔作用（板块-流体交代作用）无关。

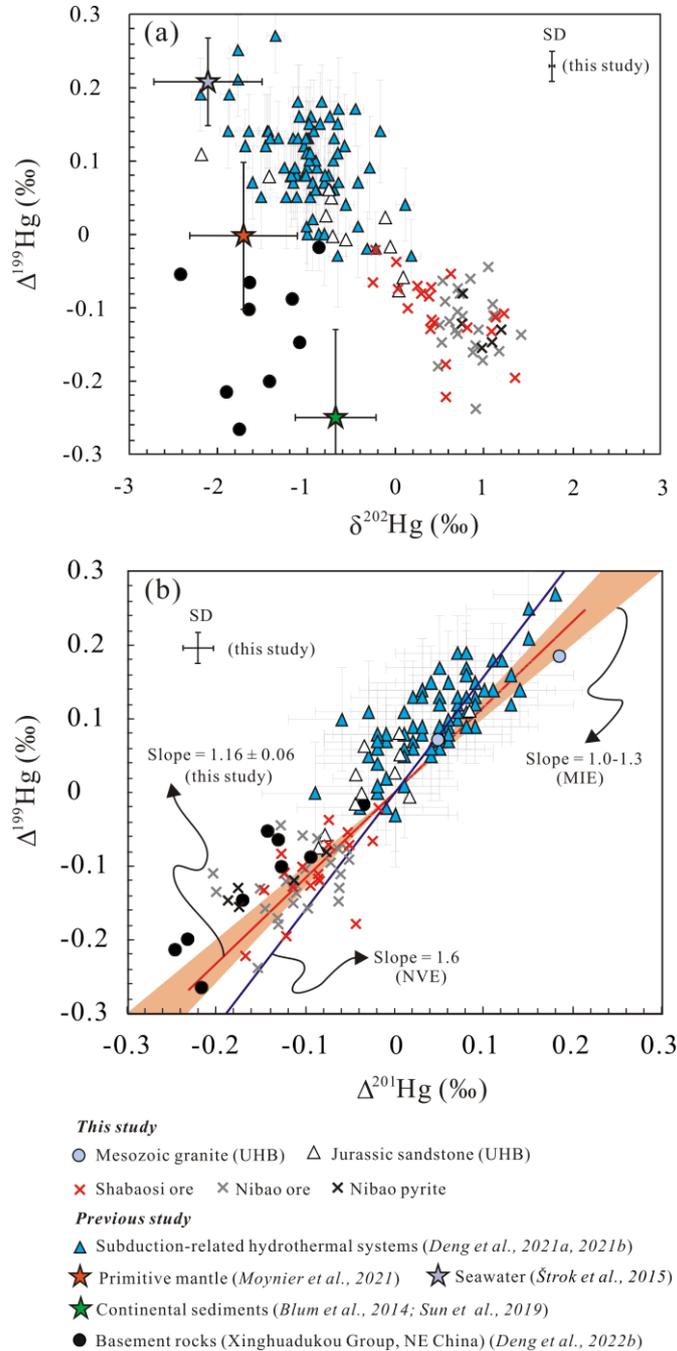


图 4.7 (a) 研究样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\Delta^{202}\text{Hg}$ 图示; (b) 研究样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\Delta^{201}\text{Hg}$ 图示 UHB 指示上黑龙江盆地

中国东北地区俯冲相关热液系统数据引自 Deng et al. (2021a, 2021b)，原始地幔数据引自 Moynier et al. (2021)，海水数据引自 Štok et al. (2015)，大陆沉积物数据引自 Blum et al. (2014) 和 Sun et al. (2019)

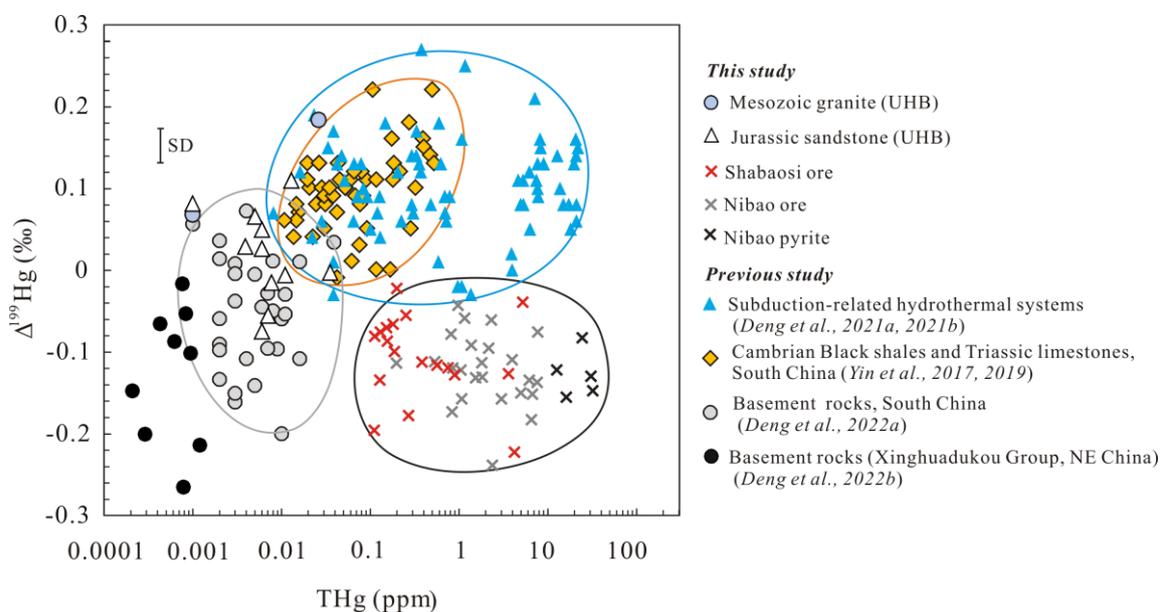


图 4.8 右江盆地与上黑龙江盆地采集样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ -Hg 含量图示

华南地区的海相沉积岩，如寒武纪黑色页岩和三叠纪石灰岩，由于其 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为正值，可以排除其作为泥堡矿床中 Hg 的来源(图 4.8; Yin et al., 2017, 2019)。砂宝斯金矿的矿石样品具有相似的正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值，与邻近的火山岛弧花岗岩以及区域上分布的未受变质改造的侏罗纪砂岩也存在明显区别(图 4.8)，由此可分别排除新生下地壳熔体和围岩作为汞的来源。

本次研究的两个矿床具有的负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与先前报道的陆地储库(如土壤和植被)的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值相似(Blum et al., 2014 及参考文献)，指示有陆源 Hg 的输入。考虑到所研究金矿床的矿石样品具有与盆地附近及下部的上地壳前寒武纪基底相似的负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值(图 4.8)，我们推断，右江盆地和上黑龙江盆地热液系统中的汞来源于这些基底岩石。类似的情况也适用于扬子地块湘中盆地的锡矿山锑矿床，该矿床的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值也为负值，并被认为汞来源于上地壳的基底岩石(Fu et al., 2020)(图 4.8)。泥堡和水银洞金矿床以及锡矿山锑矿床(Yin et al., 2019; Fu et al., 2020)的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值非常相似，与上地壳基底岩石的测试值一致，表明这些矿床以及华南地区的低温矿床具有相似的基底汞来源。

Hg-MIF 可以用磁同位素效应 (MIE) 或核体积效应 (NVE) 来解释。MIE 受控于 Hg (II) 的光还原或水性甲基汞 (MeHg) 的光降解 (Bergquist and Blum, 2007), 而 NVE 主要由 Hg (II) - 硫醇络合、Hg (0) 蒸发和 Hg (II) 在无光条件下经还原过程中导致 (Wiederhold et al., 2010; Zheng et al., 2010; Ghosh et al., 2013)。这两个过程都留下了特定的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值。MIE 显示 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值为 1.0 到 1.3, 而 NVE 产生的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值为 1.60 到 1.65 (Bergquist and Blum, 2007; Zheng et al., 2010; Blum et al., 2014)。本研究中的所有样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值为 1.16 ± 0.06 (图 4.7), 与液相 Hg (II) 光还原过程中观察到的比值一致 (Bergquist and Blum, 2007), 也是众多地表样品 (如土壤、沉积物、植被、海水; Blum et al., 2014) 的典型特征。因此, 我们样品中观察到的 Hg-MIF 有力地说明了 Hg 从近地表储库再循环进入热液系统中。右江的上地壳基底地层 (冷家溪和板溪群) 和上黑龙江盆地的上地壳基底地层 (兴华渡口群) 形成于滨岸相环境中 (HBGMR, 1993; Zhao and Cawood, 2012), 通过大陆剥蚀作用获得大量的汞源, 导致滨岸沉积岩内的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 表现为负值 (Yin et al., 2015)。由于变质作用对原始的 Hg-MIF 特征影响微弱, 因此变质基底岩石可以反映其沉积原岩的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Deng et al., 2022b)。

4.2.3.2 具有重汞同位素的重要地质储库

先前的研究报道了一些表现为负 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值的地质储库, 例如普通球粒陨石 ($-3.3 \pm 0.9\%$, 1SD; Meier et al., 2016; Moynier et al., 2020) 和全球玄武岩 ($-1.9 \pm 0.6\%$, 1SD; Geng et al., 2018; Moynier et al., 2021; Yin et al., 2022), 地壳土壤和沉积物 ($-0.7 \pm 0.5\%$, 1SD; Blum et al., 2014), 以及中国东北和环太平洋地区的俯冲相关热液矿床 ($-0.75 \pm 0.93\%$, $n=182$, 1SD; Deng et al., 2021a, 2021b 及参考文献)。这些结果和在右江、上黑龙江和湘中盆地陆内热液系统样品中所观察得到的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 正值截然不同 (图 4.8), 这些样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 平均值为 $0.49 \pm 0.46\%$ (1SD, $n=129$), 表明陆内热液系统中显著富集重的汞同位素。

在 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 图示中 (图 4.7), 右江和上黑龙江盆地热液矿床的数据和中国东北俯冲相关矿床的数据不同, 这意味着这两个系统之间存在汞的地球化学行为差异。俯冲相关热液系统中的汞来源于海洋沉积物在俯冲过程中的释放 (Deng et al., 2021a, 2021b), 之后伴随热液流体进行迁移。如图 4.9 所示, 俯冲相关热液系统的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值与海洋沉积物相似, 表明在俯冲相关岩浆-热液系统的

形成过程中, Hg-MDF 很小或没有。由于汞具有高挥发性, 在高温条件下大洋板块中的大部分汞将被释放并进入热液系统中, 引发有限的 Hg-MDF。相反, 陆内热液系统通常显示出与基底来源明显不同的 Hg-MDF 信号 (图 4.9), 表明在这些系统的形成过程中可能出现明显的 Hg-MDF。在右江和上黑龙江盆地的热液矿床中, $\delta^{202}\text{Hg}$ 的正值可能是由于盆地流体优先从基底岩石中淋滤出较重的汞同位素。该推测也被 Hg 的淋滤实验所证明, 淋滤液中相对富集较重的 Hg 同位素 (Stetson et al., 2009)。总体而言, 我们认为汞在岛弧相关的热液系统与大陆内部热液系统中可能经历了不同的 Hg-MDF 模式。鉴于热液系统的形成涉及多种过程 (Hu et al., 2017; Goldfarb et al., 2019), 这两处不同的热液背景之间 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值差异的原因不可单独归结于温度因素。将来的实验工作可能会增进我们对大陆内部热液系统中富集重汞同位素成因的了解。

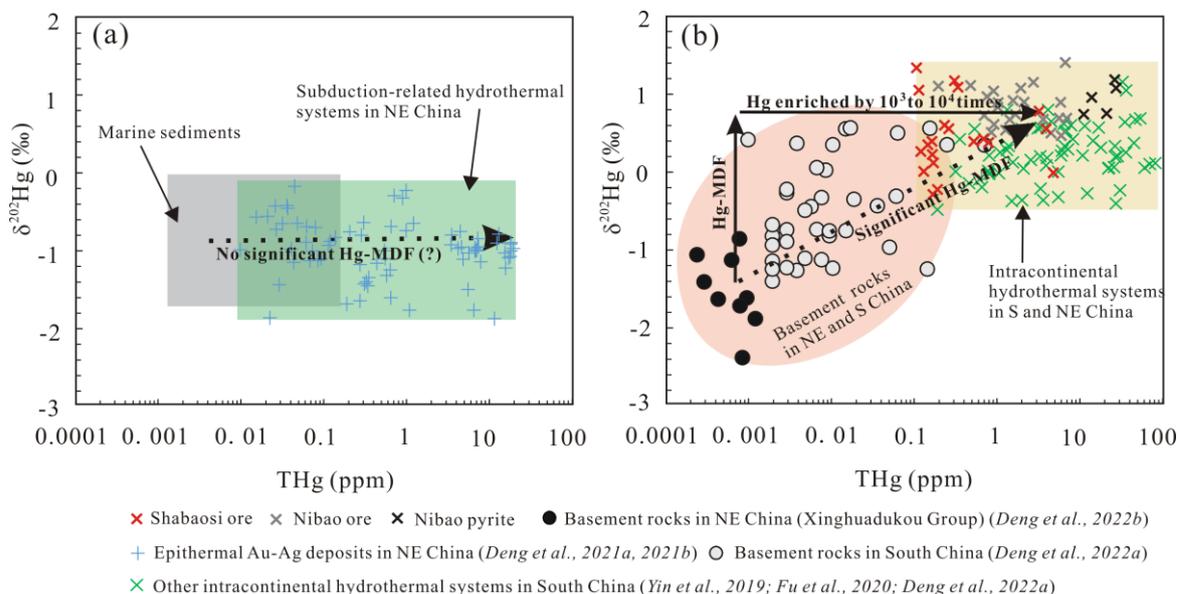


图 4.9 (a) 海相沉积岩样品与俯冲相关热液系统样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ -Hg 含量图示; (b) 本研究样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 THg 图解

4.2.3.3 大陆内部背景汞的再循环

大陆岛弧环境中热液系统通常显示出正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Blum et al., 2014; Deng et al., 2021b), 这来源于汞在俯冲大洋板块再循环的贡献 (图 4.10; Deng et al., 2021a)。基于我们样品中负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值以及右江盆地和上黑龙江盆地的大地构造背景, 我们提出上地壳流体将大陆汞再循环到陆内热液系统的模型。

华南和东北地区在侏罗纪都经历了古太平洋板块的板片俯冲作用与晚侏罗纪-早白垩纪的板片下沉与回转作用 (Li and Li, 2007; Kiminami and Imaoka,

2013)。Liu et al. (2015) 和 Chen et al. (2019) 的地质年代学研究表明, 右江和上黑龙江盆地内的晚中生代金矿床的形成与板块的拆沉和回转是一致的。本次研究的热液系统形成于陆内伸展背景, 这与俯冲控制的火山弧表生热液系统不同 (Hu et al., 2017; Goldfarb et al., 2019)。在大陆内部环境中如弧后盆地, 陆源物质 (如土壤和植物) 经长期的沉积作用, 可以积累大量表现为 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 负值的大气汞 (0)。这些陆源物质随后经历成岩作用和变质作用, 进而形成具有负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的基底。在大规模的伸展事件中, 岩石圈减薄与软流圈上涌可以驱动上地壳盆地卤水的循环, 从而淋滤出包括汞在内的金属物质。因此, 右江和上黑龙江盆地的陆内热液系统是由软流圈上涌引发的热流驱动而形成, 并由此作为对下沉板片的补偿 (Li and Li et al., 2007) (图 4.10)。更重要的是, 我们样品中负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值表明陆内热液矿床及其上地壳基岩是不同于 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 接近零值的原始地幔的一个未被识别的轻汞同位素储库, 且与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 为正值岛弧相关热液系统相互补充。

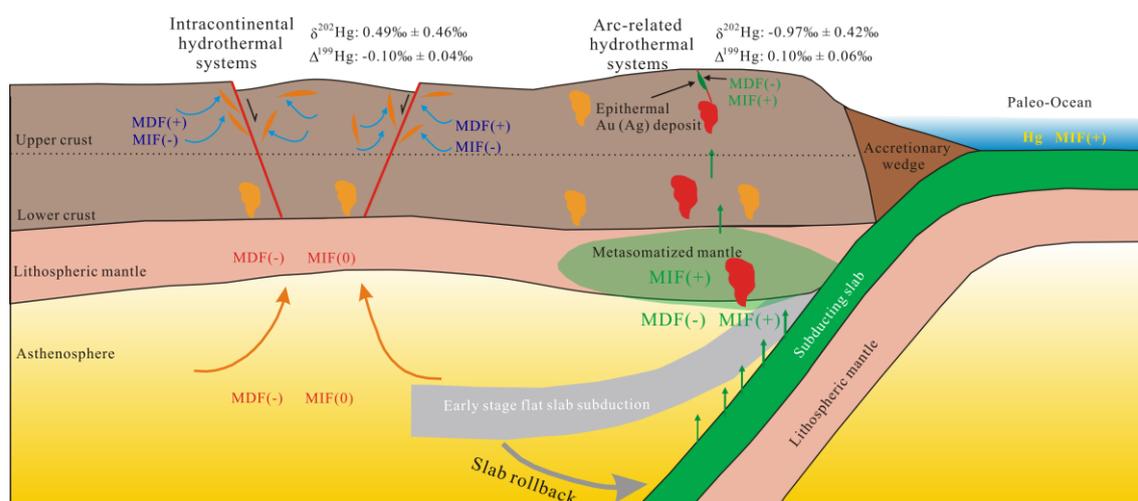


图 4.10 中国上黑龙江盆地和右江盆地中生代晚期陆内热液系统成因模式图

拉张背景下发生陆内汞循环形成特定的汞同位素储库 ($\delta^{202}\text{Hg}$ 值为 $0.49 \pm 0.46\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值为 $-0.10 \pm 0.04\text{‰}$), 该储库同位素值与原始地幔 ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-1.7 \pm 0.6\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}$: $0.00 \pm 0.10\text{‰}$; Moynier et al., 2021) 及俯冲相关的热液系统 ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-0.97 \pm 0.42\text{‰}$, $\Delta^{199}\text{Hg}$: $0.10 \pm 0.06\text{‰}$) 同位素值截然不同

4.3 小结

本研究表明, 在不同构造背景下形成的热液系统, 因其具有不同的汞的来源和汞迁移路径, 因而呈现出不同的汞同位素特征。在汇聚型大陆边缘背景下形成

的岛弧相关热液系统主要呈现负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 ($-0.97\pm 0.42\text{‰}$, 1SD, $n=73$) 和正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($0.10\pm 0.06\text{‰}$, 1SD, $n=73$) (Deng et al., 2021a, 2021b), 这是因为俯冲过程中海洋沉积物中的汞再循环进入这些系统。远离俯冲区所形成的大陆内部热液系统可能具有正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 ($0.49\pm 0.46\text{‰}$, 1SD, $n=129$) 和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 ($-0.10\pm 0.04\text{‰}$, 1SD, $n=129$), 这归因于基底岩石中的汞的再活化。值得注意的是, 在这两个不同的热液系统背景中, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 的变化很大, 与原始地幔中的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 接近零值截然不同 (Moynier et al., 2021), 这表明汞在岩石圈再循环作用之前, 有相当一部分地球表层汞经历了 $\text{Hg}(\text{II})$ 的光致还原作用。我们的研究为地表环境中汞的全球循环提供了新见解。岛弧相关的热液系统与大陆内部热液系统呈现相反的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 证实存在两种不同的汞再循环作用: 其一为通过板片俯冲作用进行海洋储库内汞的再循环作用; 其二为通过陆内流体循环作用对大陆储库内的汞进行再循环作用。

第 5 章 汞同位素对中低温热液矿床成矿物质来源的约束

5.1 汞同位素区分流体演化过程不同的物质来源

因赋存巨大的 Cu、Mo、Au、Ag、Pb 和 Zn 资源量，沿俯冲带火山弧环境形成的斑岩—浅成低温热液矿床的成因一直是经济地质学家关注的焦点 (Sillitoe, 2010)。虽然地质学家已经普遍认识到弧在斑岩—浅成低温热液系统形成中的重要性 (Hedenquist and Lowenstern, 1994; Sun et al., 2004; Cooke et al., 2005; Richards, 2009)。经济地质学家尝试利用传统同位素 (如硫和铅等) 和非传统同位素 (如铷、钕、铁、镁和硒等) 来示踪这些弧岩浆岩和相关成矿系统中的亲铜元素的来源 (如 Prytulak et al., 2017; Williams et al., 2018; Kurzawa et al., 2019)。然而，由于地质过程的复杂性，弧岩浆成矿过程从深部 (如俯冲改造的交代地幔) 到地壳浅部 (热液矿体部位) 往往经历多个地质过程的叠加，常导致原本明确的同位素信号变的非常模糊。至今，这些斑岩—浅成低温热液系统金属来源的不确定性阻碍了对其成因的了解，并给构建成矿模式带来了困难。

为了了解岩浆流体和大气降水叠加作用形成的浅成低温热液矿床金属物质来源，本次选择位于东北多宝山 Au-Cu 多金属带内的二道坎银-铅-锌矿床开展汞同位素研究，旨在 (1) 示踪热液矿床中金属物质来源，(2) 探讨不同流体主导作用阶段汞同位素相应。

5.1.1 地质和样品概况

多宝山金铜多金属成矿带位于中亚造山带东段 (图 5.1)，是东北地区重要的成矿带之一，带内发育斑岩型铜钼矿床 (如多宝山、铜山)、浅成低温热液金矿床 (如三道湾子、永新) 和矽卡岩型铅锌矿床 (如三矿沟、翠宏山) (Han et al., 2004; Cai et al., 2021; Yuan, 2020)。多宝山多金属成矿带地质历史时期经历了古亚洲洋、蒙古—鄂霍茨克洋和古太平洋的俯冲作用以及兴安和松嫩地块的拼合作用 (图 5.1)。古生代期间，多宝山多金属成矿带主要受古亚洲洋构造域的控制作用。在早古生代，古亚洲洋位于兴安和松嫩地块之间的分支闭合，导致上述两个微板块的拼贴 (Ge et al., 2007)。在奥陶和早石炭世期间，受古亚洲洋分支北向俯冲的影响，多宝山多金属成矿带处于活动大陆边缘环境 (Deng et al.,

