

编号: 0258-7106(2011)05-0933-08

矿物流体包裹体中稀有气体的保存能力初探*

张东亮¹, 郑德顺², 彭建堂^{1,3,*}, 袁顺达⁴

(1 中南大学有色金属成矿预测教育部重点实验室, 地球科学与信息物理学院, 湖南长沙 410083; 2 河南理工大学资源环境学院, 河南焦作 454000; 3 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550002; 4 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 查明流体包裹体中稀有气体的保存能力, 对于判断其初始组分特征是否因后生作用而发生改变具有重要意义。文章以 Ar 为例, 从扩散动力学角度对稀有气体地球化学研究中常用的矿物中流体包裹体稀有气体的保存能力进行了定量分析和系统比较, 计算了 Ar 在这些矿物中的封闭温度以及不同温度条件下的保存时间, 得出相同条件下各矿物对 Ar、He 等保存能力的大小顺序为: 重晶石(天青石) > 黄铜矿 > 黄铁矿 > 方铅矿 > 钾盐 > 闪锌矿 > 萤石 > 黑钨矿 > 白钨矿 > 绿柱石 > 方解石 > 石英, 其中石英中 Ar 的封闭温度对矿物颗粒大小变化十分敏感, 它会随着晶体颗粒半径的增大而迅速提高, 但其扩散速率受温度变化的影响相对较小。这为准确评估不同矿物的流体包裹体中稀有气体信息受后生地质作用的影响程度提供了理论依据, 有望促进稀有气体同位素地球化学的发展。

关键词 地球化学, 流体包裹体, 矿物, 稀有气体, 保存能力

中图分类号: P599

文献标志码: A

A preliminary study of the retention of noble gases in fluid inclusions of different minerals

ZHANG DongLiang¹, ZHENG DeShun², PENG JianTang^{1,3} and YUAN ShunDa⁴

(1 Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Geosciences and Info-physics, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2 Institute of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, Henan, China; 3 State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China; 4 Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China)

Abstract

Studies of the retention of noble gases in fluid inclusions from various hydrothermal minerals are necessary for tracing the source of ore-forming fluid by using noble gas isotopic geochemistry. Mainly with Ar as an example, the retention of noble gases in several minerals commonly used to study fluid inclusion geochemistry was quantitatively evaluated and systematically compared with each other in this paper in terms of diffusion dynamics. In addition, closure temperature and preservation time of noble gases in these minerals were also calculated. The result reveals that, under the same conditions, the component characteristics of Ar, He and other noble gases can be preserved in these minerals in order of barite (= celestite) > chalcopyrite > pyrite > galena > sylvite > sphalerite > fluorite > wolframite > scheelite > beryl > calcite > quartz. It is also indicated that the closure

* 本文得到国家自然科学基金项目(编号 40902033, 41073036)和中南大学青年教师助推基金(编号 201012200125)资助

第一作者简介 张东亮, 男, 1980年生, 博士, 地球化学专业。Email: dlzh04@mails.gucas.ac.cn

** 通讯作者 彭建堂, 男, 1968年生, 教授, 矿床地球化学专业。Email: jtpeng@126.com

收稿日期 2010-12-02; 改回日期 2011-01-17。张绮玲编辑。

temperature of Ar in quartz is more sensitive to the change of grain size than that of other minerals and will increase rapidly with the radius of the crystal, but the diffusivity is insensitive to the change of temperature. On such a basis, the authors present a theoretical scale for accurate assessment of variations of noble gas components resulting from post-entrapment processes.

Key words: geochemistry, fluid inclusions, mineral, noble gases, retention

稀有气体是流体的组成部分,其同位素在地球不同圈层具有明显不同的特征比值(Torgersen et al., 1982; Stuart et al., 1995),因此成为示踪流体来源的灵敏指示剂。特别是在矿床学领域,自 Simmons等(1987)利用流体包裹体中的He同位素组成对热液矿床的成因进行探讨以来,国内外学者先后以多种矿物为研究对象,通过其流体包裹体中稀有气体的同位素信息来追踪成矿流体的来源及运移模式,进而揭示含矿热液的演化机制以及矿床成因等(Nions et al., 1988; Hu et al., 1998a; 毛景文等, 2000; 王登红等, 2002; 薛春纪等, 2003)。