2018)。晚古生代—早中生代时期,由于松嫩和兴安地块在早石炭世的拼贴碰撞,导致多宝山地区经历了后碰撞伸展环境 (Xu et al., 2020)。

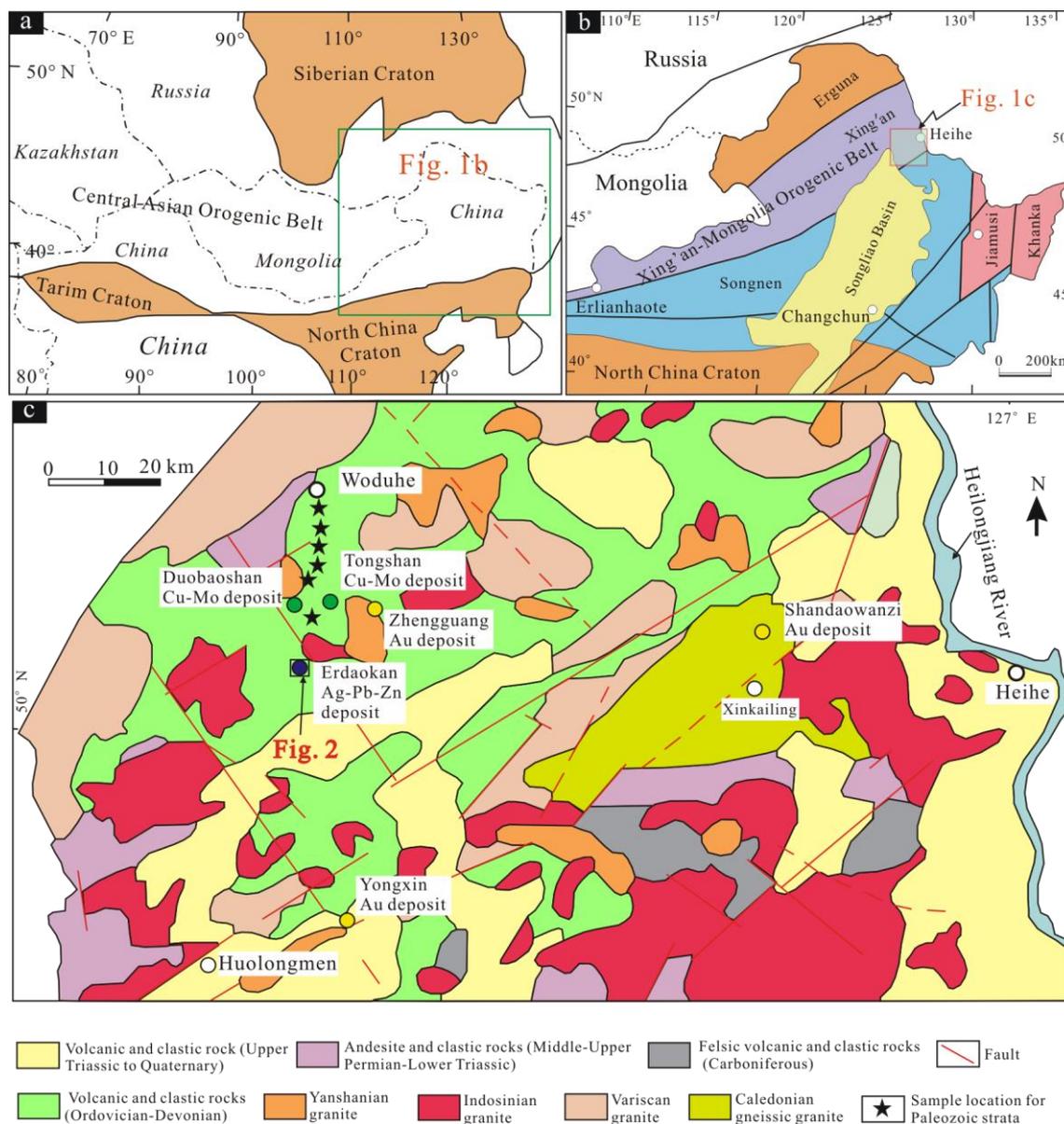


图 5.1 (a) 中亚造山带构造纲要图 (据 Jahn, 2004); (b) 中国东北构造简图 (Xu et al., 2014); (c) 嫩江-黑河地区地质简图 (Wu et al., 2015; Yuan et al., 2019)

三叠—早侏罗世,多宝山及附近地区构造演化主要受北部蒙古—鄂霍茨克洋南向俯冲的影响 (Zhao et al., 2019)。晚侏罗—早白垩世,多宝山地区岩浆活动和构造演化主要受古太平洋板片西向俯冲的影响 (Xu et al., 2020)。复杂的构造运动在本区形成了一系列 NW-SE 和 NNE-SSW 向展布的走滑断层和正断层 (Hao et al., 2015)。研究区内多宝山和铜山铜-钼矿床、二道坎银-铅-锌矿床、争光和永新金矿床中的矿体主要受 NW-SE 向构造控制 (Han et al., 2004; Yuan et al.,

2019), 赋存在早古生代岩浆岩、火山碎屑岩和中生代火山岩中, 少量矿体赋存在晚古生代—早中生代碎屑岩中。区域上早古生代地层主要由早奥陶世多宝山和铜山组、早志留世黄花沟组、卧都河组以及早志留—中泥盆世泥鳅河组组成。多宝山组和铜山组岩性包含安山岩、英安岩、酸性火山碎屑岩。黄花沟组、卧都河组和泥鳅河组岩性主要为陆相砂岩、泥岩、板岩和少量的灰岩以及火山岩。晚中生代地层主要由九峰山组、龙江组合光华组组成。其中, 九峰山组由扇形三角洲环境下粗粒碎屑重力堆积而成, 龙江和光华组分别主要由安山岩和流纹岩组成。多宝山多金属成矿带岩浆活动包括加里东期、海西期、印支期和燕山期 (Zhao and Zhang, 1997; Wu et al., 2015)。岩性上主要包含寒武纪片麻状花岗岩、奥陶世二长闪长岩、花岗闪长岩、石炭—二叠世 A-型花岗岩和花岗闪长岩、侏罗世花岗闪长岩和二长花岗岩以及早白垩世碱性长石花岗岩、闪长岩和埃达克质花岗闪长斑岩 (Xu et al., 2020)。

2.2 矿床地质

二道坎银-铅-锌矿床位于黑龙江省黑河市西部 125 公里处。矿床目前查明银金属量超过 1000 吨, 矿石平均银品位为 380 g/t (Yuan et al., 2019)。矿区地表出露地层主要为志留-泥盆世泥鳅河组砂岩、泥岩和早白垩世龙江组安山岩和流纹岩 (图 5.2)。矿区内侵入岩主要有三叠世辉长岩和闪长岩, 侵入时代为 226-234 Ma (Xu et al., 2019; Yuan, 2020)。另外在矿区有少量的早白垩世花岗岩体出露。矿体由 I 和 II 号两条主矿体和 8 条规模较小的矿体组成 (图 5.2), 沿 NW 向断裂分布, 矿体产状较陡, 倾向 SW (图 5.2)。热液角砾状矿石主要赋存在红褐-青灰色泥鳅河组砂岩中, 在深部与三叠世辉长岩和闪长岩空间关系密切 (图 5.2)。矿体附近的砂岩、辉长岩和闪长岩内可见较强的热液蚀变现象, 如碳酸盐化、硅化、高岭土化、绢云母化和黄铁矿化。

矿床中矿石矿物包括黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿、方铅矿、闪锌矿、黝铜矿、辉银矿、深红银矿和白铁矿。脉石矿物包括石英、钾长石、方解石、沥青和白云母。详细的矿石特征描述见 Yuan et al. (2019)。根据热液矿物组合特征和各类热液脉体穿插关系, 热液成矿阶段可以分为三期: (I) 磁铁矿-钾长石-石英-赤铁矿阶段; (II) 银-硫化物-石英阶段; (III) 石英-方解石阶段 (图 5.3)。

I 阶段块状和条带状磁铁矿、浅肉红色钾长石、无色石英和红色赤铁矿脉体 (图 5.3 a-c) 常被晚期石英和黄铁矿脉切穿 (图 5.3 d)。II 阶段可见烟灰色石

英和大量的硫化物，如黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黝铜矿、深红银矿和辉银矿（图 5.3 d-j），该期为主要成矿阶段。III 阶段典型特征为在围岩及少量矿体中出现白色石英-方解石脉和纯的方解石脉（图 5.3 k-l）。前人硫化物 Rb-Sr 测年研究发现，二道坎矿床成矿年龄为 233 Ma（Yuan, 2020），与邻区争光浅成低温热液金矿床形成年龄相近（Cai et al., 2021）。流体包裹体研究发现，成矿流体具有低盐度（0.35-5.54 wt% NaCl）、低密度（0.89-1.1 g/cm³）和低温（79-191°C）的特征（Yuan et al., 2019）。

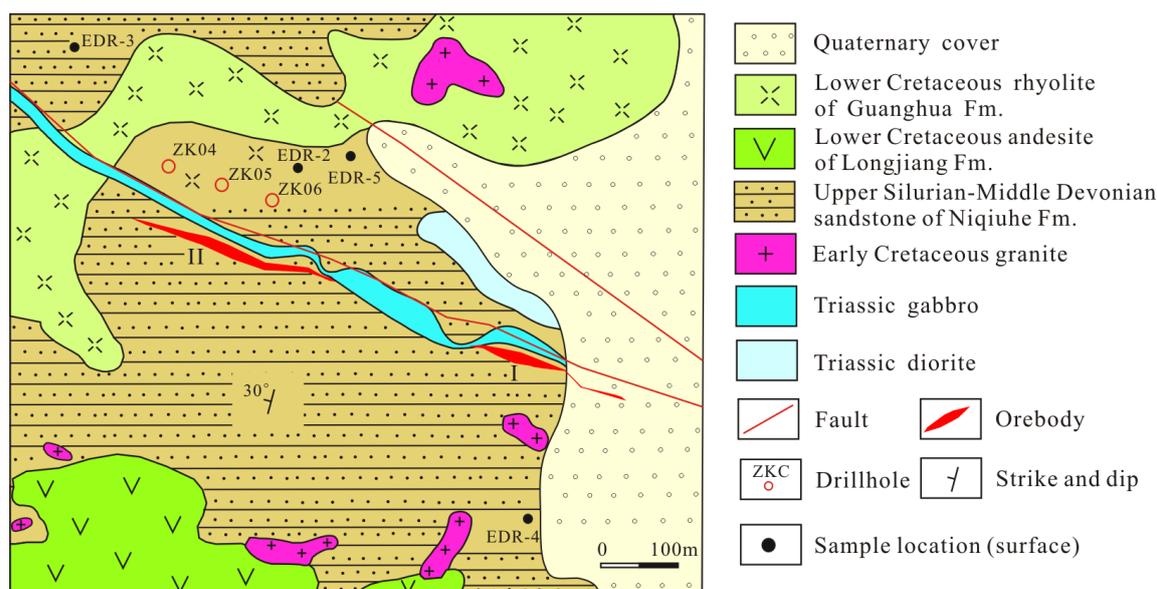


图 5.2 二道坎银-铅-锌矿区地质图（Yuan et al., 2019）

本次研究在二道坎银-铅-锌矿区钻孔（ZK04，ZK05，和 ZK06；图 5.2）中采区各类样品 66 件，其中，矿石 12 件，泥鳅河组砂岩 10 件、闪长岩 6 件、辉长岩 8 件。另外从矿石中分选磁铁矿 6 件、黄铁矿 6 件、石英 8 件，方解石 10 件。此外，为了便于对比，从矿区周边古生代地层中采取样品 15 件。样品清洗和分选后，均研磨至 200 目待汞含量和同位素分析测试。

5.1.2 分析结果

5.1.2.1 汞含量

二道坎矿区及周边地层样品中汞浓度具有很大的差异，见表 5.1 和图 5.4。黄铁矿（8.17-20.7 ppm）和矿石样品（0.475-20.4 ppm）中，汞浓度最高，表明汞与其他成矿元素具有紧密的伴生关系。由于在矿区样品中没有观察到自然汞和汞矿物，黄铁矿和矿石样品中较高的汞浓度表明汞可能主要以类质同象替代（如

Fe (II) →Hg (II)) 形式进入硫化物等矿物中, 而石英样品中的汞可能主要来自流体包裹体。在磁铁矿 (0.047-0.772 ppm)、蚀变辉长岩 (0.002-1.32 ppm)、闪长岩 (0.084-1.28 ppm) 和砂岩 (0.006-0.80 ppm) 中观察到中等汞含量。新鲜辉长岩 (0.024-0.049 ppm)、石英 (0.008-0.091 ppm) 中汞浓度最低。来自矿床外古生代地层的样品汞含量普遍较低 (0.002-0.026 ppm, 平均值为 0.010 ± 0.008 ppm Hg; $n = 11$), 可视为不受热液叠加影响的代表。

表 5.1 二道坎银-铅-锌矿区汞含量 (ppm) 和同位素组成 (‰)

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
ZK04-1	灰色砂岩	0.601	-0.83	0.00	-0.02
ZK04-3	灰色砂岩	0.023	-0.47	-0.05	-0.08
ZK04-7	红色砂岩	0.008	-0.12	0.02	-0.09
ZK06-4	红色砂岩	0.006	0.76	-0.07	-0.08
ZK06-6	红色砂岩	0.004	0.34	-0.07	-0.06
ZK06-9	灰色砂岩	0.795	-0.76	0.00	-0.07
ZK05-1	褐铁矿化砂岩	0.039	-0.59	0.03	0.04
ZK05-2	红色砂岩	0.021	-0.49	-0.03	-0.05
ZK05-3	红色砂岩	0.008	-0.10	-0.06	-0.07
ZK05-6	灰色砂岩	0.015	-1.09	0.02	-0.02
ZK05-15	灰色辉长岩	0.018	0.45	-0.06	-0.09
ZK05-18	灰色辉长岩	0.015	-0.69	-0.09	0.01
ZK05-22	红色辉长岩	0.002	-1.42	0.03	0.08
ZK04-23	灰色辉长岩	0.111	-1.52	0.02	0.15
ZK06-10	灰色辉长岩	0.291	-0.23	-0.11	-0.14
ZK06-20	红色辉长岩	0.62	-0.82	0.00	0.02
ZK04-20	灰色辉长岩	0.32	0.17	-0.09	-0.07
ZK05-25	碳酸盐化辉长岩	1.32	0.11	-0.09	-0.09
ZK04-27	矿石	3.9	-0.81	-0.09	0.00
ZK04-30	矿石	7.56	-0.98	-0.06	0.10
ZK04-33	矿石	14.8	-0.80	-0.01	0.08
ZK06-27	矿石	0.475	-1.18	-0.02	0.08
ZK06-30	矿石	1.34	-0.66	0.00	-0.03
ZK06-32	矿石	3.84	-0.94	-0.01	0.02
ZK06-33	矿石	6.22	-1.52	0.01	0.05
ZK05-27	矿石	5.18	-0.97	-0.03	0.11
ZK05-29	矿石	0.711	-0.70	0.01	0.06
ZK05-33	矿石	0.368	-1.47	0.07	0.12
ZK05-34	矿石	20.4	-1.09	0.08	0.16

续表 5.1 二道坎银-铅-锌矿区汞含量 (ppm) 和同位素组成 (‰)

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
ZK05-37	矿石	17.9	-1.24	-0.03	0.05
ZK04-36	碳酸盐化闪长岩	0.32	0.50	0.03	-0.04
ZK04-39	碳酸盐化闪长岩	0.087	-1.83	0.09	0.02
ZK06-35	硅化闪长岩	0.82	-0.94	-0.02	-0.04
ZK06-37	碳酸盐化闪长岩	1.28	-1.22	0.08	0.08
ZK06-41	碳酸盐化闪长岩	0.349	-0.46	0.03	0.07
ZK05-41	碳酸盐化闪长岩	0.084	-0.30	-0.02	0.00
ZK05-29Py	黄铁矿	20.7	-1.02	0.03	0.08
ZK04-32Py	黄铁矿	20.7	-0.91	0.05	0.06
ZK05-27Py	黄铁矿	8.85	-1.16	0.07	0.13
ZK05-36Py	黄铁矿	19.5	-1.11	0.07	0.13
ZK04-30Py	黄铁矿	20.5	-0.93	0.03	0.14
ZK06-32Py	黄铁矿	8.17	-0.86	0.06	0.15
ZK04-32Mag	磁铁矿	0.099	-1.12	0.01	0.05
ZK05-33Mag	磁铁矿	0.047	-0.18	0.03	0.14
ZK06-30Mag	磁铁矿	0.772	-0.30	0.02	0.09
ZK05-29Mag	磁铁矿	0.352	-1.42	0.08	0.13
ZK05-36Mag	磁铁矿	0.328	-0.65	0.05	0.17
ZK04-30Mag	磁铁矿	0.222	-0.77	0.04	0.06
ZK05-29AQ	石英	0.022	-0.57	-0.02	0.04
ZK04-32Q	石英	0.091	-1.14	0.03	0.09
ZK06-32Q	石英	0.051	-0.66	0.01	0.11
ZK06-30Q	石英	0.038	-0.43	0.01	0.01
ZK05-27Q	石英	0.016	-0.58	0.05	0.12
ZK05-29Q	石英	0.028	-0.74	-0.02	0.06
ZK05-36Q	石英	0.078	-1.02	0.03	0.13
ZK05-33Q	石英	0.008	-0.65	-0.02	0.07
ZK06-20C	方解石	0.35	0.71	-0.05	-0.09
ZK04-21C	方解石	0.129	0.87	-0.02	-0.11
ZK06-11C	方解石	0.169	-0.17	-0.01	-0.12
ZK05-5C	方解石	0.066	-0.37	0.01	-0.05
ZK04-13C	方解石	0.087	0.08	-0.07	-0.04
ZK06-4C	方解石	0.002	0.55	-0.01	-0.02
ZK06-15C	方解石	0.058	0.90	-0.10	-0.18
ZK06-21C	方解石	0.049	-0.61	-0.05	-0.08
ZK05-2C	方解石	0.018	0.39	-0.09	-0.08
ZK05-22C	方解石	0.009	-0.26	-0.02	-0.03
EDR-2	泥鳅河组砂岩	0.026	-0.24	-0.06	-0.06
EDR-3	泥鳅河组砂岩	0.023	-0.37	-0.04	-0.05
EDR-4	泥鳅河组砂岩	0.012	-0.31	-0.04	-0.04

续表 5.1 二道坎银-铅-锌矿区汞含量 (ppm) 和同位素组成 (‰)

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
EDR-5	泥鳅河组砂岩	0.021	-0.09	-0.08	-0.02
SH-1	黄花沟组砂岩	0.002	-0.48	-0.07	-0.04
SH-2	黄花沟组砂岩	0.01	-0.75	-0.09	-0.08
SH-3	黄花沟组砂岩	0.005	-0.70	-0.09	-0.07
SW-1	卧都河组砂岩	0.002	-1.62	0.06	0.06
SW-2	卧都河组砂岩	0.002	-0.24	-0.05	-0.02
NQ-1	泥鳅河组砂岩	0.017	-0.52	0.02	-0.01
NQ-2	泥鳅河组砂岩	0.019	-0.22	-0.01	0.01
NQ-3	泥鳅河组砂岩	0.022	-0.30	-0.04	0.00
NQ-4	泥鳅河组砂岩	0.008	0.07	-0.07	-0.01
NQ-5	泥鳅河组砂岩	0.017	0.02	-0.01	-0.03
OT-1-3	铜山组砂砾岩	0.001	0.09	-0.10	-0.04

5.1.2.2 汞同位素组成

二道坎矿区及周边地质样品汞同位素组成见图 5.5。所有样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ (2.73‰) 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (0.35‰) 变化范围分别是分析误差的 27 和 7 倍, 表明二道坎成矿系统中与显著的汞同位素质量分馏和非质量分馏信号。矿石样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值变化从 -1.52‰ 到 -0.66‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 变化从 -0.03‰ 到 0.16‰; 泥鳅河组砂岩具有较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (从 -1.09‰ 到 0.76‰) 和较低的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (从 -0.09‰ 到 0.04‰); 蚀变辉长岩和闪长岩样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (分别为 -1.52‰ 至 0.45‰ 和 -1.83‰ 至 0.50‰) 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (分别为 -0.14‰ 至 0.15‰ 和 -0.04‰ 至 0.08‰) 变化范围均较大。区域地层样品 $\delta^{202}\text{Hg}$ (-1.62 至 0.09‰) 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (-0.08 至 0.01‰) 值与围岩泥鳅河组样品相似。

二道坎矿区热液矿物 $\delta^{202}\text{Hg}$ (-1.16‰ 至 -0.86‰) 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (0.06‰ 至 0.15‰) 值变化范围较小。磁铁矿和石英 $\delta^{202}\text{Hg}$ 组成分别为 -1.42‰ 至 -0.18‰ 和 -1.14‰ 至 -0.43‰, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值分别为 0.05-0.17‰ 和 0.01-0.13‰, 与黄铁矿样品汞同位素组成相似 (图 5.5)。与上述三种热液矿物相比, 方解石具有较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (-0.61‰ 至 0.90‰) 和较低的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ (-0.18‰ 至 -0.02‰) 值。

5.1.3 对热液演化过程物源的限定

5.1.3.1 汞同位素组成指示金属不同源区

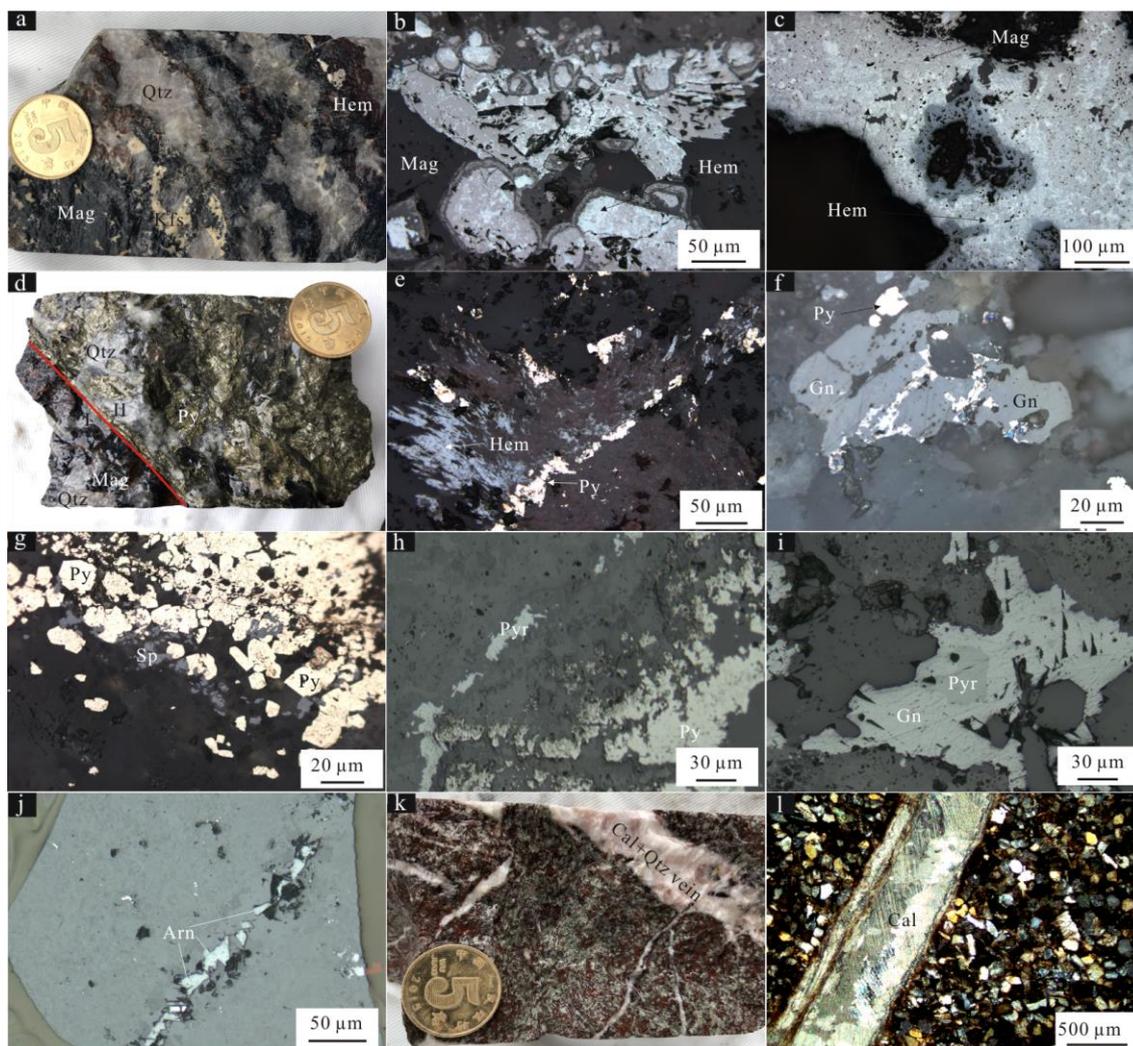


图 5.3 (a-c) 早期 (I) 石英+磁铁矿+赤铁矿+钾长石组合; (d) 多金属硫化物期 (II) 黄铁矿+石英细脉; (e) II 期黄铁矿脉切穿 I 期赤铁矿和磁铁矿脉; (f) 方铅矿和黄铁矿共生关系; (g) 黄铁矿和闪锌矿在石英脉内共生; (h-i) 深红银矿、黄铁矿和方铅矿共生关系; (j) 石英脉中的辉银矿; (k-l) 围岩中的方解石+石英细脉 (III)

Hem-赤铁矿; Mag-磁铁矿; Qtz-石英; Py-黄铁矿; Gn-方铅矿; Cal-方解石; Arn-辉银矿; Pyr-深红银矿, Sp-闪锌矿

二道坎矿床 I 和 II 阶段热液矿物 (磁铁矿、黄铁矿和石英) 显示负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 与全球范围内汞矿床的矿石样品相似 (图 5.5), 但不同于地幔物质汞同位素特征 ($\delta^{202}\text{Hg} \sim 0\%$, Sherman et al., 2009)。晚期方解石样品的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值为弱负到显著正 (图 5.5), 与早期矿物具有明显的差异。以往研究推断, 显著的 Hg-MDF 可能由热液沸腾、氧化还原反应和矿物沉淀触发 (Smith et al., 2005; 2008; Sherman et al., 2009; Tang et al., 2017)。在本研究中, 虽然成矿热液的氧化还原

条件从 I 阶段（磁铁矿氧化）转变为 II 阶段（黄铁矿还原）有所变化，但磁铁矿和黄铁矿中 $\delta^{202}\text{Hg}$ 并没有显著差异（图 5），排除了氧化还原反应作为触发 Hg 同位素质量分馏的主要因素。这些热液矿物是在类似的压力条件下形成的，排除了热液流体沸腾的主要因素，因为热液系统沸腾作用常导致不同深度上汞同位素组成的差异（Smith et al., 2005）。因此，热液矿物之间 $\delta^{202}\text{Hg}$ 的显著差异可能是由不同的汞循环途径引起的，包括从不同的源释放或浸出、以及最终的沉淀过程。前人研究表明，从源区岩石中滤取汞会导致 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值的变化 ($<0.6\text{‰}$)（Smith et al., 2008），并且轻的汞同位素倾向优先进入矿石矿物中（Sherman et al., 2009）。

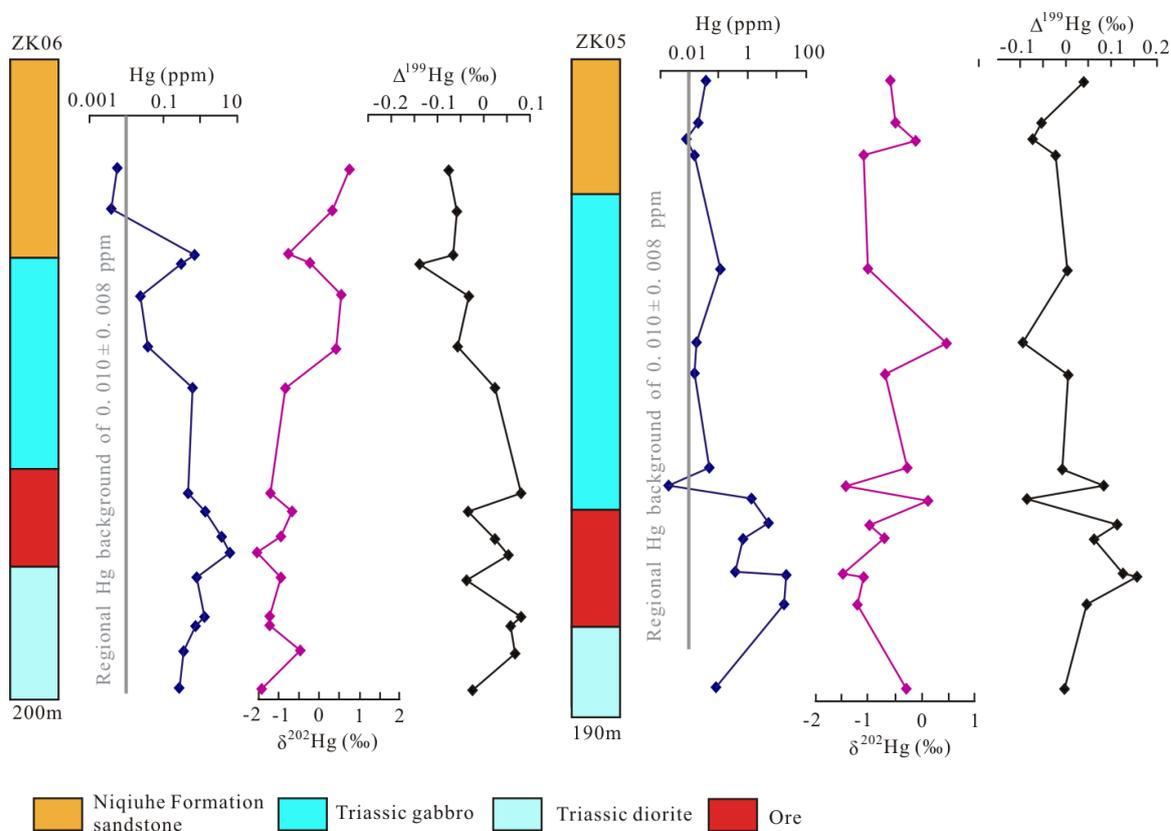


图 5.4 二道坎矿区钻孔（ZK06 和 ZK05）剖面中汞含量和汞同位素空间分布图

在我们的样品中可以观察到不同的 Hg-MIF，样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值在 -0.18‰ 至 -0.17‰ ，这与最近对全球热液汞和金矿床中观察到的 Hg-MIF 信号相似（Deng et al., 2021）（图 5.6）。如图 5.6 所示，二道坎矿床中的岩石、矿石和热液矿物样品的 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值为 ~ 1.0 ，表明汞（II）光还原作用是观察到的 Hg-MIF 形成的主要因素（Bergquist and Blum, 2007）。地球表面的汞储库，如海洋（海洋沉积物和海水）和陆地系统（如土壤和植被）分别具有正的和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 信号（图 5.5），与地幔 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (~ 0) 显著不同（Sherman et al., 2009）。前人研

究也表明, Hg-MIF 不太可能发生在热液成矿过程中 (Smith et al., 2008; Yin et al., 2016)。因此, 在二道坎矿床中观测到的 Hg-MIF 信号表明, 该成矿系统的汞曾参与表生循环作用。

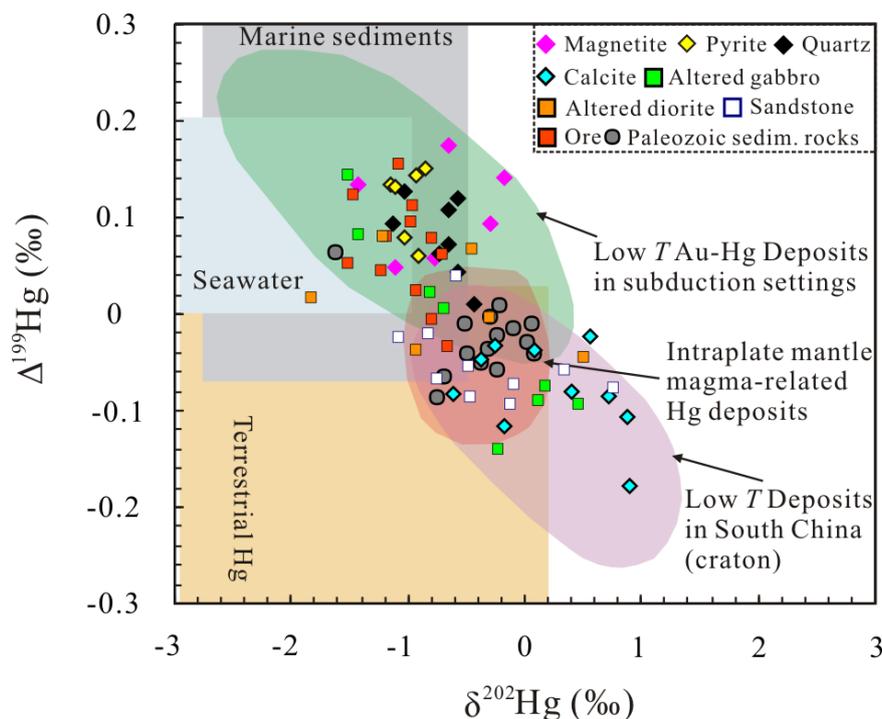


图 5.5 本次研究地质样品 $\Delta^{199}\text{Hg} - \delta^{202}\text{Hg}$ 图解

图中金矿汞同位素组成区域引自 Deng et al. (2021), 陆地汞同位素区域引自 Blum et al. (2014), 海相沉积物区域引自 Yin et al. (2015) 和 Meng et al. (2019), 海水区域引自 Štok et al. (2015)

在二道坎矿床中, $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 呈负相关 (图 5.5), 暗示矿区汞具有两个来源。通过详细观察数据, 发现 $\delta^{202}\text{Hg}$ 与 $1/\text{Hg}$ 呈显著正相关, $\Delta^{199}\text{Hg}$ 与 $1/\text{Hg}$ 呈负相关 (图 5.7)。根据这些相关性, 可以识别出两个汞端成员: 一个端元具有较高的汞含量, 较低的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (源 1), 主要对应矿石和早期热液矿物; 另一个端元具有较低的汞含量, 较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (源 2), 对应于矿区围岩。而受热液蚀变改造的辉长岩和闪长岩样品的汞同位素组成与两个端元具有不同程度的重叠 (图 5.6 和 5.7), 表明汞混合程度具有一定的差异。

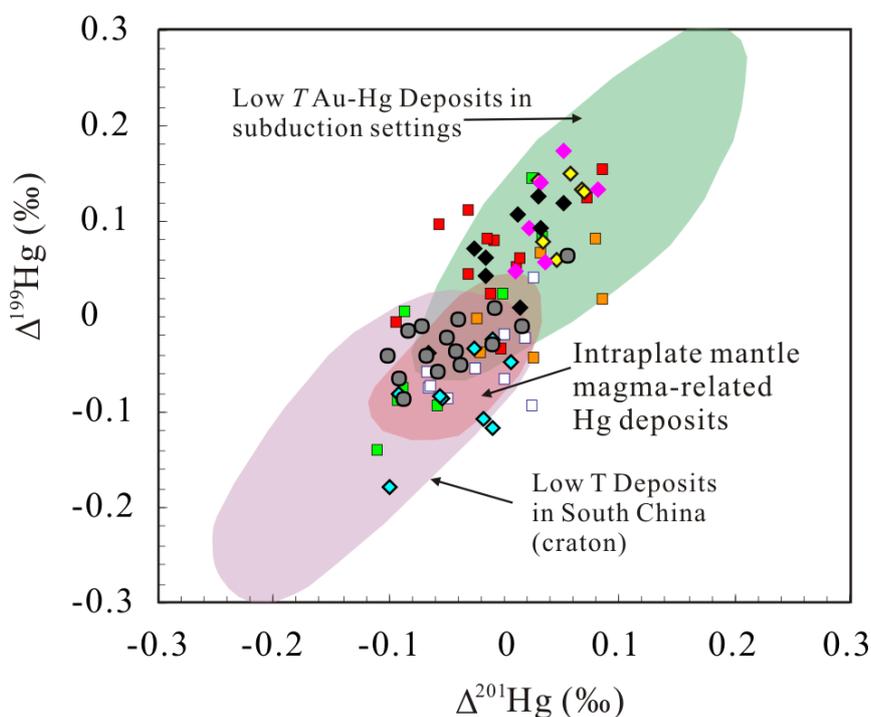


图 5.6 本次研究地质样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\Delta^{201}\text{Hg}$ 图解 (据 Deng et al., 2021)

5.1.3.2 洋壳金属贡献和二道坎银-铅-锌成矿模式

二道坎矿床中并不发育源自加厚下地壳或者洋壳熔体的埃达克质花岗岩,这类岩石通常与斑岩—浅成低温热液矿床的形成关系密切 (Defant and Drummond, 1990; Thieblemont et al., 1997; Kay and Mpodozis, 2001), 排除了加厚大陆地壳或海洋地壳的汞贡献。所研究矿床中三叠纪闪长岩和辉长岩与矿床同时形成 (Xu et al., 2019), 控制着矿体分布 (图 5.2), 表明成矿金属可能是由地幔衍生岩浆携带到地壳浅部。在二道坎矿床中, 含银的硫化物中有大量的碲 (Xu et al., 2019), 这被认为是岩浆或地幔脱气的标志 (Rubin, 1997)。然而, 矿石、磁铁矿、黄铁矿和石英样品的显著正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值和海样 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值排除了汞的地幔来源 ($\Delta^{199}\text{Hg} \sim 0$; Sherman et al., 2009)。鉴于区域分布的古生代碎屑岩呈负 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值及区域上缺失具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的大洋页岩 (Blum et al., 2014), 我们认为二道坎矿床汞的富集可能与俯冲洋壳携带大洋系统中具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的汞有关。

在三叠纪期间, 二道坎矿床所在的多宝山地区经历了由蒙古-鄂霍茨克洋南向俯冲主导的活动大陆边缘环境 (Yuan et al., 2019)。这一构造背景也在该地区来自交代地幔熔体的三叠纪弧岩浆岩所证实 (Li et al., 2017), 进一步表明成矿时期有洋壳俯冲作用。

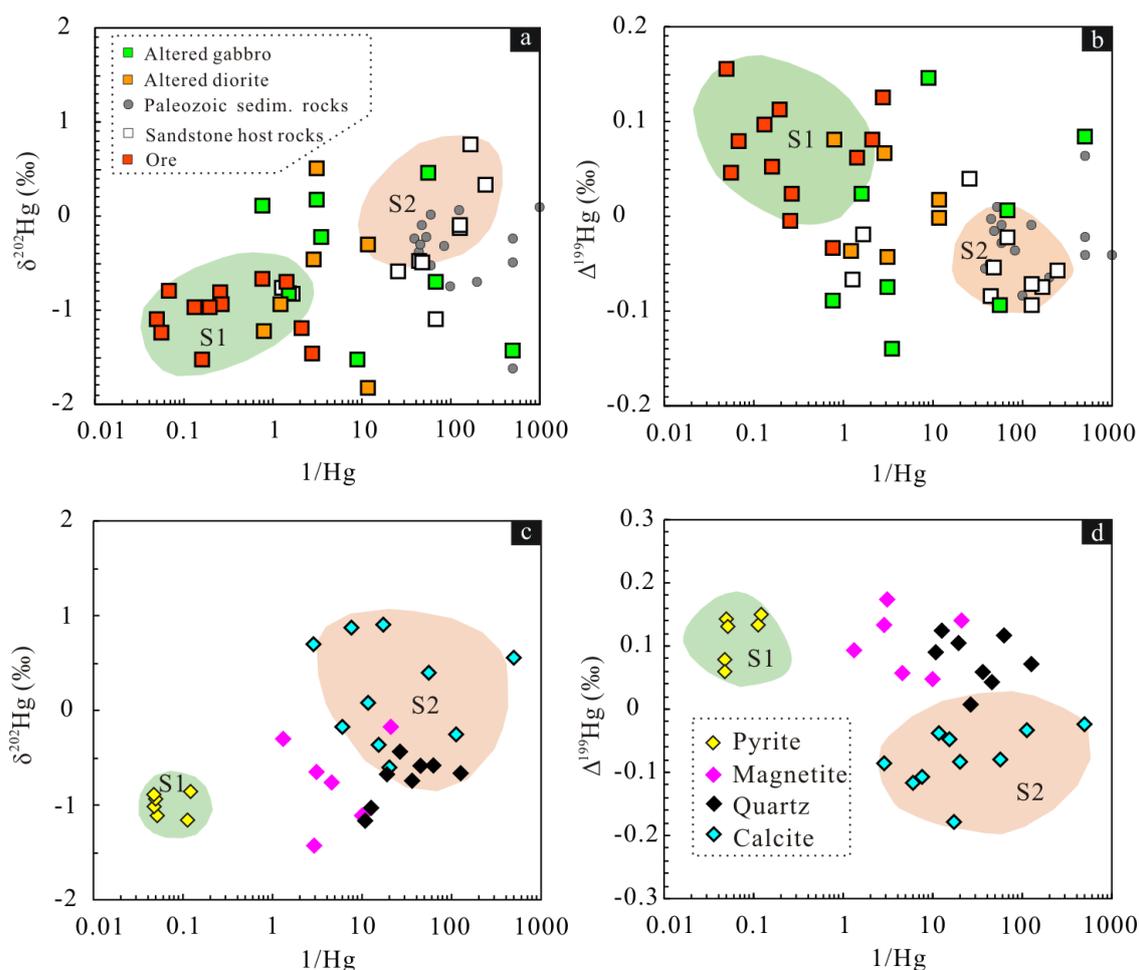


图 5.7 二道坎银-铅-锌矿区(a-b)岩石和(c-d)热液矿物样品 $\delta^{202}\text{Hg} - 1/\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg} - 1/\text{Hg}$ 图解

在俯冲带，随着俯冲深度和温度的增加，硫化物和远洋粘土可能在较早的阶段就收到破坏，成为洋壳释放流体重要组分（Kurzawa et al., 2019）。汞和其他亲铜元素（如 Cu、Mo、Au、Ag、Pb 和锌）主要进入硫化物或被硫化物吸附（Bower et al., 2008）。根据 Deng et al. (2021) 的观点，在大洋板片脱水过程中，汞和其他硫系元素可能从沉积物和蚀变的海洋地壳中迁移。这些成分可以在跨圈层岩浆系统中运输，并最终释放到岩浆-热液流体中，在浅成低温热液系统中沉淀（图 5.8a）。成矿过程中，最初由岩浆-热液流体主导，沉淀的矿物中可以观察到正的 Hg-MIF 信号。而随着成矿温度降低和流体演化，流体成分逐渐过度到以大气降水为主。大气降水携带从陆地地层中淋滤的具有负的 Hg-MIF 信号汞，最终沉淀在晚期的石英-方解石脉中（图 5.8b）。

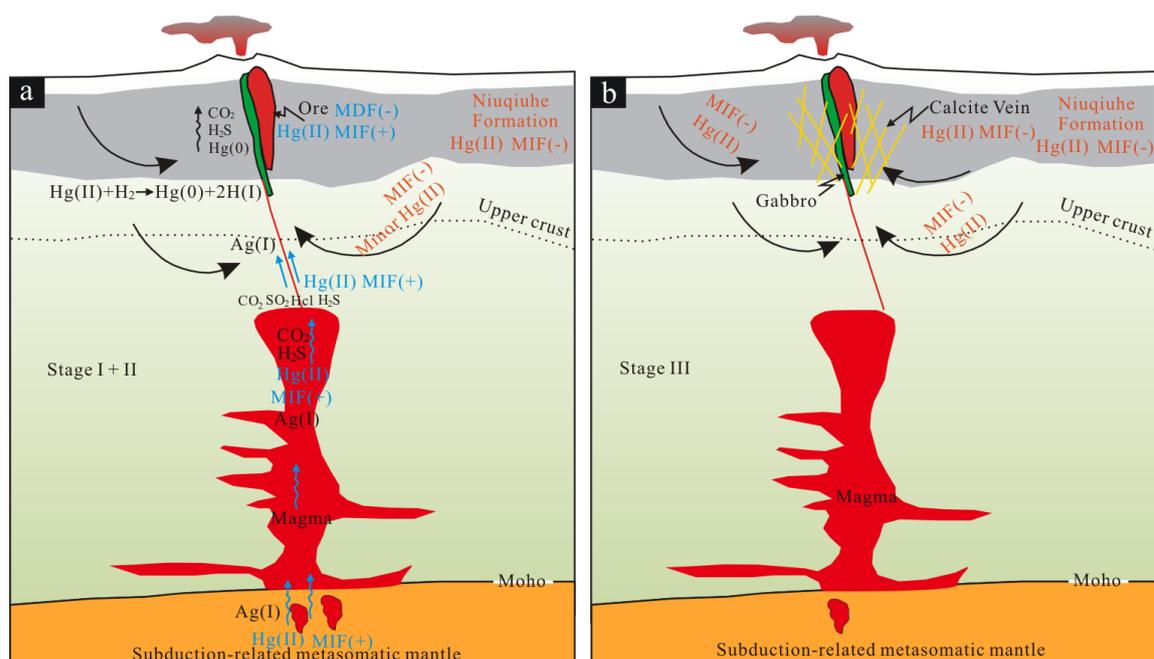


图 5.8 基于汞同位素组成建立的二道坎银-铅-锌成矿过程模型 (a) 弧岩浆流体作用导致成矿期次 I 和 II 中较高的汞富集和正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值; (b) 大气降水主导作用阶段导致热液期次 III 中较低的汞含量和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值