众所周知,成矿后的地质过程具有复杂性,可对流体包裹体的组成产生影响,因此对以包裹体形式存在的成矿(古)流体进行稀有气体地球化学研究,最重要的前提条件是包裹体自捕获以后一直保持封闭体系(Turner et al., 1993; Hu et al., 1998a)。然而,关于此类研究常用矿物的包裹体中稀有气体组分的保存能力如何,迄今为止国内外尚缺乏系统性的研究,虽然前人对个别矿物中He、Ar等在地质作用过程中能否保存进行过研究(Kurz et al., 1983; Trull et al., 1991; Baptiste et al., 1996; Shuster et al., 2005; 胡瑞忠等, 1999),但这些分析及阐述大多只是针对特定矿物,相互之间的对比也只是定性的比较。如王登红等(2002)利用石英流体包裹体中的He、Ar等稀有气体同位素组成对不同类型的矿床中成矿流体参与成矿作用的规律进行了分析;胡瑞忠等(1999)通过比较共生石英与黄铁矿流体包裹体中He的浓度,得出石英中He容易“泄漏”而黄铁矿则具有理想地保存稀有气体的能力,并认为黄铁矿是进行稀有气体同位素研究最理想的测试对象;此后,陈宏伟(2008)对瑶岗仙石英脉型钨矿床中不同矿物流体包裹体的He、Ar同位素研究结果却显示,毒砂中He的同位素比值($^3\text{He}/^4\text{He}$)远大于与其共生的黄铁矿,由此推断黄铁矿中He的信息也有可能后期发生过变化。

长期以来,由于难以评估后期地质作用对流体包裹体组分的影响,阻碍了稀有气体在示踪成矿流

体方面的应用(胡瑞忠等, 1997)。如果对这些矿物的流体包裹体中稀有气体的保存能力进行定量的分析并加以系统比较,建立统一的对比尺度,将在很大程度上方便此类研究中选择矿物对象以及对后生地质作用影响程度的判断,并可促进稀有气体地球化学的发展。由于Ar是地球化学应用最多的同时又是确定热液活动时间的稀有气体元素之一(如Peng et al., 2003; 桑海清等, 1994; 薛春纪等, 2003; 王登红等, 2004; 蒋映德等, 2006),因此,本文拟主要以Ar为例,对稀有气体地球化学研究中常用矿物的稀有气体保存能力进行研究。

1 研究方法

矿物颗粒中元素的扩散迁移速率大小决定着元素分布的时间及空间尺度(Chakraborty, 2006),是定量估计矿物对元素封闭性的基础(Dodson, 1973; Ganguly et al., 1998; 1999)。由于实验测定所涉及的流体大小包裹体均远远小于矿物颗粒,而包裹体中稀有气体的丢失以及外部来源的稀有气体对包裹体中原始信息的污染均要通过圈闭包裹体的固体矿物来实现,故稀有气体在流体包裹体中的保存能力主要取决于其在包裹体周围的固体矿物晶格中的扩散性质。因此,从扩散动力学角度对Ar等在不同矿物中的迁移行为进行分析,可对其保存能力进行深入了解。

理论上,矿物晶格中离子的扩散行为服从Arrhenius定律(Dodson, 1973):

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \text{ 或 } \ln D = \ln D_0 - E/RT \quad (1)$$

式中 D 为扩散系数; D_0 (cm^2/s)与 E (kJ/mol)分别为指数前因子和扩散活化能,称之为扩散参数; T (K)指绝对温度; R 为气体常数。Zhao等(2007)通过分析Ar在不同矿物中的扩散行为得出,在没有实验测定数据的情况下,可用下面的方程式(2)来计算其扩散参数:

$$\log D = (50.64 - 1.02Z_T) - (567.1 - 9.13Z_T) \cdot 10^3/RT \quad (2)$$

其中 Z_T (%)为矿物晶格的离子空隙度,指单位

表 1 不同矿物中 Ar 的扩散参数

Table 1 Diffusion parameters of Ar in minerals

矿物	分子式	$Z_T/\%$	$E/(kJ/mol)$	$\ln D_0/(cm^2/s)$
黄铁矿	FeS ₂	41.07	425	20.15
黄铜矿	CuFeS ₂	39.11	467	24.75
方铅矿	PbS	41.92	407	18.16
闪锌矿	ZnS	45.23	336	10.36
方解石	CaCO ₃	52.61	178	-6.97
天青石	SrSO ₄	36.79	517	30.2
重晶石	BaSO ₄	37.04	512	29.61
白钨矿	CaWO ₄	49.67	241	-0.04
萤石	CaF ₂	46.14	317	8.24
黑钨矿	(Fe, Mn)WO ₄	48.02	276	3.82
钾盐	KCl	44.66	349	11.72
绿柱石	Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)	-	215	-3.22
石英	SiO ₂	-	51	-32.43