通过对二道坎矿床汞同位素组成研究, 我们的研究发现围岩和矿石以及热液矿物中汞同位素组成特征对比有助于建立汞的来源端元。成矿早期和晚期样品中汞同位素非质量信号的差异反映流体演化过程中主导地位逐渐从岩浆热液流体转化到非岩浆热液流体 (本次研究中为大气降水)。结合以往对华南低温脉状矿床的研究, 更能清晰的看出不同构造环境形成的热液矿床汞同位素组成具有显著的差异。

5.2 对华南锑矿床成矿物质来源的启示

锑 (Sb) 资源在全球的分布并不均衡 (图 5.9; Schulz et al., 2017)。中国 Sb 资源量占全球近三分之一, 且绝大部分蕴藏在华南 Sb 矿带中 (Wu, 1993; 马东升等, 2002; USGS, 2020), 这其中就包括全球最大的锡矿山 Sb 矿床。华南 Sb 矿床的成因是经济地质学家的重点研究对象, 尤其在矿床特征等方面近年来取得了重大进展 (马东升等, 2002; Peng 和 Frei, 2004; Gu et al., 2007; Hu et al., 2017; Li et al., 2020; 张天羽等, 2020)。然而, 对于这些 Sb 矿床成矿金属的来源目前仍存在很大争议。前人利用传统地球化学和同位素示踪 (如 H-O、S 和 Pb 同位素) 手段来限定这些 Sb 矿床的金属来源, 但受上述方法机理的多解性限制, 目前还

不清楚成矿物质是源自岩浆、基底或古生代围岩 (Hu et al., 2017; 胡瑞忠等, 2020)。



图 5.9 全球主要 Sb 矿床分布和华南 Sb 矿带位置图

(据 Schulzet al., 2017 修改)

华南 Sb 矿床可以被细分为两个具有明显不同矿物组合、矿体和围岩特征的亚类 (单一 Sb 矿床和 Sb 多金属矿床; Peng 和 Frei, 2004; Fu et al., 2020)。前人对全球最大的锡矿山 Sb 矿床 Hg 同位素研究认为 Hg 主要来自前寒武变质基底 (Fu et al., 2020)。在此基础上, 本文将研究对象扩展到华南 Sb 多金属矿 (沃溪 Sb-Au-W) 和其他代表性单一 Sb (半坡 Sb 矿床) 矿床。此外由于缺少系统的华南前寒武基底和古生代围岩地层 Hg 同位素组成数据, 也给精确限定华南 Sb 矿床成矿物质来源带来了一定的障碍。因此, 本文同时开展了对华南前寒武基底和古生代地层 Hg 同位素组成的研究, 旨在通过对比 Sb 矿床和这些地壳岩石 Hg 同位素组成的对比, 来限定华南晚中生代 Sb 矿床成矿物质来源。

5.2.1 地质和样品概况

5.2.1.1 区域地质背景

华南 Sb 矿带呈 NE-SW 向沿 1000km 长的由新元古代期间扬子和华夏地块陆陆碰撞而成的江南造山带展布 (Liet al., 2009; Zhao, 2015; 图 5.10a)。华南 Sb 矿带是华南低温成矿域的组成部分 (Zaw et al., 2007), 后者主要包含滇黔 Pb-Zn

成矿省、右江盆地 Au-As-Sb-Hg 成矿省和湘中盆地及其附近的 Sb-Au 成矿省 (Hu et al., 2017; 图 5.10a-b)。区域上出露新元古代低级变质火山-沉积地层和新元古代铝质花岗岩 (Zhao 和 Cawood, 2012) 以及古生代-白垩纪沉积地层 (张天羽等, 2020)。前寒武低级变质碎屑岩构成了区域基底, 分布上贯穿整个江南造山带 (图 5.10b)。盖层主要由古生代-白垩纪地层组成, 可以细分为两个岩石-构造单元: (1) 寒武系-上三叠统海相沉积地层, 主要包含厚层状黑色页岩和带有页岩和砂岩夹层的碳酸盐岩; (2) 上三叠统-白垩系陆相碎屑层, 主要由砂岩构成 (马东升等, 2002; Hu et al., 2017; Fu, 2020a)。与华夏地块相比, 江南造山带西南端岩浆作用相对较弱 (Zhao 和 Cawood, 2012)。

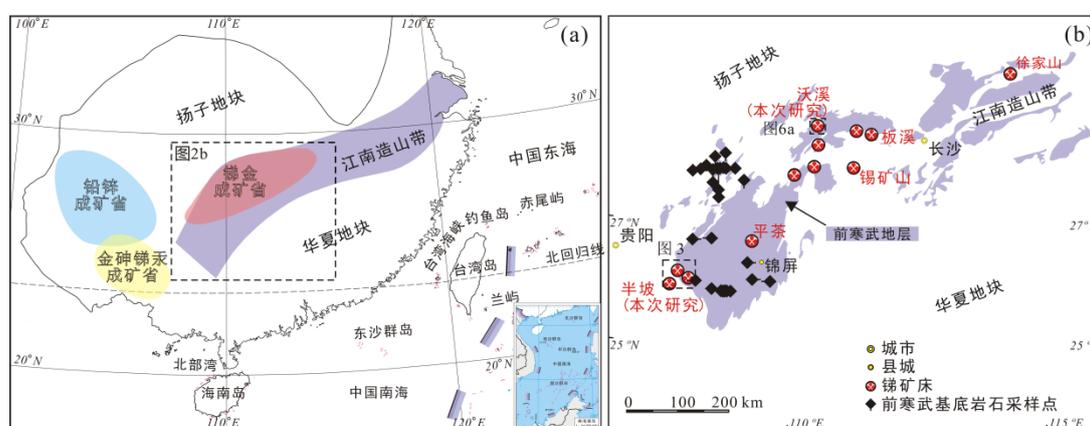


图 5.10 (a) 华南构造纲要图, 显示扬子和华夏地块、江南造山带和华南晚中生代低温成矿域位置 (据 Hu et al., 2017 修改) 和 (b) 华南 Sb 矿带西段简图 (据 Luo et al., 2020 修改)

华南 Sb 矿床产于古生代-三叠系地层中, 与岩浆岩没有直接的成因关系 (马东升等, 2002; 胡瑞忠等, 2020; Li 等, 2020)。Sb 矿床可以分为单一 Sb 矿和 Sb 多金属矿。单一 Sb 矿床主要产出于古生代地层中, 分布在湘中盆地和江南造山带西南端, 其中以锡矿山和半坡 Sb 矿床为代表 (图 5.10b 和图 5.11; Fan 等, 2004; 肖宪国, 2014)。而 Sb 多金属矿床, 如沃溪和板溪等, 则主要分布在湘中盆地的西北边缘, 产于前寒武纪低级变质基底中 (图 5.10b; Gu et al., 2007; Zeng et al., 2017)。成矿年代学研究表明, 大部分的大型 Sb 矿床形成于晚侏罗-早白垩世, 成矿年龄为 160~120Ma (如板溪 Sb 矿, 124Ma, Li et al., 2020; 锡矿山 Sb 矿, 156~124Ma, Peng et al., 2003; 半坡 Sb 矿, 131Ma, 肖宪国, 2014), 少量矿床则形成于早古生代和中-晚三叠世 (Hu et al., 2017)。

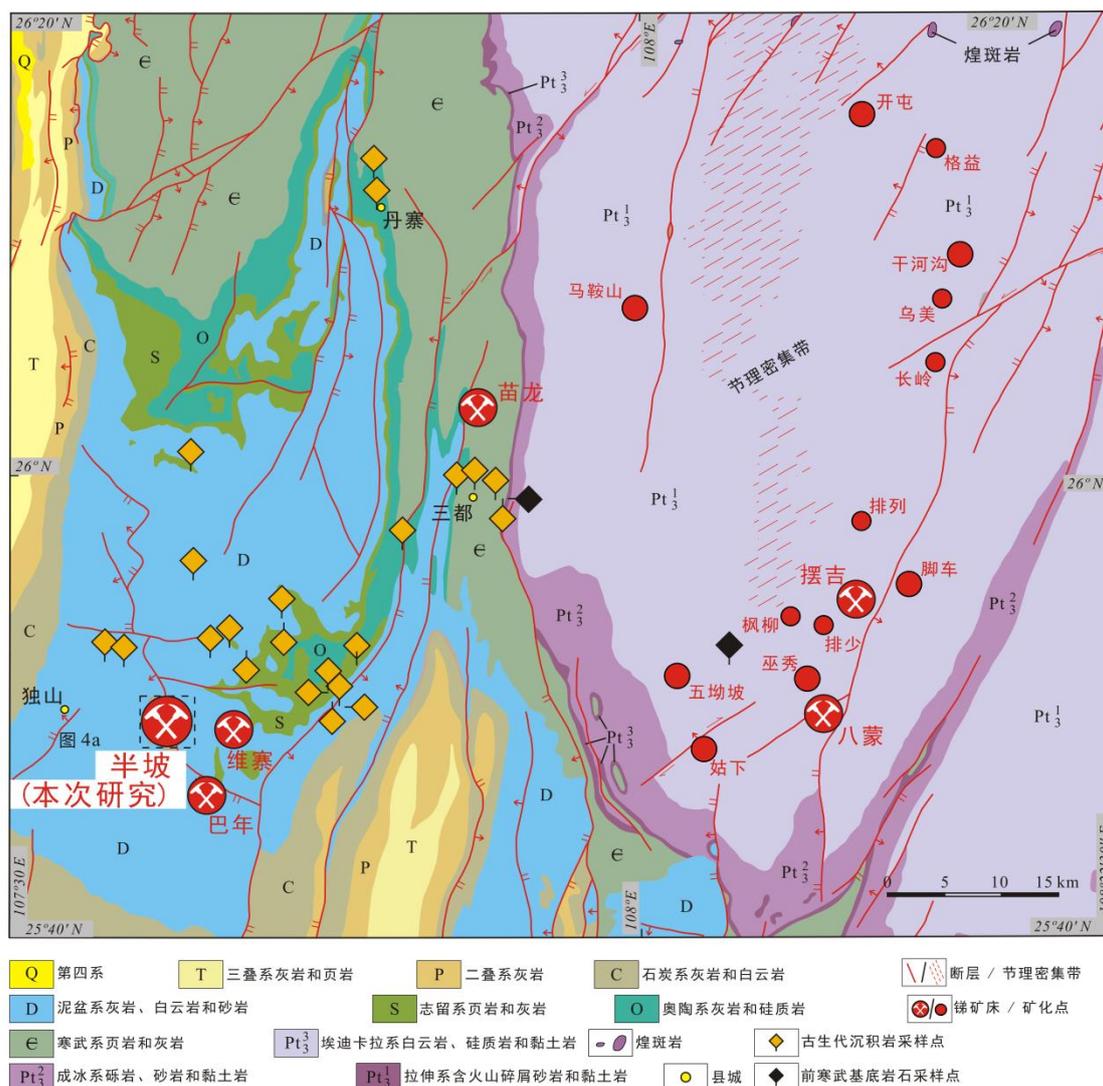


图 5.11 独山矿田及邻区地质图

5.2.1.2 矿区地质

半坡 Sb 矿位于江南造山带西南端内呈 ENE-WSW 走向的半坡箱状背斜中（图 5.10b 和图 5.11），具有 Sb 金属量 148,200t（李志斌, 2014），矿石品位为 2.00~3.79%（肖宪国, 2014）。半坡矿区沉积地层主要包含下泥盆统丹林组和舒家坪组（石英砂岩夹黑色页岩、泥岩和粉砂岩）以及中泥盆统龙洞水组、邦寨组和独山组地层（灰岩、白云岩和少量黏土岩）。此外，可见小面积南北向展布的第四系盖层分布在半坡 Sb 矿床的中部（图 5.12a; 王学焜和金世昌, 1994）。

半坡 Sb 矿床为一处典型的切穿下泥盆统砂岩地层的脉状矿床（图 5.12b）。矿体主要沿 NNW-SSE 向的半坡正断层发育，在水平和垂向上均呈典型的脉状和透镜状（图 5.12; 王学焜和金世昌, 1994; 肖宪国, 2014）。矿石主要呈裂隙脉和细脉状，少量呈浸染状分布在矿体边缘（图 5.13a-c）。与其他单一 Sb 矿床类似，

半坡 Sb 矿辉锑矿是唯一具有经济价值的金属矿物（图 5.13d-f）。脉石矿物主要为石英、方解石和白云石（图 5.13a-c）及少量的绢云母、石膏和重晶石。半坡矿床成矿阶段可以分为石英-黄铁矿-辉锑矿阶段、方解石-辉锑矿阶段和黄铁矿-辉锑矿阶段。热液阶段相关的围岩蚀变包括弥漫状硅化、碳酸岩化、黄铁矿化以及少量的绢云母化。

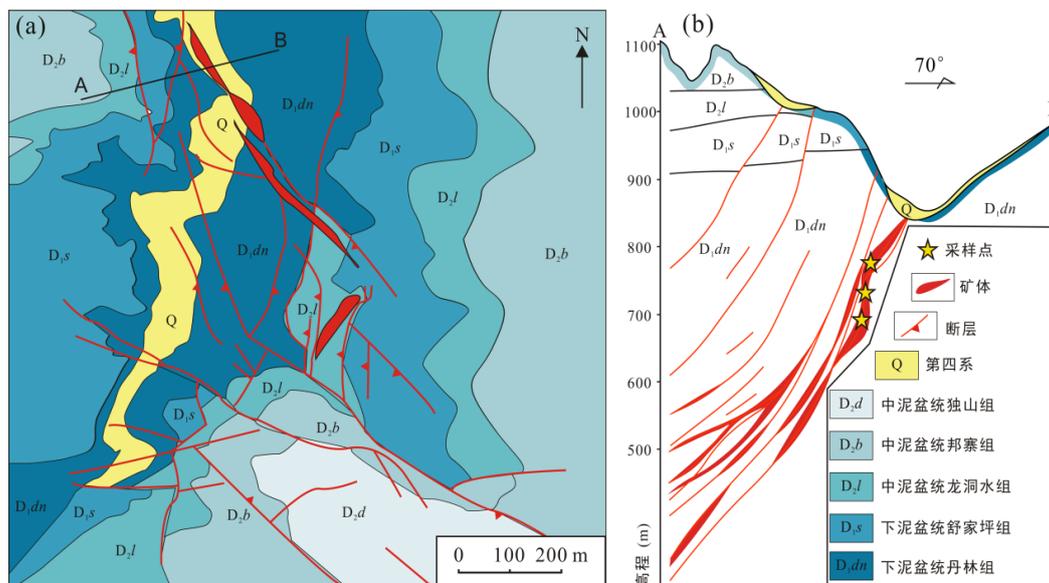


图 5.12 (a) 半坡 Sb 矿床地质图（据王学焜和金世昌, 1994 修改）和 (b) 半坡 Sb 矿床 A-B 勘探线剖面图（据肖宪国, 2014 修改）

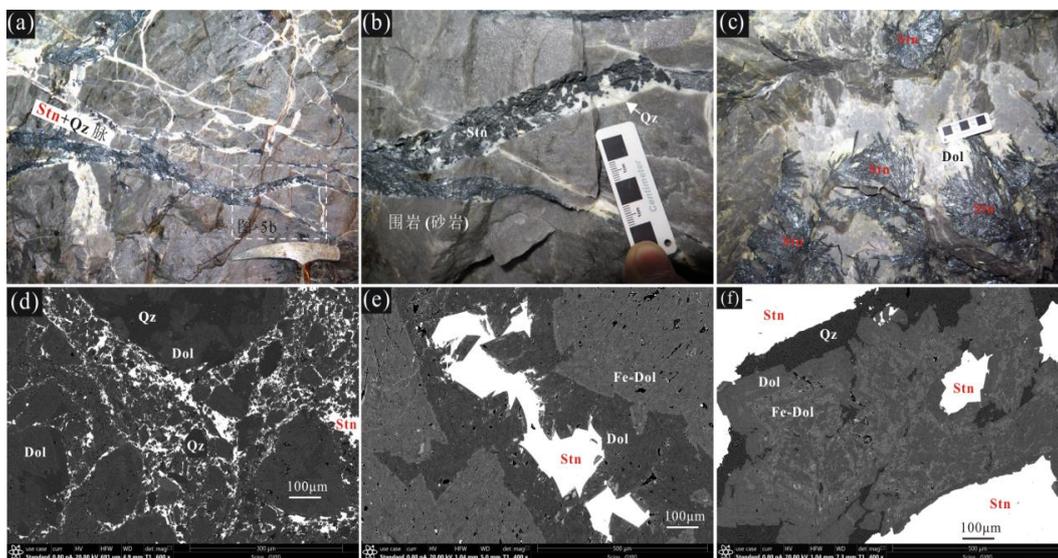


图 5.13 半坡 Sb 矿床矿化特征代表性图像

(a) 弥漫状辉锑矿-石英脉体；(b) 辉锑矿-石英粗脉；(c) 放射状辉锑矿被白云石环绕；背散射图像显示 (d) 片状石英和白云石及浸染状辉锑矿；(e) 辉锑矿被白云石和铁白云石环绕以及 (f) 白云石和铁白云石环带. Stn-辉锑矿；Qz-石英；Dol-白云石；Ank-铁白云石

沃溪 Sb-Au-W 矿床位于湘中盆地北缘（图 5.10b），矿石资源量包含约 2,200,000t Sb、>50t Au 和 25,000t WO₃，平均品位分别为 2.8%、9.8gt⁻¹ 和 0.3%（Zhu 和 Peng, 2015）。矿区出露地层以新元古代冷家溪群和板溪群以及白垩纪地层为主。冷家溪群分布在矿区的南部（图 5.14a），由板岩、砂质板岩和带有石英和凝灰质砂岩夹层的条带状板岩组成。板溪群由绢云母板岩、硅质板岩、砂岩、砂质板岩和长石砂岩组成，是主要的赋矿地层。白垩纪地层主要由红色砾岩组成（图 5.14a）。

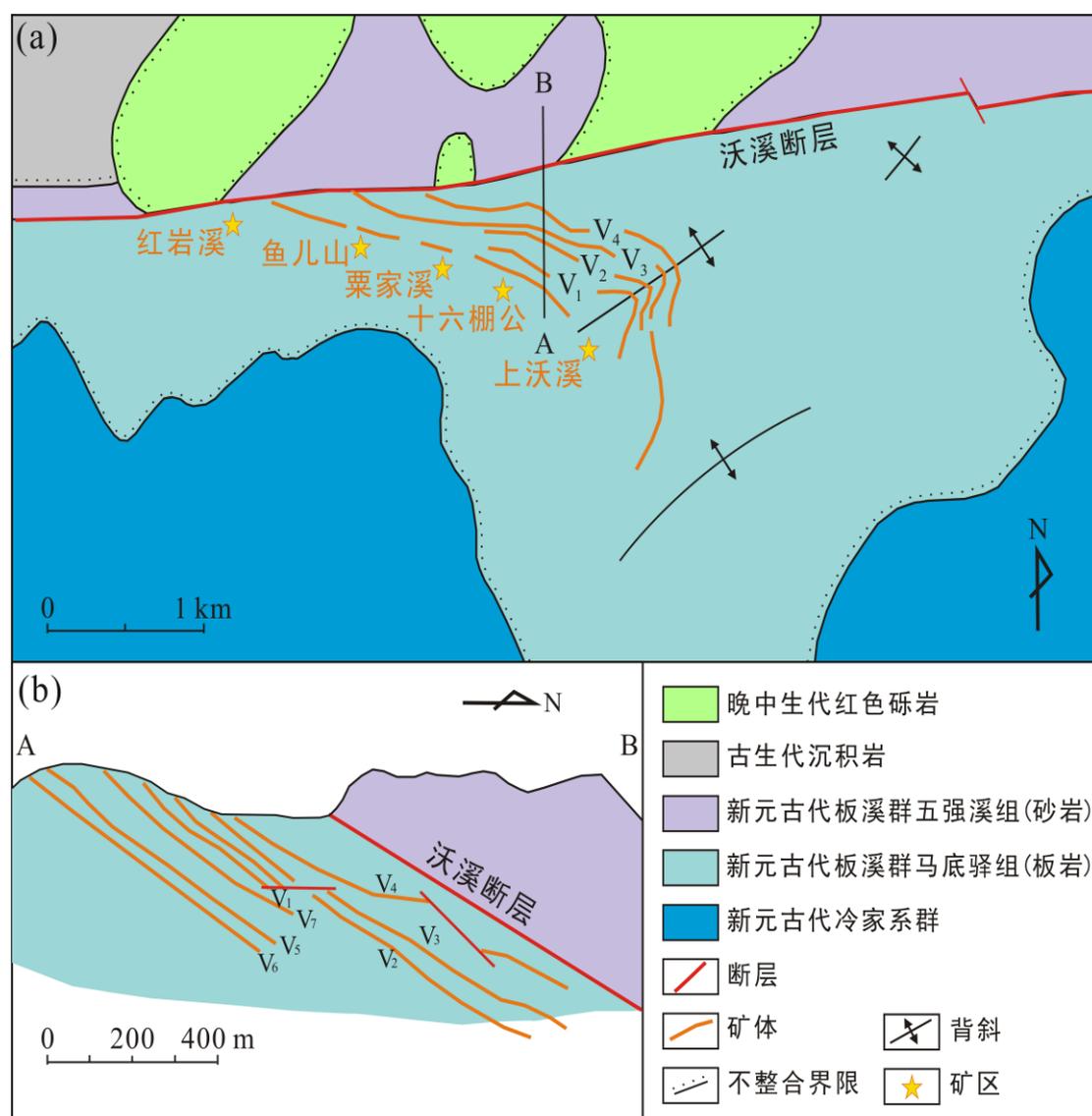


图 5.14(a)湘中沃溪 Sb-Au-W 矿区地质图(据 Peng 和 Frei, 2004 修改)和(b)沃溪 Sb-Au-W 矿区 A-B 剖面图 (据罗献林等, 1996 修改)