注 : 石英和绿柱石中 Ar 的扩散数据分别引自文献 Freer, 1981 和 Watson et al., 2003 中的实验测定结果。

矿物晶胞中未被离子占据空间的百分比。 Z_T 可根据矿物的晶格参数和离子半径计算得出(Shannon, 1976; 潘兆鲁, 1993)。

此处借助方程式(2)和笔者计算的 Z_T 值, 对稀有气体同位素研究中常用矿物的 Ar 的扩散参数进行了计算, 所得结果在表 1 中列出。通过扩散参数, 可对元素在何种情况下才能在矿物晶格中保持封闭以及其地球化学信息在不同温度条件下能够有效保存的时间进行计算(Dodson, 1973; Crank, 1975), 为准确判断热事件过程中其信息记录的变化提供理论依据。本文拟利用表 1 的数据对不同矿物中 Ar 的封闭温度以及在不同温度下保存的时间进行探讨, 从不同尺度上对这些矿物中稀有气体的保存能力进行全面分析。

2 矿物的封闭温度

封闭温度(Close Temperature, T_C)指矿物与周围介质之间某一元素的扩散交换行为有效停止(即在矿物中的浓度被有效固定下来)时刻的温度。在缓慢冷却体系中, 封闭温度可用 Dodson 公式来计算(Dodson, 1973):

$$T_C = \frac{E/R}{\ln \left[- \frac{ART_C^2 D_0 / \alpha^2}{E(dT/dt)} \right]} \quad (3)$$

式中 A 是几何常数, 一般对于球形几何体通常取值为 55; dT/dt 为所处体系的冷却速率; α 为有效扩散半径; E、 D_0 及 R 与 Arrhenius 定律(1)中的定

义相同。晶体颗粒由表面向内, 不同深度处的封闭温度不同, 因此用 Dodson 公式(3)计算出来的是矿物不同部分封闭温度的加权平均值。但 Cherniak (2003, 2006)认为, 在 dT/dt 为 $1 \sim 10$ °C/Ma 的冷却体系中, 对于粒径为毫米级的晶体颗粒, 除了非常窄的外表层, 其他部分的封闭温度与平均封闭温度之间的差别不大, 通常只相差数十度。此处借助该公式以及 Ar 的扩散参数, 对不同冷却条件下重晶石、黄铁矿、黑钨矿和方解石中 Ar 的封闭温度进行了计算, 得出封闭温度与扩散半径之间的变化关系如图 1 所示。通过比较可知, 对于同一矿物, 相同扩散半径的颗粒中 Ar 的封闭温度随冷却条件的变化确实较小(T_C 波动仅在 $20 \sim 30$ 度左右)。

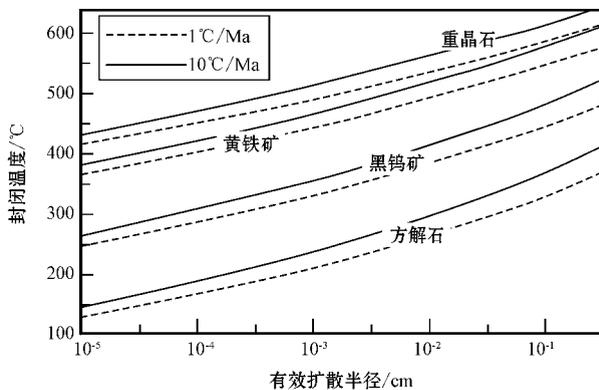


图 1 不同冷却条件下矿物中 Ar 的封闭温度随有效扩散半径的变化

Fig. 1 Closure temperatures of Ar in minerals as a function of effective diffusion radius at various cooling rates

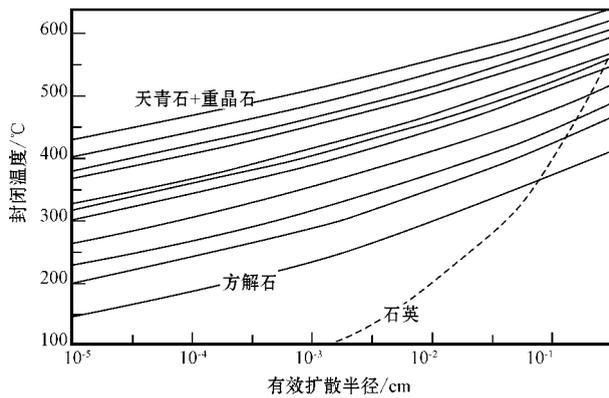


图2 冷却速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 的条件下不同矿物中 Ar 的封闭温度

重晶石与方解石之间的曲线分别代表:黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、钾盐、闪锌矿、萤石、黑钨矿、白钨矿和绿柱石中 Ar 的封闭温度

Fig. 2 Closure temperatures of Ar in minerals versus effective diffusion radius at the cooling rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$. T_c curves between barite and calcite represent chalcopyrite, pyrite, galena, sylvite, sphalerite, fluorite, wolframite, scheelite and beryl respectively