沃溪矿区矿化主要发育在 E-W 展布的沃溪断层下盘 (图 5.14b), 以层状、网脉状和不规则石英脉为主。矿体主要产于板溪群马底驿组钙质绢云母板岩内。层状矿脉约占总矿石量的 70%, 空间上平行于赋矿地层和沃溪断层。成矿阶段可以划分为四期: 早期石英-碳酸岩阶段、石英-白钨矿阶段、石英-黄铁矿-辉锑矿阶段和晚期石英-碳酸盐阶段 (刘亚军, 1992; Zhu 和 Peng, 2015)。白钨矿和黑钨矿主要形成于石英-白钨矿阶段。前者发育规模明显优于后者, 二者均主要产于矿区西部 (祝亚男等, 2014)。白钨矿常被晚期石英-黄铁矿-辉锑矿-自然金矿脉穿切 (Zhu 和 Peng, 2015)。围岩蚀变以广泛分布的黄铁矿化、硅化、绢云母化和碳酸盐化为主。金属矿物主要为辉锑矿 (图 5.15a-c)、黄铁矿、白钨矿 (图 5.15d)、自然金 (图 5.15e) 和黑钨矿以及少量的方铅矿、闪锌矿和毒砂。详细的热液矿物组合和矿物学特征参阅 Gu et al. (2007)。前人年代学研究报道两个成矿年龄, 分别为 402Ma (彭建堂等, 2003) 和 145Ma (史明魁等, 1993)。暗示沃溪矿床可能经历了多期次成矿作用。

本次研究从半坡矿床方解石-辉锑矿阶段和沃溪石英-黄铁矿-辉锑矿-自然金阶段矿石中采集辉锑矿样品, 同时从区域地层中采集前寒武低级变质基底岩石和古生代地层岩石样品。区域岩石样品采样地点远离 Sb 矿区 (图 5.10b 和图 5.11), 以排除热液活动对 Hg 的干扰。采取的样品经过干燥、清洗和研磨流程, 获得 200 目粉末样品。

5.2.2 分析测试结果

半坡和沃溪矿区辉锑矿样品总 Hg 含量分别为 6.62~50.6ppm 和 4.23~7.65ppm (表 5.2)。两个矿区辉锑矿样品具有相似的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 分别为 0.47‰~1.57‰和 0.57~2.03‰, 以及相似的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 分别为 0.17~0.02‰和 0.17~0.03‰ (图 5.16)。

区域上古生代地层和基底岩石样品具有较低的总 Hg 含量, 分别为 0.003~0.277 和 0.001~0.809 ppm。与辉锑矿样品相比, 古生代地层岩石具有较低的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (2.40~0.32‰) 和较高的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (0.11~0.27‰)。而前寒武基底样品则显示中等的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 分别为 1.42~0.59‰和 0.20~0.10‰ (图 5.16)。

表 5.2 华南半坡 Sb 矿和沃溪 Sb-Au-W 矿床中辉锑矿、古生代沉积岩和前寒武低级变质基底岩石的总 Hg (ppm) 含量和 Hg 同位素 (‰) 组成

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
DL1	丹林组砂岩	0.011	-1.22	0.06	0.19
DL2	丹林和舒家坪组砂岩	0.009	-2.14	0.08	0.09
DL3	丹林和舒家坪组砂岩	0.007	-1.83	0.26	0.27
DL4	丹林和舒家坪组砂岩	0.011	-0.32	-0.20	-0.03
DL5	丹林和舒家坪组砂岩	0.018	-0.45	-0.11	-0.01
DL6	丹林和舒家坪组砂岩	0.111	-0.64	-0.04	-0.02
DL7	丹林和舒家坪组砂岩	0.089	-1.80	0.02	0.07
BZ1	邦寨组砂岩	0.004	-1.64	-0.04	0.10
DS1	独山组灰岩	0.045	-1.48	0.05	0.16
JWZ1	鸡窝寨组灰岩	0.008	-1.22	0.07	-0.02
JWZ2	鸡窝寨组灰岩	0.011	-0.92	-0.05	0.02
WCP1	望城坡组白云岩	0.003	-1.02	-0.05	0.18
GZT1	高寨田组砂岩	0.005	-0.82	-0.18	-0.05
GZT2	高寨田组粉砂岩	0.008	-0.78	0.12	-0.05
GZT3	高寨田组粉砂岩	0.012	-1.49	0.09	0.19
TG1	同高组灰岩	0.054	-0.88	0.00	0.01
TZ1	桐梓组砂岩	0.041	-1.27	0.02	0.01
TZ2	桐梓组砂岩	0.114	-0.77	0.00	0.05
GT1	锅塘组灰岩	0.119	-1.92	-0.01	0.06
SD1	三都组泥岩	0.018	-2.40	-0.04	-0.11
DLJ1	都柳江组砂岩	0.011	-1.30	-0.05	0.02
ZLG1	渣拉沟组页岩	0.277	-0.99	-0.04	0.02
LB1	老堡组硅质岩	0.809	0.35	-0.03	-0.04
LJP1	黎家坡组硅质岩	0.007	-0.75	-0.07	-0.03
FL1	富禄组砂岩	0.010	-0.83	-0.18	-0.06
CG1	长安组粉砂岩	0.039	-0.44	-0.12	0.03
PL1	平略组板岩	0.016	-0.76	0.01	0.01
QSJ1	清水江组粉砂岩	0.005	-1.12	-0.17	-0.01
QSJ2	清水江组凝灰岩	0.008	-0.33	0.01	-0.05
ZJB1	张家坝组粉砂岩	0.160	-1.26	0.00	0.00
HZX1	红子溪组板岩	0.011	-1.25	-0.13	-0.03
WY1	乌叶组板岩	0.278	0.36	-0.08	0.10
WY2	乌叶组粉砂岩	0.002	-0.83	-0.21	-0.09
JL1	甲路组石英片岩	0.003	-0.75	-0.06	0.01
JL2	甲路组板岩	0.016	0.59	-0.06	-0.11
TC1	铜厂组砂岩	0.010	-0.76	-0.09	-0.20
TC2	铜厂组板岩	0.011	0.35	-0.07	-0.05
HXP1	回香坪组板岩	0.006	-0.45	-0.16	-0.05

续表 5.2 华南半坡 Sb 矿和沃溪 Sb-Au-W 矿床中辉锑矿、古生代沉积岩和前寒武低级变质基底岩石的总 Hg 含量 (ppm) 和 Hg 同位素 (‰) 组成

样号	名称	THg	$\delta^{202}\text{Hg}$	$\Delta^{201}\text{Hg}$	$\Delta^{199}\text{Hg}$
HXP2	回香坪组板岩	0.004	-1.28	0.02	0.07
YJG1	余家沟组粉砂岩	0.004	0.37	-0.05	-0.11
YJG2	余家沟组板岩	0.003	-1.24	-0.14	-0.04
XJ1	下江群变玄武岩	0.001	0.42	-0.01	0.06
XJ2	下江群石英角斑岩	0.003	-0.91	0.01	-0.01
XJ3	下江群变花岗岩	0.009	0.02	-0.19	-0.10
XJ4	下江群变花岗岩	0.007	0.06	-0.19	-0.10
XJ5	下江群变花岗斑岩	0.003	-0.27	-0.26	-0.16
XJ6	下江群变花岗斑岩	0.003	-0.23	-0.12	-0.15
FJS1	梵净山群变辉绿岩	0.008	-1.14	0.07	0.01
FJS2	梵净山群变辉绿岩	0.002	-1.42	-0.20	-0.06
FJS3	梵净山群变玄武岩	0.002	-1.16	-0.21	-0.10
FJS5	梵净山群变辉长岩	0.002	-1.26	-0.03	0.01
FJS6	梵净山群变辉石橄榄岩	0.002	-0.69	-0.01	0.04
FJS7	梵净山群变花岗岩	0.005	-0.50	-0.25	-0.14
695-1	半坡辉锑矿	33.8	0.52	-0.13	-0.17
695-3	半坡辉锑矿	13.2	-0.47	-0.09	-0.08
695-4	半坡辉锑矿	8.82	1.19	-0.18	-0.08
695-7	半坡辉锑矿	6.62	0.53	-0.08	-0.16
695-8	半坡辉锑矿	16.2	0.57	-0.11	-0.04
695-9	半坡辉锑矿	23.5	-0.28	-0.16	-0.08
735-1	半坡辉锑矿	11.8	-0.45	-0.01	0.02
735-2	半坡辉锑矿	10.3	0.16	0.03	0.00
735-6	半坡辉锑矿	19.1	0.26	-0.08	-0.09
735-8	半坡辉锑矿	14.7	0.92	-0.10	-0.12
735-9	半坡辉锑矿	10.3	0.57	-0.12	-0.12
735-10	半坡辉锑矿	10.3	0.32	-0.10	-0.12
775-1	半坡辉锑矿	16.2	1.57	-0.17	-0.15
775-2	半坡辉锑矿	30.9	-0.20	-0.04	-0.03
775-3	半坡辉锑矿	50.6	-0.27	-0.06	0.01
775-5	半坡辉锑矿	20.9	1.04	-0.09	-0.15
775-7	半坡辉锑矿	21.2	-0.17	-0.06	0.01
775-10	半坡辉锑矿	17.7	-0.14	-0.08	-0.04
WX-161	沃溪辉锑矿	6.25	0.57	-0.11	-0.17
WX-34-4	沃溪辉锑矿	5.48	0.65	-0.06	-0.05
XXJK-2	沃溪辉锑矿	7.65	1.9	-0.05	-0.09
W-1	沃溪辉锑矿	5.88	0.77	-0.17	-0.15
WX-147	沃溪辉锑矿	4.23	0.93	-0.04	-0.03
WX-28-5	沃溪辉锑矿	7.44	1.43	-0.11	-0.14

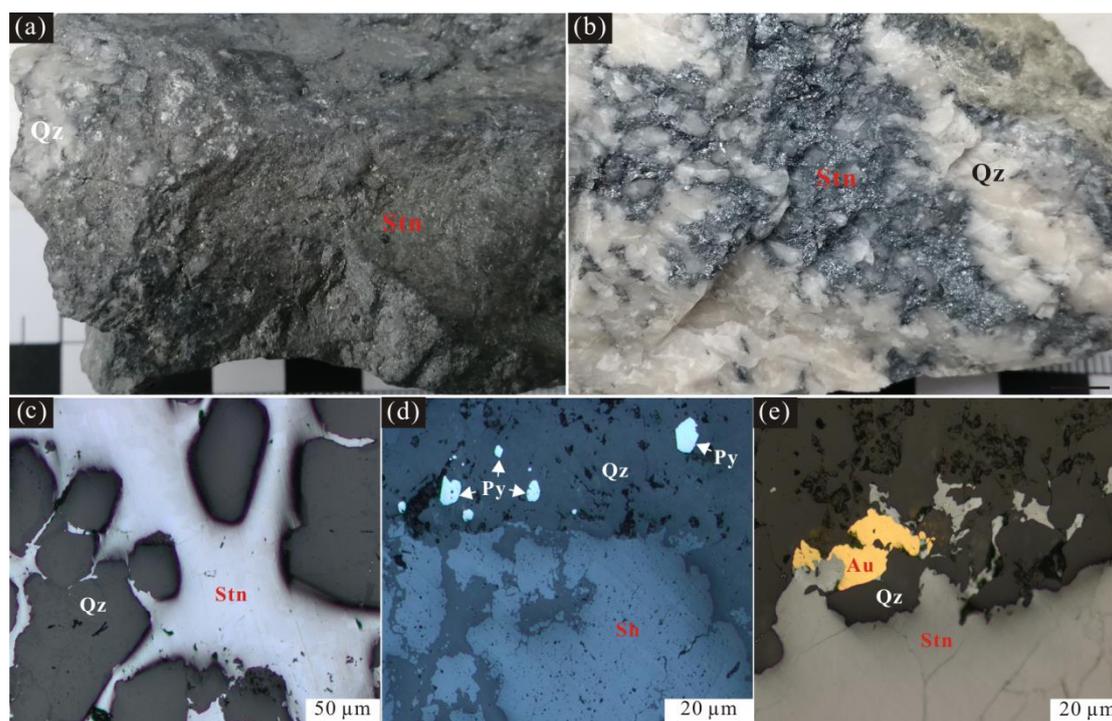


图 5.15 沃溪 Sb-Au-W 矿床手标本和反射光图像

(a) 块状石英-辉锑矿矿石; (b) 脉状石英-辉锑矿-方解石矿石; (c) 脉状辉锑矿; (d) 浸染状细粒黄铁矿和白钨矿; (e) 辉锑矿脉边缘的自然金颗粒。 Qz-石英; Stn-辉锑矿; Sh-白钨矿; Py-黄铁矿; Au-自然金

5.2.3 对锑金属来源的约束

华南半坡和沃溪矿区辉锑矿、古生代沉积岩和前寒武基底样品 Hg 同位素组成见图 5.16。古生代沉积岩具有负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (2.40~0.32‰)，在图 5.16 中与海洋沉积物和陆地土壤的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 范围一致 (Blum et al., 2014)，暗示沉积岩形成后未发生明显的 Hg 同位素质量分馏。变质基底岩石具有比沉积岩高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (1.42~0.59‰)，而与加利福尼亚海岸山脉地区变质岩 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值相似 (变玄武岩 = 0.65‰; 绿片岩 = 0.11~0.20‰; Smith et al., 2008)。本文中，部分变质岩显示正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值 (图 5.16)，明显高于现代及古代沉积物 (岩) (0.68 ± 0.45 ‰, 1SD; Blum et al., 2014)，暗示在变质过程中发生潜在的轻 Hg 同位素的丢失。

半坡和沃溪矿区辉锑矿样品具有较高的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值，平均分别为 (0.32 ± 0.60)‰ (1SD; n=18) 和 (1.25 ± 0.63)‰ (1SD; n=6)。这些数据与中国西南昌都地区错那 Pb-Zn 矿区硫化物 (0.15 ± 0.38)‰; 1SD; n=17; Xu et al., 2018) 以及华南湘中盆地锡矿山 Sb 矿区辉锑矿 (0.41 ± 0.34)‰; 1SD; n=15; Fu et al., 2020a) Hg 同位素质量分馏组成相似。与其他地质储库 Hg 同位素组成相比 (如海洋和

陆地系统 $\delta^{202}\text{Hg}$ 一般为负值, Blum et al., 2014; 地幔物质 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值近似为 0‰, Sherman et al., 2009), 本文所研究的矿床中硫化物样品具有明显的正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值, 表明在热液过程中(如沸腾、氧化还原、矿物沉淀和浸滤; Smith et al., 2005, 2008; Sherman et al., 2009) 产生了 Hg 同位素质量分馏, 导致重 Hg 同位素的富集。

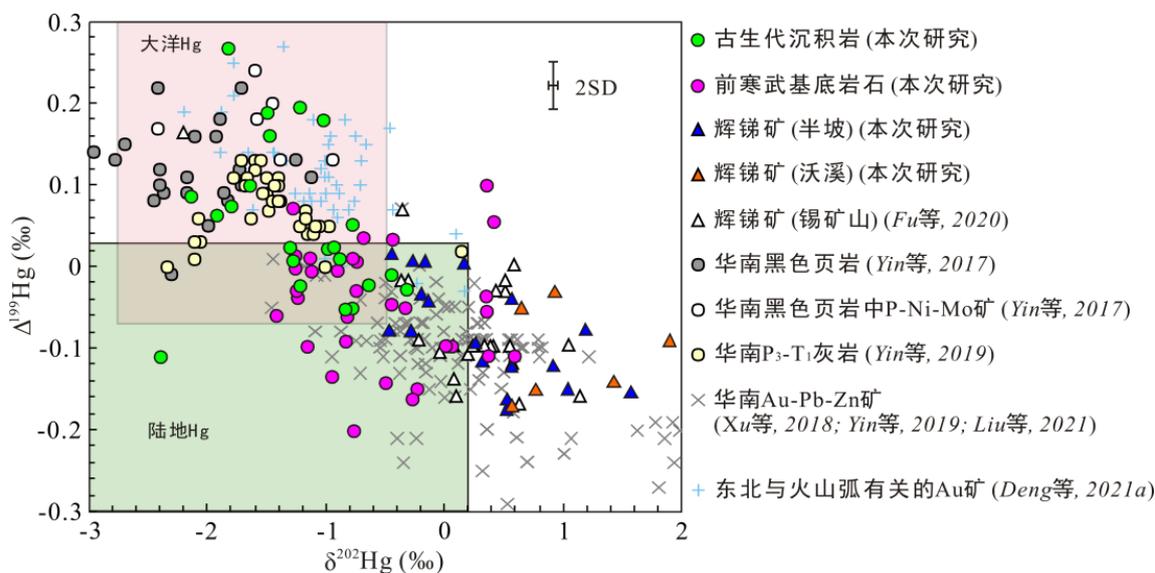


图 5.16 样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ - $\delta^{202}\text{Hg}$ 图解

图中陆相 Hg 区域据 Blum et al. (2014), 海相沉积物 Hg 区域据 Yin et al. (2015) 和 Meng et al. (2019)

由于 Hg 同位素非质量分馏主要发生在光化学反应过程, Hg 同位素非质量分馏可以用来有效指示金属来源。Hg (II) 的光致还原作用使得气态 Hg (0) 具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 剩余 Hg (II) 则具有正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 且二者 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为 ~ 1.0 (Bergquist 和 Blum, 2007)。源自地幔的 Hg $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值近似为 0‰ (Sherman et al., 2009), 但一旦释放到大气环境, 其非质量分馏特征能够被光化学反应所改造。地球表生环境已经观察到显著的 Hg 同位素非质量分馏信号 ($\Delta^{199}\text{Hg}$ 和 $\Delta^{201}\text{Hg}$ 值 $> 10\%$), 且 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值 约为 1.0, 表明 Hg (II) 的光致还原反应是 Hg 产生同位素非质量分馏的主要原因 (Blum et al., 2014)。具体而言, 陆地储库(如植被和土壤)由于 Hg (0) 的沉降而具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值, 而海洋储库(如海水和大洋沉积物)则由于 Hg (II) 的沉降具备正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Blum et al., 2014)。

前人研究发现, 板内岩浆-热液 Hg 矿床 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与地幔值相似, 均近似为 0‰ (Sherman et al., 2009; Gray et al., 2013), 指示 Hg 可能源自地幔。显著的 Hg 同位素非质量分馏信号 ($\Delta^{199}\text{Hg} = 0.4\sim 0.3\text{‰}$) 已在全球很多热液矿床所揭示, 且这些样品 $\Delta^{199}\text{Hg}/\Delta^{201}\text{Hg}$ 比值约为 1 (图 5.17), 表明 Hg 能从地球表层系统再循环到热液系统。例如, 在中国东北地区弧岩浆相关的 Au 矿床研究中发现正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (Deng et al., 2021a), 与海洋储库 (如海水和大洋沉积物) $\Delta^{199}\text{Hg}$ 特征相似。这表明大洋板块俯冲能够把一定量的大洋 Hg 带入弧相关的 Au 矿热液系统中。而华南 Au-Sb-Hg-Pb-Zn 矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值则排除 Hg 来自地幔或海洋储库 (Xu et al., 2018; Yin et al., 2019; Fu et al., 2020a; Liu et al., 2021)。

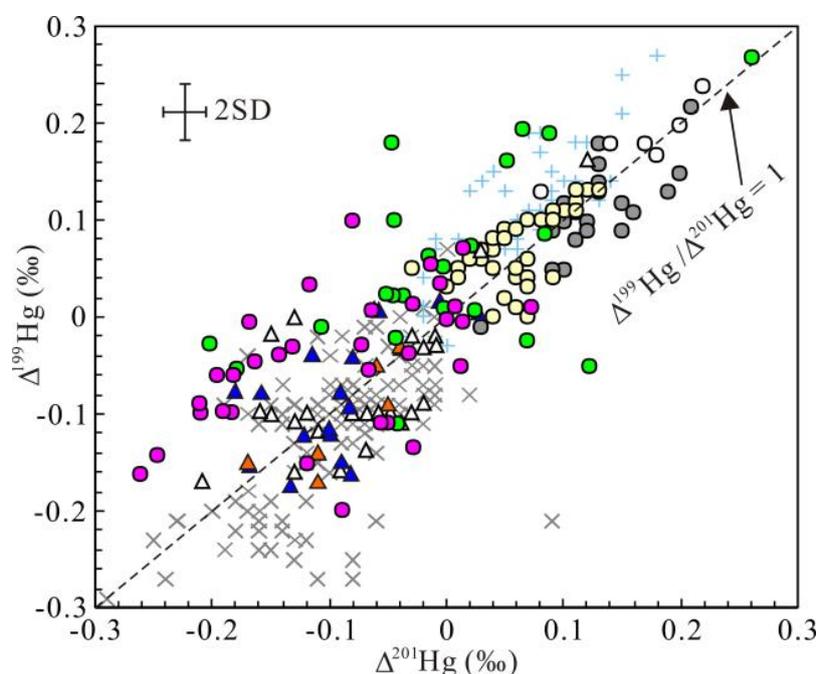


图 5.17 样品 $\Delta^{199}\text{Hg}$ vs $\Delta^{201}\text{Hg}$ 图解

本文研究的两个 Sb 矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与华南 Au-Sb-Hg-Pb-Zn 矿床 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值特征一致 (图 5.17), 表明这些矿床可能具有同样的 Hg 源。而 Zhu et al. (2020) 在西南印度洋洋中脊附近两个热液区获得的海底硫化物样品则显示弱正到零的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值。因此, 岩浆或海洋来源的 Hg 不能解释 Sb 矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值。最新的岩浆去气过程 Sb 活动性模拟实验表明, 低温 Sb 矿床的成矿金属不是直接源自花岗质岩浆 (Fu et al., 2020b), 进一步排除了酸性岩浆去气作用提供金属来源的可能。

虽然华南前寒武基底岩石和古生代沉积岩均显示显著的 Hg 同位素非质量分馏效应 (图 5.16), 但古生代沉积岩主要显示正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (如寒武纪黑色页岩, Yin et al., 2017; 寒武-泥盆纪沉积岩, 本次研究; 古生代灰岩等, Yin et al., 2019), 因此不能用来解释 Sb 矿床负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值。前人野外观察和地球化学分析结果显示围岩蚀变常发生在离矿体很近的区域 (马东升, 2002), 再次说明 Sb 矿床成矿金属主要源区不是古生代围岩。辉锑矿负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值与变质基底数据特征相似 (图 5.18a), 表明这些岩石可能是成矿金属的重要源区。前人浸滤实验结果也证明 >90% 的 Hg, 45% 的 Au 和 75% 的 Sb 可以从前寒武基底中迁移到溶液中 (马东升等, 2002)。此外, 由于东北地区浅成低温热液 Au 矿床 $\delta^{202}\text{Hg}$ 值与海洋储库相似 (图 5.16 和图 5.18b; Deng et al., 2021a), 表明在 Hg 在这类 Au 矿床中富集时并未发生明显的质量分馏作用。这暗示东北地区弧岩浆相关的低温热液矿床和和华南 Sb 矿床存在形成机制上的差异。弧岩浆相关的矿床常从岩浆释放 Hg, 并被岩浆流体携带 (Deng et al., 2021a), 这个过程中 Hg 同位素质量分馏的缺失排除了岩浆释放 Hg 过程发生显著同位素质量分馏的可能。而华南 Sb 矿中观察到的 Hg 的质量分馏可能发生在流体从基底中浸滤金属的过程。由于 Sb-Au-Hg 紧密伴生, 华南 Sb-Au 矿床成矿金属可能与 Hg 类似, 均源自前寒武基底。而华南 Au-Sb-W 或 W-Sn 中的 W 的来源, 则由锆石 Hf 同位素和全岩 Nd 同位素证据限定为下地壳的熔体来源 (胡瑞忠等, 2020; 蒋少涌等, 2020)。湘东和大隆 W-Sn-Cu-Pb-Zn-Ag 矿田 H (73~46‰)、O (6.4~7.2‰) 和 S (10.7~0.6‰) 同位素数据也指示 W 和 Sn 源自地壳熔体 (Xiong et al., 2019)。

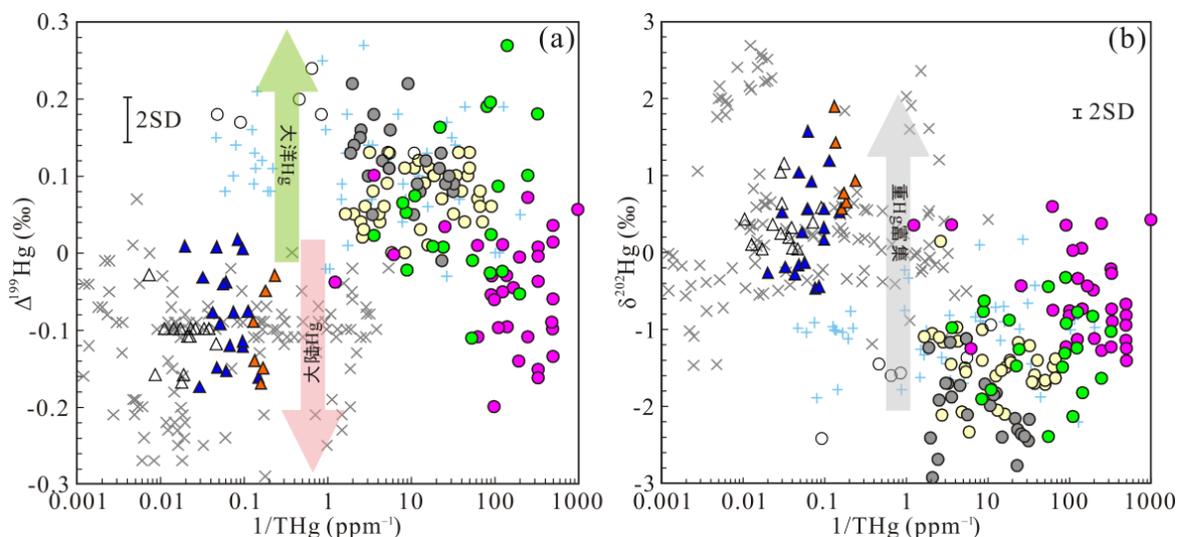


图 5.18 样品 (a) $\Delta^{199}\text{Hg}$ vs. $1/\text{THg}$ 和 (b) $\delta^{202}\text{Hg}$ vs. $1/\text{THg}$ 图解

5.3 华南 Sb 矿床形成模式

基于华南区域构造演化特征和上文有关 Sb 矿床成矿物质基底来源的讨论，本文提出华南晚中生代 Sb 矿床成矿过程和模式如下：

俯冲相关的岩石组合 (Zhang et al., 2020) 和冷家溪群碎屑沉积岩表明，新元古代时期扬子地块南缘为大陆边缘环境 (刘建明等, 1998)。华夏和扬子地块碰撞不久，南华盆地继续接收来自扬子地块的大陆碎屑沉积物并形成震旦纪地层 (刘建明等, 1998)。前人研究则表明，由于大陆边缘沉积物来源以陆地土壤为主，常显示负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 信号 (Yin et al., 2015)。扬子地块基底岩石源自大陆边缘环境的沉积物，因此显示负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值 (图 5.16 和 5.18a)。在新元古代氧化事件中，Sb 在表生风化过程中容易被氧化为水溶的 SbO_3 (张天羽等, 2020)。因此，华南 Sb 矿床中的成矿金属 (如 Sb, Hg 和 Au) 可能初步在前寒武沉积碎屑物中富集 (图 5.19a)。

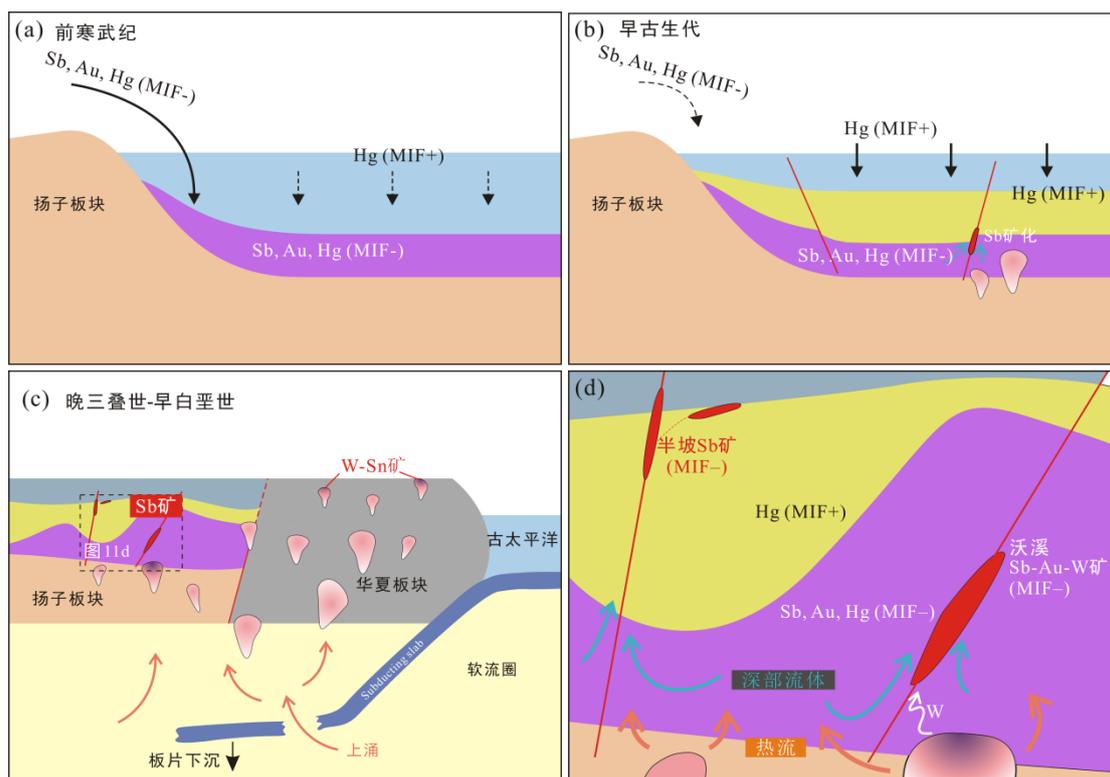


图 5.19 华南晚中生代 Sb 矿床形成示意图

(a) 前寒武期间大陆强风化促使 Sb、Au 和 Hg 的初步富集; (b) 早中生代形成具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的盖层; (c) 古太平洋板块的俯冲和演化触发大规模的岩浆作用和华夏地块 W-Sn 矿床以及扬子地块 Sb 矿床的形成 (据 Li 和 Li (2007) 和 Mao et al. (2021) 修改); (d) 软流圈上涌提供的热流驱动深部流体从基底中浸滤成矿物质

早古生代期间,南华盆地的持续拉张导致具有与现代海洋沉积物相似具有正 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值的海相沉积岩(黑色页岩、灰岩和泥岩)的形成(图 5.19b; Yin et al., 2017, 2019)。伸展背景下形成的一系列正断层为盆地流体和深部物质循环提供了良好的构造条件(图 5.19b)。

中生代是华南华夏地块高温岩浆相关 W-Sn 矿床和扬子地块低温 Au-Sb-Hg-Pb-Zn 矿床形成的关键时期(Hu et al., 2017; Mao et al., 2019)。前人研究表明,华南在晚三叠世-中侏罗世期间经历了古太平洋板片的平板俯冲,并诱发了广泛的陆内岩浆作用(Li 和 Li, 2007)。随后的板片下沉、撕裂和构造窗的形成导致了软流圈的上涌,并进一步诱发了晚侏罗世-早白垩世岩浆作用(图 5.19c; Li 和 Li, 2007; Mao et al., 2021)。华夏地块内大规模的岩浆作用导致了区域上 W-Sn 矿床的形成(图 5.19c; Mao et al., 2013; 毛景文等, 2020)。与华夏地块相比,扬子地块中生代岩浆岩出露面积较小(马东升, 2002; Hu et al., 2017),但软流圈上涌能够触发扬子地块下部大规模的岩浆活动。隐伏的岩浆释放携带 W 的流体,并提供热量驱动深部流体从基底中浸滤 Au、Sb、Hg(具有负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值)和其他物质(杨瑞琰等, 2003)。随后,携带成矿物质的流体沿深大断层上升,在有利构造位置形成华南晚中生代 Sb 矿床(图 5.19d)。

5.3 小结

本章节通过对二道坎银-铅-锌矿区岩石、矿石、热液矿物和区域古生代地层样品汞同位素研究,发现成矿早期和主成矿期形成的热液矿物与热液活动晚期矿物中汞同位素组成的差异,表明热液系统演化阶段金属来源具有一定的变化。矿石中正的汞同位素非质量分馏信号表明成矿物质主要来自俯冲洋壳,反映矿床形成于俯冲环境。热液活动晚期形成的方解石中负的非质量分馏信号表明有一定程度的大陆物质贡献,可能与该阶段大气降水的主导作用有关。

对华南 Sb 矿床 Hg 同位素的研究,发现华南单一 Sb 矿床和 Sb 多金属矿床均具有相似的 Hg 同位素组成,表明他们具有相似的金属源区;华南 Sb 矿床内富集重 Hg 同位素,与东北地区浅成低温热液 Au 矿具有明显的差异,暗示二者具有不同的成矿机制和热液过程;华南两个亚类的 Sb 矿床均具有与前寒武基底相似的负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,指示 Sb 矿床的成矿金属可能源自华南基底;晚古生代期间,由于古太平洋板片下沉以及板片窗形成导致的软流圈上涌提供了大规模的

热流,驱动基底和盆地流体循环从基底中浸滤 Sb、Au 和 Hg,形成华南低温 Sb-Au 矿床。

第6章 结论

针对深部储库汞同位素研究的薄弱环节,以及成矿理论研究中存在的一些争议问题,本次研究以我国前寒武纪变沉积岩和沉积岩、兴蒙-吉黑造山带广泛分布的岩浆岩、我国东北浅成低温热液矿床和华南低温成矿域矿床为研究对象,深入探索变质和岩浆—热液过程汞同位素分馏机制和深部储库汞同位素组成,进而约束热液系统成矿物质来源,为成矿模式的建立提供依据。通过本次研究工作,取得了以下几个方面的认识:

(1) 初步揭示了深部储库汞同位素分馏机制。岩浆、变质和热液过程不会发生显著的汞同位素非质量分馏,深部地质样品中观察到的汞非质量分馏信号多与表生汞的再循环有关。因此,地质样品中 Hg-MIF 特征可以用来指示深部物质循环。

(2) 证实大陆动力学过程会导致岩石圈汞同位素组成具有显著不均一性,初步推荐了新生上下地壳的汞同位素组成。岩浆岩汞同位素组成研究表明地球深部富集轻汞同位素,而板块俯冲和岩浆同化混然是导致深部储库汞同位素组成存在差异的重要因素。

(3) 发现不同构造背景中形成的中低温热液系统汞同位素组成具有很大的差异。全球范围内发育在俯冲带与弧岩浆相关的浅成低温热液矿床常显示负的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和正的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,与大洋系统汞同位素组成相似,而与地幔汞同位素组成具有显著差异。这表明俯冲洋壳对浅成低温热液成矿系统有重要的金属贡献。陆内或远离活动陆缘拉张背景下形成的低温热液系统具有正的 $\delta^{202}\text{Hg}$ 和负的 $\Delta^{199}\text{Hg}$ 值,与浅成低温热液系统明显不同,表明二者在形成模式上具有很大的差别。该类成矿热液系统中负的 Hg-MIF 信号与陆地系统相似,指示大陆内部再循环物质参与了成矿。据此,本研究建立大陆汇聚板块边缘和内陆拉张环境低温热液成矿系统物质循环模型,推荐了不同构造背景下低温热液系统汞同位素组成端元。

(4) 发现同一成矿系统,不同阶段热液矿物汞同位素组成存在差异。针对浅成低温热液矿床的剖析,发现不同阶段热液矿物汞同位素组成不同,推断该现象与流体演化过程不同来源的流体各时段的主导地位有关。研究也说明汞同位素能够用来区分热液演化过程不同的金属来源。

参考文献

- 冯新斌, 尹润生, 俞奔, 杜布云, 陈玖斌, 2015. 汞同位素地球化学概述. 地学前缘, 22 (5), 124–135.
- 胡瑞忠, 陈伟, 毕献武, 付山岭, 尹润生, 肖加飞. 2020. 扬子克拉通前寒武纪基底对中生代大面积低温成矿的制约. 地学前缘, 27, 137–150.
- 黄方, 南晓云, 2015. 土壤中非传统稳定同位素研究进展. 中国科学技术大学学报, 45 (2), 87–100.
- 蒋少涌, 赵葵东, 姜海, 苏慧敏, 熊索菲, 熊伊曲, 徐耀明, 章伟, 朱律运. 2020. 中国钨锡矿床时空分布规律、地质特征与成矿机制研究进展. 科学通报, 65, 3730–3745.
- 贵州省地质调查院. 2017. 中国区域地质志: 贵州志. 北京: 地质出版社. 1–1153.
- 李志斌. 2014. 贵州半坡锑矿酸性废水水质分析及治理技术研究. 硕士学位论文. 贵阳: 贵州师范大学. 1–76.
- 刘建明, 顾雪祥, 刘家军, 郑明华. 1998. 华南巨型锑矿带的特征及其制约因素. 地球物理学报, 41, 206–215.
- 刘亚军. 1992. 湘西沃溪金锑钨矿床褶皱构造及其控矿规律与动力成矿作用. 矿床地质, 11, 134–141.
- 罗献林, 钟东球, 李高生. 1996. 湖南省沃溪式层控金矿地质. 北京: 地震出版社. 1–313.
- 马东升, 潘家永, 卢新卫. 2002. 湘西北–湘中地区金–锑矿床中–低温流体成矿作用的地球化学成因指示. 南京大学学报 (自然科学版), 38, 435–445.
- 毛景文, 吴胜华, 宋世伟, 戴盼, 谢桂青, 苏蔷薇, 刘鹏, 王先广, 余忠珍, 陈祥云, 唐维新. 2020. 江南世界级钨矿带: 地质特征、成矿规律和矿床模型. 科学通报, 65, 3746–3762.
- 彭建堂, 胡瑞忠, 赵军红, 符亚洲, 林源贤. 2003. 湘西沃溪 Au–Sb–W 矿床中白钨矿 Sm–Nd 和石英 Ar–Ar 定年. 科学通报, 48, 2640–2646.
- 史明魁, 傅必勤, 靳西祥. 1993. 湘中锑矿. 长沙: 湖南科学技术出版社. 1–151.
- 王学焜, 金世昌. 1994. 贵州独山锑矿地质. 昆明: 云南科学技术出版社. 1–155.
- 肖宪国. 2014. 贵州半坡锑矿床年代学、地球化学及成因. 博士学位论文. 昆明: 昆明理工大学. 1–151.
- 徐春霞, 孟郁苗, 黄诚, 等, 2021. 汞同位素地球化学研究及其在矿床学中的应用进展. 岩矿测试, 40 (2), 173–186.
- 薛明轩, 2012. 黑龙江省内生金矿成矿作用研究. 博士学位论文: 吉林大学.
- 杨瑞琰, 马东升, 潘家永. 2003. 锡矿山锑矿床成矿流体的热场研究. 地球化学, 32: 509–519.
- 张天羽, 李聪颖, 孙赛军, 郝锡萃. 2020. 锑的地球化学性质与华南锑矿带成因初探. 岩石学报, 36, 44–54.

- 张元明, 郑旺, 袁圣柳, 张可, 何晟, 陈久斌, 2022. 基于分布热解技术的沉积岩形态汞同位素分析方法. 地球与环境, Doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2022.50.052.
- 郑旺, 赵亚秋, 孙若愚, 陈玖斌, 2021. 汞的稳定同位素分馏机理. 矿物岩石地球化学通报, 40 (5), 1087–1106.
- 朱祥坤, 王跃, 闫斌, 李津, 董爱国, 李志红, 孙剑, 2013. 非传统稳定同位素地球化学的创建与发展. 矿物岩石地球化学通报, 32 (6), 651–688.
- 祝亚男, 彭建堂, 刘升友, 孙玉珍. 2014. 湘西沃溪矿床中黑钨矿的地质特征及微量元素地球化学. 地球化学, 43, 287–300.
- Aarons, S.M., Johnson, A.C., Rader, S.T., 2021. Forming earth's continental crust: A nontraditional stable isotope perspective. *Elements*, 17, 1–13.
- Ader, M., Thomazo, C., Sansjofre, P., Busigny, V., Papineau, D., Laffont, R., Cartigny, P., Halverson, G.P., 2016. Interpretation of the nitrogen isotopic composition of Precambrian sedimentary rocks: Assumptions and perspectives. *Chem. Geol.* 429, 93–110.
- Bauluz, B., Mayayo, M.J., Fernandez-Nieto, C., Lopez, J.M.G., 2000. Geochemistry of Precambrian and Paleozoic siliciclastic rocks from the Iberian Range (NE Spain): Implications for source-area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting. *Chem. Geol.* 168, 135–150.
- Bergquist, B.A., and Blum, J.D., 2007. Mass-dependent and -independent fractionation of Hg isotopes by photoreduction in aquatic system. *Science*, 318, 417–420.
- BGMRHP (Bureau of Geology and Mineral Resources of Heibei Province), 1989. Regional Geology of Heibei Province, Beijing Municipality and Tianjin Municipality. Geological Publishing House: Beijing, 1–741.
- BGMRJP (Bureau Geology and Mineral Resources of Jilin Province), 1988. Regional Geology of Jilin Province. Geological Publishing House: Beijing, 1-114.
- Biswas, A., Blum, J.D., and Keeler, G.J., 2008. Mercury storage in surface soils in a central Washington forest and estimated release during the 2001 Rex Creek Fire. *Sci. Total Environ.* 404, 129–138.
- Blum, J.D., and Bergquist, B.A., 2007. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 388, 353–359.
- Blum, J.D., Sherman, L.S., Johnson, M.W., 2014. Mercury isotopes in earth and environmental sciences. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 249–269.
- Bower, J., Savage, K.S., Weinman, B., Barnett, M.O., Hamilton, W.P., Harper, W.F., 2008. Immobilization of mercury by pyrite (FeS₂). *Environ. Pollut.* 156, 504–514.
- Cabral, A.R., Deng, C.Z., Yin, R.S., Yakubovich, O.V., Stuart, F.M., Tupinamba, M., Lehmann, B., 2022. Metal recycling tracked by mercury and helium isotopes in platinum-palladium nuggets from Corrego Bom Sucesso, Brazil. *Chemical Geology*, 592, 120752.

- Canil, D., Crockford, P.W., Rossin, R., and Telmer, K., 2015. Mercury in some arc crustal rocks and mantle peridotites and relevance to the moderately volatile element budget of the Earth. *Chemical Geology*. 396, 134–142.
- Cawood, P.A., Kröner, A., Collins, W.J., Kusky, T.M., Mooney, W.D., and Windley, B.F., 2009. Accretionary orogens through Earth history. Geological Society, London, Special Publications. 318, 1–36.
- Cai, W.Y., Wang, K.Y., Li, J., Fu, L.J., Lai, C.K., Liu, H.L., 2021, Geology, geochronology and geochemistry of large Duobaoshan Cu-Mo-Au orefield in NE China: Magma genesis and regional tectonic implications. *Geosci. Front.* 12, 265-292.
- Chen, J.B., Hintelmann, H., Feng, X.B., Dimock, B., 2012, Unusual fractionation of both odd and even Hg isotopes in precipitation from Peterborough, ON, Canada: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 336, 72-79.
- Chen, J.B., Hintelmann, H., Zheng, W., Feng, X.B., Cai, H.M., Wang, Z.H., Yuan, S.L., Wang, Z.W., 2016. Isotopic evidence for distinct sources of mercury in lake waters and sediments. *Chem. Geol.* 426, 33–44.
- Chen, M.H., Bagas, L., Liao, X., Zhang, Z.Q., Li, Q.L., 2019. Hydrothermal apatite SIMS Th-Pb dating: Constraints on the timing of low-temperature hydrothermal Au deposits in Nibao, SW China. *Lithos* 324-325, 418–428.
- Chen, M.H., Mao, J.W., Bierlein, F.P., Norman, T., Uttley, P.J., 2011. Structural features and metallogensis of the Carlin-type Jinfeng (Lannigou) gold deposit, Guizhou Province, China. *Ore Geol. Rev.* 43, 217–234.
- Cluer, J.K. 2012. Remobilized geochemical anomalies related to deep gold zones, carlin trend, Nevada. *Econ. Geol.* 107(7): 1343-1349.
- Condie, K.C., 1990. Growth and accretion of continental crust: Inferences based on Laurentia. *Chem. Geol.* 83, 183–194.
- Cooke, C.A., Hintelmann, H., Ague, J.J., Burger, R., Biester, H., Sachs, J.P., Burger, R., Biester, H., Sachs, J.P., Engstrom, D.R., 2013, Use and legacy of mercury in the Andes: *Environmental Science & Technology*, 47, 4188-4188.
- Cooke, D.R., Hollings, P., Walshe, J.L., 2005. Giant porphyry deposits: Characteristics, distribution, and tectonic controls. *Econ. Geol.* 100, 801–818.
- Defant, M.J., and Drummond, M.S., 1990. Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature* 347, 662–665.
- Dasgupta, S., Raith, M.M., Sarkar, S., 2008. New perspectives in the study of the Precambrian continental crust of India: An integrated sedimentologic, isotopic, tectonometamorphic and seismological appraisal. *Precambrian Res.* 162, 1–3.
- Demers, J.D., Blum, J.D., and Zak, D.R., 2013. Mercury isotopes in a forested ecosystem: Implications for air-surface exchange dynamics and the global mercury cycle. *Global Biogeochem. Cy.* 27, 222–238.