本文对冷却速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ 的环境条件下,不同矿物中 Ar 的封闭温度随有效扩散半径的变化进行了模拟(图2)。结果表明:本文研究所涉及的这些矿物之中,重晶石和天青石(两者基本相同)对 Ar 的封闭温度最高,在扩散半径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 的晶体颗粒中 Ar 的封闭温度为 430°C , $1\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \text{mm}$ 级别的晶体颗粒中封闭温度分别为 470°C 和 610°C ;而扩散半径为 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \text{mm}$ 的黄铜矿颗粒中 Ar 的封闭温度要低一些,分别为 405°C 、 445°C 、 595°C ;黄铁矿次之,分别为 380°C 、 420°C 、 575°C ;方解石中 Ar 的封闭温度更低,在 $0.1\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 和 $1\ \text{mm}$ 级别的颗粒中 Ar 的封闭温度分别为 150°C 、 190°C 、 370°C 。在所研究的这些矿物中,石英对 Ar 的封闭温度最低,在扩散半径为 $1\ \text{mm}$ 的颗粒中封闭温度为 390°C ,但在 $1\ \mu\text{m}$ 颗粒中只有不到 20°C ,因此,通常情况下微米级的石英颗粒中 Ar 很难保持封闭。笔者通过计算得出,通常情况下,相同有效扩散半径的颗粒对 Ar 的封闭温度大小顺序为:重晶石(天青石) > 黄铜矿 > 黄铁矿 > 方铅矿 > 钾盐 > 闪锌矿 > 萤石 > 黑钨矿 > 白钨矿 > 绿柱石 > 方解石 > 石英。但是当扩散半径大于 $1\ \text{mm}$ 时,随着半径的逐渐增大,石英的封闭温度会依次超越方解石、绿柱石等(如图2所示),由此可知,Ar 在石英中的封闭温度随扩散半径的变化非常敏感。

3 保存时间

地质演化的热力学过程中,矿物中的微量元素及其同位素会发生迁移,在矿物与周围介质之间重新进行分配,可使其所蕴含的地质信息发生变化甚至丢失,这种重新分配的扰动范围与扩散作用直接相关(Farver et al., 1989; Cherniak et al., 1994)。扩散作用对矿物颗粒内部微量组分特征的影响,可以用参数 Dt/α^2 来衡量(把晶体颗粒看作半径为 α 的球体, D 为扩散系数, t 为时间)。前人的研究表明, $Dt/\alpha^2 = 0.03$ 为颗粒核心处的元素信息不受扩散过程影响的临界条件,当 $Dt/\alpha^2 \leq 0.03$ 时,其核心处的浓度不变;而当 $Dt/\alpha^2 > 0.03$ 时,其核心处的浓度将被扩散作用影响(Crank, 1975)。

此处笔者利用该模型对上述矿物中 Ar 的信息记录是否受扩散作用的影响进行了分析(图3)。结果表明,半径为 $1\ \mu\text{m}$ 的矿物颗粒核心部位, Ar 的信息记录在 400°C 温度条件下能保存的时间在 $1\ \text{Ma}$ 以上的矿物有重晶石、天青石、黄铜矿、黄铁矿以及方铅矿,可保存 $0.01\ \text{Ma}$ 以上的矿物有钾盐、闪锌矿和萤石,而黑钨矿、白钨矿、绿柱石、方解石以及石英中 Ar 信息能保持不丢失和(或)不受污染的时间很短,均在 $1\ \text{ka}$ 以下,特别是方解石,该温度条件下 Ar 在其内部很难保存;在 250°C 环境中,除绿柱石、方解石和石英之外,其他矿物中的 Ar 均能长时间保存,保存时间可达 $10\ \text{Ma}$ 以上,但在绿柱石中仅可保存 $0.7\ \text{Ma}$ 左右,方解石和石英则在 $0.01\ \text{Ma}$ 以下。对于半径为 $1\ \text{mm}$ 的矿物颗粒,在 500°C 条件下,重晶石、天青石、黄铜矿、黄铁矿以及方铅矿等可保存 Ar 的时间均在 $100\ \text{Ma}$ 以上,钾盐和闪锌矿中为 $10\ \text{Ma}$ 以上,在萤石和石英中大于 $1\ \text{Ma}$,其他矿物均在 $1 \sim 0.01\ \text{Ma}$ 之间;但在 300°C 条件下,石英中 Ar 可以保存 $50\ \text{Ma}$ 左右,其他矿物均在 $100\ \text{Ma}$ 以上。

前人研究发现,热液矿床中这些矿物的形成温度一般都比较低,如金顶铅锌矿床中,黄铁矿、闪锌矿、方铅矿的成矿温度为 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ (胡瑞忠等, 1998b)。根据上述分析可知,在此温度范围内毫米级的矿物颗粒中 Ar 均能很好保存,该结论与 Trull 等(1991)认为的当承载矿物为硫酸盐和硫化物时包裹体内的稀有气体被捕获后没有明显扩散丢失的观点是一致的。此外,对图2与图3进行比较可知,在低温阶段,石英中 Ar 的保存时间远小于其他矿物,

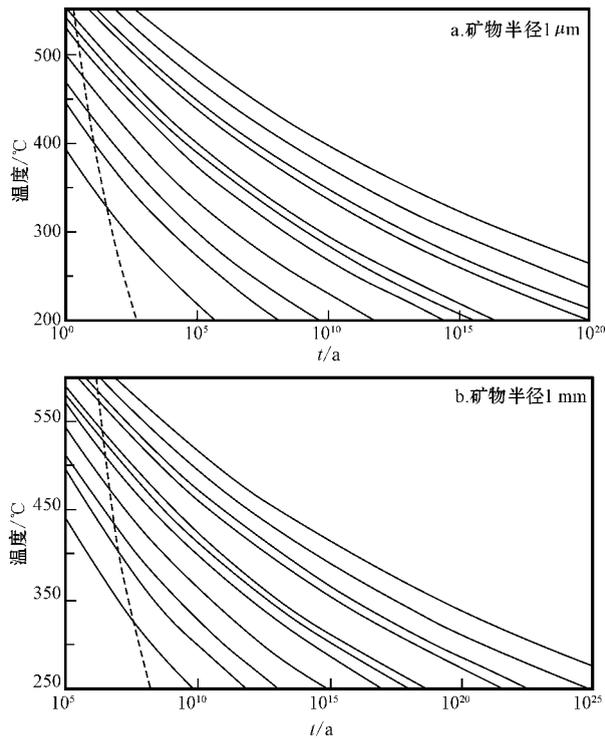


图 3 矿物颗粒中心 Ar 能够保存的时间随温度的变化关系 (a 图中各矿物的颗粒半径为 $1\ \mu\text{m}$, b 图中为 $1\ \text{mm}$) 图中曲线从右到左分别代表重晶石 + 天青石、黄铜矿、黄铁矿、方铅矿、钾盐、闪锌矿、萤石、黑钨矿、白钨矿、绿柱石、方解石, 虚线代表石英

Fig. 3 Preservation time for Ar in the core of mineral grains versus temperature

The curves from right to left represent the preservation time of Ar in barite + celestite, chalcopyrite, pyrite, galena, sylvite, sphalerite, fluorite, wolframite, scheelite, beryl and calcite. Dotted line represents the preservation time of Ar in quartz. The grains radius are $1\ \mu\text{m}$ in Fig. a and $1\ \text{mm}$ in Fig. b

因此在相同条件下, Ar 在不同矿物颗粒中能够保存的时间顺序与其封闭温度顺序是相同的。

4 不同矿物中 Ar 扩散行为的比较

为了更直观地说明问题, 此处借助表 1 中的 Ar 扩散参数, 对这些常用矿物之中 Ar 的扩散速率进行了对比, 得出不同温度下 Ar 扩散速率随温度的变化如图 4 所示。通过比较可以看出, 除石英外, 相同温度下, 方解石中 Ar 的扩散速率最高, 而重晶石的扩散速率最小(与天青石中 Ar 的扩散速率相同), 即相同温度条件下方解石中 Ar 的信息记录受扩散作用的影响最大, 而重晶石(天青石)受其影响最小。相

同温度下, Ar 在这些矿物中的扩散速率大小顺序为: 重晶石(天青石) < 黄铜矿 < 黄铁矿 < 方铅矿 < 钾盐 < 闪锌矿 < 萤石 < 黑钨矿 < 白钨矿 < 绿柱石 < 方解石。对于石英, 在温度小于 326°C 时, Ar 在其中的扩散速率均比其他矿物高, 而当温度高于 326°C 时, 随着温度的升高, Ar 在石英中的扩散速率逐渐被方解石、绿柱石等矿物依次超越, 由此可知, 石英中 Ar 的扩散行为受温度变化的影响较小, 与其他矿物相比在温度较高的环境中其所含的 Ar 信息记录不易受扩散作用改造。

通过上述分析可知, Ar 在矿物中的保存能力不但受制于所处的温度环境, 而且与其颗粒半径的关系也相当密切, 因此在相关研究中, 样品的选择不仅要重视其形成温度和后期地质作用的温度, 还应当考虑矿物晶体颗粒的大小。

5 其他稀有气体元素的保存能力

通过前文分析, 笔者得出大多数矿物中 Ar 通常具有较强的保存能力, 然而各稀有气体元素的扩散性质并不相同, 如 Shuster 等(2005)对石英中 He 和 Ne 扩散行为的研究表明, 在相同的温度范围内, 石英中 He 的扩散系数比 Ne 大 5~7 个数量级, 故它们在同一矿物中的保存能力绝非完全一致。稀有气体元素的原子结构以及核外电子排布是相同的,