- Deng, C.Z., Sun, G.Y., Rong, Y.M., Sun, R.Y., Sun, D.Y., Lehmann, B., Yin, R.S., 2021. Recycling of mercury from the atmosphere-ocean system into volcanic-arc-associated epithermal gold systems. *Geology* 49, 309-313.
- Deng, C.Z., Sun, D.Y., Sun, G.Y., Lv, C.L., Qin, Z., Ping, X.Q., Li, G.H., 2018. Age and geochemistry of Early Ordovician A-type granites in the northeastern Songnen Block, NE China. *Acta Geochim.* 37, 805-819.
- Deng C Z, Li C L, Rong Y M, Chen D, Zhou T, Wang X Y, Chen H Y, Lehmann B, Yin R S. 2021b. Different metal sources in the evolution of an epithermal ore system: Evidence from mercury isotopes associated with the Erdaokan epithermal Ag-Pb-Zn deposit, NE China. *Gondwana Res*, 95: 1-9.
- Driscoll, C.T., Mason, R.P., Chan, H.M., et al., 2013. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environ. Sci. Technol.* 47(10), 4967-4983.
- Estrade, N., Carignan, J., Sonke, J.E., Donard, O.F.X., 2009. Mercury isotope fractionation during liquid-vapor evaporation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2693-2711.
- Fan, D.L., Zhang, T., Ye, J., 2004. The Xikuangshan Sb deposit hosted by the Upper Devonian black shale series, Hunan, China. *Ore Geol Rev*, 24, 121-133.
- Fan, H.F., Fu, X.W., Ward, J.F., Yin, R.S., Wen, H.J., Feng, X.B., 2021. Mercury isotopes track the cause of carbon perturbations in the Ediacaran Ocean. *Geology* 49, 248-252.
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2005. Geochemistry of Mercury. *Environ. Geochem.* e9, 107.
- Fu, S.L., Hu, R.Z., Yin, R.S., Yan, J., Mi, X.F., Song, Z.C., Sullivan, N.A., 2020. Mercury and in situ sulfur isotopes as constraints on the metal and sulfur sources for the world's largest Sb deposit at Xikuangshan, Southern China. *Mineral. Deposita* 55, 1353-1364.
- Fu, X., Heimbürger, L.E., Sonke, J.E., 2014. Collection of atmospheric gaseous mercury for stable isotope analysis using iodine-and chlorine-impregnated activated carbon traps. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29, 841-852.
- Gagnevin, D., Boyce, A.J., Barrie, C.D., Menuge, J.F., Blakeman, R.J., 2012. Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 88, 183-198.
- Ge, M.H., Li, L., Wang, T., Zhang, J.J., Tong, Y., Guo, L., Liu, K., Feng, L., Song, P., and Yuan, J.G., 2021. Hf isotopic mapping of the Paleozoic-Mesozoic granitoids from the Jiamusi and Songnen blocks, NE China: Implications for their tectonic division and juvenile continental crustal growth. *Lithos.* 386-387, 106048.
- Ge, W.C., Sui, Z.M., Wu, F.Y., Zhang, J.H., Xu, X.C., Cheng, R.Y., 2007. Zircon U-Pb ages, Hf isotopic characteristics, and their implications of the Early Paleozoic granites in the northeastern Da Hinggan Mountains, northeastern China. *Acta Petrol. Sin.* 23, 423-440.
- Geng, H.Y., Yin, R.S., Li, X.D., 2018. An optimized protocol for high precision measurement of Hg isotopic compositions in samples with low concentrations of Hg using MC-ICP-MS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, 1932-1940.

- Ghosh, S., Schauble E.A., Lacrampe Couloume, G., Blum, J.D., Bergquist, B.A., 2013. Estimation of nuclear volume dependent fractionation of mercury isotopes in equilibrium liquid-vapor evaporation experiments. *Chem. Geol.* 336, 5–12.
- Goldfarb, R., Qiu, K.F., Deng, J., Chen, Y.J., Yang, L.Q., 2019. Orogenic gold deposits of China. SEG Special Publications, 22, 263-324.
- Grasby, S.E., Shen, W., Yin, R., Gleason, J.D., Blum, J.D., Lepak, R.F., Hurley, J.P., and Beauchamp, B., 2017. Isotopic signatures of mercury contamination in latest Permian oceans. *Geology*, 45, 55–58.
- Grasby, S.E., Liu, X.J., Yin, R.S., Richard, E.E., Chen, Z.H., 2020. Toxic mercury pulses into late Permian terrestrial and marine environments. *Geology*, 48, 830–833.
- Grasby, S.E., Them, T.R., Chen, Z.H., Yin, R.S., and Ardakani, O.H., 2019. Mercury as a proxy for volcanic emissions in the geologic record. *Earth-Science Reviews*. 196, 102880.
- Gray, J.E., Pribil, M.J., Higuera, P. L., 2013, Mercury isotope fractionation during ore retorting in the Almadén mining district, Spain: *Chemical Geology*, 357, 150–157.
- Gratz, L.E., Keeler, G.J., Blum, J.D., Sherman, L.S., 2010. Isotopic composition and fractionation of mercury in Great Lakes precipitation and ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 44, 7764–7770.
- Gu, X.X., Schulz, O., Vavtar, F., Liu, J.M., Zheng, M.H., Fu, S.H., 2007. Rare earth element geochemistry of the Woxi W-Sb-Au deposit, Hunan province, South China. *Ore Geol Rev*, 31, 319–336.
- Han, Z.X., Xu, Y.Q., Zheng, Q.D., 2004. Metallogenic series and evolution of significant metal and nonmetal mineral resources in Heilongjiang province. Heilongjiang People's Publishing. In: House, Harbin (Ed.), (in Chinese with English abstract).
- Hao, Y.J., Ren, Y.S., Duan, M.X., Tong, K.Y., Chen, C., Yang, Q., Li, Ch., 2015. Metallogenic events and tectonic setting of the Duobaoshan ore field in Heilongjiang Province, NE China. *J. Asian Earth Sci.* 97, 442–458.
- Hazen, R.M., et al., 2012. Mercury (Hg) mineral evolution: A mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *Am. Mineral.* 97(7), 1013-1042.
- Heald, P., Foley, N.K., Hayba, D.O., 1987. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: Acid-sulfate and adularia-sericite type. *Econ. Geol.* 82, 1–26.
- Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B., 1994. The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits. *Nature* 370, 519–527.
- Higuera, P., Oyarzun, R., Lillo, J., Morata, D., 2013, Intraplate mafic magmatism, degasification, and deposition of mercury: The giant Almadén mercury deposit (Spain) revisited: *Ore Geology Reviews*, 51, 93–102.

- Hintelmann, H., and Lu, S.Y., 2003. High precision isotope ratio measurements of mercury isotopes in cinnabar ores using multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, 128, 635–639.
- Hofmann, A.W., 1997. Mantle geochemistry: The message from oceanic volcanism. *Nature*. 385, 219–229.
- Hou, W.Z., Zhao, G.C., Han, Y.G., Eizenhoefer, P.R., Zhang, X.R., Liu, Q., 2020. A ~2.5 Ga magmatic arc in NE China: New geochronological and geochemical evidence from the Xinghuadukou Complex. *Geol. J.* 55, 2550–2571.
- Hu, R.Z., Fu, S.L., Huang, Y., Zhou, M.F., Fu, S.H., Zhao, C.H., Wang, Y.J., Bi, X.W., Xiao, J.F., 2017. The giant South China Mesozoic low-temperature metallogenic domain: reviews and a new geodynamic model. *J Asian Earth Sci*, 137, 9–34.
- Jahn, B.M., 2004. The Central Asian orogenic belt and growth of the continental crust in the Phanerozoic, in Malpas, J., et al., eds., *Aspects of the Tectonic Evolution of China: Geological Society [London] Special Publication*, 226, 73–100.
- Jiang, G. B., Shi, J. B., Feng, X. B. 2006. Mercury pollution in China. *Environ. Sci. Technol.* 40(12), 3672-3678.
- Jiskra, M., Heimbürger-Boavida, L., Desgranges, M., Petrova, M.V., Dufour, A., Ferreira-Araujo, B., Masbou, J., Chmeleff, J., Thyssen, M., Point, D., and Sonke, J.E., 2021. Mercury stable isotopes constrain atmospheric sources to the ocean. *Nature*. 597, 678-695.
- Kay, S.M., and Mpodozis, C., 2001. Central Andean ore deposits linker to evolving shallow subduction systems and thickening crust. *GCA Today*, 4–9.
- Kemp, A.I.S., Hawkesworth, C.J., Collins, W.J., Gray, C.M., and Blevin, P.L., 2009. Isotopic evidence for rapid continental growth in an extensional accretionary orogen: The Tasmanides, eastern Australia. *Earth and Planetary Science Letters*. 284, 455–466.
- Kiminami, K., Imaoka, T., 2013. Spatiotemporal variations of Jurassic-Cretaceous magmatism in eastern Asia (Tan-Lu Fault to SW Japan): evidence for flat-slab subduction and slab rollback. *Terra Nova* 25, 414–422.
- Kritee, K., Barkay, T., Blum, J.D., 2009. Mass dependent stable isotope fractionation of mercury during mer mediated microbial degradation of monomethylmercury. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 1285–1296.
- Kurzawa, T., König, S., Alt, J.C., Yierpan, A., Schoenberg, R., 2019. The role of subduction recycling on the selenium isotope signature of the mantle: Constraints from Mariana arc lavas. *Chem. Geol.* 513, 239–249.
- Lauretta, D.S., Devouard, B., Buseck, P.R., 1999. The cosmochemical behavior of mercury. *Earth Planet. Sci. Lett.* 171, 35–47.
- Leliaert, F., Smith, D.R., Moreau, H., et al., 2012. Phylogeny and molecular evolution of the green algae. *Crit. Rev. Plant Sci.* 31, 1–46.

- Lenton, T.M., Dahl, T.W., Daines, S.J., Mills, B.J.W., Ozaki, K., Saltzman, M.R., Porada, P., 2016. Earliest land plants created modern levels of atmospheric oxygen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 113, 9704–9709.
- Li, C.D., Zhang, F.Q., Miao, L.C., Xie, H.Q., Hua, Y.Q., Xu, Y.W., 2007. Reconsideration of the Seluohe Group in Seluohe area, Jilin Province. *J. Jilin U. (Earth Sci. Ed.)* 37, 841-847.
- Li, C.L., Li, L., Yuan, M.W., Alam, M., Li, S.R., Santosh, M., Deng, C.Z., Liu, H., Xu, G.Z., 2020. Study on pyrite thermoelectricity, ore-forming fluids and H-O-Rb-Sr isotopes of the Yongxin gold deposit, Central Asian Orogenic Belt: Implications for ore genesis and exploration. *Ore Geology Reviews.* 121, 103568.
- Li, G.H., Huang, Y.W., Wu, R.T. Xu, D.J., 2008. Origin of carbon and concentration of uranium and vanadium from Liumaog graphite formation in Jixi. *Glob. Geol.* 27, 19–22 (in Chinese with English abstract).
- Li H, Danisik M, Zhou Z K, Jiang W C, Wu J H. 2020. Integrated U-Pb, Lu-Hf, and (U-Th)/He analysis of zircon from the Banxi Sb deposit and its implications for the low-temperature mineralization in South China. *Geosci Front*, 11: 1323–1335.
- Li X H, Li W X, Li Z X, Lo C H, Wang J, Ye M F, Yang Y H. 2009. Amalgamation between the Yangtze and Cathaysia Blocks in South China: constraints from SHRIMP U-Pb zircon ages, geochemistry and Nd-Hf isotopes of the Shuangxiwu volcanic rocks. *Precambrian Res.* 174(1-2): 117–128.
- Li, X.W., 2015. Metallogenic regularities of gold deposits in upper Heilongjiang metallogenic belt and its prospecting. Ph.D. thesis: Jilin University, Changchun, China (in Chinese with English abstract).
- Li, Y., Xu, W.L., Wang, F., Pei, F.P., Tang, J., Zhao, S., 2017. Triassic volcanism along the eastern margin of the Xing'an Massif, NE China: Constraints on the spatial-temporal extent of the Mongol-Okhotsk tectonic regime. *Gondwana Res.* 48, 205–223.
- Li, Z.X., Li, X.H., 2007. Formation of the 1300-km-wide intracontinental orogen and postorogenic magmatic province in Mesozoic South China: A flat-slab subduction model. *Geology*, 35(2), 179–182.
- Liu, Y.J., Li, W.M., Ma, Y.F., Feng, Z.Q., Guan, Q.B., Li, S.Z., Chen, Z.X., Liang, C.Y., and Wen, Q.B., 2021. An orocline in the eastern Central Asian Orogenic Belt. *Earth-Science Reviews.* 221, 103808.
- Liu, J., Wu, G., Qiu, H.N., Li, Y., 2015. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating, fluid inclusions and S-Pb isotope systematics of the Shabaosi gold deposit, Heilongjiang Province, China. *Geol. J.* 50, 592–606.
- Long, X.P., Xu, B., Yuan, C., Zhang, C.L., Zhang, L., 2019. Precambrian crustal evolution of the southwestern Tarim Craton, NW China: Constraints from new detrital zircon ages and Hf isotopic data of the Neoproterozoic metasedimentary rocks. *Precambrian Res.* 334, 105473.

- Luo, K., Zhou, J., Feng, X., Uysal, T., Nguyen, A., Zhao, J., Zhang, J., 2020. In situ U-Pb Dating of Calcite from the South China Antimony Metallogenic Belt. *iScience*, 23, 101575.
- Mao, J.W., Cheng, Y.B., Chen, M.H., Franco, P., 2013. Major types and time-space distribution of Mesozoic ore deposits in South China and their geodynamic settings. *Miner Depos*, 48, 267–294.
- Mao, J.W., Ouyang, H.G., Song, S.W., Santosh, M., Yuan, S.D., Zhou, Z.H., Zheng, W., Liu, H., Liu, P., Cheng, Y.B., Chen, M.H., 2019. Geology and metallogeny of tungsten and tin deposits in China. In Chang Z, Goldfarb R J, eds., *Mineral Deposit of China*. Society of Economic Geologists Special Publication, 22, 411–482.
- Mao, J.W., Zheng, W., Xie, G.Q., Lehmann, B., Goldfarb, R., 2021. Recognition of a Middle-Late Jurassic arc-related porphyry copper belt along the southeast China coast: Geological characteristics and metallogenic implications. *Geology*, 49, 592–596.
- Meier, M.M.M., Cloquet, C., Marty, B., 2016. Mercury (Hg) in meteorites: Variations in abundance, thermal release profile, mass-dependent and mass-independent isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 182, 55–72.
- Meng, M., Sun, R.Y., Liu, H.W., Yu, B., Yin, Y.G., Hu, L.G., Shi, J.B., Jiang, G.B., 2019. An integrated model for input and migration of mercury in Chinese coastal sediments. *Environ. Sci. Technol.* 53, 2460–2471.
- McFadden, K.A., Huang, J., Chu, X., Jiang, G., Kaufman, A.J., Zhou, C., Yuan, X., and Xiao, S., 2008. Pulsed oxidation and biological evolution in the Ediacaran Doushantuo Formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 3197–3202.
- Miao, L.C., Liu, D.Y., Zhang, F.Q., Fan, W.M., Shi, Y.R., Xie, H.Q., 2008. Zircon SHRIMP U-Pb ages of the “Xinghuadukou Group” in Hanjiayuanzi and Xinlin areas and the “Zhalantun Group” in Inner Mongolia, Da Hinggan Mountains. *Chinese Sci. Bull.* 52, 1112–1124.
- Moyen, J.F., Laurent, O., Chelle-Michou, C., Couzinié, S., Vanderhaeghe, O., Zeh, A., Villaros, A., and Gardien, V., 2017. Collision vs. subduction-related magmatism: two contrasting ways of granite formation and implications for crustal growth. *Lithos.* 277, 154–177.
- Moynier, F., Chen, J.B., Zhang, K., Cai, H.M., Wang, Z.C., Jackson, M.G., Day, J.M.D., 2020. Chondritic mercury isotopic composition of Earth and evidence for evaporative equilibrium degassing during the formation of eucrites. *Earth and Planetary Science Letter*, 551, 116544.
- Moynier, F., Jackson, M. G., Zhang, K., Cai, H., Halldórsson, S. A., Pik, R., et al., 2021. The mercury isotopic composition of Earth's mantle and the use of mass independently fractionated Hg to test for recycled crust. *Geophysical Research Letter*, 48, e2021GL094301.
- Ogrinc, N., Hintelmann, H., Kotnik, J., Horvat, M., Pirrone, N., 2019. Sea as revealed by mercury stable isotopes. *Scientific Reports.* 9, 11626.
- Peng, B., Frei, R., 2004. Nd-Sr-Pb isotopic constraints on metal and fluid sources in W-Sb-Au mineralization at Woxi and Liaojiaping (Western Hunan, China). *Miner Depos*, 39, 313–327.

- Peng, J.T., Hu, R.Z., Burnard, P.G., 2003. Samarium-neodymium isotope systematics of hydrothermal calcite from the Xikuangshan antimony deposit (Hunan, China): the potential of calcite as a geochronometer. *Chem Geol*, 200, 129–136.
- Pribil, M.J., Rimondi, V., Costagliola, P., Lattanzi, P., Rutherford, D.L., 2020. Assessing mercury distribution using isotopic fractionation of mercury processes and sources adjacent and downstream of a legacy mine district in Tuscany, Italy. *Applied Geochemistry*. 117, 104600.
- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., et al., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmo. Chem. Phys.* 10(13), 5951–5964.
- Prytulak, J., Sossi, P.A., Halliday, A.N., Plank, T., Savage, P.S., Woodhead, J.D., 2017. Stable vanadium isotopes as a redox proxy in magmatic systems? *Geochem. Perspect. Lett.* 3, 75–84.
- Richards, J.P., 2009. Postsubduction porphyry Cu-Au and epithermal Au deposits: Products of remelting of subduction-modified lithosphere. *Geology* 37, 247–250.
- Rolison, J.M., Landing, W.M., Luke, W., Cohen, M., and Salters, V.J.M. 2013. Isotopic composition of species-specific atmospheric Hg in a coastal environment. *Chem. Geol.* 336, 37–49.
- Rubin, K., 1997. Degassing of metals and metalloids from erupting seamount and mid-ocean ridge volcanoes: observations and predictions. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 61, 3525–3542.
- Rubinstein, C.V., Gerrienne, P., de la Puente, G.S., et al., 2010. Early middle Ordovician evidence for land plants in Argentina (eastern Gondwana). *New Phytol.* 188, 365–369.
- Rytuba, J.J., 2003. Mercury from mineral deposits and potential environmental impact. *Environmental Geology*, 43, 326–338.
- Schulz, K.J., Seal, R.R., Deyoung, J.H., Sutphin, D.M., Drew, L.J., Carlin, J.F., Berger, B.R., 2017. Antimony. In: Schulz K J, Deyoung J H, Seal R R, Bradley D C, des. *Critical Mineral Resources of the United States-Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*. Reston, VA: U S Geological Survey. 1802, C1–C17.
- Selin, N.E., 2009. Global biogeochemical cycling of mercury. a review. *Annual Review of Environment Resources.* 34, 43–63.
- Sengör, A.M.C., Natal'in, B.A., and Burtman, V.S., 1993. Evolution of the Alaid tectonic collage and Paleozoic crustal growth in Eurasia. *Nature.* 364, 299–307.
- Shen, J., Yin, R.S., Zhang, S., Algeo, T.J., Bottier, D.J., Yu, J.X., Xu, G.Z., Penman, D., Wang, Y.D., Li, L.Q., Shi, X., Planavsky, N.J., Feng, Q.L., Xie, S.C., 2022. Intensified continental chemical weathering and carbon-cycle perturbations linked to volcanism during the Triassic-Jurassic transition. *Nature Communications*, 13, 299.
- Shen, J., Algeo, T.J., Chen, J.B., Planavsky, N.J., Feng, Q.L., Yu, J.X., Liu, J.L., 2019. Mercury in marine Ordovician/Silurian boundary sections of South China is sulfide-hosted and non-volcanic in origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 511, 130–140.

- Shen, J., Feng, Q., Algeo, T.J., Liu, J., Zhou, C., Wei, W., Liu, J., Them, T.R., Gill, B.C., Chen, J., 2020. Sedimentary host phases of mercury (Hg) and implications for use of Hg as a volcanic proxy. *Earth Planet. Sci. Lett.* 543, 116333.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Nordstrom, D.K., McCleskey, R.B., Barkay, T., Vetriani, C., 2009. Mercury isotopic composition of hydrothermal systems in the Yellowstone Plateau volcanic field and Guaymas Basin Sea-floor rift. *Earth and Planetary Science Letters*, 279, 86–96.
- Sherman, L.S., Blum, J.D., Keeler, G.J., Demers, J.D., Dvonch, J.T., 2012. Investigation of local mercury deposition from a coal-fired power plant using mercury isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 46, 382–390.
- Sillitoe, R.H., 2010. Porphyry copper systems. *Econ. Geol.* 105, 3–41.
- Smith, C.N., 2010. Isotopic geochemistry of mercury in active and fossil hydrothermal systems. PhD Thesis, Dep. Geol.Sci., Univ. Mich., Ann Arbor.
- Smith, C.N., Kesler, S.E., Blum, J.D., Rytuba, J.J., 2008. Isotope geochemistry of mercury in source rocks, mineral deposits and spring deposits of the California Coast Ranges, USA. *Earth and Planetary Science Letters*, 269, 399–407.
- Smith, C.N., Kesler, S.E., Klaue, B., Blum, J.D., 2005. Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems. *Geology*, 33, 825–828.
- Smith, R.S., Wiederhold, J.G., Kretzschmar, R., 2015. Mercury isotope fractionation during precipitation of metacinnabar (β -HgS) and montroydite (HgO). *Environmental Science & Technology*, 49, 4325–4334.
- Sonke, 2011. A global model of mass independent mercury stable isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 4577–4590.
- Stetson, S.J., Gray, J.E., Wanty, R.B., Macalady, D.L., 2009. Isotopic variability of mercury in ore, mine-waste calcine, and leachates of mine-waste calcine from areas mined for mercury. *Environmental Science & Technology*, 43, 7331–7336.
- Štok, M., Baya, P. A., Hintelmann, H., 2015. The mercury isotope composition of Arctic coastal seawater. *Comptes Rendus Geoscience*, 347, 368–376.
- Štok, M., Hintelmann, H., Dimock, B., 2014. Development of pre-concentration procedure for the determination of Hg isotope ratios in seawater samples: *Analytica Chimica Acta*, v. 851, p. 57–63.
- Sun, R.Y., Jiskra, M., Amos, H.M., Zhang, Y.X., Sunderland, E.M., Sonke, J.E., 2019. Modelling the mercury stable isotope distribution of Earth surface reservoirs: Implications for global Hg cycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246, 156–173.
- Sun, R.Y., Yao, H.W., Deng, C.Z., Grasby, S.E., Wang, C.S., Chen, X., Yin, R.S., 2022. Volcanism-triggered climatic control on Late Cretaceous oceans. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, <https://doi.org/10.1029/2021GC.010292>.
- Sun, W.D., Richard, J.A., Vadim, S.K., Raymond, A.B., 2004. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature* 431, 975–978.