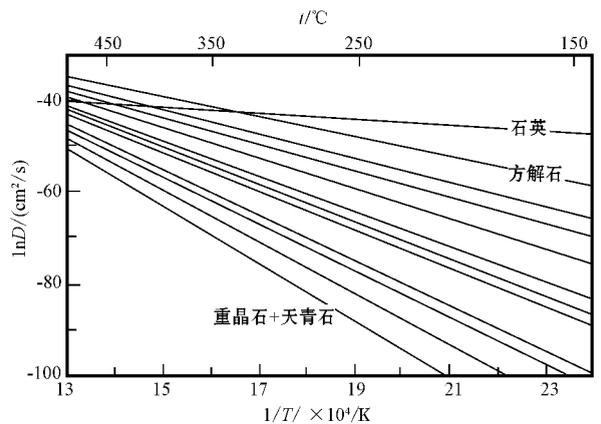


图 4 不同矿物中 Ar 扩散速率的比较

方解石和重晶石之间的直线分别代表 Ar 在绿柱石、白钨矿、黑钨矿、萤石、闪锌矿、钾盐、方铅矿、黄铁矿和黄铜矿中扩散速率随温度的变化

Fig. 4 Comparison of Ar diffusions in various minerals D-T lines between calcite and barite represent beryl, scheelite, wolframite, fluorite, sphalerite, sylvite, galena, pyrite and chalcopyrite respectively

其化学性质比较相近,但其半径却各不相同。通常情况下,相同的矿物晶格中粒子体积越大,越不易迁移(Dowty, 1980)。由此可知,稀有气体元素中体积大于 Ar 的元素如 Xe 等,在相同矿物中的扩散速率要小于 Ar,因此矿物中所含的 Xe 等信息受扩散作用的影响要小于 Ar,即在 Ar 能有效保存的矿物中, Xe 等也都能够很好保存;而体积比 Ar 小的稀有气体元素 He 和 Ne,在同等条件下的扩散速率要比 Ar 快一些,即相对 Ar 而言,其信息记录容易受扩散作用的改造。特别是 He,属于原子半径最小的稀有气体元素,在相同条件下具有较快的迁移速率,因此比较容易发生丢失。如胡瑞忠等(1999)对黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和石英中流体包裹体的氦同位素组成研究得出,除黄铁矿以外,其他矿物中的流体包裹体自成矿时被圈闭以后的 50 Ma 内,均不同程度地发生了 He 的扩散丢失,其中以石英最为明显;另外 Har(1984)也注意到了缓慢冷却体系中 He 的丢失现象。虽然与 Ar 等相比,He 的保存能力较弱,但是在许多矿物中 He 还是能有效保存下来,如黄铁矿中 He 的扩散系数很低(Baptiste et al., 1996),被认为是保存 He 的理想矿物,在特定的温度下,文石、磁铁矿以及橄榄石中 He 也都能有效保存(Kurz et al., 1983; Lippolt et al., 1988; Trull et al., 1991)。

将前人对不同矿物中其他稀有气体的研究结果进行对比,并结合上文的分析,发现 He 等在矿物中保存能力的大小顺序与 Ar 基本一致。如胡瑞忠等(1999)对共生矿物中稀有气体的研究显示,黄铁矿中 He 的浓度最高,黄铜矿次之,方铅矿与石英相同,但比黄铜矿和黄铁矿低;薛春纪等(2003)对金顶铅锌矿床及其周边矿床的研究表明,天青石和重晶石中的 He、Ne、Xe 浓度基本是相同的,而且远远高于与其共生的黄铁矿和闪锌矿;王登红等(2002)对同一矿床石英和萤石流体包裹体中 He 的分析,发现萤石中 He 浓度远大于石英的。因此,在提取流体包裹体中 He 等其他稀有气体的信息时,也可按此顺序对其在矿物中的保存能力进行判断。

6 结 论

通过计算 Ar 在不同矿物中的封闭温度以及不同温度条件下各矿物中 Ar 信息记录的保存时间,从不同尺度上对 Ar 在不同矿物中的保存能力进行了全面分析,得出通常情况下流体包裹体稀有气体地

球化学研究常用的矿物中 Ar 保存能力的大小顺序为:重晶石(天青石)>黄铜矿>黄铁矿>方铅矿>钾盐>闪锌矿>萤石>黑钨矿>白钨矿>绿柱石>方解石>石英,其中石英中 Ar 的封闭温度对矿物半径的变化十分敏感,会随着晶体颗粒半径的增大而迅速提高,但其扩散速率却受温度变化的影响相对较小。本文还对 He、Ne、Xe 等其他稀有气体元素的保存能力做了探讨,发现这些矿物对 He 等的保存能力大小顺序与 Ar 是一致的。因此,这一排序可作为判断不同矿物中稀有气体受外部环境影响的理论依据。

References

- Baptiste P J and Fouquet Y. 1996. Abundance and isotopic composition of helium in hydrothermal sulfides from the East Pacific Rise at ^{13}N [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(1):87-93.
- Chen H W. 2008. Metallogenic fluid geochemistry of the Yaogangxian tungsten deposit, western Hunan (dissertation for Master degree) [D]. Supervisor: Hu R Z. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences. 18-29 (in Chinese with English abstract).
- Chakraborty S. 2006. Diffusion modeling as a tool for constraining timescales of evolution of metamorphic rocks [J]. *Mineralogy and Petrology*, 88(1):7-27.
- Cherniak D J. 2003. REE diffusion in feldspar [J]. *Chemical Geology*, 193(1):25-41.
- Cherniak D J. 2006. Pb and rare earth element diffusion in xenotime [J]. *Lithos*, 88(1):1-14.
- Cherniak D J and Watson E B. 1994. A study of strontium diffusion in plagioclase using Rutherford backscattering spectroscopy [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(23):5179-5190.
- Crank J. 1975. *The mathematics of diffusion* [M]. 2nd edition. New York: Oxford University Press. 1-374.
- Dodson M H. 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 40(3):259-274.
- Dowty E. 1980. Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals [J]. *American Mineralogist*, 65(2):174-182.
- Farver J R and Giletti B J. 1989. Oxygen and strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determination [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(7):1621-1631.
- Freer R. 1981. Diffusion in silicate minerals and glasses: A data digest and guide to the literature [J]. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76(4):440-454.
- Ganguly J and Tirone M. 1999. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: Theoretical formulation

- and applications[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 170(2): 131-140.
- Ganguly J, Tirone M and Hervig R L. 1998. Diffusion kinetics of samarium and neodymium in garnet, and a method for determining cooling rates of rocks[J]. *Science*, 281: 805-807.
- Hart S R. 1984. He diffusion in olivin[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 70(2): 297-302.
- Hu R Z, Bi X W, Turner G and Burna P G. 1997. Helium and argon isotope systematics in fluid inclusions of pyrites from Machangqing copper deposit[J]. *Science in China (Series D)*, 27(6): 503-508 (in Chinese).
- Hu R Z, Burnard P G, Turner G and Bi X W. 1998a. Helium and argon isotope systematics in fluid inclusions of Machangqing copper deposit in west Yunnan Province, China[J]. *Chemical Geology*, 146(2): 55-63.
- Hu R Z, Zhong H, Ye Z J and Bi X W. 1998b. Helium and argon isotope geochemistry of the Jingding giant Pb-Zn deposit[J]. *Science in China (Series D)*, 28(3): 208-213 (in Chinese).
- Hu R Z, Bi X W, Turner G and Burna P G. 1999. Helium and argon isotope geochemistry of the ore-forming fluid for gold deposits in Ailaoshan metallogenic belt[J]. *Science in China (Series D)*, 29(4): 321-330 (in Chinese).
- Jiang Y D, Qiu H N and Xiao H J. 2006. Preliminary investigation of sphalerite ^{40}Ar - ^{39}Ar dating by crushing in vacuum: A case study from the Fankou Pb-Zn deposit, Guangdong Province[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 22(10): 2425-2430 (in Chinese with English abstract).
- Kurz M D, Jenkins W J, Hart S R and Clague D. 1983. Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the island of Hawaii[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 66(1): 388-406.
- Lippolt H J and Weigel E. 1988. ^4He diffusion in ^{40}Ar -retentive minerals[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(6): 1449-1458.
- Mao J W and Wei J X. 2000. Helium and argon isotopic components of fluid inclusions and tracing to the source of metallogenic fluids in the Dashuigou tellurium deposit of Sichuan Province[J]. *Acta Geoscientia Sinica*, 21(1): 58-61 (in Chinese with English abstract).
- Nions R K and Oxburgh E R. 1988. Helium, volatile fluxes and the development of continental crust[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3): 331-347.
- Pan Z L. 1993. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geol. Pub. House (in Chinese).
- Peng J T, Hu R Z, Zhao J H, Fu Y Z and Lin Y X. 2003. Scheelite Sm-Nd dating and quartz Ar-Ar dating for Woxi Au-Sb-W deposit, western Hunan[J]. *Chinese Science Bulletin*, 48(23): 2640-2646.
- Sang H Q, Wang S S, Hu S Q and Qiu J. 1994. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating method and Ar isotopic mass spectrometry analysis of quartz[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 15(2): 17-27 (in Chinese with English abstract).
- Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5): 751-767.
- Shuster D L and Farley K A. 2005. Diffusion kinetics of proto-induced ^{21}Ne , ^3He , and ^4He in quartz[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(9): 2349-2359.
- Simmons S F, Sawkins F J and Schlutter D J. 1987. Mantle-derived helium in two Peruvian hydrothermal ore deposits[J]. *Nature*, 329: 429-432.
- Stuart F M, Burnard P G, Taylor R P and Turner G. 1995. Resolving mantle and crustal contributions to ancient hydrothermal fluids: He-Ar isotopes in fluid inclusions from Dae Hwa W-Mo mineralisation, South Korea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22): 4663-4673.
- Torgersen T and Jenkins W J. 1982. Helium isotopes in geothermal systems: Iceland, the Geysers, Raft River and Steamboat Springs[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(5): 739-748.
- Trull T W, Kurz M D and Jenkins W J. 1991. Diffusion of cosmogenic ^3He in olivine and quartz: Implications for surface exposure dating[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 103(3): 241-256.
- Turner G, Burnard P, Ford J L, Gilmour J D, Lyon I C, Stuart F M, Gruszczynski M and Halliday A. 1993. Tracing fluid sources and interaction[J]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 344: 127-140.
- Wang D H, Yu J J, Yang J M, Yan S H, Xue C J and Chen Y C. 2002. Inert gas isotopic studies and dynamic background of cenozoic ore-forming process in China[J]. *Mineral Deposits*, 21(2): 179-186 (in Chinese with English abstract).
- Wang D H, Chen Y C, Chen W, Sang H Q, Li H Q, Lu Y F, Chen K L and Lin Z M. 2004. Dating the Dachang giant tin-polymetallic deposit in Nandan, Guangxi[J]. *Acta Geologica Sinica*, 78(1): 132-138 (in Chinese with English abstract).
- Watson E B and Cherniak D J. 2003. Lattice diffusion of Ar in quartz, with constraints on Ar solubility and evidence of nanopores[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(11): 2043-2062.
- Xue C J, Chen Y C, Wang D H, Yang J M, Yang W G and Zeng R. 2003. The Jinding and Baiyangping deposits, Westnorthern Yunnan: Geological feature, He, Ne and Xe isotope compositions, and metallogenic epoch[J]. *Science in China (Series D)*, 33(4): 315-322 (in Chinese).
- Zhao Z F and Zheng Y F. 2007. Diffusion compensation for argon, hydrogen, lead, and strontium in minerals: Empirical relationships to crystal chemistry[J]. *American Mineralogist*, 92(3): 289-308.