- Tang, Y.Y., Bi, X.W., Yin, R.S., Feng, X.B., Hu, R.Z., 2017. Concentrations and isotopic variability of mercury in sulfide minerals from the Jinding Zn-Pb deposit, Southwest China. *Ore Geology Reviews*, 90, 958–969.
- Tatsumi, Y., Eggins, S., 1995. *Subduction Zone Magmatism*. Blackwell Science, Oxford, p. 211.
- Thieblemont, D., Stein, G., Lescuyer, J.L., 1997. Gisements epithermaux et porphyriques: Ia connexion adakite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 325, 103–109.
- USGS. 2020. Mineral commodity summaries 2020. U. S. Geological Survey. 200.
- USEPA, 1997. Mercury study report to congress. EPA-452=R97-008.
- UNEP, 2018. Technical Background Assessment for the 2018 Global Mercury Assessment; United Nations Environment Programme: Geneva, Switzerland, 2018.
- Wang, X.Y., Deng, C.Z., Yang, Z.Y., Zhu, J.J., Yin, R.S., 2021a. Oceanic mercury recycled into the mantle: Evidence from positive $\delta^{199}\text{Hg}$ in lamprophyres. *Chemical Geology*, 584, 120505.
- Wang, Y.W., Bartov, G., Wang, T., Reinfeldt, J.R., Johnson, T.M., Yee, N., 2021b. Rapid attainment of isotopic equilibrium after mercury reduction by Ferrous iron minerals and isotopic exchange between Hg(II) and Hg(0). *ACS Earth and Space Chemistry*, 5, 1384–1394.
- Ward, J. F., Verdel, C., Campbell, M. J., Leonard, N., and Duc Nguyen, A., 2019. Rare earth element geochemistry of Australian Neoproterozoic carbonate: Constraints on the Neoproterozoic oxygenation events. *Precambrian Res.* 335, 105471.
- White, N.C., Hedenquist, J.W., 1995. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *SEG Newsletter*. 23, 1, 9-13.
- Wiederhold, J.G., Daniel, K., Infante, I., et al., 2010. Equilibrium mercury isotope fractionation between dissolved Hg(II) species and thiol-bound Hg. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4191–4197.
- Williams, H.M., Prytulak, J., Woodhead, J.D., Kelley, K.A., Brounce, M., Plank, T., 2018. Interplay of crystal fractionation, sulfide saturation and oxygen fugacity on the iron isotope composition of arc lavas: an example from the Marianas. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 226, 224–243.
- Wu, F.Y., Sun, D.Y., Ge, W.C., Zhang, Y.B., Grant, M.L., Wilde, S.A., and Jahn, B.M., 2011. Geochronology of the Phanerozoic granitoids in northeastern China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 41, 1–30.
- Wu, G., Chen, Y., Sun, F., Liu, J., Wang, G.R., Xu, B., 2015. Geochronology, geochemistry, and Sr–Nd–Hf isotopes of the early Paleozoic igneous rocks in the Duobaoshan area, NE China, and their geological significance. *J. Asian Earth Sci.* 97, 229–250.
- Wu, G., Chen, Y.C., Chen, Y.J., Zeng, Q.T., 2012. Zircon U–Pb ages of the metamorphic supracrustal rocks of the Xinghuadukou Group and granitic complexes in the Argun massif of the northern Great Hinggan Range, NE China, and their tectonic implications. *J. Asian Earth Sci.* 49, 214–233.

- Wu, G., Sun, F.Y., Zhu, Q., Li, Z.T., Ding, Q.F., Li, G.Y., Pang, Q.B., Wang, H.B., 2006. Geological characteristics and genesis of gold deposits in Upper Heilongjiang Basin. *Mineral Deposits* 25, 215–230 (in Chinese with English abstract).
- Wu, J.D., 1993. Antimony vein deposits of China. *Ore Geol Rev*, 8, 213–232.
- Xiao, W.J., Windley, B.F., Sun, S, Li, J.L., Huang, B.C., Han, C.M., Yuan, C., Sun, M., and Chen, H.L., 2015. A tale of amalgamation of three Permo-Triassic collage systems in Central Asia: oroclinal sutures, and terminal accretion. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 43, 477–507.
- Xie, X.Y., Feng, D.S., Chen, M.H., Guo, S.X., Kuang, S.D., Chen, H.S., 2016. Fluid inclusion and stable isotope geochemistry study of the Nibao gold deposit, Guizhou and insight into ore genesis. *Acta Petrol. Sin.* 32, 3360–3376.
- Xiong, Y.Q., Shao, Y.J., Mao, J.W., Wu, S.C., Zhou, H.D., Zheng, M.H., 2019. The polymetallic magmatic-hydrothermal Xiangdong and Dalong systems in the W-Sn-Cu-Pb-Zn-Ag Dengfuxian orefield, SE China: Constraints from geology, fluid inclusions, H-O-S-Pb isotopes, and sphalerite Rb-Sr geochronology. *Miner Depos*, 54, 1101–11124.
- Xu, B., Zhao, P., Bao, Q.Z., Zhou, Y.H., Wang, Y.Y., Luo, Z.W., 2014. Preliminary study on the Pre-Mesozoic tectonic unit division of the Xing-Meng Orogenic Belt (XMOB). *Acta Petrol. Sin.* 30, 1841–1857.
- Xu, C., Yin, R., Peng, J., Hurley, J. P., Lepak, R. F., Gao, J. F., Feng, X., Hu, R., Bi, X., 2018. Mercury isotope constraints on the source for sediment-hosted lead-zinc deposits in the Changdu area, southwestern China. *Mineralium Deposita*, 53, 339–352.
- Xu, G.Z., Deng, C.Z., Li, C.L., Lv, C.L., Yin, R.S., Ding, J.S., Yuan, M.W., Gou, J., 2020. Petrogenesis of Late Carboniferous A-type granites and Early Cretaceous adakites of the Songnen Block, NE China: Implications for the geodynamic evolution of the Paleo-Asian and Paleo-Pacific oceans. *Lithos* 366–367, 105575.
- Xu, J.L., 2018. Metamorphism of the Xinghuadukou Complex in the Erguna. Ph.D Thesis, Jilin University, Changchun. 1–154.
- Xu, W.L., Pei, F.P., Wang, F., Meng, E., Ji, W.Q., Yang, D.B., and Wang, W., 2013. Spatial-temporal relationships of Mesozoic volcanic rocks in NE China: constraints on tectonic overprinting and transformations between multiple tectonic regimes. *Journal of Asian Earth Sciences*, 74, 167–193.
- Xu, W.X., Li, C.L., Bao, X.B., Yuan, M.W., Deng, C.Z., Yang, Y.G., Xu, G.Z., 2019. Geological characteristics and genesis analysis of the first Triassic silver deposit discovered in Northeast of Da Hinggan Mountains. *Miner. Resour. Geol* 33, 435–441 (in Chinese with English abstract).
- Xue, M.X., 2012. Metallogenesis of endogenic gold deposits in Heilongjiang Province. PhD Thesis, Jilin Univ., Changchun.

- Yang, L., Sturgeon, R.E., 2009. Isotopic fractionation of mercury induced by reduction and ethylation. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 393, 377–385.
- Yin, R.S., Feng, X.B., Chen, B., Zhang, J., Wang, W., Li, X., 2015. Identifying the sources and processes of mercury in subtropical estuarine and ocean sediments using Hg isotopic composition. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1347–1355.
- Yin, R.S., Chen, D., Pan, X., Deng, C.Z., Chen, L.M., Song, X.Y., Yu, S.Y., Zhu, C.W., Wei, X., Xu, Y., Feng, X.B., Blum, J.D., Lehmann, B., 2022. Mantle Hg isotopic heterogeneity and evidence of oceanic Hg recycling into the mantle. *Nature Communications*, 13, 948.
- Yin, R.S., Deng, C.Z., Lehmann, B., Sun, G.Y., Lepak, R.F., Hurley, J.P., Zhao, C.H., Xu, G.W., Tan, Q.P., Xie, Z.J., et al., 2019. Magmatic-hydrothermal origin of Mercury in Carlin-style and epithermal gold deposits in China: Evidence from mercury stable isotopes. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3, 1631–1639.
- Yin, R.S., Pan, X., Deng, C.Z., Sun, G.Y., Kwon, S.Y., Lepak, R.F., Hurley, J.P., 2020. Consistent trace element distribution and mercury isotopic signature between a shallow buried volcanic-hosted epithermal gold deposit and its weathered horizon. *Environmental Pollution*, 259, 113954.
- Yin, R.S., Krabbenhoft, D.P., Bergquist, B.A., Zheng, W., Lepak, R.F., Hurley, J.P., 2016. Effects of mercury and thallium concentrations on high precision determination of mercury isotopic composition by Neptune Plus multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 31, 2060–2068.
- Yin, R., Feng, X., Meng, B., 2013. Stable mercury isotope variation in rice plants (*Oryza sativa* L.) from the Wanshan mercury mining district, SW China. *Environmental Science & Technology*, 47(5), 2238–2245.
- Yin, R.S., Xu, L.G., Lehmann, B., Lepak, R.F., Hurley, J.P., Mao, J.W., Feng, X.B., Hu, R.Z., 2017. Anomalous mercury enrichment in Early Cambrian black shales of South China: Mercury isotopes indicate a seawater source. *Chem Geol*, 467, 159–167.
- Yin, R.S., Feng, X.B., Chen, J.B., 2014. Mercury stable isotopic compositions in coals from major coal producing fields in China and their geochemical and environment implications: *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 5565-5574.
- Yuan, M.W., 2020. The contribution of the bitumen to the mineralization of the non-stratabound metal deposit: Ag-Pb-Zn deposits in the Great Xing'an Range. PhD Thesis, China University of Geosciences, Beijing.
- Yuan, M.W., Li, L., Li, S.R., Li, C.L., Santosh, M., Alam, M., Bao, X.B., 2019. Mineralogy, fluid inclusions and S-Pb-H-O isotopes of the Erdaokan Ag-Pb-Zn deposit, Duobaoshan Metallogenic Belt, NE China: Implications for ore genesis. *Ore Geol. Rev.* 113, 103074.
- Zambardi, T., Sonke, J. E., Toutain, J. P., Sortino, F., and Shinohara, H., 2009. Mercury emissions and stable isotopic compositions at Vulcano Island (Italy). *Earth and Planetary Science Letters*, 277, 236–243.

- Zarsky, J. D., Zarsky, V., Hanacek, M., and Zarsky, V., 2021. Cryogenian glacial habitats as a plant terrestrialisation cradle—the origin of the anhydrophytes and Zygnematophyceae split. *EcoEvoRxiv* doi:10.32942/osf.io/t7h69.
- Zaw, K., Peters, S.G., Cromie, P., Burrett, C., Hou, Z., 2007. Nature, diversity of deposit types and metallogenic relations of South China. *Ore Geol Rev*, 31(1–4), 3–47.
- Zeng, G.P., Gong, Y.J., Wang, Z.F., Hu, X.L., Xiong, S.F., 2017. Structures of the Zhazixi Sb–W deposit, South China: Implications for ore genesis and mineral exploration. *J Geochem Explor*, 182, 10–21.
- Zerkle, A.L., Yin, R.S., Chen, C.Y., Li, X.D., Izon, G.J., Grasby, S.E., 2020. Anomalous fractionation of mercury isotopes in the Late Archean atmosphere. *Nat Commun*, 11, 1709.
- Zhai, D.G., Liu, J.J., Ripley, E.M., Wang, J.P., 2015. Geochronological and He–Ar–S isotopic constraints on the origin of the Sandaowanzi gold–telluride deposit, northeastern China. *Lithos*. 212–215, 338–352.
- Zhang, J.W., Deng, C.Z., Tang, Z.Q., Liu, W.P., Wang, Y., Ye, T.P., Liang, W.A., Liu, L.Y., 2021. Mercury anomalies link to extensive volcanism across the Late Devonian Frasnian–Famennian boundary in South China. *Frontiers in Earth Science*, 9, 691827.
- Zhang, J., Liao, M., Santosh, M., Yang, Z., Zhang, Y., Dai, Y., 2020. Middle Tonian calc-alkaline picrites, basalts, and basaltic andesites from the Jiangnan Orogen: Evidence for rear-arc magmatism. *Precambrian Res*, 350, 105943.
- Zhao, C., Qin, K.Z., Song, G.X., Li, G.M., 2019. Switch of geodynamic setting from the Paleo-Asian Ocean to the Mongol–Okhotsk Ocean: Evidence from granitoids in the Duobaoshan ore field, Heilongjiang Province, Northeast China. *Lithos* 336–337, 202–220.
- Zhao, G.C., Cawood, P.A., 2012. Precambrian geology of China. *Precambrian Res*, 222–223, 13–54.
- Zhao, G.C., 2015. Jiangnan Orogen in South China: developing from divergent double subduction. *Gondwana Res*, 27, 1173–1180.
- Zhao, G.C., Sun, M., Wilde, S. A., Li, S.Z., 2005. Late Archean to Paleoproterozoic evolution of the North China Craton: key issues revisited. *Precambrian Res*. 136, 177–202.
- Zhao, G.C., Sun, M., Wilde, S. A., Li, S.Z., 2004. A Paleo-Mesoproterozoic supercontinent: assembly, growth and breakup. *Earth-Sci. Rev.* 67, 91–123.
- Zhao, Y.M., Zhang, D.Q., 1997. Metallogeny and prospective evolution of copper polymetallic deposits in the Great Xing’an Range and its adjacent regions. *Seismological Press, Beijing*, pp. 48–82 (in Chinese).
- Zheng, L.G., Sun, R.Y., Hintelmann, H., Zhu, J.M., Wang, R.W., 2018. Mercury stable isotope compositions in magmatic-affected coal deposits: New insights to mercury sources, migration and enrichment. *Chemical Geology*, 479, 86–101.
- Zheng, W., Hintelmann, H., 2010. Nuclear field shift effect in isotope fractionation of mercury during abiotic reduction in the absence of light. *J. Phys. Chem. A* 114(12), 4238–4245.

- Zheng, W., Foucher, D., Hintelmann, H., 2007. Mercury isotope fractionation during volatilization of Hg(0) from solution into the gas phase. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 1097–1104.
- Zheng, W., Gilleaudeau, G. J., Kah, L. C., and Anbar, A. D., 2018. Mercury isotope signatures record photic zone euxinia in the Mesoproterozoic ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 115, 10594–10599.
- Zheng, W., Hintelmann H., 2009. Mercury isotope fractionation during photoreduction in natural water is controlled by its Hg/DOC ratio. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 6704–6715.
- Zheng, Y.F., 2019. Subduction zone geochemistry. *Geoscience Frontiers*. 10, 1223-1254.
- Zheng, Y.F., Xiao, W.J., Zhao, G.C., 2013. Introduction to tectonics of China. *Gondwana Res.* 23, 1365–1377.
- Zhou, T., Pan, X., Sun, R.Y., Deng, C.Z., Shen, J., Kwon, S.Y., Grasby, S.E., Xiao, J.F., Yin, R.S., 2021. Cryogenian interglacial greenhouse driven by enhanced volcanism: Evidence from mercury records. *Earth and Planetary Science Letters*, 564, 116902.
- Zhu, C.W., Tao, C.H., Yin, R.S., Liao, S.L., Yang, W.F., Liu, J., Barriga, F.J.A.S., 2020. Seawater versus mantle sources of mercury in sulfide-rich seafloor hydrothermal systems, Southwest Indian Ridge. *Geochim Cosmochim Acta*, 281, 91–101.
- Zhu, B.Q., Zhang, J.M., Zhu, L.X., Zheng, Y.X., 1986. Mercury, arsenic, antimony, bismuth and boron as geochemical indicators for geothermal areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 25, 379–388.
- Zhu, C.W., Tao, C.H., Yin, R.S., Liao, S.L., Yang, W.F., Liu, J., Barriga, F.J.A.S., 2020. Seawater versus mantle sources of mercury in sulfide-rich seafloor hydrothermal systems, Southwest Indian Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 281, 91–101.
- Zhu, X.K., Wang, Z.C., Chen, H.Y., 2022. Advances in Isotope Geochronology and Isotope Geochemistry: A Preface. *Journal of Earth Science*, 33, 1–4.
- Zhu, Y.N., Peng, J.T., 2015. Infrared microthermometric and noble gas isotope study of fluid inclusions in ore minerals at the Woxi orogenic Au–Sb–W deposit, western Hunan, South China. *Ore Geol Rev*, 65, 55–69.

致 谢

光阴荏苒，自从 2019 年 8 月来到地化所，已经过去 3 年半时间了，博士后的研究已经告一段落。过去的这 3 年半时间是宝贵的学习和成长的历程，回首过往，内心涌出的是不尽的感激与感谢。

诚挚感谢合作导师尹润生研究员！自从攻读博士学位以来，就一直得到尹润生老师的倾力帮助。在博士后期间，更是得到了尹老师的关心，教育和悉心指导。三年半来，尹老师对我的研究工作给与了大力支持。更让我受益匪浅的是尹润生研究员的工作热情和科研努力。尹老师事事以身作则，用自身的努力和拼搏一直潜移默化的激励着我。忘不掉深夜尹老师伏案修改稿件的身影，忘不掉节假日他带领课题组通宵做实验的场景，更忘不掉他对课题组年轻科研人员孜孜不倦的教诲。可以说，这三年半来，合作导师给我的不仅仅是直接的科研指导，更是精神上的引领。

感谢课题组。三年半来，我见证了课题组的不断壮大，也从课题组的发展中受益颇多。感谢田振东、潘馨、陈笛、戎钰锰、孙瑞阳、王雪云、罗安波、杨闯、高令健、王力、杨毕政等有为青年的鼎力相助。正是大家的不断努力，才使得团队不断进步，战胜一个又一个困难，取得一项又一项优秀成果。

感谢地化所矿床室和环境室一流的科研团队和设备平台。三年半来，个人的成长离不开矿床室和环境室多个优秀的团队的关心和帮助，离不开两个国重一流科研平台的支持。三年半来，能在你们的身边学习并增长阅历，是我的骄傲。

感谢广州所陈华勇研究员及课题组的指导和帮助，感谢成都理工大学黄虎教授和熊福浩教授的关心和支持，感谢吉林大学孙德有教授和苟军教授的关心和帮助，感谢黑龙江地矿局及其下属的自然资源调查院、地勘五院、齐矿堪院等单位领导和各位好友的在实验样品采取和研讨方面给予的大力支持。正是你们的关照与厚爱，给予我莫大的勇气来不断探索自然科学的奥秘。

在此，还要特别感谢杨宗永、黄明亮和郑石基博士，他们在生活和工作中给了我很多帮助。跟着杨宗永和黄明亮一起去云南腾冲考察，使自己第一次领略了祖国大西南的自然风光。所内工作期间，三位博士更是给我的工作提供了很大的

便利。每次遇到矿床方面的问题，黄明亮博士就倾囊相授；遇到岩石与构造动力学方面的难题，杨宗永博士积极帮助解决；更难得的是，郑石基博士协调布置的样品前处理设备大大提高了我的工作效率。与这些优秀的博士一起前行，想偷懒都难。

感谢家人这些年的支持与陪伴，你们辛苦了。

2023年3月

作者简介及博士后期间发表的学术论文与研究成果

作者简介:

受教育经历

2005年09月——2009年07月,在中国地质大学(武汉)地球科学学院 获得学士学位;

2013年09月——2015年06月,在中国地质大学(武汉)地球科学院(系)获得硕士学位;

2016年09月——2019年07月,在吉林大学地球科学学院获得博士学位。

工作经历:

2009年07月——2019年07月,在黑龙江省地质调查研究总院工作

2021年09月——2022年02月,香港岭南大学交流访问

2019年08月——2023年3月,中国科学院地球化学研究所 博士后

已发表(或正式接受)的学术论文: (书写格式同参考文献)

Deng, C.Z., Lehmann, B., Xiao, T.T., Tan, Q.P., Chen, D., Tian, Z.D., Wang, X.Y., Sun, G.Y., Yin, R.S., 2022. Intracontinental and arc-related hydrothermal systems display distinct $\delta^{202}\text{Hg}$ and $\Delta^{199}\text{Hg}$ features: Implication for large-scale mercury recycling and isotopic fractionation in different tectonic settings. *Earth and Planetary Science Letters* 593, 117646.

Deng, C.Z., Gou, J., Sun, D.Y., Sun, G.Y., Tian, Z.D., Lehmann, B., Moynier, F., Yin, R.S., 2022. Mercury isotopic composition of igneous rocks from an accretionary orogen: Implications for lithospheric recycling. *Geology* 50, 1001-1006.

Deng, C.Z., Geng, H.Y., Xiao, T.T., Chen, D., Sun, G.Y., Yin, R.S., 2022. Mercury isotopic compositions of the Precambrian rocks and implications for tracing mercury cycling in Earth's interior. *Precambrian Research* 373, 106646.

Deng, C.Z., Zhang, J.W., Hu, R.Z., Luo, K., Zhu, Y.N., Yin, R.S., 2022. Mercury isotope constraints on the genesis of Late Mesozoic Sb deposits in South China. *Science China Earth Sciences* 65 (2), 269-281.

Deng, C.Z., Sun, G.Y., Rong, Y.M., Sun, R.Y., Sun, D.Y., Lehmann, B., Yin, R.S., 2021. Recycling of mercury from the atmosphere-ocean system into volcanic-arc-associated epithermal gold systems. *Geology* 49, 309–313.

Deng, C.Z., Li, C.L., Rong, Y.M., Chen, D., Zhou, T., Wang, X.Y., Chen, H.Y., Lehmann, B., Yin, R.S., 2021. Different metal sources in the evolution of an epithermal ore system: Evidence from mercury isotopes associated with the Erdaokan epithermal Ag-Pb-Zn deposit, NE China. *Gondwana Research* 95, 1-9.

主持的研究项目及获奖情况:

1. 国家自然科学基金面上科学基金项目 42273072 我国东北和华南低温热液矿床汞同位素组成差异: 对分馏机制的约束 2023-01-01 至 2026-12-31, 57 万元, 在研, 主持
2. 中国科学院特别研究助理项目 热液矿床汞同位素地球化学 2020 年 1 月 1 日-2022 年 12 月 31 日, 80 万, 结题, 主持