附中文参考文献

- 陈宏伟. 2008. 湘南瑶岗仙钨矿床成矿流体地球化学(硕士学位论文全文)[D]. 指导老师: 胡瑞忠. 北京: 中国科学院研究生院. 18-

- 29.
- 胡瑞忠,毕献武,Turner G,Burna P G. 1997. 马厂箐铜矿床黄铁矿流体包裹体 He-Ar 同位素体系[J]. 中国科学(D辑),27(6):503-508.
- 胡瑞忠,钟宏,叶造军,毕献武. 1998b. 金顶超大型铅锌矿床氦、氩同位素地球化学[J]. 中国科学(D辑),28(3):208-303.
- 胡瑞忠,毕献武,Turner G,Burna P. 1999. 哀牢山金矿带金成矿流体 He 和 Ar 同位素地球化学[J]. 中国科学(D辑),29(4):321-330.
- 蒋映德,邱华宁,肖慧娟. 2006. 闪锌矿流体包裹体⁴⁰Ar/³⁹Ar法定年探讨——以广东凡口铅锌矿为例[J]. 岩石学报,22(10):2425-2430.
- 毛景文,魏家秀. 2000. 大水沟碲矿床流体包裹体的 He、Ar 同位素组成及其示踪成矿流体的来源[J]. 地球学报,21(1):58-61.
- 潘兆麟. 1993. 结晶学及矿物学[M]. 北京:地质出版社.
- 桑海清,王松山,胡世琳,裘翼. 1994. 石英的⁴⁰Ar/³⁹Ar定年方法及 Ar 同位素质谱分析[J]. 质谱学报,15(2):17-27.
- 王登红,余金杰,杨建民,闫升好,薛春纪,陈毓川. 2002. 中国新生代成矿作用的惰性气体同位素研究与动力学背景[J]. 矿床地质,21(2):179-186.
- 王登红,陈毓川,陈文,桑海清,李华芹,路远发,陈开礼,林枝茂. 2004. 广西南丹大厂超大型锡多金属矿床的成矿时代[J]. 地质学报,78(1):132-138.
- 薛春纪,陈毓川,王登红,杨建民,杨伟光,曾荣. 2003. 滇西北金顶和白秧坪矿床:地质和 He、Ne、Xe 同位素组成及成矿时代[J]. 中国科学(D辑),33(4):315-322.

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